

GABRIEL MAMORU MARQUES SHINOHARA

Influência do agente complexante nas propriedades estruturais e fotoluminescentes do luminóforo vermelho nanoestruturado $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ via método Pechini modificado monitorado por ferramentas de quimiometria

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Maria Pires

Coorientador: Prof. Dr. Homero Marques Gomes

Araraquara
2016

FICHA CATALOGRÁFICA

S555i Shinohara, Gabriel Mamoru Marques
Influência do agente complexante nas propriedades estruturais e fotoluminescentes do luminóforo vermelho nanoestruturado $Y_2O_3:Eu^{3+}$ via método Pechini modificado monitorado por ferramentas de quimiometria / Gabriel Mamoru Marques Shinohara. – Araraquara : [s.n.], 2016
168 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Ana Maria Pires
Coorientador: Homero Marques Gomes

1. Planejamento experimental. 2. Compostos de ítrio.
3. Európio. 4. Sorbitol. 5. Espectroscopia de luminescência.
I. Título.

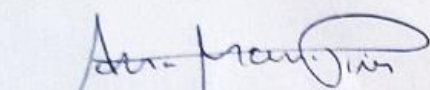
Elaboração: Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara

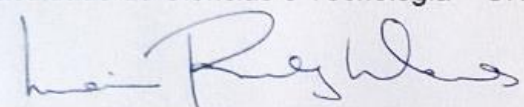
GABRIEL MAMORU MARQUES SHINOHARA

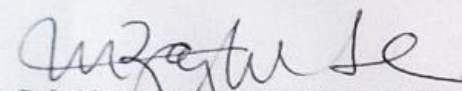
Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutor em
Química.

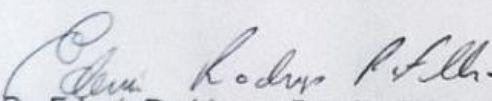
Araraquara, 18 de agosto de 2016.

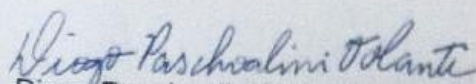
BANCA EXAMINADORA


Prof.^a Dr.^a Ana Maria Pires (Orientadora)
Faculdade de Ciências e Tecnologia – UNESP, Presidente Prudente -SP


Prof.^a Dr.^a Marian Rosaly Davolos
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP


Prof.^a Dr.^a Maria Aparecida Zaghet Bertochi
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP


Prof. Dr. Edénir Rodrigues Pereira Filho
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos - SP


Prof. Dr. Diogo Paschoalini Volanti
Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – UNESP, São José do Rio Preto - SP

DADOS CURRICULARES

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Gabriel Mamoru Marques Shinohara.

Nome em citações bibliográficas: SHINOHARA, G. M. M.

Filiação: Gilberto Mamoru Shinohara e Roseli Marques da Silva Shinohara.

Nascimento: 01/10/1985.

Naturalidade: Presidente Prudente/SP – Brasil.

Endereço profissional Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho,
UNESP – Faculdade Ciências e Tecnologia – FCT.
Laboratório de Luminescência em Materiais e Sensores – LLuMeS.
Rua Cyro Bueno, 40.
Bairro Morumbi – Presidente Prudente.
CEP 19060-560, SP – Brasil.

E-mail para contato: gmmshinohara@gmail.com

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA E TITULAÇÃO

2011-2016 **Doutorado em Química**

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho,
UNESP – Instituto de Química, Araraquara, São Paulo, Brasil.

Título: Influência do agente complexante na polimerização da resina precursora de nanopartículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ aplicáveis na obtenção de filmes híbridos luminescentes.

Orientadora: Profa. Dr. Ana Maria Pires.

Coorientador: Prof. Dr. Homero Marques Gomes.

2010 - 2010 **Aperfeiçoamento em Química**

Escola de Formação e Aperfeiçoamento dos Professores do Estado de São Paulo, Secretaria da Educação do Estado de São Paulo.
Bolsista da Secretaria da Educação do Estado de São Paulo

2009 - 2010 **Especialização em Bioquímica Aplicada**

Universidade Estadual de Londrina, UEL, Londrina, Paraná, Brasil.

Título: Produção de polissacarídeos por fungos e suas aplicações.

Orientadora: Profa. Dra. Maria de Lourdes Corradi Custódio da Silva.

2003 - 2008 **Graduação em Licenciatura em Química**

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho,
UNESP – Faculdade de Ciência e Tecnologia, Presidente Prudente, SP, Brasil.

Título: Sinterização via fase líquida e análise do fenômeno de densificação de cerâmicas de óxidos niobatos da família tetragonal tungstênio bronze com estequiometria $KSr_2Nb_5O_{15}$.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre.

Bolsista da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

3. PRÊMIOS E TÍTULOS

- 2015** Bronze Award of International Union of Materials Research – IUMRS recebido pela coorientanda de IC Nagyla A. Oliveira pelo trabalho “Low-temperature down-conversion luminescence behavior of nanosized phosphors with potential application in optical devices”, XIV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Rio de Janeiro, RJ.
- 2014** Prêmio Bernhard Gross, categoria pôster – Simpósio H recebido pelo aluno de iniciação científica André L. Costa pelo trabalho “Amino functionalization of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu(III)}$ red nanophosphor monitored by LS and TEM”, no XIII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, João Pessoa, PB.
- 2014** Award for Best Poster recebido pela coorientanda de IC Nagyla A. Oliveira pelo trabalho “ $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Er}$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Er}$, Eu and $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Er}$, Eu,Yb Down Conversion Phosphors Spectroscopic Studies for Optical Applications”, no XVII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, Araxá, MG.
- 2012** Funcionário Homenageado pelos Concluintes do Curso de Licenciatura em Química, Turma de 2012, Seção Técnica de Graduação da FCT-UNESP.
- 2010** Docente Homenageado pelos Concluintes do Terceiro Ano do Ensino Médio da Escola Estadual Dr. Marrey Junior de Presidente Prudente - SP.
- 2008** Diploma de Mérito Acadêmico - Melhor aluno da I Turma do Curso de Licenciatura em Química, Universidade Estadual Paulista - UNESP.
- 2005** Menção Honrosa pelo trabalho “Análise do Fenômeno de Densificação em Cerâmicas Ferroelétricas de LiNbO_3 via Dilatometria a Taxa Constante de Aquecimento”, no 13º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

4. ATUAÇÃO PROFISSIONAL

- 2008 - Atual** Assistente de Suporte Acadêmico III na Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, campus Presidente Prudente – FCT/UNESP.
- 2010 - 2010** Professor PEB II de Química na Escola Estadual Dr. Marrey Junior e na Escola Estadual Fernando Costa da cidade de Presidente Prudente - SP.
- 2008 - 2008** Agente de Organização Escolar na Escola Estadual Profa. Anna Antonio da cidade de Presidente Prudente – SP.
- 2008 - 2008** Professor PEB II de Matemática e Ciências na Escola Estadual Profa. Anna Antonio da cidade de Presidente Prudente – SP.

5. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

5.1 Capítulos de livro

1. BRITO, I. A. O. ; MARTIN, C. S.; **SHINOHARA, G. M. M.** ; LANFREDI, S. ; NOBRE, M. A. L. . Desenvolvimento de material didático: abordagem da físico-química e suas aplicações práticas no cotidiano. In: Sheila Zambello de Pinho; José Roberto Corrêa Saglietti. (Org.). Núcleos de Ensino da UNESP. 1ed. São Paulo - SP: Cultura Acadêmica, 2008, v. 1, p. 447-463.
2. MARTIN, C. S.; **SHINOHARA, G. M. M.**; NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S.. Desenvolvimento de ilustrações dedicadas como instrumentos de apoio à exposição e discussão de conteúdos no ensino de química. Núcleo de Ensino - Universidade Estadual Paulista. 1ed. São Paulo - SP: Pró-Reitoria da UNESP, 2008, v. 1, p. 1-9.
3. PERES, W. L. P.; **SHINOHARA, G. M. M.**; LANFREDI, S.; NOBRE, M. A. L. Material didático direcionado a cursos de extensão e divulgação - uma abordagem da aplicação do editor de equações químicas ISIS DRAW 2.4. In: Sheila Zambello de Pinho; José Roberto Corrêa Saglietti. (Org.). Núcleos de Ensino - Universidade Estadual Paulista. 1ed. São Paulo - SP: Cultura Acadêmica, 2007, v. 1, p. 700-721.

5.2 Trabalhos completos publicados em anais de eventos

1. MACIEL, H. P.; TERAN, F. J. C.; **SHINOHARA, G. M. M.**; KUWANI, R. T. Aplicação de Fotocatálise Heterogênea com TiO_2 para o Tratamento de Resíduo de Corante de Indústria de Tingimento de Couro. In: XXXII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 2010, Punta Cana – República Dominicana.
2. MARTIN, C. S.; **SHINOHARA, G. M. M.**; NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S.. Desenvolvimento de ilustrações dedicadas como instrumentos de apoio à exposição e discussão de conteúdos no ensino de química. In: II Encontro do Núcleo de Ensino da Unesp de Presidente Prudente, 2007, Presidente Pudente - SP.
3. **SHINOHARA, G. M. M.**; CARDOSO, C. X.; LANFREDI, S.; NOBRE, M. A. L. Análise do Fenômeno de Desordem Estrutural e Correlação com Anomalias no Coeficiente de Expansão em Niobatos Ferroelétricos com Estrutura Tetragonal Tungstênio Bronze. In: 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica - CBC, 2006, Blumenau - SC.
4. **SHINOHARA, G. M. M.**; CARDOSO, C. X. ; LANFREDI, S.; NOBRE, M. A. L. Efeitos da Atmosfera e Temperatura de Calcinação sobre a Preparação do Óxido Niobato de Estrôncio. In: 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica - CBC, 2006, Blumenau - SC.

5.3 Resumos expandidos publicados em anais de eventos

1. **SHINOHARA, G. M. M.**; OLIVEIRA, N. A.; PIRES, A. M. Nanostructured hybrid films of red luminescent nanophosphor by layer-by-layer technique. In: XIV Encontro da Sociedade de Pesquisa de Materiais - SBPMAT, 2015, Rio de Janeiro - RJ.

2. OLIVEIRA, N. A.; ALVES, E. A.; **SHINOHARA, G. M. M.**; PIRES, A. M. Low-temperature down-conversion luminescence behavior of nanosized phosphors with potential application in optical devices. In: XIV Encontro da Sociedade de Pesquisa de Materiais - SBPMAT, 2015, Rio de Janeiro - RJ.
3. CARDOSO, C. X.; BISPO-JÚNIOR, A. G. **SHINOHARA, G. M. M.**; PIRES, A. M. Synthesis and structural characterization of europium and gold in the host of nanocrystalline yttrium molybdate. In: XIV Encontro da Sociedade de Pesquisa de Materiais - SBPMAT, 2015, Rio de Janeiro - RJ.
4. CARDOSO, C. X.; BISPO-JÚNIOR, A. G. **SHINOHARA, G. M. M.**; PIRES, A. M. Spectroscopic properties of nanostructured red phosphors based on europium and gold in the host of yttrium molybdate. In: XIV Encontro da Sociedade de Pesquisa de Materiais - SBPMAT, 2015, Rio de Janeiro - RJ.
5. COSTA, A. L.; **SHINOHARA, G. M. M.**; LIMA, S. A. M.; PIRES, A. M. Synthesis of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ and silica core-shell systems for application as reporters in immunoassay. In: XIV Encontro da Sociedade de Pesquisa de Materiais - SBPMAT, 2015, Rio de Janeiro - RJ.
6. GOMES, T. C.; BITTENCOURT, J. C.; **SHINOHARA, G. M. M.**; University Chapter NanoMaterials. In: XIV Encontro da Sociedade de Pesquisa de Materiais - SBPMAT, 2015, Rio de Janeiro - RJ.
7. OLIVEIRA, N. A.; PIRES, A. M.; **SHINOHARA, G. M. M.** Estudo da influência da variação da dopagem na intensidade de emissão *down-conversion* nos luminóforos $Y_2O_3:Eu,Er$ e $Y_2O_3:Eu,Er,Yb$. In: XXVII Congresso de Iniciação Científica - CICUNESP, 2015, Presidente Prudente, SP.
8. YOSHIMURA, G. K.; PIRES, A. M.; **SHINOHARA, G. M. M.** Influência da variação do poliálcool nas propriedades óptico-estruturais de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ obtido via método Pechini modificado. In: XXVII Congresso de Iniciação Científica - CICUNESP, 2015, Presidente Prudente, SP.
9. PRAXEDES, F. R.; PIRES, A. M.; LARANJA, M. L.; **SHINOHARA, G. M. M.** Investigação da substituição das águas de coordenação do complexo $Eu(SalenHSi)$ por 1,10-Fenantrolina. In: XXVII Congresso de Iniciação Científica - CICUNESP, 2015, Presidente Prudente, SP.
10. GALVÃO, R. Z.; PIRES, A. M.; COSTA, A. L.; **SHINOHARA, G. M. M.** Monitoramento espectroscópico de nanopós luminescentes de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ preparados via precursores poliméricos e hidroxicarbonato. In: XXVII Congresso de Iniciação Científica - CICUNESP, 2015, Presidente Prudente, SP.
11. OLIVEIRA, N. A.; ALVES, E. A.; **SHINOHARA, G. M. M.**; PIRES, A. M. $Y_2O_3:Eu(III)$, $Er(III)$ e $Y_2O_3:Eu(III)$, $Er(III)$, $Yb(III)$ via método Pechini modificado: Estudo das propriedades ópticas. In: XXI Encontro de Química da Região Sul - SBQSul, 2014, Maringá, PR.

12. **SHINOHARA, G. M. M.**; ALVES, OLIVEIRA, N. A.; E. A.; PIRES, A. M. Efeitos ópticos e morfológicos do agente complexante na síntese via Pechini do luminóforo $Y_2O_3:Eu(III)(2\%)$. In: XXI Encontro de Química da Região Sul - SBQSul, 2014, Maringá, PR.
13. OLIVEIRA, N. A.; PIRES, A. M.; ALVES, E. A.; **SHINOHARA, G. M. M.** Síntese e caracterização de luminóforos com emissão bicolor e potencial aplicação em sensores e dispositivos ópticos. In: XXVI Congresso de Iniciação Científica - CICUNESP, 2014, Presidente Prudente, SP.
14. ALVES, E. A.; PIRES, A. M.; OLIVEIRA, N. A.; **SHINOHARA, G. M. M.** Íons Er^{3+} e Yb^{3+} como dopantes de nanopartículas de Y_2O_3 : Investigação de efeitos estruturais e espectroscópicos. In: XXVI Congresso de Iniciação Científica - CICUNESP, 2014, Presidente Prudente, SP.
15. MARTINS, P. M.; PIRES, A. M.; ALVES, E. A.; OLIVEIRA, N. A.; **SHINOHARA, G. M. M.** Planejamento de experimentos: Otimização do processo de calcinação do luminóforo vermelho $Y_2O_3:Eu(III)$. In: XXVI Congresso de Iniciação Científica - CICUNESP, 2014, Presidente Prudente, SP.
16. COSTA, A. L.; PIRES, A. M.; GELAMOS, J. P.; **SHINOHARA, G. M. M.**; LIMA, S. A. M. Aminofuncionalização de nanopartículas luminescentes monitorada por microscopia eletrônica e espectroscopia de luminescência. In: XXVI Congresso de Iniciação Científica da UNESP - CICUNESP, 2014, Presidente Prudente - SP.
17. **SHINOHARA, G. M. M.**; ALVES, E. A.; OLIVEIRA, N. A.; PIRES, A. M. $Y_2O_3:Eu(III)$ from sorbitol or ethylene glycol via pechini method: optical performance investigate by intensity parameters. In: XVII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry - BMIC, 2014, Araxá, MG.
18. OLIVEIRA, N. A.; ALVES, E. A.; **SHINOHARA, G. M. M.**; PIRES, A. M. $Y_2O_3:Er$, $Y_2O_3:Er, Eu$ and $Y_2O_3:Er, Eu, Yb$ Down Conversion Phosphors Spectroscopic Studies for Optical Applications. In: XVII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry - BMIC, 2014, Araxá, MG.
19. COSTA, A. L.; GELAMOS, J. P.; **SHINOHARA, G. M. M.**; LIMA, S. A. M.; PIRES, A. M. Aminofunctionalization of $Y_2O_3:Eu(III)$ red nanophosphor monitored by luminescence spectroscopy and transmission electron microscopy. In: XIII Encontro da Sociedade de Pesquisa de Materiais - SBPMAT, 2014, João Pessoa - PB.
20. SACCO, F. M.; PIRES, A. M.; ALVES, E. A.; OLIVEIRA, N. A.; **SHINOHARA, G. M. M.** Aplicação da Quimiometria no estudo de propriedades estruturais de Y_2O_3 e $Y_2O_3:Eu$. In: XXIV Congresso de Iniciação Científica da UNESP - CICUNESP, 2012, Presidente Prudente, SP.
21. OLIVEIRA, N. A.; PIRES, A. M.; ALVES, E. A.; SACCO, F. M.; **SHINOHARA, G. M. M.** Efeito do agente complexante nas propriedades luminescentes do $Y_2O_3:Eu$. In: XXIV Congresso de Iniciação Científica da UNESP - CICUNESP, 2012, Presidente Prudente, SP.

22. ALVES, E. A.; PIRES, A. M.; SACCO, F. M.; OLIVEIRA, N. A.; **SHINOHARA, G. M. M.** Estudo da influência dos parâmetros de síntese no *band gap* de óxidos dopados com terras raras. In: XXIV Congresso de Iniciação Científica da UNESP - CICUNESP, 2012, Presidente Prudente, SP.
23. **SHINOHARA, G. M. M.**; OLIVEIRA, N. A.; GOMES, H. M.; PIRES, A. M. Effect of complexing agent in $Y_2O_3:Eu$ phosphor on luminescence property. In: XI Encontro da Sociedade de Pesquisa de Materiais - SBPMAT, 2012, Florianópolis - SC.
24. OLIVEIRA, N. A.; **SHINOHARA, G. M. M.**; PIRES, A. M. Design of experiments to evaluate the influence of synthesis parameters on structural properties of $Y_2O_3:Eu$. In: XI Encontro da Sociedade de Pesquisa de Materiais - SBPMAT, 2012, Florianópolis - SC.
25. **SHINOHARA, G. M. M.**; ALVES, E. A.; SACCO, F. M.; OLIVEIRA, N. A.; GOMES, H. M.; PIRES, A. M. Influence of complexing agent in the structural properties of yttrium oxide doped with europium. In: XVI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry - BMIC, 2012, Florianópolis - SC.
26. CAMACHO, S. A.; **SHINOHARA, G. M. M.**; CONSTANTINO, C. J. L.; PIRES, A. M. Síntese e caracterização espectroscópica de um sal complexo β -dicetonato de európio associado à rodamina 6G. In: 35º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2012, Águas de Lindóia - SP.
27. **SHINOHARA, G. M. M.**; GOMES, H. M.; PIRES, A. M. Effect of complexing agent in $Y_2O_3:Eu$ phosphor luminescent materials. In: 1st Advanced School on Materials for Photonic Applications - Glasses, Optical Fibers and Sol-Gel Materials - SAMPA, 2012, Araraquara - SP.
28. BISPO-JÚNIOR, A. G., COSTA, A. L.; **SHINOHARA, G. M. M.**; LIMA, S. A. M.; PIRES, A. M.; STUCHI, E. B.; DAVOLOS, M. R. Síntese de estado sólido do luminóforo $Zn_2SiO_4:Mn(II)$. Um experimento versátil no ensino de graduação em Química. In: 18º Encontro da Sociedade Brasileira de Química – Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti - SBQ, 2012, São José do Rio Preto - SP.
29. KUWANO, R. T., TERAN, F. J. C.; MACIEL, H. P.; **SHINOHARA, G. M. M.** Fotodescoloração do corante vermelho Incoanil R-SF em água utilizando fotocatalise heterogênea (TiO_2/UV) com catalisador imobilizado em placa de vidro. In: XXI Congresso de Iniciação Científica da UNESP - CICUNESP, 2009, São José do Rio Preto - SP.
30. MARTIN, C. S.; SALMAZO, L. O.; **SHINOHARA, G. M. M.**; LANFREDI, S. ; NOBRE, M. A. L. Caracterização estrutural via espectroscopia no infravermelho do óxido tipo pirocloro $Bi_3Zn_2Sb_3O_{14}$. In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2007, Águas de Lindóia - SP.
31. **SHINOHARA, G. M. M.**; SALMAZO, L. O.; LANFREDI, S.; NOBRE, M. A. L. Sinterização via fase líquida de óxidos niobatos com estrutura tetragonal tungstênio bronze. In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2007, Águas de Lindóia - SP.

32. **SHINOHARA, G. M. M.**; SALMAZO, L. O.; LANFREDI, S.; NOBRE, M. A. L. Investigação da cinética de sinterização do LiNbO_3 através da técnica de dilatometria. In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2007, Águas de Lindóia - SP.
33. SALMAZO, L. O.; MARTIN, C. S.; **SHINOHARA, G. M. M.**; LANFREDI, S.; NOBRE, M. A. L. Caracterização estrutural do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ sintetizado via método poliol modificado. In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2007, Águas de Lindóia - SP.
34. SALMAZO, L. O.; BRITO, I. A. O.; **SHINOHARA, G. M. M.**; LANFREDI, S.; NOBRE, M. A. L. Investigação da viabilidade do método poliol modificado na síntese de niobatos alcalinos. In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2007, Águas de Lindóia - SP.
35. LIMA, A. R. F.; **SHINOHARA, G. M. M.**; NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Caracterização estrutural do niobato de estrôncio obtido por moagem de alta energia. In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2007, Águas de Lindóia - SP.
36. BRITO, I. A. O.; MARTIN, C. S.; NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S.; **SHINOHARA, G. M. M.** Desenvolvimento de material pedagógico na área de físico-química com aplicações no cotidiano. In: XV Encontro Centro-Oeste de Debates sobre o Ensino de Química - ECODEQ, 2007, Dourados - MS.
37. BRITO, I. A. O.; MARTIN, C. S.; **SHINOHARA, G. M. M.**; NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Utilização do programa *freeware* Isis Draw na esquematização e diagramação de aplicações práticas em química aplicada. In: XV Encontro Centro-Oeste de Debates sobre o Ensino de Química - ECODEQ, 2007, Dourados - MS.
38. BRITO, I. A. O.; NOBRE, M. A. L.; **SHINOHARA, G. M. M.** Expansão térmica em cerâmicas antimoniato de bismuto zinco do tipo pirocloro sintetizada através do método dos precursores poliméricos. In: XIX Congresso de Iniciação Científica da UNESP - CICUNESP, 2007, Presidente Prudente - SP.
39. FURLAN, M. C.; NOBRE, M. A. L.; **SHINOHARA, G. M. M.** Anomalias no coeficiente de expansão de cerâmicas do espinélio tipo inverso antimoniato de zinco. In: XIX Congresso de Iniciação Científica da UNESP - CICUNESP, 2007, Presidente Prudente - SP.
40. SHINOHARA, A. M.; NOBRE, M. A. L.; GROSSO, R. L.; **SHINOHARA, G. M. M.** Nova cerâmica com coeficiente negativo de temperatura. In: XIX Congresso de Iniciação Científica da UNESP - CICUNESP, 2007, Presidente Prudente - SP.
41. **SHINOHARA, G. M. M.**; NOBRE, M. A. L.; FURLAN, M. C.; LANFREDI, S. Influência da atmosfera de calcinação de pós no coeficiente de expansão térmico de cerâmicas tipo pirocloro de antimoniato de bismuto e zinco. In: XIX Congresso de Iniciação Científica da UNESP - CICUNESP, 2007, Presidente Prudente - SP.

42. ZANGIROLAMO, E. Q.; NOBRE, M. A. L.; **SHINOHARA, G. M. M.**; FURLAN, M. C. Análise de transições de fase estruturais em cerâmica de niobato de sódio sinterizados sob alta taxa de aquecimento. In: XIX Congresso de Iniciação Científica da UNESP - CICUNESP, 2007, Presidente Prudente - SP.
43. FURLAN, M. C.; BRITO, I. A. O.; **SHINOHARA, G. M. M.**; ANTUNES, A. C.; LANFREDI, S.; NOBRE, M. A. L. Correlação entre as propriedades elétricas a alta temperatura e coeficiente de expansão térmica do antimoniato de zinco. In: XV Encontro de Química da Região Sul - SBQSul, 2007, Ponta Grossa - PR.
44. FURLAN, M. C.; **SHINOHARA, G. M. M.**; NOBRE, M. A. L. Desenvolvimento de uma célula para conformação de corpos cerâmicos cilíndricos por deposição via eletroforese (EPD). In: XV Encontro de Química da Região Sul - SBQSul, 2007, Ponta Grossa - PR.
45. **SHINOHARA, G. M. M.**; BRITO, I. A. O.; FURLAN, M. C.; ANTUNES, A. C.; ANTUNES, S. R. M.; NOBRE, M. A. L. . Evolução do coeficiente de expansão térmico em cerâmicas antimoniatos de bismuto e zinco tipo pirocloro. In: XV Encontro de Química da Região Sul - SBQSul, 2007, Ponta Grossa - PR.
46. **SHINOHARA, G. M. M.**; BRITO, I. A. O. ; FURLAN, M. C.; GROSSO, R. L.; ANTUNES, A. C.; ANTUNES, S. R. M.; NOBRE, M. A. L. Transições de fases em eletrocerâmica termistora com coeficiente negativo de temperatura. In: XV Encontro de Química da Região Sul - SBQSul, 2007, Ponta Grossa - PR.
47. LANFREDI, S.; **SHINOHARA, G. M. M.**; NOBRE, M. A. L. D.C. Conductivity development at high temperature in sodium niobate. In: V Encontro da Sociedade de Pesquisa de Materiais - SBPMAT, 2006, Florianópolis - SC.
48. MARTIN, C. S; NOBRE, M. A. L.; **SHINOHARA, G. M. M.**; FURLAN, M. C.; LANFREDI, S. Caracterização de ligações químicas via espectroscopia no infravermelho do óxido niobato de estrôncio. In: XVIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP - CICUNESP, 2006, Bauru, SP.
49. BRITO, I. A. O.; NOBRE, M. A. L.; **SHINOHARA, G. M. M.**; SALMAZO, L. O.; VITRO, P. H.; LANFREDI, S. Síntese química de pós ultrafinos do óxido tipo pirocloro $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ através do método poliol modificado. In: XVIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP - CICUNESP, 2006, Bauru, SP.
50. SALMAZO, L. O.; NOBRE, M. A. L.; **SHINOHARA, G. M. M.**; FURLAN, M. C.; LANFREDI, S. Análise da viabilidade de preparação via rota química de óxidos niobatos ferroelétricos com estrutura tetragonal tungstênio bronze com estequiometria $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. In: XVIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP - CICUNESP, 2006, Bauru, SP.
51. **SHINOHARA, G. M. M.**; NOBRE, M. A. L.; BRITO, I. A. O.; LANFREDI, S. Fenômeno de transição de fase e análise da ordem da transição em cerâmicas ferroelétricas com estrutura tetragonal tungstênio bronze. In: XVIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP - CICUNESP, 2006, Bauru, SP.

52. ANUNCIAÇÃO, A. I.; NOBRE, M. A. L.; **SHINOHARA, G. M. M.**; LANFREDI, S. Análise de transições de fase estrutural em cerâmicas ferroelétricas de $\text{Na}_{0,80}\text{K}_{0,20}\text{NbO}_3$: desenvolvimento de metodologia baseada em curvas de dilatométrica. In: XVII Congresso de Iniciação Científica da UNESP - CICUNESP, 2005, Presidente Prudente, SP.
53. CERVellini, A. P. S.; NOBRE, M. A. L.; **SHINOHARA, G. M. M.**; LANFREDI, S. Análise do uso de distintos combustíveis em reações de combustão: efeitos sob a preparação de pós cerâmicos ultrafinos. In: XVII Congresso de Iniciação Científica da UNESP - CICUNESP, 2005, Presidente Prudente, SP.
54. **SHINOHARA, G. M. M.**; NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Sinterização em Óxidos Polications nanoestruturados via taxa constante de aquecimento: correlação entre etapas de sinterização e energia de ativação. In: XVII Congresso de Iniciação Científica da UNESP - CICUNESP, 2005, Presidente Prudente, SP.

5.4 Resumos publicados em anais de eventos

1. LANFREDI, S.; VIEIRA, D. C.; **SHINOHARA, G. M. M.**; TEBCHERANI, S. M.; NOBRE, M. A. L. Sinterização e expansão térmica do $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ via taxa constante de aquecimento. In: 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica - CBC, 2005, São Pedro - SP.
2. NOBRE, M. A. L.; **SHINOHARA, G. M. M.**; ALVES, W.; LANFREDI, S. Dielectric and electric behavior of niobate perovskite ceramic: an electrical modulus approach to the thermal hysteresis phenomenon. In: 11th International Meeting on Ferroelectricity - IMF, 2005, Foz do Iguaçu - PR.
3. NOBRE, M. A. L.; ALVES, W.; **SHINOHARA, G. M. M.**; LANFREDI, S. Electric modulus spectroscopy of stoichiometric LiNbO_3 polycrystal: an innovative approach to disorder analysis. In: 11th International Meeting on Ferroelectricity - IMF, 2005, Foz do Iguaçu - PR.
4. NOBRE, M. A. L.; **SHINOHARA, G. M. M.**; VIEIRA, D. C.; CARDOSO, C. X.; LANFREDI, S. High Temperature structural anomalies investigation from expansion coefficient analysis of potassium strontium niobate: an approach based on the constant heating rate. In: 11th International Meeting Ferroelectricity - IMF, 2005, Foz do Iguaçu - PR.
5. **SHINOHARA, G. M. M.**; ALVES, W.; LANFREDI, S.; NOBRE, M. A. L. Análise do fenômeno de densificação em cerâmicas ferroelétricas de LiNbO_3 via dilatométrica a taxa constante de aquecimento. In: 13º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo - SIICUSP, 2005, São Carlos - SP.
6. ALVES, W.; **SHINOHARA, G. M. M.**; LANFREDI, S.; NOBRE, M. A. L. Comportamento elétrico do LiNbO_3 policristalino através da espectroscopia de impedância e módulo elétrico. In: 13º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo - SIICUSP, 2005, São Carlos - SP.
7. **SHINOHARA, G. M. M.**; LANFREDI, S.; NOBRE, M. A. L. Análise do processo de expansão térmica de cerâmicas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ em altas temperaturas. In: 12º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP - SIICUSP, 2004, São Paulo - SP.

8. **SHINOHARA, G. M. M.**; NOBRE, M. A. L.; CARDOSO, C. X.; LANFREDI, S. Análise do fenômeno de expansão térmica em cerâmica ferroelétrica de $\text{Na}_{0,80}\text{K}_{0,20}\text{NbO}_3$ preparada por rota química. In: XVI Congresso de Iniciação Científica da UNESP - CICUNESP, 2004, Ilha Solteira - SP.

5. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

1. XIV Encontro da Sociedade de Pesquisa de Materiais - SBPMAT, 2015, Rio de Janeiro – RJ.
2. Avaliador e Membro da Comissão Organizadora do XXVII Congresso de Iniciação Científica da UNESP - CICUNESP, 2015, Presidente Prudente - SP.
3. XXI Encontro de Química da Região Sul - SBQSul, 2014, Maringá - PR.
4. Quimiometria: resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes (MCR-ALS), oferecida pelo Prof. Dr. Romà Tauler, 2014, Campo Mourão - PR.
5. XVII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry - BMIC, 2014, Araxá - MG.
6. Curso “Segurança Química”, 2012, Araraquara - SP.
7. I Semana da Física e da Química de Presidente Prudente, 2012, Presidente Prudente - SP.
8. 1st Advanced School on Materials for Photonic Applications - Glasses, Optical Fibers and Sol-Gel Materials - SAMPA, 2012, Araraquara - SP.
9. Curso “Gestão de Resíduos Químicos gerados em laboratórios”, 2012, Presidente Prudente - SP.
10. XI Encontro da Sociedade de Pesquisa de Materiais – SBPMAT, 2012, Florianópolis - SC.
11. Avaliador e Membro da Comissão Organizadora do XXIV Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2012, Presidente Prudente - SP.
12. II Escola de Espectroscopia de Luminescência de Lantanídeos, 2012, Araraquara - SP.
13. 18º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - Interior Paulista - SBQ, 2011, São José do Rio Preto - SP.
14. IX Semana de Química do Centro-Oeste Paulista, 2011, Presidente Prudente - SP.
15. Encontro Regional de Ensino do CRQ-IV/Sub-Região, 2009, Presidente Prudente - SP.
16. Curso de Gerenciamento de Resíduos de Laboratórios Analíticos, 2008, Campinas – SP.
17. III Encontro dos Servidores Técnico-Administrativos da FCT/UNESP, 2008, Presidente Prudente - SP.

18. XIX Congresso de Iniciação Científica da UNESP - CICUNESP, 2007, Presidente Prudente - SP
19. XV Encontro de Química da Região Sul - XV SBQSul, 2007, Ponta Grossa – PR.
20. 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, Águas de Lindóia – SP.
21. II Encontro do Núcleo de Ensino da UNESP de Presidente Prudente, 2007, Presidente Prudente - SP.
22. 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica - CBC, 2006, Blumenau - SC.
23. XVIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP - CICUNESP, 2006, Presidente Prudente – SP.
24. VIII Semana da Estatística, 2005, Presidente Prudente - SP.
25. Semana da Matemática, 2005, Presidente Prudente - SP.
26. Semana da Computação de Presidente Prudente, 2005, Presidente Prudente - SP.
27. III Semana de Química do Centro-Oeste Paulista, 2005, Presidente Prudente - SP.
28. XVII Congresso de Iniciação Científica da UNESP - CICUNESP, 2005, Presidente Prudente - SP.
29. 13º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo - SIICUSP, 2005, São Carlos - SP.
30. II Semana de Química do Centro-Oeste Paulista. 2004. (Congresso).
31. I Semana de Química Ambiental. 2004. (Congresso).
32. XVI Congresso de Iniciação Científica da UNESP. Análise do Fenômeno de Expansão Térmica em Cerâmica Ferroelétrica de $\text{Na}_0,80\text{K}_0,20\text{NbO}_3$ Preparada por Rota Química. 2004. (Congresso).
33. 12º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP. Análise do Processo de Expansão Térmica de Cerâmicas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ em Altas Temperaturas. 2004. (Simpósio).
34. I Semana de Química do Centro-Oeste Paulista. 2003. (Congresso).

Agradecimentos

Em primeiro lugar, a Deus por estar sempre presente, em todos os momentos da minha vida, momentos felizes e ruins, por me amparar nos momentos difíceis, me dar força interior para superar as dificuldades, mostrar os caminhos nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades. “Em tudo dai graças, porque esta é a vontade de Deus em Cristo Jesus para convosco”

Aos meus pais, Gilberto e Roseli Shinohara, que sempre se dedicaram a mim, com todo o seu amor, seu carinho, sua atenção, com todo amparo material, emocional e espiritual. Que nunca deixaram de acreditar em mim, que me tornaram a pessoa que sou hoje, com seus belos exemplos de vida. “Amo muito, mais muito vocês!!!”

À minha orientadora, professora e segunda mãe, professora Ana Maria Pires, por acreditar sempre em mim, mesmo quando eu já tinha desistido e me perdido; por ter me feito recuperar o amor à pesquisa e à docência; por me mostrar o caminho da ciência, por uma via repleta de muito profissionalismo, dedicação, ética e honestidade; por estar sempre presente durante todos esses anos em todos os momentos bons e ruins. Professora, a senhora sempre irá fazer parte da minha vida... “Muitíssimo obrigado!!!!”

Ao meu coorientador, professor Homero, pela amizade e grande apoio no desenvolvimento desse trabalho, que sugeriu aos objetivos deste trabalho e que “convenceu” a Professora Ana em ser minha orientadora. Meu primeiro e praticamente o único professor em quase todas as disciplinas do curso de Química, um exemplo como docente e ser humano.

À Andressa Francisco, por todo o seu amor, seu carinho e seu apoio, que foi imprescindível e fundamental para que eu pudesse vencer mais esta etapa da minha vida. Muito obrigado por sempre torcer por mim, me incentivar nos momentos em que pensei em desistir, em que nada daria certo... Por ter sofrido junto... E por estar também presente nos momentos de conquistas e vitórias... “Te amo muito, meu amore!!!”

Ao meu companheiro de trabalho, Sidney Leirião, por toda a sua amizade, atenção e carinho. Que me apoiou quando mais eu precisava, que sempre me incentivou a não desistir, a continuar caminhando, quando tudo parecia tão difícil e complicado, muito obrigado por toda torcida e orações, por ser meu melhor amigo e meu segundo pai. “Muito obrigado por tudo, comandante, grande parte dessa conquista, é graças ao senhor!!!”

À minha segunda família, Laboratório de Luminescência em Materiais e Sensores, LLuMeS. À todos amigos e amigas de lá... E ao professor Sergio, por toda amizade e atenção dedicada...

Ao Prof. Dr. João Olímpio Tognolli e ao Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino pela contribuição durante a participação em meu primeiro Exame Geral de Qualificação, que tornaram o projeto de mestrado em um doutorado direto.

À Profa. Dra. Maria Aparecida Zaghet Bertochi e ao Prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari pela contribuição durante a participação em meu Exame Geral de Qualificação do Doutorado, que com as sugestões, um artigo em elaboração, ganhou um propósito e saiu do papel.

Ao Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho, ao Prof. Dr. Diogo Paschoalini Volanti, à Profa. Dra. Maria Aparecida Zaghet Bertochi e à Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos pela contribuição primorosa durante a participação em minha defesa de tese, com dicas e sugestões importantes para a finalização deste trabalho.

Ao Laboratório de Difração de Raios X e Análise Térmica da Faculdade de Ciências e Tecnologia e ao Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira pela disponibilidade de realizar as medidas de DRX e de análise térmica.

Ao Laboratório de Filmes Nanoestruturados e Espectroscopia e ao Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino por disponibilizar o equipamento de Raman e em especial ao professor doutor João D. A. S. Pereira pelas medidas de Raman.

Ao Laboratório de Microscopia da Faculdade de Ciências e Tecnologia e ao Prof. Dr. Neri Alves por disponibilizar o equipamento de MEV e em especial a mestre Glenda Gonçalves de Souza pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Química e ao Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi por disponibilizar o equipamento de MET, para as medidas de microscopia eletrônica de transmissão.

A todos os amigos de disciplinas e corredores do Instituto de Química – UNESP, pelos momentos de bate-papo e discussões científicas, e por toda amizade e companheirismo. Em especial, à Gislaine Martins (Gigi), colega de graduação e colega de pós-graduação, e que na etapa final, me ajudou com a logística e documentação.

A todos os funcionários da Biblioteca do Instituto de Química, e em especial, à supervisora técnica da Seção Técnica de Referência, Atendimento ao Usuário e Documentação, Maria Isabel Uthman Sitta pela correção primorosa das referências deste trabalho. E à supervisora técnica da Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação, Ana Carolina Gonçalves Bet, pela elaboração da ficha catalográfica.

À todas as funcionárias da Seção Técnica de Pós-graduação, Wennia Limonti de Souza dos Santos, Célia Maria Chicareli Vieira Coelho, Ana Paula Berto Guidolin e Cíntia Maria Gonçalves Grillo por todo excelente serviço e atendimento prestado.

À FAPESP, CNPq e a CAPES, pelo suporte financeiro no desenvolvimento desse trabalho.

Resumo

Neste trabalho investigou-se a influência da concentração dos agentes complexantes etilenoglicol (EG) e sorbitol (SB) nas propriedades estruturais e fotoluminescentes do luminóforo $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol%) obtido pelo método Pechini modificado. A quimiometria, em especial, planejamento de experimentos (*Design of Experiments* – DOE), foi aplicada para planejar a proporção dos precursores dos luminóforos. Todos os dados estruturais, morfológicos e espectroscópicos relacionados aos luminóforos preparados pela variação dos parâmetros de síntese foram sistematicamente interpretados pelo uso de ferramentas de quimiometria de forma a gerar uma análise comparativa consistente entre todos os óxidos. Padrões de difração de todas as amostras são característicos da estrutura forma-C de óxido de ítrio, e a equação de Scherrer aplicada aos dados de difração de raios X indicaram que ambos agentes complexantes resultaram em partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ com tamanho de cristalito similares no intervalo de 19 a 28 nm. Por imagens de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão foi possível confirmar que independente do precursor utilizado, são formados aglomerados de partículas esferoidais com diâmetro de 10 a 30 nm no caso de óxidos obtidos via etilenoglicol e diâmetros maiores de 10 a 50 nm para partículas preparadas utilizando sorbitol. Espectros de fotoluminescência de todos os luminóforos exibiram as emissões no vermelho no intervalo de 550–750 nm esperadas atribuídas a todas as transições $4f-4f$ do Eu^{3+} . Apesar do fato de nenhuma diferença detectável ter sido observada no perfil dos espectros, o que indica que o ambiente ocupado pelo Eu^{3+} deve ser idêntico em todas as amostras independente do tipo de agente complexante utilizado, luminóforos preparados a partir de sorbitol apresentaram maior intensidade relativa de emissão. A análise dos dados ópticos também permitiu estabelecer as melhores proporções dos precursores do luminóforo que resultaram nos emissores de maior intensidade relativa. Em adição, as amostras com maior intensidade de luminescência preparadas com etilenoglicol foram aquelas com menor valor de energia liberada no principal pico exotérmico da curva DSC e com menor tamanho de cristalito. E as amostras preparadas com sorbitol com maior intensidade de luminescência, foram aquelas produzidas com menor valor de energia liberada no principal pico exotérmico da curva DSC e com maior tamanho de cristalito. Além disso, é possível concluir que o luminóforo vermelho $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ preparado com sorbitol possui intensidade relativa de emissão maior do que as amostras preparadas com etilenoglicol, além disso, o sorbitol é um reagente de menor custo, não tóxico como o EG e o seu uso tornou a síntese bem mais rápida, tais vantagens reduzem consideravelmente os custos da síntese.

Palavras-chave: planejamento experimental, compostos de ítrio, európio, sorbitol, espectroscopia de luminescência.

Abstract

The investigation of ethylene glycol (EG) and sorbitol (SB) complexing agents concentration on structural and photoluminescence (PL) properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol%) oxides obtained by Pechini method is reported. The chemometrics, in special, Design of Experiments (DOE), was applied to plan phosphor precursor's ratio. All structural, morphological and spectroscopic data related to the phosphors produced by synthesis parameters variation were systematically interpreted by using chemometrics tools in order to provide a consistent comparative analysis of all oxides. Diffraction patterns for all samples are characteristic of yttrium oxide C-form structure, and Scherrer's equation applied to X-ray diffraction data indicated that both complex agents yielded $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ particles with similar crystallite size in the range of 19 to 28 nm. By SEM and TEM images it was possible to confirm that particles, independently on the precursor used, form agglomerates of spheroidal particles with a diameter in the range of 10 to 30 nm in the case of the oxides obtained via ethylene glycol and a larger diameter range of 10 to 50 nm for the particles produced by using sorbitol. Photoluminescence data for all phosphors exhibit the expected red emission in the range of 550–750 nm ascribed to all Eu^{3+} 4f–4f set of transitions. Despite the fact that no detectable difference is observed in the spectra profile indicating that Eu^{3+} environment should be identical for all samples independent on the agent complex used, phosphors prepared using sorbitol showed the higher relative intensity emission. Samples with higher intensity of luminescence prepared with ethylene glycol were those with the lowest amount of energy released in the main exothermic peak of the DSC curve and less crystallite size and the samples prepared with sorbitol with higher intensity of luminescence, were those produced with lower amount of energy released in the main exothermic peak of the DSC curve and larger crystallite size. Furthermore, it is possible to conclude that the red phosphor $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ prepared with sorbitol has higher relative emission intensity than the samples prepared with ethylene glycol, in addition, sorbitol is a less costly reagent, non-toxic and its use has a much faster synthesis, such advantages significantly reduce the costs of synthesis.

Keywords: *design of experiments, yttrium compounds, europium, sorbitol, luminescence spectroscopy.*

Lista de Figuras

Figura 1 – Desdobramentos dos níveis espectroscópicos dos orbitais <i>f</i> . Esquema hipotético para os íons Eu^{3+}	32
Figura 2 – Esquema da coordenação do Y^{3+} nos sítios S_6 e C_2 da estrutura cúbica.	35
Figura 3 – Representação da reação de transesterificação que ocorre entre o ácido cítrico e o etilenoglicol no método Pechini.	37
Figura 4 – Representação do método Pechini, com formação da rede polimérica com os íons metálicos.	38
Figura 5 – Sistema representando uma função (em princípio a ser estudada), a qual é a ligação entre os fatores (variáveis de entrada) e as respostas (variáveis de saída).	42
Figura 6 – Representação da formação da rede polimérica a partir do método Pechini, para o EG.	55
Figura 7 – Representação da formação da rede polimérica a partir do método Pechini, para o SB.	55
Figura 8 – Representação esquemática da síntese via método Pechini modificado.	57
Figura 9 – Fotografias das etapas de síntese desde a formação da resina até o óxido, via EG.	58
Figura 10 - Fotografias das etapas de síntese desde a formação da resina até o óxido, via SB.	59
Figura 11 – Representação esquemática das técnicas de caracterizações realizadas.	61
Figura 12 – Difrátogramas de raios X de (a) Y_2O_3 e (b) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ preparado com EG.	69
Figura 13 – Difrátogramas de raios X de (a) Y_2O_3 e (b) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ preparado com SB.	70
Figura 14 – Difrátogramas de Y_2O_3 via EG e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ via SB comparado com JCPDS 41-1105.	70
Figura 15 – Gráfico cúbico do tamanho médio de cristalito (nm) preparado com (a) EG e (b) SB.	74
Figura 16 – Gráficos de contorno para amostras preparadas com (a) EG e (b) SB.	76
Figura 17 – Curvas de TG da decomposição da resina polimérica do $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ preparada com (a) EG e (b) SB.	77
Figura 18 – Curvas de DSC da decomposição da resina polimérica do $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ preparada com (a) EG e (b) SB.	78
Figura 19 – Diagrama de Pareto para a quantidade de energia (calor) liberada para os luminóforos preparados com (a) EG e (b) SB; gráficos de contorno para a energia (calor) liberada para os luminóforos preparados com (c) EG e (d) SB.	79
Figura 20 – Imagens de MEV das amostras de Y_2O_3 e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ preparado com EG.	81
Figura 21 – Imagens de MEV das amostras de Y_2O_3 e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ preparado com SB.	82
Figura 22 – Imagens de MET sob 200 kV para amostra de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (AC/TR= 27 e EG/TR= 430) preparada utilizando EG como agente polimerizante, onde (a) é a imagem de aglomerado de partículas tendo no canto superior esquerdo o padrão SAED (<i>selected-area electron-diffraction</i>) e (b) MET de alta resolução, onde a seta destaca uma região de franjas de Moiré.	84
Figura 23 – Imagens de MET sob 200 kV para amostra de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (AC/TR= 2 e SB/TR= 1) preparada utilizando SB como agente polimerizante, onde (a) é a imagem de aglomerado de partículas tendo no canto superior direito o padrão SAED (<i>selected-area electron-diffraction</i>) e inferior direito uma ampliação destacando planos bem definidos (b) MET de alta resolução.	84
Figura 24 – Espectros vibracionais de absorção na região do IV de (a) Y_2O_3 e (b) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ via EG.	85
Figura 25 – Espectros vibracionais de absorção na região do IV de (a) Y_2O_3 e (b) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ via SB.	86
Figura 26 – Espectros Raman para (a) Y_2O_3 e (b) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ preparados com EG.	88
Figura 27 – Espectros Raman para (a) Y_2O_3 e (b) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ preparados com SB.	89
Figura 28 – Espectros Raman de amostras de Y_2O_3 e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtidas nas mesmas condições.	91
Figura 29 – Espectro de reflectância difusa para as amostras (a) Y_2O_3 e (b) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, via EG.	93
Figura 30 – Espectro de reflectância difusa para as amostras (a) Y_2O_3 e (b) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, via SB.	93

Figura 31 – Ampliação da região que compreende as absorções características dos íons Eu^{3+} para a amostra de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, AC/TR= 2 e SB/TR=1; (b) Diagrama de níveis de energia e atribuições das transições observadas.	94
Figura 32 – Para os luminóforos preparados com EG, diagrama de Pareto para a reflectância (%) em (a) 464 nm e (b) 611 nm; e gráficos de contorno para a reflectância (%) em (c) 464 nm e (b) 611 nm.	96
Figura 33 – Para os luminóforos preparados com SB, diagrama de Pareto para a reflectância (%) em (a) 464 nm e (b) 611 nm; e gráficos de contorno para a reflectância (%) em (c) 464 nm e (b) 611 nm.	96
Figura 34 – $(K/S \cdot h\nu)^2 \times h\nu$ para estimativa do <i>band gap</i>	97
Figura 35 – Gráfico cúbico do <i>band gap</i> para as amostras de Y_2O_3 e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ preparadas utilizando (a) EG e (b) SB como agente complexante.	99
Figura 36 – Diagrama de Pareto dos efeitos principais e interações para o <i>band gap</i> das amostras de Y_2O_3 e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ preparadas utilizando (a) EG e (b) SB como agente complexante.	99
Figura 37 – Transições possíveis para luminóforo $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	100
Figura 38 – Espectros de excitação a temperatura ambiente fixando-se comprimento de onda de emissão em 611 nm de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, via (a) EG e (b) SB.	101
Figura 39 – (a) Espectro de excitação de uma amostra de luminóforo representativa, com destaque à banda de transferência de carga (TC). (b) Diagrama esquemático dos níveis de energia da excitação do $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\lambda_{\text{em}} = 611$ nm.	102
Figura 40 – Espectros de emissão de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, via EG, temperatura ambiente.	104
Figura 41 – Espectros de emissão de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, via SB, temperatura ambiente.	105
Figura 42 – Diagrama esquemático dos níveis de energia de emissão do $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\lambda_{\text{exc}} = 464$ nm.	105
Figura 43 – Espectros de emissão das amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ preparado com EG e SB que apresentam a maior intensidade de emissão relativa dentre as diferentes condições testadas para cada caso.	106
Figura 44 – Espectro de emissão da região $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1$ e 2), (a) EG e (b) SB.	107
Figura 45 – Diagrama de Pareto para a intensidade relativa para os luminóforos preparados com (a) EG e (b) SB; gráficos de contorno para a intensidade relativa de emissão (%) para os luminóforos preparados com (c) EG e (d) SB.	109
Figura 46 – Diagrama de Pareto para a razão A_{0-2}/A_{0-1} para os luminóforos preparados com (a) EG e (b) SB; gráficos de contorno para a razão A_{0-2}/A_{0-1} para os luminóforos preparados com (c) EG e (d) SB.	111
Figura 47 – Diagrama de Pareto para a razão A_{0-4}/A_{0-1} para os luminóforos preparados com (a) EG e (b) SB; gráficos de contorno para a razão A_{0-4}/A_{0-1} para os luminóforos preparados com (c) EG e (d) SB.	112
Figura 48 – Diagrama de cromaticidade para o $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ preparado via (a) EG e (b) SB.	113
Figura 49 – Tempo de vida do estado emissor $^5\text{D}_0$ do $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, preparado com etileno glicol, $\lambda_{\text{exc}} = 464$ nm e $\lambda_{\text{em}} = 611$ nm. (a) Curva de decaimento exponencial. (b) Linearização da exponencial.	115
Figura 50 – Gráfico de contorno para o tamanho médio de cristalito, para o calor liberado no DSC e para a intensidade de emissão relativa na luminescência para os luminóforos preparados com etilenoglicol (EG).	117
Figura 51 – Gráfico de contorno para o tamanho médio de cristalito, para o calor liberado no DSC e para a intensidade de emissão relativa na luminescência para os luminóforos preparados com etilenoglicol (SB).	118

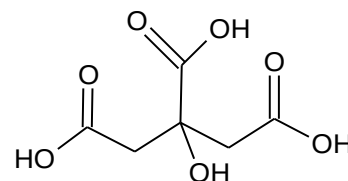
Lista de tabelas

Tabela 1 – Terminologia do fenômeno de luminescência.....	27
Tabela 2 – Configurações eletrônicas e raios iônicos dos íons terras raras trivalentes.	30
Tabela 3 – Regras de seleção para transições $f-f$ entre níveis espectroscópicos.	32
Tabela 4 – Codificação para a matriz de contraste de um planejamento hipotético 2^3	43
Tabela 5 – Matriz de planejamento fatorial completo para três fatores.	44
Tabela 6 – Matriz de contraste completa de um planejamento hipotético 2^3	45
Tabela 7 – Reagentes utilizados no preparo das soluções de nitratos de terras raras.	47
Tabela 8 – Parâmetros da síntese com agente complexante, etilenoglicol.	50
Tabela 9 – Planejamento fatorial completo com mais cinco amostras adicionais para o etilenoglicol.	50
Tabela 10 – Matriz de planejamento para o etilenoglicol (formato + e -).	51
Tabela 11 – Parâmetros da síntese com agente complexante, sorbitol.	52
Tabela 12 – Planejamento fatorial completo com mais cinco amostras adicionais para o sorbitol.	52
Tabela 13 – Planejamento experimental para o sorbitol (formato + e -).	53
Tabela 14 – Lista das combinações das proporções estequiométricas utilizadas para as amostras dopadas e não dopadas para cada agente complexante, EG e SB.	53
Tabela 15 – Reagentes utilizados na obtenção de óxidos.	54
Tabela 16 – Valores das massas e volumes dos reagentes utilizados para o preparo do Y_2O_3 e $Y_2O_3:Eu^{3+}$, via etilenoglicol.	56
Tabela 17 – Valores das massas e volumes dos reagentes utilizados para o preparo do Y_2O_3 e $Y_2O_3:Eu^{3+}$, via sorbitol.	56
Tabela 18 – Valores de n em função do tipo de transição observada.	65
Tabela 19 – Comparativo das amostras de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (1%), via EG (AC/TR= 20 e EG/TR= 320) e via SB (AC/TR= 3 e SB/TR= 2).	71
Tabela 20 – Tamanho médio de cristalito de Y_2O_3 e $Y_2O_3:Eu^{3+}$ preparado com EG.	72
Tabela 21 – Tamanho médio de cristalito de Y_2O_3 e $Y_2O_3:Eu^{3+}$ preparado com SB.	72
Tabela 22 – Temperatura de calcinação, tamanho médio de cristalito, tamanho do aglomerado de partículas obtido neste trabalho comparado com outros métodos da literatura.	73
Tabela 23 – Efeitos estimados e p-valor para o tamanho médio de cristalito.	74
Tabela 24 – Atribuição das bandas no espectro Raman de Y_2O_3 e $Y_2O_3:Eu^{3+}$	90
Tabela 25 – Posição de banda e FWHM dos modos vibracionais das ligações Y-O e Eu-O, via EG.	92
Tabela 26 – Posição de banda e FWHM dos modos vibracionais das ligações Y-O e Eu-O, via SB.	92
Tabela 27 – Valores de reflectância difusa em 464 e 611 nm dos luminóforos preparados via EG e SB.	95
Tabela 28 – <i>Band gap</i> de Y_2O_3 e $Y_2O_3:Eu^{3+}$ via EG.	98
Tabela 29 – <i>Band gap</i> do Y_2O_3 e $Y_2O_3:Eu^{3+}$ via SB.	98
Tabela 30 – Atribuição das transições do Eu^{3+} observadas nos espectro de excitação de $Y_2O_3:Eu^{3+}$, via EG e SB.	103
Tabela 31 – Transições do íon Eu^{3+} e atribuição dos mecanismos que possibilitam a existência da transição e região espectral em que a transição ocorre.	104
Tabela 32 – Intensidade relativa de emissão dos luminóforos preparados via EG e SB.	108
Tabela 33 – Áreas integradas para a emissão das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J= 0, 1, 2$ e 4) dos luminóforos preparados com o EG e SB.	110
Tabela 34 – Razão A_{0-2}/A_{0-1} e A_{0-4}/A_{0-1} para os luminóforos preparados com o EG e SB.	110
Tabela 35 – Coordenadas de cores, com excitação fixada em 464 nm, EG.	113
Tabela 36 – Coordenadas de cores, com excitação fixada em 464 nm, SB.	114

Tabela 37 – Valores das taxas de emissão, tempo de vida e eficiência quântica de amostras preparadas utilizando cada agente complexante com maior, intermediária e menor intensidade relativa de emissão.	115
Tabela 38 – Parâmetros ópticos das amostras preparadas usando EG e SB.	116

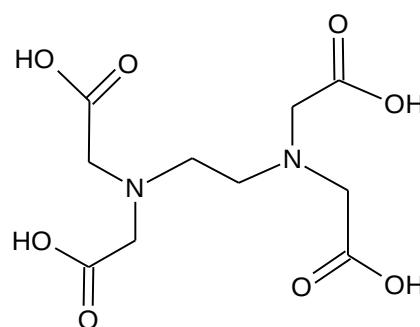
Lista de abreviaturas e siglas

AC Ácido cítrico (ácido 2-hidróxi-1,2,3-propanotri-carboxílico) $C_6H_8O_7$



CIE *Commission Internationale de l'Éclairage* (Comissão Internacional de Iluminação)

edta *Ethylenediamine tetraacetic acid* (ácido etilenodiamino tetra-acético) $C_{10}H_{16}N_2O_8$



DE Operador de Dipolo Elétrico

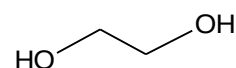
DM Operador de Dipolo Magnético

DRX Difração de raios X

EER Espectroscopia de espalhamento Raman

EFL Espectroscopia de fotoluminescência

EG Etilenoglicol (etano-1,2-diol) – $C_2H_4(OH)_2$



ERD Espectroscopia de reflectância difusa

FTIR *Fourier transform infrared spectroscopy* (Espectroscopia de absorção na região do infravermelho)

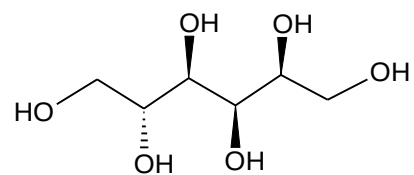
JCPDS Joint Committee on Powder Diffraction Standards

MEV Microscopia eletrônica de transmissão

MEV Microscopia eletrônica de varredura

QE Operador de Quadrupolo Elétrico

SB Sorbitol (2S,3R,4R,5R)-Hexano-1,2,3,4,5,6-hexol C₆H₁₄O₆



TR Terra Rara

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	26
1.1	Luminescência.....	26
1.2	Terras Raras	27
1.3	Óxido de ítrio Y_2O_3	34
1.4	Método Pechini	36
1.5	Quimiometria	41
1.5.1	Planejamento experimental	42
2.	OBJETIVOS	46
3.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	47
3.1	Soluções de nitratos de terras raras	47
3.2	Padronização das soluções de nitratos de terras raras	47
3.3	Planejamento experimental	48
3.3.1	Planejamento experimental da síntese com etilenoglicol	49
3.3.2	Planejamento experimental da síntese com sorbitol.....	51
3.4	Síntese das amostras dopadas e não dopadas com Eu^{3+}	54
4.	CARACTERIZAÇÃO	62
4.1	Difração de raios X (DRX)	62
4.1.1	Determinação do tamanho médio de cristalito via equação de Scherrer	62
4.2	Análise Térmica (DSC-TG)	63
4.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	63
4.4	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	64
4.5	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR)	64
4.6	Espectroscopia de espalhamento Raman (EES)	64
4.7	Espectroscopia de reflectância difusa (ERD).....	65
4.8	Espectroscopia de fotoluminescência (EFL).....	66
4.8.1	Diagrama de cromaticidade.....	66
4.8.2	Tempo de vida e eficiência quântica	66
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1	Difração de raios X	69
5.2	Análise Térmica (TG-DSC)	77
5.3	Microscopia eletrônica de varredura	80
5.4	Microscopia eletrônica de transmissão.....	83
5.5	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho.....	85
5.6	Espectroscopia de Espalhamento Raman	87

5.7	Espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis	93
5.8	Espectroscopia de fotoluminescência.....	101
5.8.1	Diagrama de cromaticidade.....	113
5.8.2	Tempo de vida e eficiência quântica	114
		117
6.	CONCLUSÕES.....	119
7.	CONTRIBUIÇÕES REALIZADAS NO GRUPO DE PESQUISA	121
	REFERÊNCIAS	122
	APÊNDICE A.....	130
	APÊNDICE B.....	136
	APÊNDICE C.....	140

1. INTRODUÇÃO

1.1 Luminescência

Materiais luminescentes, também chamados de luminóforos, são materiais que possuem a capacidade de converter certos tipos de energia em emissão de radiação eletromagnética, além da radiação térmica. Quando um sólido é aquecido numa temperatura próxima de 600 °C, ele irá emitir radiação infravermelha, isto não é o fenômeno da luminescência, mas sim de radiação térmica. A luminescência pode ser observada para todos os estados físicos da matéria: gasoso, líquido e sólido; e tanto para compostos inorgânicos quanto orgânicos. A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente ocorre de forma geral na região do visível, mas também pode se manifestar em outras regiões espectrais, como a região do ultravioleta ou do infravermelho ^[1].

Os fenômenos de luminescência são em geral classificados de acordo com a energia de excitação, que dá origem ao estado excitado. Desta forma, a luminescência pode ser excitada através de muitos tipos de energia. Fotoluminescência é aquela proveniente da excitação por fótons, ou radiação eletromagnética, em geral, ultravioleta. Catodoluminescência por bombardeio de elétrons energéticos; eletroluminescência por um campo elétrico, a quimiluminescência pela energia de uma reação química e assim por diante, como mostrado na Tabela 1.

Uma classificação mais específica pode ser concebida considerando as regras de seleção relativas aos processos de emissão de luz. Quando uma emissão é resultado de uma transição permitida, possui uma alta probabilidade de ocorrer e está assim associada a um estado emissor de curta duração. Tal fenômeno é denominado fluorescência, em que o processo de luminescência envolve estados excitados com tempo de vida curto ($<10^{-8}$ s). Se a emissão surge a partir de uma transição proibida, o estado emissor tem uma baixa probabilidade de decaimento e, geralmente, apresenta um tempo de vida longo ($> 10^{-6}$ s), e neste caso o processo é denominado fosforescência. Entretanto, tal classificação baseada em tempos de vida de estado excitado não é suficientemente consistente, uma vez que estes intervalos de tempos são completamente dependentes da natureza dos sistemas observados e variam de forma considerável. Além disso, os tempos de vida de estado excitado não refletem necessariamente a natureza das transições eletrônicas, uma vez que mesmo um estado excitado de curta duração pode dar origem a uma transição proibida. Portanto, os processos

são mais rigorosamente classificados de acordo com a regra de seleção de spin para transições de dipolo elétrico ^[1]. Neste sentido, o termo fluorescência está associado com transições de spin permitidas ($\Delta S = 0$), e fosforescência com transições de spin proibidas ($\Delta S \neq 0$) ^[2].

Tabela 1 – Terminologia do fenômeno de luminescência.

Tipos	Modos de excitação	Exemplos e Aplicações
Bioluminescência	Reações biológicas	Vagalumes (luciferina/luciferase), animais marinhos profundos
Catodoluminescência	Bombardeio de elétrons	Telas de televisores
Cristaloluminescência	Cristalização	Cristalização do As_2O_3
Eletroluminescência	Campo elétrico	LEDs, Tela plana
Fractoluminescência	Stress com fratura	Gelo
Fotoluminescência	Absorção de fótons	Lâmpadas fluorescentes
Galvanoluminescência	Corrente elétrica	Eletrólise do NaBr
Ionoluminescência	Íons, partículas α	Auroras polares
Piezoluminescência	Pressão	Sensores de pressão, KBr, KCl
Quimioluminescência	Reação química	Análises de Química Forense
Reoentgenoluminescência	Raios X	Tintas fosforescentes
Sonoluminescência	Ondas sonoras	Dispositivos de segurança
Termoluminescência	“Termoestimuladas”	Sensores
Triboluminescência	Fricção ou quebra	Acúcar, Tartarato de sódio

FONTE: SOUSA-FILHO; SERRA, 2014 ^[2], adaptada pelo autor.

1.2 Terras Raras

O grupo de elementos químicos denominados como "terras raras" é composto pelos metais lantanídeos, que abrangem os elementos de número atômico (Z) igual a 57, o lantânio, até Z igual a 71, o lutécio, além disso, a este grupo é acrescido o escândio, com Z= 21; e o ítrio com Z= 39 ^[3]. Tais elementos e suas configurações eletrônicas tanto dos elementos quanto de seus íons trivalentes estão listados na Tabela 2.

Durante o período de descoberta destes elementos químicos, ao longo dos séculos XVIII e XIX, os mesmos foram isolados a partir de processos de extração dos seus minerais, na forma de óxidos. Na época, a palavra “terra” era uma denominação usual para os óxidos metálicos, como por exemplo, em “terras alcalinas” ou “metais alcalino-terrosos”. Outro termo que suscita uma informação errônea é “raras”. Tais elementos foram inicialmente isolados apenas de alguns minerais encontrados próximos de uma aldeia chamada Ytterby,

além disso, seu processo de separação era consideravelmente complexo ^[4]. Desta forma, a expressão “terras raras” transmite uma informação incoerente, pois designa elementos de natureza metálica (e não seus óxidos), além disso, a abundância destes elementos na crosta terrestre é, ao contrário do que se imagina, consideravelmente alta. Os elementos terra raras mais abundantes estão em similar concentração na terra aos metais industriais mais comuns, como o cromo, níquel, cobre, zinco, chumbo ou molibdênio. E os dois menos abundantes (túlio e lutécio) possuem ocorrência maior do que a prata e a platina, e são 200 vezes mais comuns do que o ouro ^[2].

A dificuldade encontrada para a separação dos lantanídeos para que sejam obtidos os seus elementos individuais pode ser atribuída à sua alta similaridade química, uma vez que há diferenças muito pequenas entre si em relação à solubilidade de seus compostos ou à formação de complexos. Além disso, tais elementos, com poucas exceções, apresentam-se no estado de oxidação 3+ e com raios iônicos bastante próximos, desta forma, a substituição de uma terra rara por outra, pode acontecer de forma livre de impedimentos em diversos retículos cristalinos ^[5]. A explicação da ocorrência simultânea de várias terras raras em um mesmo mineral, além de uma considerável distribuição de tais elementos pela crosta terrestre (elementos litofílicos) pode ser atribuída a tal facilidade de substituição.

Outra propriedade importante responsável pela grande semelhança entre o comportamento químico das terras raras é a constância do estado trivalente, embora algumas pequenas diferenças possam ocorrer com o aumento do número atômico e progressiva diminuição do raio iônico, conforme observado na Tabela 2. Desta forma, as distribuições eletrônicas dos lantanídeos neutros no estado fundamental possuem a forma (em ordem energética) $[\text{Xe}] 4f^n, 6s^2, 5d^x$ com $0 \leq n \leq 14$ e $x=1$ para La, Ce, Gd e Lu ($x=0$ para os demais elementos). Ao se organizar as distribuições eletrônicas em ordem crescente de número quântico principal, constata-se que as mesmas tomam uma forma do tipo: $[\text{Kr}] 4d^{10} 4f^n, 5s^2, 5p^6, 5d^x, 6s^2$, sendo que o elétron mais energético da distribuição não se encontra na camada mais externa do átomo ^[2]. Esse é o motivo pelo qual os lantanídeos (assim como os actinídeos) são também conhecidos como elementos de *transição interna* (note-se, contudo, que a IUPAC recomenda o uso do termo "*elemento de transição*" apenas aos metais que possuam subnível *d* parcialmente preenchido) ^[6].

Além disso, pode se notar de forma clara o motivo da predominância do estado trivalente nos casos de La, Ce, Gd e Lu, com a perda de três elétrons da configuração $[\text{Xe}] 4f^n, 5d^1, 6s^2$. Nos demais casos, a formação dos cátions TR^{3+} se dá pela perda dos dois elétrons 6s e de um elétron 4f, dando origem a um cátion com configuração $[\text{Xe}] 4f^{n-1}$. A preferência

pela perda de um elétron $4f$ ao invés de um dos elétrons $5s$ ou $5p$ mais externos é consequência de uma maior penetrabilidade dos elétrons s e p em relação aos elétrons f (que não apresentam, em sua distribuição radial de probabilidade, máximos intranodais nas proximidades do núcleo). Assim, embora os elétrons $4f$ sejam de natureza interna, sua baixa penetrabilidade os torna mais disponíveis que os elétrons $5s$ e $5p$ para contribuírem para a terceira energia de ionização dos átomos TR. Além disso, os elétrons em orbitais $5s$ e $5p$ são mais suscetíveis a efeitos de contração relativística do que os elétrons $4f$, o que torna ainda menos provável a remoção de um elétron da configuração fechada [Xe] para a formação do cátion TR^{3+} [7]. As principais exceções ao estado trivalente consistem nos casos em que íons divalentes ou tetravalentes podem ser formados de modo se chegar a uma subcamada $4f$ vazia ($4f^0$, como Ce^{4+} , único estável em meio aquoso), semipreenchida ($4f^7$, como Eu^{2+} ou Tb^{4+}) ou totalmente preenchida ($4f^{14}$, como o Yb^{2+}), embora íons Pr^{4+} ($4f^1$), Sm^{2+} ($4f^6$) e Tm^{2+} ($4f^{11}$) também sejam observados.^{1,3} Contudo, atualmente são conhecidos exemplos de complexos moleculares, sobretudo compostos organometálicos estáveis em condições especiais, de todos os lantanídeos (com exceção do promécio) em estado divalente [8].

As distribuições eletrônicas e as funções de distribuição radial também permitem a explicação da diminuição progressiva dos raios atômicos/iônicos com o aumento do número atômico, no fenômeno conhecido como *contração lantanídica*. Como o aumento do número atômico leva ao preenchimento dos orbitais $4f$, que possuem natureza interna e menor capacidade de blindagem do que elétrons em orbitais s , p ou d , o aumento da repulsão intereletrônica é, nesses casos, largamente superado pelo aumento da carga nuclear. Dessa forma, a carga nuclear efetiva sobre os elétrons mais externos que os elétrons $4f$ é consideravelmente elevada, resultando em uma atração mais intensa sobre os elétrons $5s$, $5p$ (e $6s$, no caso dos átomos neutros) e na diminuição dos raios atômicos e iônicos. Parte desse fenômeno também é normalmente atribuída a efeitos relativísticos, devido à maior suscetibilidade de elétrons s e p a tais fatores. Além de ser grande responsável pela similaridade química entre os lantanídeos, dados os seus raios atômicos/iônicos próximos, a contração lantanídica faz com que os elementos pós-lantanídicos da série $5d$ também tenham grande semelhança com os elementos correspondentes do período anterior. Por exemplo, o zircônio é muito mais similar ao háfnio do que ao titânio, assim como o nióbio assemelha-se muito mais ao tântalo do que ao vanádio; tais observações ocorrem porque, nos pares Hf/Zr e Nb/Ta, os raios atômicos envolvidos são praticamente idênticos devido à contração lantanídica, embora os átomos possuam a mesma valência e pertençam a períodos diferentes

Tabela 2 – Configurações eletrônicas e raios iônicos dos íons terras raras trivalentes.

Z	Elemento	Configuração eletrônica (TR) (TR ³⁺)		Raio (pm)	Nox
21	Escândio (Sc) (de <i>Escandinávia</i> , norte da Europa)	[Ar] 3d ¹ 4s ²	[Ar] 3d ⁰ (Incolor)	68	3
39	Ítrio (Y) (de <i>Ytterby</i> , vila sueca)	[Kr] 4d ¹ 5s ²	[Kr] 4d ⁰ (Incolor)	89	3
57	Lantânio (La) (de <i>lanthanein</i> , estar escondido)	[Xe] 4f ⁰ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁰ (Incolor)	106	3
58	Cério (Ce) (do asteroide <i>Ceres</i>)	[Xe] 4f ² 6s ²	[Xe] 4f ¹ (Incolor)	103	4, 3
59	Praseodímio (Pr) (<i>prasios</i> (verde)+ <i>didymos</i> (gêmeo))	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ² (Verde)	101	4, 3
60	Neodímio (Nd) (<i>neo</i> (novo)+ <i>didymos</i> (gêmeo))	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³ (Violeta)	100	3
61	Promécio (Pm) (de <i>Prometeu</i> , da mitologia grega)	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴ (Rosa)	98	3
62	Samário (Sm) (do minério <i>samaraskita</i>)	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵ (Amarelo pálido)	96	3, 2
63	Európio (Eu) (de <i>Europa</i>)	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶ (Rosa pálido)	95	3, 2
64	Gadolínio (Gd) (homenagem a <i>Johan Gadolin</i>)	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷ (Incolor)	94	3
65	Térbio (Tb) (de <i>Ytterby</i> , vila sueca)	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸ (Rosa pálido)	92	4, 3
66	Disprósio (Dy) (de <i>dysprositos</i> , difícil de obter)	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹ (Amarelo pálido)	91	3
67	Hólmio (Ho) (de <i>Stockholm</i> , capital sueca)	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰ (Amarelo pálido)	89	3
68	Érbio (Er) (de <i>Ytterby</i> , vila sueca)	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹ (Rosa)	88	3
69	Túlio (Tm) (de <i>Thule</i> , Terras do Norte)	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹² (Verde pálido)	87	3, 2
70	Itérbio (Yb) (de <i>Ytterby</i> , vila sueca)	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³ (Incolor)	86	3, 2
71	Lutécio (Lu) (de <i>Lutèce</i> , antigo nome de Paris)	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴ (Incolor)	85	3

FONTE: SOUSA-FILHO; SERRA, 2014 ^[2], adaptada pelo autor.

Os elementos terra raras possuem diversas propriedades luminescentes interessantes como linhas de emissões finas, estados metaestáveis e eficiência quântica elevada, o que os tornam adequados para a aplicação em numerosos dispositivos ópticos. Por exemplo, em aplicações tecnológicas, tais como supercondutores, magnetos miniaturizados, catalisadores, lâmpadas, dispositivos de tela, lasers, aplicações biomédicas, dispositivos de memória, sensores, amplificadores ópticos, entre outros. O fato das bandas de absorção e de emissão intraconfiguracionais $f-f$ serem bastante finas no caso dos elementos lantanídicos pertencentes à classe dos terras raras é também uma consequência dos elétrons $4f$ serem blindados pelos orbitais $5s$ e $5p$ completamente preenchidos, o que afeta muito pouco o estado fundamental dos terras raras pelos íons ligantes, e resulta num fraco desdobramento de campo cristalino ^[9]. De acordo com a definição dos termos fluorescência e fosforescência mencionados anteriormente, onde o primeiro está associado a transições de spin permitidas ($\Delta S = 0$), e o segundo com transições de spin proibidas ($\Delta S \neq 0$), como as configurações $4f$ envolvem um elevado número de estados eletrônicos e, devido à natureza intrínseca da mistura dos níveis, as transições de emissão $4f-4f$ não devem ser classificadas utilizando estes termos, sendo mais adequadamente denominadas simplesmente como luminescência ^[2].

Embora os efeitos de campo ligante sejam fracos em lantanídeos, outras interações ou perturbações causam desdobramentos de maior magnitude nos orbitais f degenerados (considerando o íon livre). A primeira delas está associada à repulsão intereletrônica (interação coulômbica) entre dois elétrons em um mesmo orbital, também chamado de acoplamento Russel-Saunders. Essa perturbação dá origem a termos espectroscópicos de notação ^{2S+1}L , em que:

$$L = \sum_i l_i \quad e \quad S = \sum_i s_i \quad (1)$$

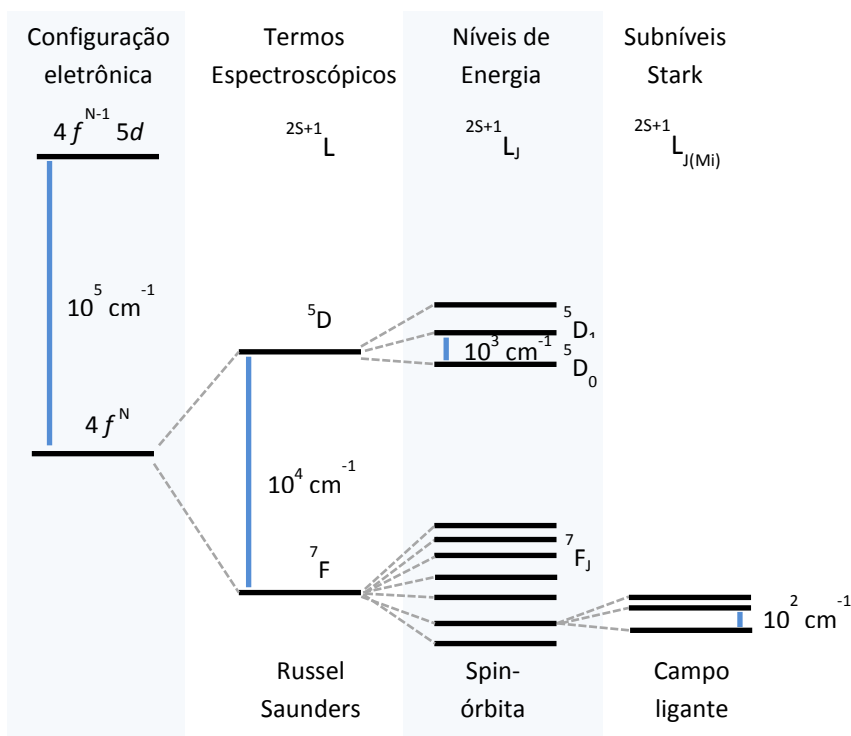
com l_i e s_i sendo os momentos angulares de orbital e de spin, respectivamente, para o i -ésimo elétron. Os termos espectroscópicos são, por sua vez, desdobrados pelo efeito da interação *spin-orbital* em níveis de energia caracterizados pelo momento angular total J , cujos valores são dados por:

$$J = (L+S), (L+S-1), \dots, |L-S| \quad (2)$$

Cada nível J apresenta degenerescência $(2J+1)$, que resume os valores M_J totais que são possíveis para J . Assim, os níveis passam a ter notação $^{2S+1}L_J$. O acoplamento spin-orbital torna-se mais importante à medida que o número atômico aumenta. Finalmente, como já mencionado, os níveis de energia $^{2S+1}L_J$ podem ainda ser desdobrados pelo acoplamento com o campo ligante, dando origem aos subníveis Stark ($^{2S+1}L_J(M_J)$) ^[10, 11]. Os desdobramentos dos

orbitais f a partir das perturbações acima descritas, bem como a magnitude de cada um estão resumidos na Figura 1.

Figura 1 – Desdobramentos dos níveis espectroscópicos dos orbitais f . Esquema hipotético para os íons Eu^{3+} .



FONTE: MALTA; CARLOS, 2003 ^[10], adaptada pelo autor.

Devido à proteção dos orbitais f pelos orbitais $5s$ e $5p$, esses níveis têm sua energia bem definida, o que facilita a identificação das absorções e das emissões de cada terra rara em espectros eletrônicos ^[12]. As transições eletrônicas entre esses níveis de energia ocorrem devido a operadores ligados à natureza da luz: o operador de dipolo elétrico (DE), de paridade ímpar e os operadores de paridade par dipolo magnético (DM) e quadrupolo elétrico (QE). No entanto, nem todas as transições são permitidas, pois elas obedecem a regras de seleção, as quais estão resumidas na Tabela 3.

Tabela 3 – Regras de seleção para transições f - f entre níveis espectroscópicos.

Operador	Paridade	ΔS	ΔL	ΔJ^*
DE	Ímpar	0	≤ 6	≤ 6 (2, 4, 6 se J ou $J' = 0$)
DM	Par	0	0	0, ± 1
QE	Par	0	0, ± 1 , ± 2	0, ± 1 , ± 2

* $J = 0$ a $J' = 0$, transições são sempre proibidas.

FONTE: ELISEEVA; BÜNZLI, 2010 ^[12], adaptada pelo autor.

As transições que ocorrem pelo mecanismo de dipolo magnético devem satisfazer as regras de seleção $\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta S = 0$ (regra de spin) e $\Delta L = 0$ (regra de Laporte), sendo transições pouco perturbadas pelo campo cristalino. Já as transições do tipo dipolo elétrico entre orbitais $4f^n$ são proibidas pela regra de Laporte, $\Delta L = \pm 1$. No entanto, a mistura de estados eletrônicos superiores (incluindo orbitais d) de paridade oposta – quer por efeitos de campo cristalino de baixa simetria, quer por vibrações moleculares assimétricas que momentaneamente destroem qualquer centro de simetria (acoplamento vibrônico) – faz com que estas transições sejam permitidas por um mecanismo denominado dipolo elétrico forçado (relaxação da regra de Laporte) e geralmente são as bandas mais intensas nos espectros de emissão dos compostos com TR^{3+} no estado sólido [4, 13, 14].

Pode se dizer que a etapa mais complexa do ponto de vista da obtenção das terras raras a partir de seus concentrados, seja a separação em compostos individuais. Desta forma, que não seria incorreta a expressão "terras caras" para esses elementos, pois as etapas para sua separação elementar elevam consideravelmente o custo dos produtos finais. Os principais métodos clássicos para a separação de terras raras com aplicabilidade industrial são a cristalização fracionada (principalmente com nitratos duplos de amônio) ou por alterações no estado de oxidação (como separação de cério como Ce^{4+} e európio como Eu^{2+}) [5, 6, 11]. As técnicas cromatográficas foram as primeiras capazes de separar efetivamente as terras raras em compostos de alta pureza, com a aplicação de cromatografia de troca iônica, cromatografia de deslocamento e troca iônica líquido-líquido [2]. Atualmente, a principal técnica aplicada é a extração com solventes coordenantes (como tributilfosfato, ácido 2-etil-hexilfosfórico ou aminas de cadeia longa) [11].

É importante mencionar também que, aliado a todos os fatores espectroscópicos, os materiais dopados com os íons terra raras são fontes alternativas de energia limpa através de suas aplicações em reatores nucleares, células solares, turbinas eólicas, diodos emissores de luz (LEDs) entre outros. Além disso, alguns íons terra raras possuem a capacidade de converter maiores comprimentos de onda (próximo ao infravermelho próximo) para menores comprimentos de onda (região do visível), por meio de um processo conhecido como processo *Upconversion* [15], ou conversão ascendente, o que representa mais uma gama de possibilidades de aplicações e vantagens do ponto de vista energético.

1.3 Óxido de ítrio Y_2O_3

O químico, físico e mineralogista finlandês Johan Gadolin (1760 – 1852) na primavera de 1794 publicou seu trabalho mais importante. Em 28 páginas, descreveu com detalhes, a análise química de um novo, negro e pesado mineral, descoberto numa pedreira localizado próxima da aldeia sueca, Ytterby, perto de Estocolmo. Em seu estudo, determinou que 38% do mineral consistiam de um elemento químico desconhecido, o qual fora denominado como ytterbia em homenagem à vila de origem do mineral, mas como o nome era muito longo, foi encurtado para ítria. Na verdade, a substância descoberta era óxido de ítrio, sendo que o ítrio foi o primeiro dos elementos químicos terras raras a ser descoberto e isolado. O mineral do qual se isolou o óxido de ítrio recebeu o nome de gadolinita, em homenagem à Johan Gadolin [16]. Ao todo, sete elementos tiveram suas origens ligadas à aldeia de Ytterby, érbio, térbio, itérbio, ítrio, gadolínio, hólmio e túlio, sendo que seis eram elementos lantanídeos que faltavam na tabela de Mendeleiev.

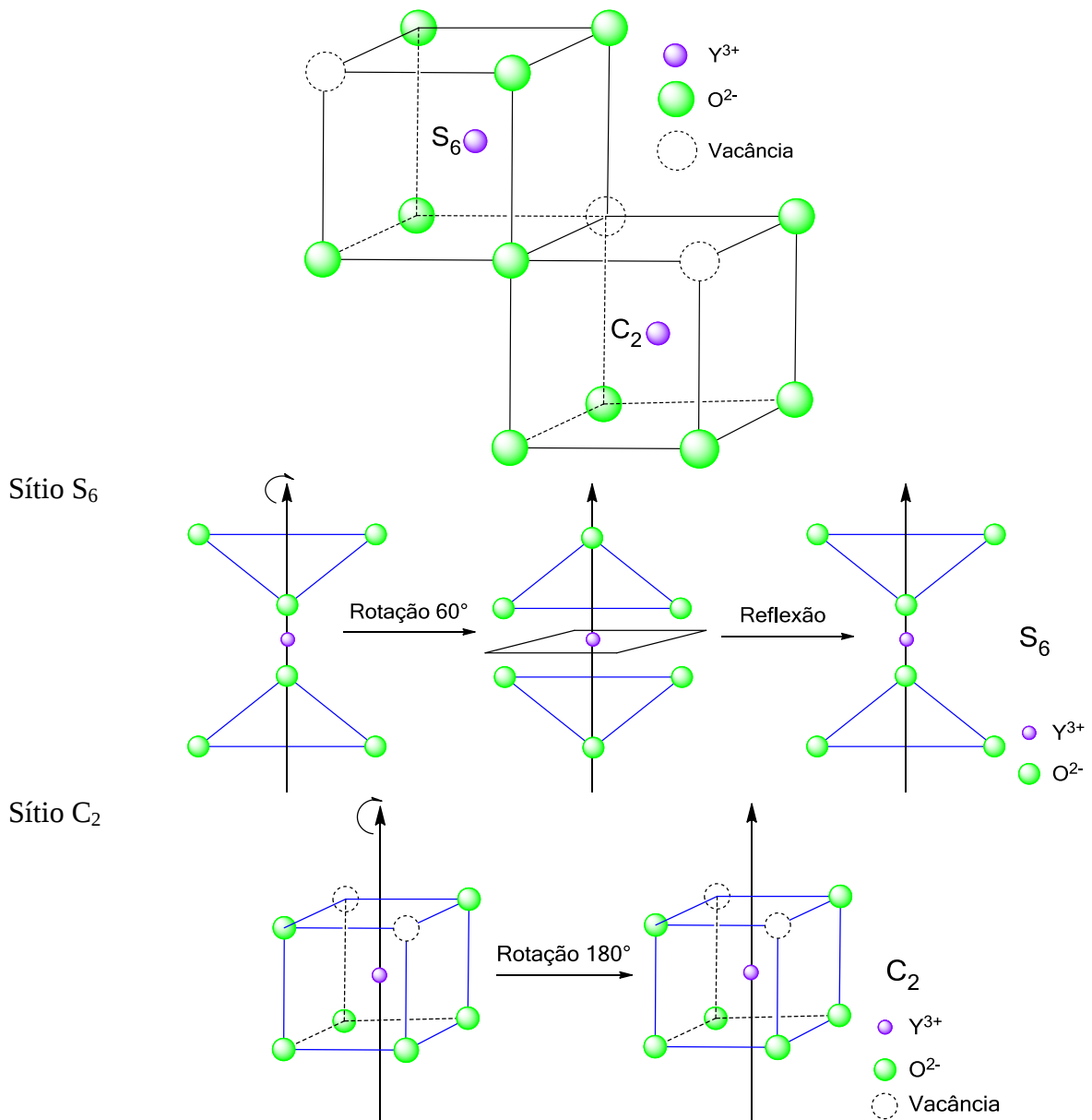
O óxido de ítrio é considerado um excelente material hospedeiro, devido ao seu elevado valor de *band gap*, E_g , 5,8 eV [17], elevada constante dielétrica, ϵ , entre 14 – 18 [18] e por ser também opticamente isotrópico, isto é, possui as mesmas propriedades ópticas em todas as direções, com um índice de refração, n , de 1,91 [19]. O índice de refração e o *band gap* são parâmetros cruciais nos dispositivos de guia de ondas ópticos (*waveguide*). Quanto maior o valor do índice de refração, mais confinada será a transmissão óptica no dispositivo. Tornando, assim mais eficiente os processos de bombeamento óptico (*pumping*) e de amplificação [20].

Em relação às propriedades térmicas, o óxido de ítrio apresenta características interessantes. Possui condutividade térmica, K , de $0,33 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, maior do que YAG ($Y_3Al_5O_{12}$), fundamental para aplicações em lasers de elevada energia [21]. Possui um elevado ponto de fusão (próximo de $2430 \text{ }^\circ\text{C}$), elevada temperatura de transição de fase (próxima de $2280 \text{ }^\circ\text{C}$) e excelente resistência à corrosão [22]; sendo um excelente material hospedeiro para diversos íons lantanídeos; além disso, seu raio iônico e sua estrutura cristalina similar à maioria destes íons favorece a síntese de diversos materiais com diferentes espectros fluorescentes [23].

O óxido de ítrio tem estrutura cristalina cúbica de corpo centrado em que os íons Y^{3+} estão localizados no centro do cubo e os íons oxigênio estão localizados nos vértices dos cubos, sendo que cada Y^{3+} é rodeado por seis íons oxi. Dois dos vértices estão desocupados, e as vacâncias podem estar ao longo da diagonal do cubo ou ao longo da diagonal da face, o que

resulta em dois sítios com diferentes simetrias, S_6 e C_2 (notação Schönflies), respectivamente [24]. Para a célula cúbica de Y_2O_3 , a célula unitária tem uma dimensão de $a_0 = 10,58 \text{ \AA}$ e contém 16 fórmulas unitárias de Y_2O_3 . A célula unitária consiste em 32 sítios de cátions de Y^{3+} coordenados na forma de octaedros, distribuídos em 24 sítios com simetria pontual C_2 sem centro de inversão e 8 sítios C_{3i} com centro de inversão, portanto, a razão de sítios C_2 para sítios S_6 é de 3 para 1. Desta forma, os sítios C_2 podem levar a maiores possibilidades de transições de absorção e de emissão, o que irá dominar o comportamento da luminescência. O O^{2-} , no entanto, possui apenas um único tipo de sítio. A célula cúbica contém um total de 80 átomos. Estes sítios estão representados na Figura 2.

Figura 2 – Esquema da coordenação do Y^{3+} nos sítios S_6 e C_2 da estrutura cúbica.



FONTE: ANTIC-FIDANCEV; HÖLSA; LASTUSAARI, 1992 [24], adaptada pelo autor.

Um sistema que tem atraído a atenção de diversos pesquisadores é aquele formado pelo óxido de ítrio dopado com európio ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) devido o seu ótimo desempenho como emissor de luz na região do vermelho, com curto tempo de decaimento, alta eficiência quântica, boa coordenada de cores e excelente estabilidade química. As principais aplicações comerciais do $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ são em sistemas de iluminação e em tubos de raios catódicos ^[25], dispositivos de visualização, lâmpadas fluorescentes tricolores ^[26], dispositivos de laser e emissores de campo ^[27]. Desta forma, nos últimos anos, muitos autores têm se dedicado ao estudo das propriedades do Y_2O_3 não dopado e dopado, bem como vários outros materiais, preparados em escalas nanométricas. Sabe-se que nessas dimensões muitas propriedades, sejam elas ópticas, mecânicas, magnéticas, mostram-se bem diferentes em relação ao material *bulk*. Por exemplo, no Y_2O_3 dopado com Eu^{3+} com partículas em escala nanométrica há um alargamento nas linhas de emissão, com deslocamento na banda de excitação, sendo que o tempo de vida sofre alteração ^[28]; em amostras dopadas com Tb^{3+} foi observada variação na intensidade fotoluminescente em função da concentração do dopante ^[29]; no $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}$ foi observado um novo pico de emissão fluorescente que não foi observado em amostras *bulk* ^[30].

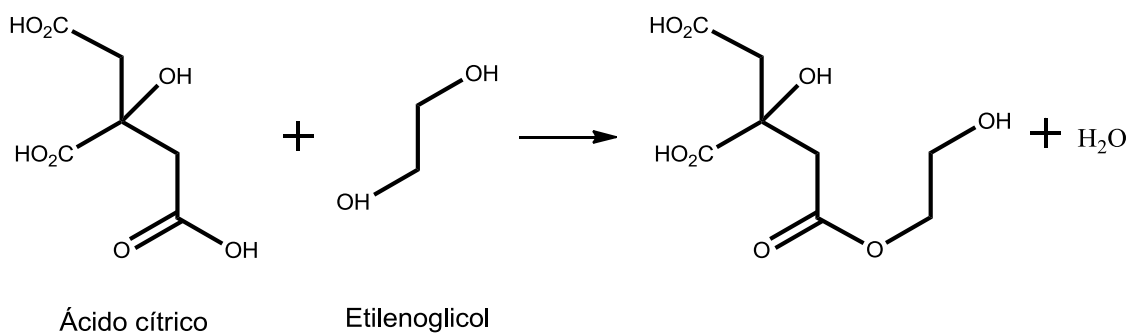
1.4 Método Pechini

O método Pechini, ou método do complexo polimerizável, pode ser considerado a mais fácil variação dos métodos sol-gel. Consiste em uma metodologia simples, devido ao fato de requerer reagentes químicos de baixo custo, vidrarias de rotina simples, uma chapa de aquecimento com agitação magnética, um cadinho e um forno. Este processo não exige atmosfera inerte, e mesmo sem um cuidadoso controle das condições e do tempo de processamento do gel, deve ser capaz de produzir amostras de excelente homogeneidade ^[31].

A origem do método do complexo polimerizável é atribuída a uma patente depositada em 1967 por Maggio Pechini sobre um método de preparação de titanatos, zirconatos e niobatos de chumbo e de alcalino-terrosos, para a fabricação de filmes finos de um material dielétrico de alta pureza sobre um substrato metálico para aplicação em capacitadores ^[32]. No método Pechini, uma solução aquosa dos íons metálicos a partir de diferentes fontes, os quais irão compor o material a ser preparado, é misturada a um ácido alfa-hidroxicarboxílico multifuncional, tal como o ácido cítrico (AC). Este reagente é utilizado para a quelação dos íons metálicos o que origina complexos em forma de anel, com cátions metálicos ao redor. Entre a maioria dos ácidos, o ácido cítrico é o mais amplamente utilizado no método Pechini devido a sua alta estabilidade derivada de sua coordenação com cátions de metais envolvendo

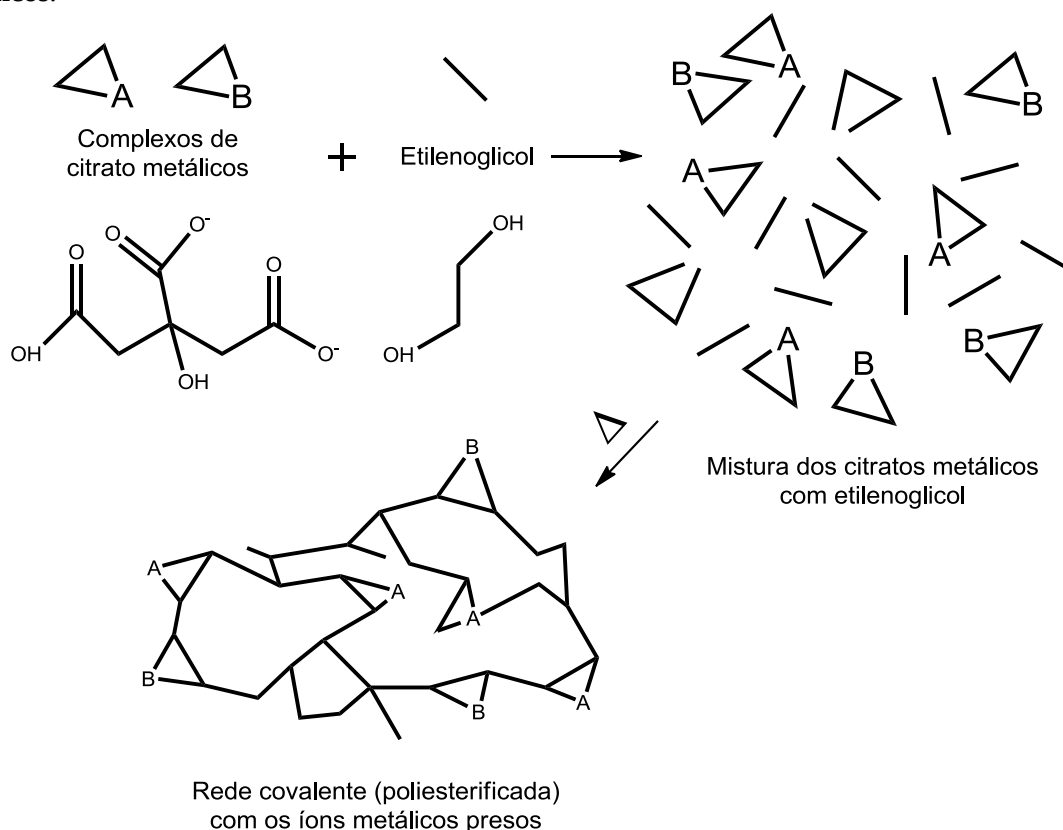
dois grupos carboxílicos e um grupo hidroxila ^[33]. O etilenoglicol (EG), um álcool poli-hidroxi, é então adicionado, na qualidade de solvente durante o processo de formação do complexo, além de participar na etapa posterior da reação de poliesterificação entre os grupos hidroxila do EG e os grupos carboxílicos dos citratos metálicos, o que irá formar uma rede polimérica tridimensional com a mistura dos metais complexados, em escala atômica. Em seguida, a temperatura deve ser aumentada para 100-130 °C de forma a acelerar a formação de poliéster devido à reação entre o ácido cítrico e etilenoglicol livres. Após a formação de um gel, a temperatura é aumentada ainda mais para remover o excesso de água e etilenoglicol. Eventualmente, o precursor obtido deve ser tratado a 450-600 °C para oxidar os compostos orgânicos remanescentes, a fim de produzir um pó precursor que contenha uma mistura de óxidos metálicos distribuídos homogeneamente, carbonatos ou, por vezes, um composto intermediário de fase única com a estequiometria adequada dos íons metálicos ^[31]. Na Figura 3 é mostrada a reação chave do método Pechini, a reação de transesterificação entre o ácido cítrico e o etilenoglicol e na Figura 4, tem-se representação esquemática da formação da resina polimérica ^[34].

Figura 3 – Representação da reação de transesterificação que ocorre entre o ácido cítrico e o etilenoglicol no método Pechini.



FONTE: DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016 ^[34], adaptada pelo autor.

Figura 4 – Representação do método Pechini, com formação da rede polimérica com os íons metálicos.



FONTE: DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016 ^[34], adaptada pelo autor.

O método Pechini tem sido frequentemente aplicado uma vez que oferece diversas vantagens na fabricação de diferentes materiais, tais como elevada estequiometria e o controle de pureza ^[35], uma maior flexibilidade para o desenvolvimento de filmes finos ^[36], possibilidade de obter novas composições, e finalmente uma melhor capacidade para controle do tamanho de partícula, tipicamente de 20 a 50 nanômetros, embora possa promover sua aglomeração, dando origem a agregados de partículas maiores. Além disso, é um método de baixo custo que requer temperaturas relativamente baixas de tratamento térmico, e que tem sido amplamente estudado, modificado e aplicado na preparação de filmes finos, materiais luminescentes ^[37, 38], elétricos ^[39, 40], materiais ferroelétricos ^[41, 42], eletrólitos ^[43], entre outros.

NEVES et al. em 2004, sintetizaram o pó e o filme fino da fase β -BaB₂O₄ através do método dos precursores poliméricos ^[44]. Num primeiro momento, o agente de polimerização utilizado, o etilenoglicol falhou, pois não foi capaz de promover de forma eficaz a incorporação completa dos átomos de boro na cadeia polimérica. Compostos como manitol, glicerol, glucose e sorbitol são utilizados para padronizar soluções de boro ^[45]. Considerando esta alternativa, um agente complexante não deveria ser somente utilizado para que atuasse no

método Pechini, mas que também fosse eficiente na incorporação do boro na estrutura do composto a ser formado. Então, Neves et al., 2004, selecionaram o sorbitol para atuar como o agente de polimerização no sistema BaO-B₂O₃, porque é significativamente mais eficaz como um agente de complexação e menor custo do que outros compostos semelhantes ^[46]. O pó cristalino β -BaB₂O₄ foi obtido na composição estequiométrica adequada apenas quando o sorbitol foi adicionado à solução. O tratamento térmico utilizado foi de 650 °C durante 5 h. A proporção molar de ácido cítrico para os metais era de 3:1 e do sorbitol para os metais foi de 2:1 ^[44].

ZHAO et al. em 2007, observaram também que o sorbitol coordena o ácido bórico para formar complexos a partir de reações de desidratação, o que pode prevenir a perda do ácido bórico a partir de volatilização, durante a síntese de nanoestruturas β -BaB₂O₄ pelo método Pechini, porém desta vez, com a adição também de PEG-200, com uma papel fundamental na formação de nanoestruturas do tipo *network* ^[47].

Já MAIA et al. em 2008, por sua vez, sintetizaram pós cerâmicos e filmes finos livres de porosidade de borato de alumínio e de ítrio dopado com érbio (Y_{0,9}Er_{0,1}Al₃(BO₃)₄) livres de porosidade através do método dos precursores poliméricos modificado. Novamente o sorbitol, em vez de etilenoglicol, foi adicionado com o intuito de promover a polimerização através da reação de poliesterificação que ocorre em torno de 120 °C, produzindo uma melhor complexação de boro no interior dos aglomerados poliméricos. A proporção molar de ácido cítrico para os elementos (metais + boro) foi de 3:1. A razão molar de sorbitol para os elementos (metais + boro) foi de 2:1 ^[48]. Neste trabalho especificamente, estudos das propriedades luminescentes do material não foram reportados.

IWAMOTO e FUJIHARA em 2009, prepararam pós finos de SrB₄O₇:Eu²⁺ através do método Pechini com utilização também do sorbitol, e com uma temperatura de calcinação de 900 °C. Os filmes apresentaram emissões intensas e largas na região do violeta centradas em 367 nm, após irradiação com luz UV de comprimentos de onda mais curtos ^[49].

Ji et al. em 2014, estudaram a síntese de ZrB₂ e mostraram que o sorbitol contribuiu para a formação do complexo através da sua reação de abertura do poli-hidroxi com H₃BO₃, e então induzindo a condensação do sol e do gel, formando a estrutura da rede Zr-O-C-B, a qual promoveu a reação de redução carbotérmica, completa a 1450 °C durante 1 h, resultando na fase de interesse. Os pós cristalinos apresentaram tamanho pequeno (cerca de 100 nm) e ligeira aglomeração. Quanto mais baixa a temperatura mais rápida a síntese, inibindo o crescimento e a aglomeração do pó de ZrB₂ ^[50]. Este exemplo de trabalho ilustra uma

aplicação do uso do sorbitol em processos de síntese, entretanto, não se trata de uma modificação do método Pechini.

A síntese de luminóforos em geral, na forma de óxidos, tem sido realizada por uma variedade de rotas: reações de estado sólido, técnicas sol-gel, precipitações de hidróxidos e sínteses por combustão. Reações de estado sólido necessitam de elevadas temperaturas (próximas de 1600 °C) devido à natureza refratária apresentada pelos óxidos precursores. Para composições com múltiplos elementos, uma reação incompleta pode ocorrer, levando à obtenção de compostos indesejáveis no produto final. Para os métodos sol-gel e precipitação de hidróxidos, soluções diluídas de organometálicos ou sais de metais reagem e são condensadas numa massa amorfa ou pouca cristalina. A vantagem desses métodos é que o pó atomicamente misto é obtido nas condições de síntese e problemas associados com reações incompletas são evitados. O material também deve ser aquecido para que a fase desejada seja cristalizada, porém a temperatura é bem inferior em comparação com a síntese de estado sólido ^[51].

Durante a síntese via método Pechini, sabe-se que a morfologia de sua resina intermediária influencia o pó do óxido final e pode modificar suas propriedades, conforme uma dada composição. Os primeiros estudos do método Pechini envolveram a preparação de óxidos com estrutura perovskita e zircônia estabilizada com ítria ^[52]. Fatores como a razão ácido cítrico e etilenoglicol, tipo de sal precursor, ácido complexante utilizado e sua concentração molar, fonte de aquecimento e pH da solução precursora são determinantes para a obtenção do produto final ^[53]. A morfologia da resina intermediária, desta forma, influencia nas propriedades do óxido final ^[52]. Embora o mecanismo detalhado da reação ainda não tenha sido totalmente esclarecido, sabe-se que a resina intermediária mais porosa (com ou sem cátions coordenados) foi obtida utilizando um gel polimérico de quantidades equimolares de ácido cítrico e etilenoglicol, ocorrendo maior liberação de gases durante a reação. Cada etapa corresponde à formação de diversos gases, sendo os principais CO₂, NO e NO₂ ^[37]. A variação do pH da solução precursora é determinante na morfologia do produto final, por exemplo, soluções ácidas (pH= 2) favorecem a formação de pós finos, com baixo grau de agregação, provavelmente decorrente do aumento de íons nitrato, enquanto que em soluções alcalinas (pH = 10), a baixa velocidade de decomposição favorece a forma de flóculo ^[54]. Assim, faz-se necessário promover um estudo sistemático da influência destes parâmetros na produção da resina. Isto é de fundamental importância para o controle final das propriedades do material, para realmente averiguar se as diferenças nos produtos de complexação durante a formação da

resina quando se utiliza etilenoglicol ou sorbitol são as responsáveis pelas características melhoradas do material após calcinação.

1.5 Quimiometria

O desenvolvimento da Quimiometria está relacionado fortemente ao uso da Ciência da Computação na Química. Alguns grupos na década de 1970 trabalharam com alguns métodos matemáticos e estatísticos que nos dias de hoje são classificados como métodos quimiométricos.

Uma curiosidade que mostra a evolução das ferramentas da Quimiometria aplicada nos dias de hoje, é que em 1972, um artigo de revisão denominado “Métodos estatísticos e matemáticos em Química Analítica” publicado na revista *Analytical Chemistry* declarou que somente duas áreas de estudos atraíam muito interesse até aquele momento: ajuste de curvas (*curve fitting*) e controle estatístico (*statistical control*), sendo que “*curve fitting*” era ferramenta de trabalho dos químicos analíticos, enquanto que controle estatístico, aplicado no controle de qualidade, era objeto de preocupação dos engenheiros químicos ^[55]. Estas duas ferramentas simples eram o que se tinha de mais evoluído na época.

O termo Quimiometria foi introduzido em 1972 pelo sueco Svante Wold e pelo americano Bruce R. Kowalski. Em 1974, foi fundada a Sociedade Internacional de Quimiometria. Nos anos seguintes, diversas conferências foram organizadas, tais como *Computer Application in Analytics* (COMPANA), *Computer-Based Analytical Chemistry* (COBAC) e *Chemometrics in Analytical Chemistry* (CAC). Este último evento ainda tem sido realizado anualmente, sendo que a décima quinta edição do evento ocorreu em Changsha – China no ano de 2015 e a décima sexta edição do evento em junho de 2016 em Barcelona – Espanha. No início, alguns jornais destinaram seções especiais para artigos em Quimiometria, depois, jornais específicos de Quimiometria começaram suas edições, por exemplo, *Journal of Chemometrics* da editora Wiley e *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* da editora Elsevier ^[56].

Uma definição mais atualizada de Quimiometria é que se trata de uma área da Química que usa métodos matemáticos e estatísticos para (a) planejar ou selecionar procedimentos ótimos de medidas e experimentos e (b) extrair o máximo da informação química relevante, que muitas vezes estão ocultos, através da análise dos dados químicos ^[56]. Ou que a Quimiometria é uma ciência que relaciona MEDIDAS, feitas num sistema ou em um processo químico, ao estado do sistema utilizando métodos matemáticos e/ou estatísticos.

A Quimiometria engloba todo um processo onde os dados são transformados em informações utilizadas para tomar decisões ^[57].

1.5.1 Planejamento experimental

A Figura 5 mostra esquematicamente certo número de fatores k atuando sobre o sistema em estudo, produzindo as respostas $R_1, R_2, \dots, R_j$. O sistema atua como uma função desconhecida que opera sobre as variáveis de entrada, os fatores, e produz como saída às respostas observadas. O objetivo do planejamento experimental é descobrir essa função, ou obter uma aproximação satisfatória para ela. Com o conhecimento desta função poderá escolher as melhores condições de operação do sistema.

Figura 5 – Sistema representando uma função (em princípio a ser estudada), a qual é a ligação entre os fatores (variáveis de entrada) e as respostas (variáveis de saída).



FONTE: BARROS; SCARMINIO; BRUNS, 2001 ^[59], adaptada pelo autor.

Em muitos campos da Química, a Quimiometria é necessária para solução de problemas de orientação prática. Normalmente, determinadas propriedades físicas ou químicas não podem ser medidas de forma direta, entretanto, é possível medir sinais através de equipamentos adequados, para que depois, seja feita a interpretação correta e a obtenção da resposta esperada.

Em um planejamento fatorial são investigadas as influências de todas as variáveis experimentais de interesse e os efeitos de interação na resposta ou respostas. Se a combinação de n fatores é investigada em dois níveis, um planejamento fatorial consistirá de 2^n experimentos. Normalmente, os níveis dos fatores quantitativos (por exemplo, concentrações

de uma substância, valores de pH, etc.) são nomeados pelos sinais – (menos) para o nível mais baixo e + (mais) para o nível mais alto, porém o que importa é a relação inicial entre o sinal dado e o efeito obtido, não sendo um critério definido a nomeação dos sinais. Para fatores qualitativos (por exemplo, tipo de ácidos, tipos de catalisadores, etc.), como não existem valores altos ou baixos, fica a critério do pesquisador, nomear os seus níveis ^[58].

Essa codificação de fatores, embora pareça desnecessária, é de grande ajuda quando se realizam os cálculos para determinar qual a influência dos fatores estudados e das suas interações no sistema em estudo. A atribuição dos sinais aos níveis superiores (+) ou inferiores (–) é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matriz de contraste, que são tabelas utilizadas onde são organizados os sinais (+) e (–) e são particularmente úteis quando mais de 2 fatores são estudados conjuntamente. Entretanto, se adota para fatores quantitativos, o menor valor para o nível inferior e o maior valor para o nível superior. Na Tabela 4 tem-se a codificação para a matriz de um planejamento hipotético 2^3 com os fatores: Fator 1, Fator 2 e Fator 3.

Tabela 4 – Codificação para a matriz de contraste de um planejamento hipotético 2^3 .

	Nível alto	Valor central	Nível baixo
Fator 1	+	0	–
Fator 2	+	0	–
Fator 3	+	0	–

Na Tabela 5 tem-se a tabela para a matriz de planejamento fatorial completo para três fatores ou parâmetros. Os ensaios estão dispostos na tabela na chamada ordem padrão. Todas as colunas começam com nível (–) e depois os sinais vão-se alternando. Um a um na primeira coluna, – + – + ..., depois dois a dois, – – + + ..., e finalmente quatro sinais negativos e quatro positivos, na terceira coluna. Se houvesse um quarto fator, a coluna correspondente a ele teria oito sinais menos e em seguida oito sinais mais (o número total de ensaios seria dezesseis). Para um planejamento com k fatores, a última coluna teria 2^{k-1} sinais negativos e depois 2^{k-1} sinais positivos. Lembrando-se disso, podemos escrever facilmente a matriz de planejamento de qualquer fatorial de dois níveis.

Tabela 5 – Matriz de planejamento fatorial completo para três fatores.

Ordem padrão	Fator 1	Fator 2	Fator 3
1	–	–	–
2	+	–	–
3	–	+	–
4	+	+	–
5	–	–	+
6	+	–	+
7	–	+	+
8	+	+	+

Os efeitos são definidos como a mudança ocorrida na resposta quando se move do nível baixo (–) para o nível alto (+) e podem ser classificadas em duas categorias: efeito principal (efeito relativo à alteração de nível de um único fator) e efeito de interação (efeito relativo à alteração de nível entre dois ou mais fatores ao mesmo tempo). Então para o cálculo dos efeitos, além da codificação relativa aos efeitos isolados é necessário também o mesmo para os efeitos de interação.

Os ensaios estão dispostos na tabela na chamada ordem padrão. Todas as colunas começam com nível (–) e depois os sinais vão-se alternando. Um a um na primeira coluna, – + – + ..., depois dois a dois, – – + + ..., e finalmente quatro sinais negativos e quatro positivos, na terceira coluna. Se houvesse um quarto fator, a coluna correspondente a ele teria oito sinais menos e em seguida oito sinais mais (o número total de ensaios seria dezesseis). Para um planejamento com k fatores, a última coluna teria 2^{k-1} sinais negativos e depois 2^{k-1} sinais positivos. Lembrando-se disso, podemos escrever facilmente a matriz de planejamento de qualquer fatorial de dois níveis.

O sinal do efeito de uma interação entre fatores é obtido pela multiplicação de sinais dos fatores envolvidos na interação. Para o caso do planejamento hipotético 2^3 , portanto 8 experimentos, a Tabela 5 deve ser estendida para a Tabela 6 que estabelece o sinal (+) para a interação 1-2 entre o fator 1 (com nível –) e o fator 2 (com nível –). Todas as outras interações podem ser tratadas da mesma forma ^[59].

Tabela 6 – Matriz de contraste completa de um planejamento hipotético 2³.

Experimentos	Efeitos						
	Principais por fator			Interação entre fatores			
	Respostas	Fator 1	Fator 2	Fator 3	1-2	1-3	2-3
y_1	—	—	—	+	+	+	—
y_2	+	—	—	—	—	+	+
y_3	—	+	—	—	+	—	+
y_4	+	+	—	+	—	—	—
y_5	—	—	+	+	—	—	+
y_6	+	—	+	—	+	—	—
y_7	—	+	+	—	—	+	—
y_8	+	+	+	+	+	+	+

O efeito principal (E_p) é calculado como a diferença entre a média das respostas no nível superior e a média das respostas no nível inferior. Matematicamente o efeito principal pode ser representado por:

$$E_p = 2 \left(\frac{\sum y^{(+)}}{N} - \frac{\sum y^{(-)}}{N} \right) = 2(\bar{y}^{(+)} - \bar{y}^{(-)}) \quad (3)$$

onde: $\bar{y}^{(+)}$ corresponde à média das respostas individuais de um fator no nível superior, $\bar{y}^{(-)}$ a média das respostas individuais de um fator no nível inferior e N , o número total de experimentos planejados.

Considerando ainda o planejamento hipotético da Tabela 4, torna-se claro o cálculo das médias das respostas como a seguir:

$$\sum y^{(+)} = y_2 + y_4 + y_6 + y_8 \quad \text{e} \quad \sum y^{(-)} = y_1 + y_3 + y_5 + y_7 \quad (4)$$

Neste caso, o efeito de interação de dois fatores (E_{1-2}) equivale à diferença entre as médias das respostas dos dois fatores com mesmo nível e as médias das respostas de dois fatores com níveis diferentes é dado por:

$$E_{1-2} = 2 \left[\left(\frac{\sum y^{(++)}}{N} - \frac{\sum y^{(--)}}{N} \right) - \left(\frac{\sum y^{(+-)}}{N} - \frac{\sum y^{(-+)}}{N} \right) \right] = 2(\bar{y}^{(++)} + \bar{y}^{(--)}) - (\bar{y}^{(+-)} + \bar{y}^{(-+)}) \quad (5)$$

O efeito de uma interação trifatorial (E_{1-3}) para este caso pode ser definido como sendo

$$E_{1-3} = 2(\bar{y}^{(++-)} + \bar{y}^{(-+-)} + \bar{y}^{(--+)} + \bar{y}^{(+++)}) - (\bar{y}^{(---)} + \bar{y}^{(++-)} + \bar{y}^{(+-+)} + \bar{y}^{(-++)}) \quad (6)$$

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi analisar como as modificações do método Pechini influenciaram na estrutura e nas propriedades espectroscópicas do óxido de ítrio dopado com európio ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$). O objetivo específico é realizar uma investigação sistemática e detalhada do processo de síntese e a influência da variação da concentração e do tipo de agente complexante, no caso, o etilenoglicol e o sorbitol. Foi também analisada a influência destes parâmetros nas características ópticas e morfológicas dos luminóforos preparados e a determinação dos melhores parâmetros que levem à propriedades adequadas para aplicação na formulação de dispositivos ópticos. Planejamento experimental (*Design of experiments – DOE*) do tipo fatorial completo, com dois níveis, foi utilizado para a formulação das combinações das composições dos óxidos preparados. Outras ferramentas da Quimiometria, tais como gráficos cúbicos, de efeitos principais, de interação, entre outros também foram utilizados. Em todas as etapas do estudo, combinado com diversas técnicas de caracterização, será utilizada a propriedade de sonda espectroscópica que o íon Eu^{3+} apresenta para auxiliar no entendimento dos sistemas investigados.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Soluções de nitratos de terras raras

Na Tabela 7 estão listados os reagentes utilizados no preparo das soluções de nitratos de terras raras, európio e ítrio.

Tabela 7 – Reagentes utilizados no preparo das soluções de nitratos de terras raras.

Reagente	Fórmula	Massa molar (g/mol)	Pureza (%)	Procedência
Ácido nítrico	HNO ₃	63,01	65	Vetec
Óxido de európio(III)	Eu ₂ O ₃	351,92	99,99	Sigma-Aldrich
Óxido de ítrio(III)	Y ₂ O ₃	225,81	99,99	Sigma-Aldrich

A obtenção das amostras foi iniciada pela preparação das soluções individuais de nitratos de terras raras, solução de ítrio e solução de európio. Partiu-se de uma massa, previamente pesada, do respectivo óxido de terra rara (TR₂O₃, onde TR = Eu³⁺ ou Y³⁺). Tal massa foi dissolvida sob agitação constante em solução de ácido nítrico, HNO₃ 1 mol/L, em quantidade estequiométrica para a conversão do óxido em nitrato de terra rara, conforme a equação 8.



Após a dissolução, a solução foi evaporada por diversas vezes até que o pH ficasse entre 4,5 e 5,0. Depois foi transferida para balão volumétrico e as soluções foram devidamente estocadas.

3.2 Padronização das soluções de nitratos de terras raras

Para a confirmação da concentração real das soluções de nitrato de európio e de nitrato de ítrio foi realizada uma titulação complexométrica com solução de edta e indicador alaranjado de ortoxilenol. O indicador foi utilizado na forma sólida e diluído em KBr (1% m/m). Três alíquotas foram retiradas de cada solução e transferidas para erlenmeyer, depois foi feita a adição de 10 mL de solução tampão ácido acético/acetato de sódio (pH= 5,8). Alguns trabalhos ^[60] utilizam-se de duas gotas de piridina, com intuito de auxiliar na

visualização do ponto de viragem, entretanto, tal artifício não foi necessário. A solução de coloração violeta adquiriu uma coloração amarela no ponto de viragem da titulação. As concentrações determinadas foram 0,02 mol/L de Eu^{3+} e 0,01 mol/L de Y^{3+} . Tal procedimento é baseado nos métodos desenvolvidos por LYLE; RAHAMAN, 1963 e PRIBIL, 1967 [60, 61].

3.3 Planejamento experimental

O objetivo principal deste trabalho era acompanhar a influência do tipo de agente complexante sobre as propriedades estruturais e ópticas do óxido de ítrio dopado e não dopado com európio, desta forma, a parte experimental foi dividida em dois blocos de experimentos, influência do etilenoglicol e do sorbitol. Os três parâmetros utilizados na elaboração do planejamento experimental foram:

a) Proporção molar entre ácido cítrico e terras raras (AC/TR) – o ácido cítrico atua na formação de quelatos com os cátions metálicos, neste caso, os metais de terras raras dissolvidos em meio aquoso na forma de nitratos. Quando comparado com outros ácidos, o ácido cítrico é o mais empregado na síntese de diversos materiais que utilizam precursores orgânicos. O complexo metal-citrato formado possui razoável estabilidade devido à forte coordenação do íon citrato com o íon metálico por envolver a interação entre dois grupos carboxílicos e um grupo hidroxila. Além disso, o ácido cítrico possui em sua estrutura, três grupos carboxílicos, os quais proporcionam a formação de polímeros ramificados de forma randômica, de forma que a resina formada tenha uma elevada viscosidade, o que impede a segregação dos cátions [62].

b1) Proporção molar entre etilenoglicol e terras raras (EG/TR): o etilenoglicol atua como agente polimerizante durante o processo de síntese. Como o ácido cítrico possui três carboxilas e o etilenoglicol, duas hidroxilas, o citrato metálico pode ser estabilizado no etilenoglicol e dar origem às sucessivas reações de esterificação, com posterior formação de uma resina polimérica [32].

b2) Proporção molar entre sorbitol e terras raras (SB/TR): o sorbitol, um poliálcool com seis grupos – OH, pode substituir o papel do etilenoglicol como agente complexante, pois promove uma excelente incorporação de cátions na rede polimérica impedindo a sua segregação e volatilização em baixas temperaturas. O sorbitol pode tanto complexar os

cátions, quanto atuar na reações de poliesterificação com os citratos metálicos. De acordo com a literatura, este agente complexante foi utilizado com sucesso na obtenção de pós de diversos óxidos policatiônicos, o que explica sua escolha na síntese de luminóforos, além de ser um reagente de baixo custo quando comparado com compostos similares ^[44].

c) Dopagem com európio: segundo dados da literatura ^[63], a porcentagem molar de 5% de európio na fase óxido de ítrio deve proporcionar o maior valor de intensidade relativa no caso de óxido de ítrio preparado utilizando citrato dos metais como precursor; a partir deste valor, ocorre o fenômeno de supressão da luminescência. No entanto, devido a grande quantidade de amostras a serem preparadas, optou-se por realizar a síntese das mesmas com uma porcentagem de 2%, suficiente para produção do luminóforo com excelente propriedade luminescente e assim minimizar custos.

3.3.1 Planejamento experimental da síntese com etilenoglicol

O planejamento experimental adotado foi o fatorial completo do tipo 2ⁿ experimentos, onde n é igual ao número de parâmetros verificados. No primeiro bloco de experimentos foram selecionados três parâmetros: a proporção molar entre ácido cítrico e terras raras (AC/TR); a proporção molar entre etilenoglicol e terras raras (EG/TR); e a dopagem de európio. Na literatura, encontra-se a relação molar entre o ácido cítrico e terras raras (AC/TR) igual a 20 e do etilenoglicol e terras raras (EG/TR) igual a 320, na produção de filmes eletrocromicos de Nb₂O₅ ^[64] e de óxido de ítrio dopado com 1%at de Yb e 2%at de Er ^[65]. Desta forma, foi adotado AC/TR= 20, como ponto central, então foi feita uma variação de $\pm 35\%$, então os valores investigados foram AC/TR= 13 (mínimo) e 27 (máximo). Outro ponto central adotado foi EG/TR= 320, então foi feita também uma variação de $\pm 35\%$, então os valores utilizados no planejamento experimental foram EG/TR= 210 (mínimo) e 430 (máximo). A variação de $\pm 35\%$ não é arbitrária. Em relação à dopagem, como optou-se produzir amostras não dopadas, então, o valor mínimo para dopagem foi 0% e máximo de 2%. Além das oito amostras preparadas (que compõem o planejamento fatorial completo), também foram preparadas duas amostras adicionais, com os valores de AC/TR e EG/TR centrais, de 20 e 320, respectivamente, não dopadas e dopadas com európio, com o propósito de comparar com as amostras preparadas na literatura ^[65]. E por fim, também foram preparadas mais três amostras, com valores centrais de AC/TR= 20, EG/TR= 320 e com dopagem de európio de 1%, para análise da reprodutibilidade da síntese via método Pechini.

Portanto, neste bloco de experimentos foram preparadas treze amostras. Na Tabela 8 têm-se os parâmetros utilizados para verificar a influência do etilenoglicol sobre as propriedades do óxido de ítrio. Nas Tabelas 9 e 10, têm-se o planejamento fatorial 2^3 para a síntese contendo etilenoglicol, com os valores das proporções utilizadas e na forma de representação com mínimo e máximo representados pelo sinal negativo e positivo, respectivamente. O planejamento experimental, assim como a aplicação de algumas ferramentas da Quimiometria foram realizados através do software *Minitab 16*, versão *freeware*. E todas as amostras tanto para etilenoglicol quanto para sorbitol, foram preparadas de forma aleatória, conforme mostrado na tabela na coluna “ordem de síntese”, de forma a minimizar o efeito de outros parâmetros não investigados neste trabalho.

Tabela 8 – Parâmetros da síntese com agente complexante, etilenoglicol.

Fatores	–	0	+	Variação
Dopagem de Eu^{3+} (%)	0	1	2	–
Ácido cítrico/Terras raras (AC/TR)	13	20	27	$\pm 35\%$
Etilenoglicol/Terras raras (EG/TR)	210	320	430	$\pm 35\%$

Tabela 9 – Planejamento fatorial completo com mais cinco amostras adicionais para o etilenoglicol.

Ordem padrão	Ordem de síntese	Dopagem de Eu^{3+} (%)	AC/TR	EG/TR
1	6	0	13	210
2	5	2	13	210
3	10	0	27	210
4	8	2	27	210
5	2	0	13	430
6	7	2	13	430
7	3	0	27	430
8	4	2	27	430
9	1	0	20	320
10	9	2	20	320
11	11	1	20	320
12	12	1	20	320
13	13	1	20	320

Tabela 10 – Matriz de planejamento para o etilenoglicol (formato + e –).

Ordem padrão	Ordem de síntese	Dopagem de Eu ³⁺ (%)	AC/TR	EG/TR
1	6	–	–	–
2	5	+	–	–
3	10	–	+	–
4	8	+	+	–
5	2	–	–	+
6	7	+	–	+
7	3	–	+	+
8	4	+	+	+
9	1	–	0	0
10	9	+	0	0
11	11	0	0	0
12	12	0	0	0
13	13	0	0	0

3.3.2 Planejamento experimental da síntese com sorbitol

Nesta segunda etapa, também foram realizados 2ⁿ experimentos, sendo selecionados três parâmetros: a proporção molar entre ácido cítrico e terras raras (AC/TR); a proporção molar entre sorbitol e terras raras (SB/TR); e a dopagem de európio. Na literatura, encontra-se a relação molar entre o ácido cítrico e terras raras (AC/TR) igual a 3 e do sorbitol e terras raras (SB/TR) igual a 2, na produção de filmes de β -BaB₂O₄ [48]. Desta forma, foi adotado AC/TR= 3, como ponto central, então foi feita uma variação de $\pm 33\%$, então os valores investigados foram AC/TR= 2 (mínimo) e 4 (máximo). Outro ponto central adotado foi SB/TR= 2, então foi feita também uma variação de $\pm 50\%$, então os valores utilizados no planejamento experimental foram SB/TR= 1 (mínimo) e 3 (máximo). A variação de $\pm 33\%$ e de $\pm 50\%$ não é arbitrária. Em relação à dopagem, como se optou produzir amostras não dopadas, então, o valor mínimo para dopagem foi 0% e máximo de 2%. Além das oito amostras preparadas (que compõem o planejamento fatorial completo), também foram preparadas duas amostras adicionais, com os valores de AC/TR e SB/TR centrais, de 3 e 2, respectivamente, não dopadas e dopadas com európio, com o propósito de comparar com as amostras preparadas na literatura [48]. E por fim, também foram preparadas mais três amostras,

com valores centrais de AC/TR= 3, SB/TR= 2 e com dopagem de európio de 1%, para análise da reprodutibilidade da síntese via método Pechini. Portanto, nesse segundo bloco de experimentos foram preparadas treze amostras. Os valores de AC/TR e de SB/TR adotados neste bloco são bem menores daqueles adotados no primeiro bloco, com etileno glicol, pois no método Pechini tradicional, o etilenoglicol além de atuar como agente complexante, também é o solvente do meio, além da facilidade em ser um reagente no estado líquido, pois não há preocupação em ser atingido o limite de solubilidade do sistema. Diferente do sorbitol que é um reagente sólido, em que existe a preocupação na quantidade a ser utilizada, pois não pode ser atingido o limite de solubilidade do sorbitol, nem do ácido cítrico utilizado. Os parâmetros utilizados para verificar a influência do sorbitol sobre as propriedades do óxido de ítrio estão listados na Tabela 11. Nas Tabelas 12 e 13 têm-se o planejamento fatorial 2^3 para a síntese contendo sorbitol, com os valores das proporções utilizadas e na forma de representação com mínimo e máximo representados pelo sinal – e +, respectivamente.

Tabela 11 – Parâmetros da síntese com agente complexante, sorbitol.

Fatores	–	0	+	Variação
Dopagem de Eu^{3+} (%)	0	1	2	–
Ácido cítrico/Terras raras (AC/TR)	2	3	4	$\pm 33\%$
Sorbitol/Terras raras (SB/TR)	1	2	3	$\pm 50\%$

Tabela 12 – Planejamento fatorial completo com mais cinco amostras adicionais para o sorbitol.

Ordem padrão	Ordem de síntese	Dopagem de Eu^{3+} (%)	AC/TR	SB/TR
1	5	0	2	1
2	9	2	2	1
3	1	0	4	1
4	3	2	4	1
5	10	0	2	3
6	7	2	2	3
7	4	0	4	3
8	2	2	4	3
9	8	0	3	2
10	6	2	3	2
11	11	1	3	2
12	12	1	3	2
13	13	1	3	2

Tabela 13 – Planejamento experimental para o sorbitol (formato + e –).

Ordem padrão	Ordem de síntese	Dopagem de Eu^{3+} (%)	AC/TR	SB/TR
1	5	–	–	–
2	9	+	–	–
3	1	–	+	–
4	3	+	+	–
5	10	–	–	+
6	7	+	–	+
7	4	–	+	+
8	2	+	+	+
9	8	–	0	0
10	6	+	0	0
11	11	0	0	0
12	12	0	0	0
13	13	0	0	0

Na Tabela 14 têm-se a relação de todas as amostras preparadas neste trabalho.

Tabela 14 – Lista das combinações das proporções estequiométricas utilizadas para as amostras dopadas e não dopadas para cada agente complexante, EG e SB.

EG		SB	
AC/TR	EG/TR	AC/TR	SB/TR
13	210	2	1
13	430	2	3
20	320	3	2
27	210	4	1
27	430	4	3

3.4 Síntese das amostras dopadas e não dopadas com Eu^{3+}

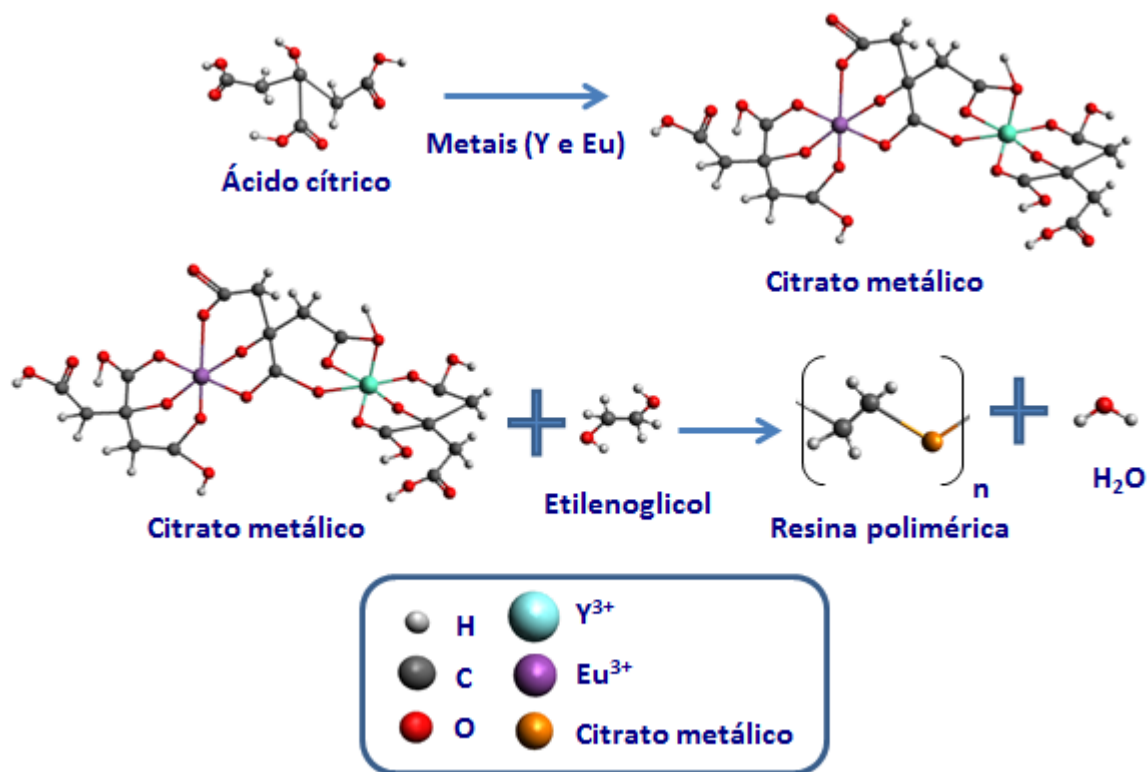
O óxido de ítrio dopado e não dopado com európio foi preparado a partir do método Pechini modificado, utilizando como agente complexante: etilenoglicol ^[35] e sorbitol ^[48]. No desenvolvimento da síntese, as soluções de cada nitrato de terra rara foram adicionadas num béquer, de acordo com a quantidade estequiométrica necessária para a formação da fase Y_2O_3 ou da fase Y_2O_3 dopada com 2% de Eu^{3+} , $\text{Y}_{1,96}\text{Eu}_{0,04}\text{O}_3$. Na Tabela 15, tem se os reagentes utilizados na obtenção dos óxidos.

Tabela 15 – Reagentes utilizados na obtenção de óxidos.

Reagente	Fórmula	Massa molar (g/mol)	Pureza (%)	Procedência
Ácido cítrico anidro	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	192,12	99,5	Fluka Analytical
D-Sorbitol	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$	182,17	99	Sigma-Aldrich
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62,07	99,8	Sigma-Aldrich

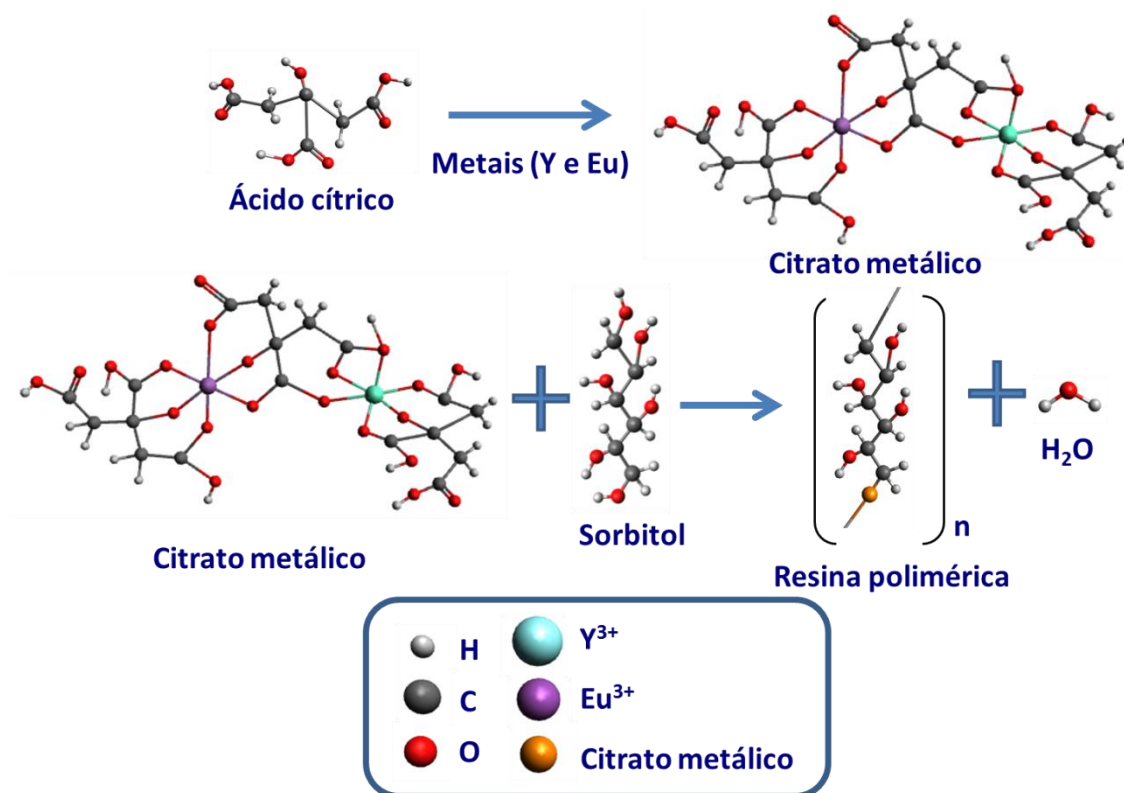
A solução foi mantida em aquecimento na temperatura de 80 °C até evaporação de metade do volume inicial. Depois foi adicionado ácido cítrico nas proporções estabelecidas através do planejamento experimental. Após a dissolução do ácido cítrico, foi feita a adição de etilenoglicol ou de sorbitol, também de acordo com o planejamento experimental. A mistura foi mantida sob agitação constante e a temperatura foi elevada até 120 °C. O início do processo de poliesterificação pôde ser identificado através da decomposição dos nitratos presentes. Neste momento, observou-se um aumento da viscosidade, obtendo-se uma resina polimérica, conforme mostrado nas Figuras 6 e 7, para o etilenoglicol e o sorbitol, respectivamente.

Figura 6 – Representação da formação da rede polimérica a partir do método Pechini, para o EG.



FONTE: elaborada pelo autor.

Figura 7 – Representação da formação da rede polimérica a partir do método Pechini, para o SB.



FONTE: elaborada pelo autor.

A resina obtida foi submetida a um processo de pré-calcinação a uma temperatura de 350 °C durante 3 horas, com taxa de aquecimento de 5 °C/min em forno tipo mufla. Nesta etapa é possível verificar a decomposição parcial da resina formando o chamado *puff* (resina expandida) constituído de um material semicarbonizado. Depois o “carvão precursor” obtido foi cominuído em almofariz de porcelana e peneirado em malha de 325 *mesh*. Em seguida, o pó precursor foi colocado em um cadinho de porcelana e submetido a uma calcinação em dois patamares de temperatura, 750 °C durante quatro horas e 800 °C por duas horas. A taxa de aquecimento utilizada foi de 5 °C/min e atmosfera de ar estático. Nas Tabelas 16 e 17 estão listados os valores de massas de ácido cítrico e de sorbitol; e dos volumes de etilenoglicol utilizados na preparação para cada uma das amostras. Na Figura 8 têm-se o fluxograma representativo da metodologia de síntese e nas Figuras 9 e 10 têm-se fotografias que mostram as principais etapas de preparação das amostras, desde a formação da resina até o óxido final, utilizando etilenoglicol e sorbitol, respectivamente.

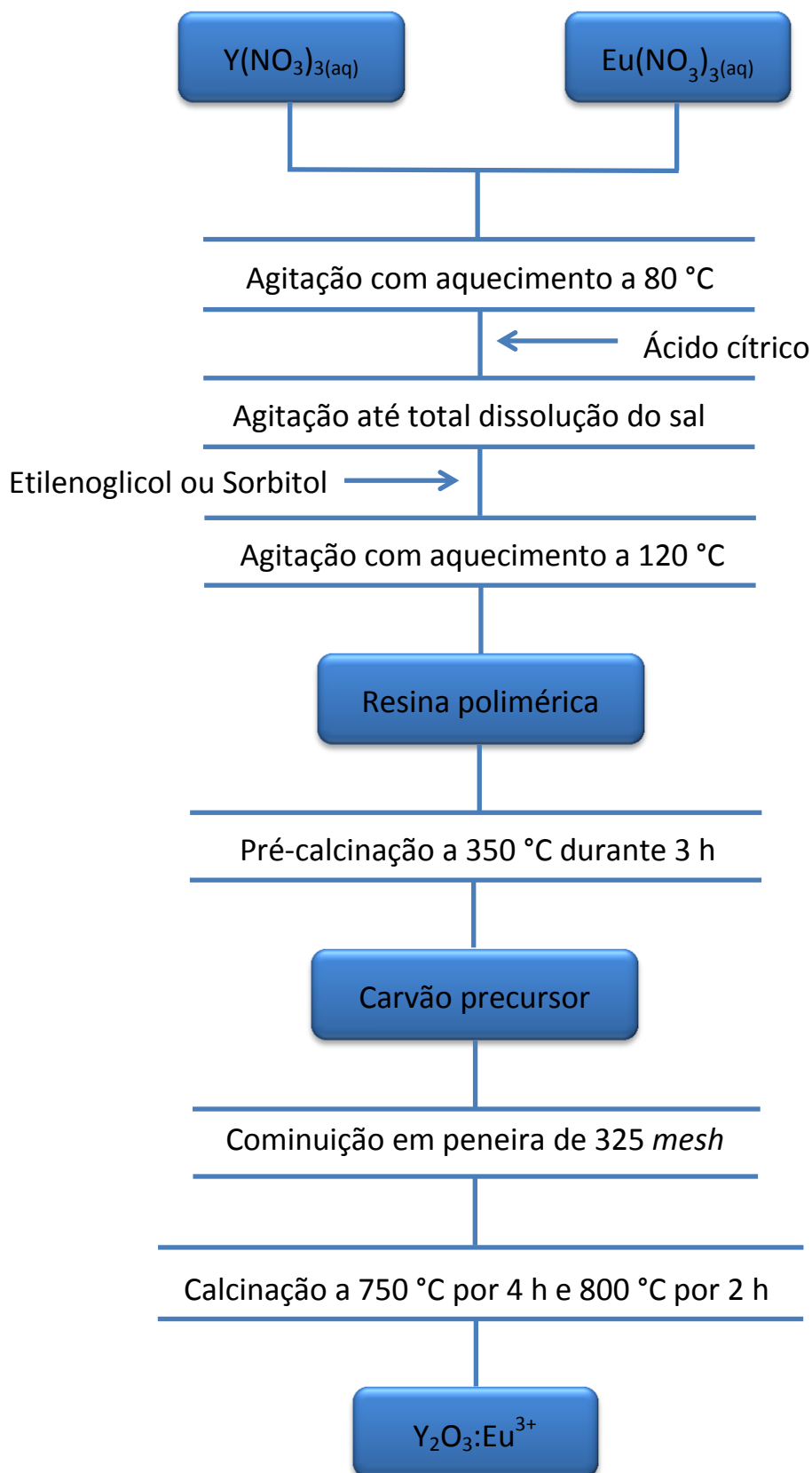
Tabela 16 – Valores das massas e volumes dos reagentes utilizados para o preparo do Y_2O_3 e $Y_2O_3:Eu^{3+}$, via etilenoglicol.

AC/TR	EG/TR	Y_2O_3			$Y_2O_3:Eu^{3+}$		
		Exp	Massa AC (g)	Volume EG (mL)	Exp	Massa AC (g)	Volume EG (mL)
13	210	1	17,7866	83,2	2	17,5908	82,2
27	210	3	36,9415	83,2	4	36,5348	82,2
13	430	5	17,7866	170,3	6	17,5908	125,3
27	430	7	36,9415	170,3	8	36,5348	125,3
20	320	9	27,3641	126,7	10	27,0628	168,4

Tabela 17 – Valores das massas e volumes dos reagentes utilizados para o preparo do Y_2O_3 e $Y_2O_3:Eu^{3+}$, via sorbitol.

AC/TR	SB/TR	Y_2O_3			$Y_2O_3:Eu^{3+}$		
		Exp	Massa AC (g)	Massa SB (g)	Exp	Massa AC (g)	Massa SB (g)
2	1	1	2,7364	1,3039	2	2,7063	1,2895
4	1	3	5,4728	2,6078	4	5,4126	2,5791
2	3	5	2,7364	1,3039	6	2,7063	1,2895
4	3	7	5,4728	2,6078	8	5,4126	2,5791
3	2	9	4,1046	3,9117	10	4,0594	3,8686

Figura 8 – Representação esquemática da síntese via método Pechini modificado.



FONTE: elaborada pelo autor.

Figura 9 – Fotografias das etapas de síntese desde a formação da resina até o óxido, via EG.

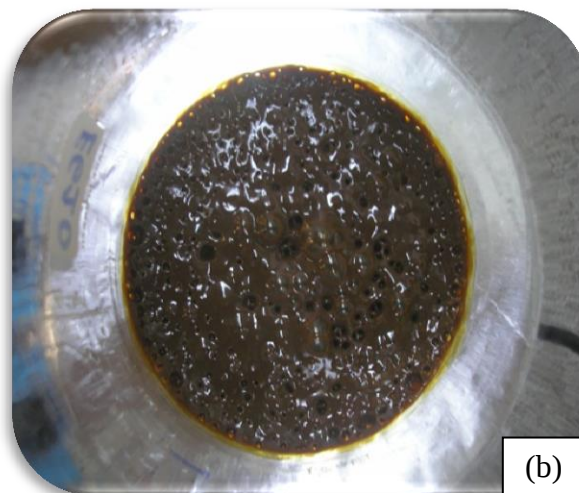
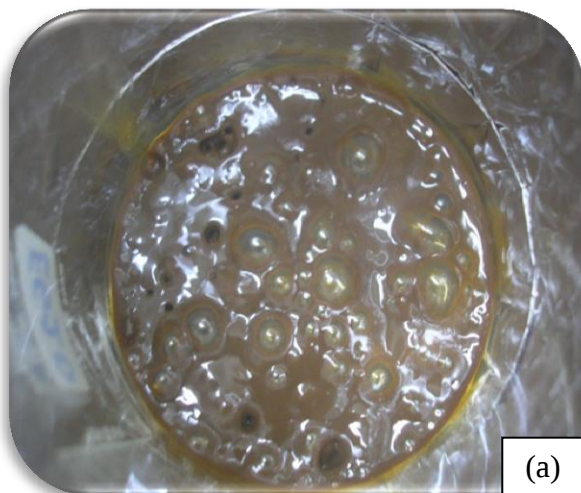
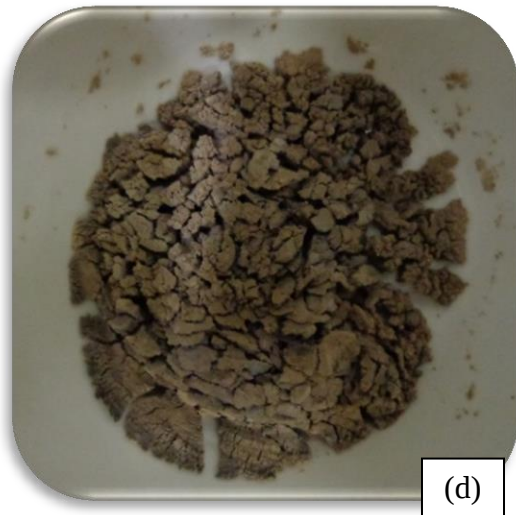
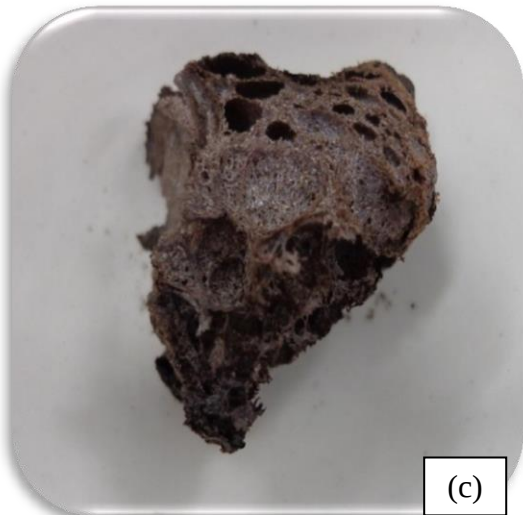
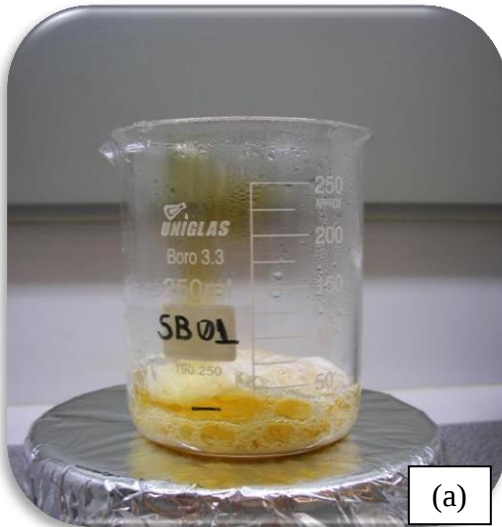


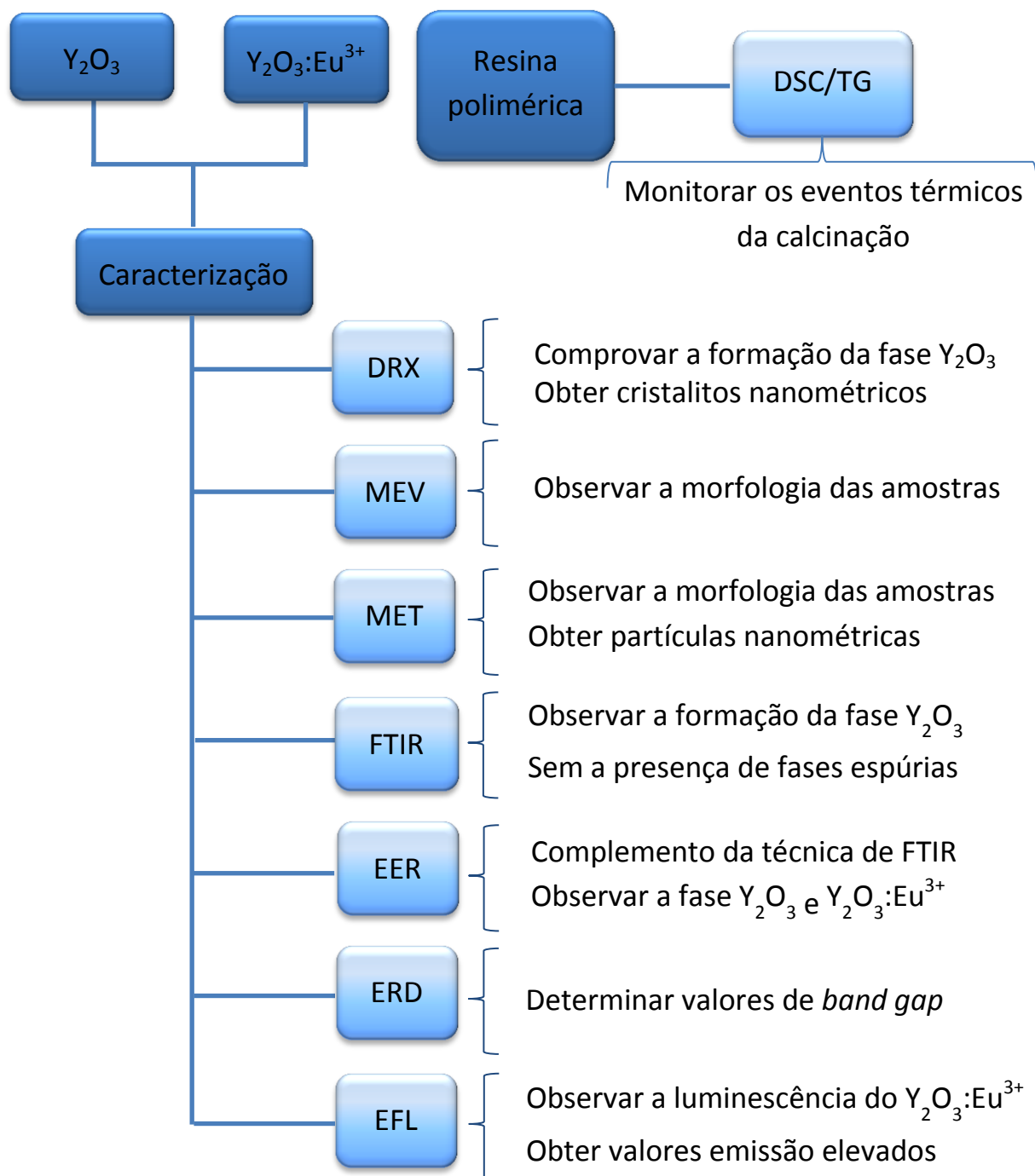
Figura 10 - Fotografias das etapas de síntese desde a formação da resina até o óxido, via SB.



Na Figura 9, (a) aspecto da resina, após evaporação de grande parte do etilenoglicol e elevação da viscosidade do meio; (b) situação da resina ao término do aquecimento na chapa de aquecimento, foi tomado o cuidado para que todas as amostras atingissem o mesmo estado de resina, neste momento foi retirada a alíquota para as análises de DSC/TG; (c) material após a etapa de pré-calcinação com grande parte da resina queimada, coloração marrom escuro, bem viscoso; (d) as amostras preparadas com etilenoglicol, oferecem maior resistência ao processo de desaglomeração no almofariz, após processo de cominuição em almofariz, foi passado em peneira de 325 *mesh*; (e) obtenção do óxido, de coloração branca, mesmo aspecto para ambas as fases Y_2O_3 e $Y_2O_3:Eu^{3+}$; (f) $Y_2O_3:Eu^{3+}$ sob luz ultravioleta, emissão na região do vermelho.

Na Figura 10, (a) aspecto da resina, após evaporação de água do meio e elevação da viscosidade do meio, nesta etapa, ocorre a liberação de óxidos nitrosos de coloração laranja; (b) situação da resina ao término do aquecimento na chapa de aquecimento, foi tomado o cuidado para que todas as amostras atingissem o mesmo estado de resina, resina de coloração branca, devido o sorbitol, ser uma açúcar, neste momento foi retirada a alíquota para as análises de DSC/TG; (c) material após a etapa de pré-calcinação, formação de um único *puff*, coloração marrom claro, o material se solta bem facilmente do béquer; (d) as amostras preparadas com sorbitol, foram bem fáceis de desaglomerar em almofariz, após processo de cominuição em almofariz, foi passado em peneira de 325 *mesh*; (e) obtenção do óxido, de coloração branca, mesmo aspecto para ambas as fases Y_2O_3 e $Y_2O_3:Eu^{3+}$; (f) $Y_2O_3:Eu^{3+}$ sob luz ultravioleta, emissão na região do vermelho. Na Figura 11 têm-se o fluxograma representativo das caracterizações realizadas e a descrição do objetivo para cada uma das técnicas.

Figura 11 – Representação esquemática das técnicas de caracterizações realizadas.



FONTE: elaborada pelo autor.

4. CARACTERIZAÇÃO

4.1 Difração de raios X (DRX)

A análise através da técnica de difração de raios X pelo método do pó foi realizada para o óxido de ítrio não dopado e dopado com Eu^{3+} . Os difratogramas de raios X foram obtidos das amostras em pó em um difratômetro SHIMADZU, modelo *XDR-6000*, com radiação $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), gerada com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, com mecanismo de medida theta-2theta (varredura contínua). A medida foi feita num intervalo de ângulos 2θ de 10° a 80° , com fendas de divergência de $1,0^\circ$ e de recepção de $1,0^\circ$, com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$, passo de $0,02^\circ$ e tempo de integração de 0,60 s, em temperatura ambiente. Este equipamento está localizado no Laboratório de Difração de Raios X, no Departamento de Física da FCT-UNESP. Os difratogramas das amostras foram analisados e comparados com fichas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, atualmente, ICDD, *International Centre for Diffraction Data*) obtidas pelo método computacional.

4.1.1 Determinação do tamanho médio de cristalito via equação de Scherrer

Os difratogramas obtidos foram utilizados para determinar o tamanho médio de cristalito de cada óxido formado. De acordo com as condições para a ocorrência do fenômeno de difração (lei de Bragg), cada estrutura cristalina apresentará um conjunto de picos de difração associados aos planos (hkl) de átomos do cristal. Entretanto, devido a efeitos instrumentais, defeitos estruturais e ao tamanho do cristalito, cada pico de difração irá apresentar uma largura associada a tais efeitos. A intensidade é máxima na posição central do pico de difração e a largura do pico na metade da sua altura é denominada *full width at half maximum* (*FWHM*). Assim, a *FWHM* (largura à meia altura) é o alargamento associado ao tamanho médio dos cristalitos ^[66]. Para isso a equação de Scherrer será aplicada para a determinação do tamanho médio de cristalito, cuja demonstração encontra-se no apêndice A.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (8)$$

onde D é o tamanho médio do cristalito; k é uma constante adimensional, denominada fator de forma (constante de Scherrer), que varia com a configuração geométrica do cristalito e o

plano de difração (hkl), sendo que o valor de 0,9 foi utilizado nestes cálculos; λ é o comprimento de onda da radiação (Cu K_α); θ é o ângulo de difração (posição do pico) e β é a largura à meia altura, do pico de difração mais intenso ^[66]. O fator β é automaticamente corrigido pela diferença entre a largura à meia altura do pico difratado pela amostra (B) com maior intensidade (100%) e a largura à meia altura do pico de difração de uma amostra padrão (b).

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (9)$$

Para o equipamento de DRX utilizado, a calibração foi feita com o padrão de difração de SiO_2 , o plano em $2\theta = 28,4^\circ$. Esta correção pode ser determinada pela equação:

4.2 Análise Térmica (DSC-TG)

Os ensaios de análise térmica foram realizados em um sistema de calorimetria exploratória DSC-TGA, marca TA INSTRUMENTS, modelo *SDT Q600*, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio ($100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) e razão de aquecimento de $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, no intervalo de temperatura de 25 à 1100°C , tendo as amostras sido acondicionadas em recipientes de platina. Este equipamento está localizado no Laboratório de Análise Térmica, do Departamento de Física da FCT-UNESP.

4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a obtenção das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), o equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura CARLS ZEISS, modelo *EVO LS15*. O detector selecionado foi o de elétrons secundários (SE), o qual possibilita uma melhor definição de formas e profundidade, em alto vácuo e temperatura constante. As amostras foram suspensas em etanol absoluto em banho de ultrassom por três minutos. Na sequência, pipetou-se uma gota desta suspensão e depositou-a em uma lamínula de vidro previamente fixada com fita condutora dupla face de carbono no *Stub* (suporte de amostras). Por fim, as amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro utilizando o *Sputtering* da marca QUORUM, modelo Q 150R ES. Estes equipamentos estão localizados no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica da FCT – UNESP, do Departamento de Física da FCT-UNESP.

4.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de transmissão PHILIPIS, modelo CM200, equipado com um Espectrômetro Digital – Prism PGT – Princeton Gamma Tech do Laboratório de Microscopia do Instituto de Química da UNESP, Araraquara. As amostras foram suspensas em etanol absoluto em um banho de ultrassom e nesta suspensão mergulhou-se grade de cobre recoberta com resina polimérica.

4.5 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR)

As medidas de Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas utilizando um espectrofotômetro da marca SHIMADZU, modelo IRAffinity-1, equipado com suporte para pastilhas de KBr, sendo que as medidas foram realizadas no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} . As amostras preparadas foram analisadas por esta técnica a partir da sua diluição em brometo de potássio (KBr) e prensadas de modo a manter a superfície da pastilha totalmente lisa. Tanto as amostras quanto o KBr foram pesados em balança analítica, massa igual a 0,002 e 0,2 g, respectivamente (proporção de 1%). Para todas as medidas, foram feitas 120 varreduras (*scans*) com resolução de 4,0. Este equipamento encontra-se na Central de Laboratórios Didáticos do Departamento de Química e Bioquímica da FCT-UNESP.

4.6 Espectroscopia de espalhamento Raman (EES)

Os espectros foram obtidos num espectrógrafo micro-Raman RENISHAW, modelo in-Via equipado com um microscópio óptico LEICA, série *DMLM*, o qual permite focar as amostras com resolução espacial de até 1 μm^2 , detector CCD PELTIER e plataforma móvel (XYZ), cujo passo mínimo é de 0,1 μm , onde são colocadas as amostras. Foi utilizado o laser no comprimento de onda de 633 nm, na região do vermelho, cuja potência máxima incidida nas amostras era da ordem de μW , sendo que foi utilizada 100% da máxima potência do laser e uma acumulação suficiente para obter espectros com relação sinal/ruído mais adequada. Como parâmetro para aquisição, selecionou-se o intervalo entre 100 – 3200 cm^{-1} utilizando 1 acumulação, tempo de exposição de 10 s utilizando uma rede de difração com 1800 linhas/mm. A aquisição dos dados foi feita pelo programa WIRE, versão 9.0. Este equipamento está disponível no Laboratório de Filmes Finos e Espectroscopia Raman, do Departamento de Física da FCT-UNESP.

4.7 Espectroscopia de reflectância difusa (ERD)

Os espectros de reflectância difusa dos óxidos preparados foram registrados num espectrofotômetro VARIAN, modelo *Cary 500 Scan (UV-VIS-NIR Spectrophotometer)* equipado com acessório que permite a obtenção de espectros de amostras sólidas, no intervalo de 200 a 800 nm. O óxido de magnésio (MgO) foi utilizado como referência para 100% de reflectância. Este equipamento está localizado no Laboratório Multiusuário I de Análises Químicas, do IQ-UNESP, Araraquara.

A partir dos espectros de reflectância difusa é possível estimar o valor do *band gap* dos materiais preparados. Os cálculos são baseados na dependência de energia do coeficiente de absorção α na região próxima à borda de absorção, que pode ser expresso pela equação 23 [67].

$$\alpha \propto \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (10)$$

$$\alpha = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (11)$$

onde K/S é a razão entre os coeficientes de absorção e de espalhamento da luz por unidade de comprimento, R representa a reflectância de uma camada de material totalmente opaca em função do comprimento de onda λ ; h é a constante de Planck e ν a energia do fóton incidente. O coeficiente α , por sua vez, pode ser determinado a partir da aproximação de Kubelka-Munk (equação 11), [68]. Assim, através de gráficos de $(\alpha h\nu)^n$ em função da energia do fóton incidente ($h\nu$), em que n pode assumir os valores listados na Tabela 18, a extrapolação da curva para o valor da ordenada igual a zero fornece uma estimativa da energia do *band gap*. [69]

Tabela 18 – Valores de n em função do tipo de transição observada.

n	Tipo	Relação
1/2	Transição indireta permitida	$\alpha(h\nu)^{1/2} \times h\nu$
1/3	Transição indireta proibida	$\alpha(h\nu)^{1/3} \times h\nu$
2	Transição direta permitida	$\alpha(h\nu)^2 \times h\nu$
2/3	Transição direta proibida	$\alpha(h\nu)^{2/3} \times h\nu$

FONTE: Adaptada de LÓPEZ; GÓMEZ, 2012 [69].

4.8 Espectroscopia de fotoluminescência (EFL)

Os óxidos preparados foram caracterizados através da técnica de espectroscopia de fotoluminescência. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro *Fluorolog* HORIBA JOBIN YVON, modelo *FL3-222*, lâmpada de xenônio contínua, *ozone free*, equipado com uma fotomultiplicadora HAMAMATSU, modelo R928, para detecção do sinal. As medidas foram realizadas na temperatura ambiente. Este equipamento está disponível no Laboratório de Espectroscopia de Luminescência, do Departamento de Química Geral e Inorgânica, do IQ/UNESP.

As medidas foram realizadas em modo *front face*, ângulo de 22,4° em relação ao feixe de excitação. Os espectros de excitação foram realizados na região de 275-550 nm, com fenda de excitação de 0,5 nm, fenda de emissão de 0,8 nm, incremento de 0,2 nm e tempo de integração de 0,5 s, com filtro de corte abaixo de 399 nm (na saída para o monocromador de emissão). Os espectros de emissão foram realizados na região de 550-750 nm, com fenda de excitação de 0,8 nm, fenda de emissão de 0,5 nm, incremento de 0,2 nm e tempo de integração de 0,5 s, sem filtro. Todos os espectros foram corrigidos durante as medidas.

4.8.1 Diagrama de cromaticidade

Os parâmetros de cor dos luminóforos foram calculados segundo os respectivos espectros de emissão registrados na temperatura ambiente. Os diagramas de cromaticidade CIE foram determinados através do programa Spectra LUX versão 1.0 ^[70], e o tratamento matemático para a obtenção dos diagramas foi demonstrado no apêndice B.

4.8.2 Tempo de vida e eficiência quântica

Finalmente, um estudo complementar com base nas medidas de tempo de vida e nos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, Ω_λ , foram realizadas para cada grupo de luminóforos preparado com EG e SB, com seleção em cada caso, de uma amostra com maior intensidade relativa de emissões, a de menor e uma com valor intermediário.

O tempo médio no qual um sistema emissor, que pode ser tanto um átomo, molécula, ou um íon, permanece em seu estado excitado é considerado o tempo de vida de luminescência. A determinação do tempo de vida é de extrema importância, porque tal

informação pode ser correlacionada, por exemplo, com a taxa de transferência de energia. Além disso, o decaimento da luminescência pode revelar detalhes sobre interações entre a espécie luminescente e o ambiente químico. O tempo de vida de estado excitado foi obtido utilizando o Fosforímetro *Jobin Yvon*, modelo FL-1040 e lâmpada pulsada. Considerando que os processos radiativos e não-radiativos atuam no processo de despopulação do estado excitado, o tempo de vida do estado emissor pode ser calculado através da equação ^[71]:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -A_{total} N(t) \quad (12)$$

onde $N(t)$ é o número de espécies no estado excitado em um tempo t após a excitação e A_{total} é a taxa total de emissão. Integrando-se esta equação, obtém-se uma expressão que evidencia um decaimento exponencial da população do estado excitado:

$$N(t) = N_0 \exp(-A_{total}t) \quad (13)$$

Através das curvas de decaimento de luminescência, mede-se diretamente a intensidade de luminescência. No entanto, como a intensidade é proporcional à $N(t)$, pode-se substituir $N(t)$ e N_0 pelos respectivos valores de intensidade $I(t)$ e I_0 , obtendo-se:

$$I(t) = I_0 \exp(-A_{total}t) \quad (14)$$

A taxa de decaimento total e o tempo de vida do estado emissor, τ , estão relacionados pela expressão: $A_{total} = 1/\tau$. Assim, pode-se afirmar que para um decaimento mono-exponencial temos:

$$I = I_0 \cdot e^{-t/\tau} \quad (15)$$

onde, I é a intensidade no tempo t , I_0 é a intensidade inicial e τ o tempo de vida do estado excitado. Assim, o tempo de vida de um estado emissor é definido como o tempo necessário para que a população decaia a um valor de $1/e$, sendo relacionado com as taxas de emissão radiativa e não radiativa ^[72] pela equação 16:

$$\frac{1}{\tau} = A_{total} = A_{rad} + A_{nrad} \quad (16)$$

Desta forma a eficiência quântica (η) do estado emissor é dada pela equação:

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (17)$$

Usualmente, os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, Ω_λ , são determinados a partir de espectros de absorção. Porém, no caso do Eu^{3+} , o caráter puramente dipolar elétrico das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{2,4,6}$, juntamente com a regra de seleção associada aos elementos de matrizes, que anula integrais envolvendo os níveis $J=0$ e J' que não satisfazem o critério $J' = \lambda$, permite determinar tais parâmetros Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ e 6) [73] experimentalmente a partir do espectro de emissão, utilizando a equação [74].

$$\Omega_\lambda = \frac{3 \cdot \hbar \cdot c^3 \cdot A_{0J}}{4 \cdot e^2 \cdot \omega^3 \cdot \chi \cdot \langle \|U^{(\lambda)}\| \rangle^2} \quad (18)$$

onde: χ é a correção de Lorentz para o campo local dada por $\chi = n \cdot (n^2 + 2) \cdot \frac{n^2 + 2}{9}$, com o índice de refração de $n=1,5$ (tal valor é adotado para amostras no estado sólido), e $\langle \|U^{(\lambda)}\| \rangle^2$ são os elementos diagonalizados da matriz reduzida ao quadrado que valem 0,0032 e 0,0023 para $J = 2$ e $J = 4$, respectivamente. Portanto, substituindo os valores constantes e aplicando $J = 2$ e 4 , as equações 10 e 11 são geradas, respectivamente.

$$\Omega_2 = \frac{A_{02}}{2,33 \cdot 10^8 \cdot (\sigma_{02})^3 \cdot \chi} \quad (19)$$

$$\Omega_4 = \frac{A_{04}}{1,66 \cdot 10^8 \cdot (\sigma_{04})^3 \cdot \chi} \quad (20)$$

Onde $\sigma_{02,04}$ é a energia de baricentro referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{2,4}$.

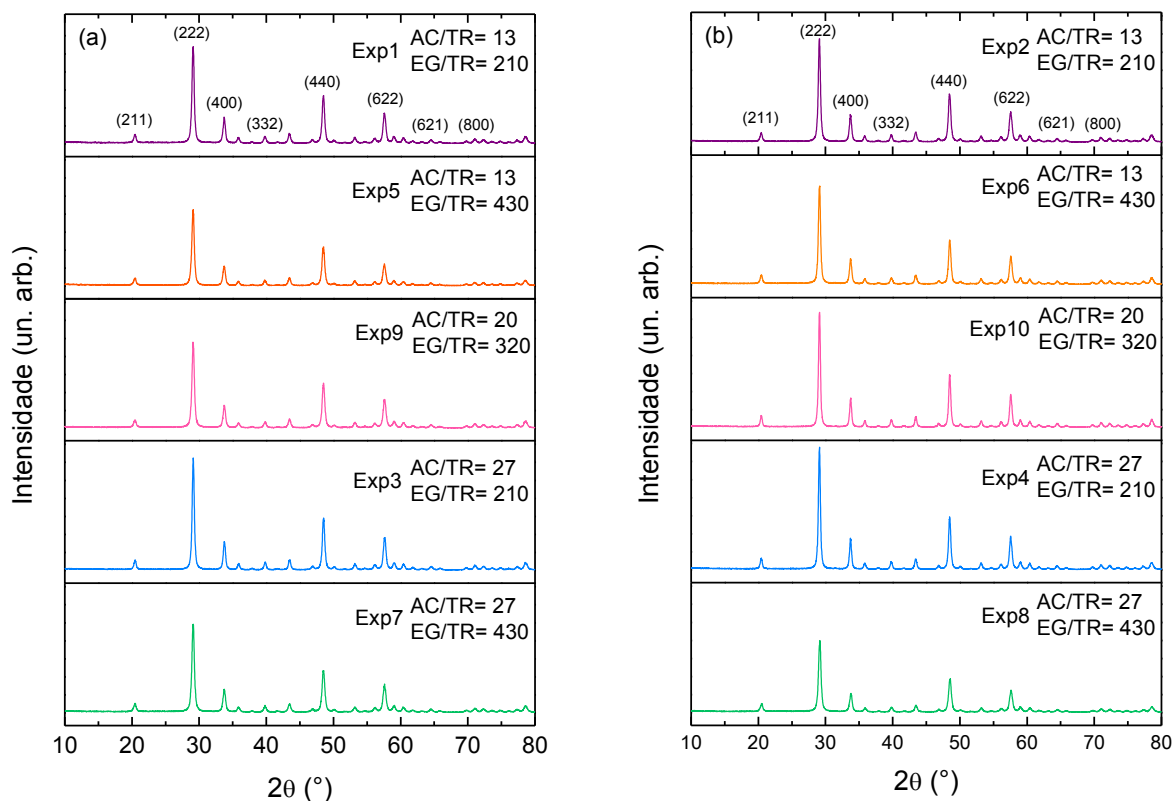
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difração de raios X

Nas Figuras 12 e 13 têm-se os difratogramas do óxido de ítrio não dopado e dopado com Eu^{3+} preparado com etilenoglicol (EG) e sorbitol (SB), respectivamente. Em destaque, os principais planos cristalográficos, com indicação dos respectivos índices de Miller, associados aos picos de difração de raios X da fase Y_2O_3 .

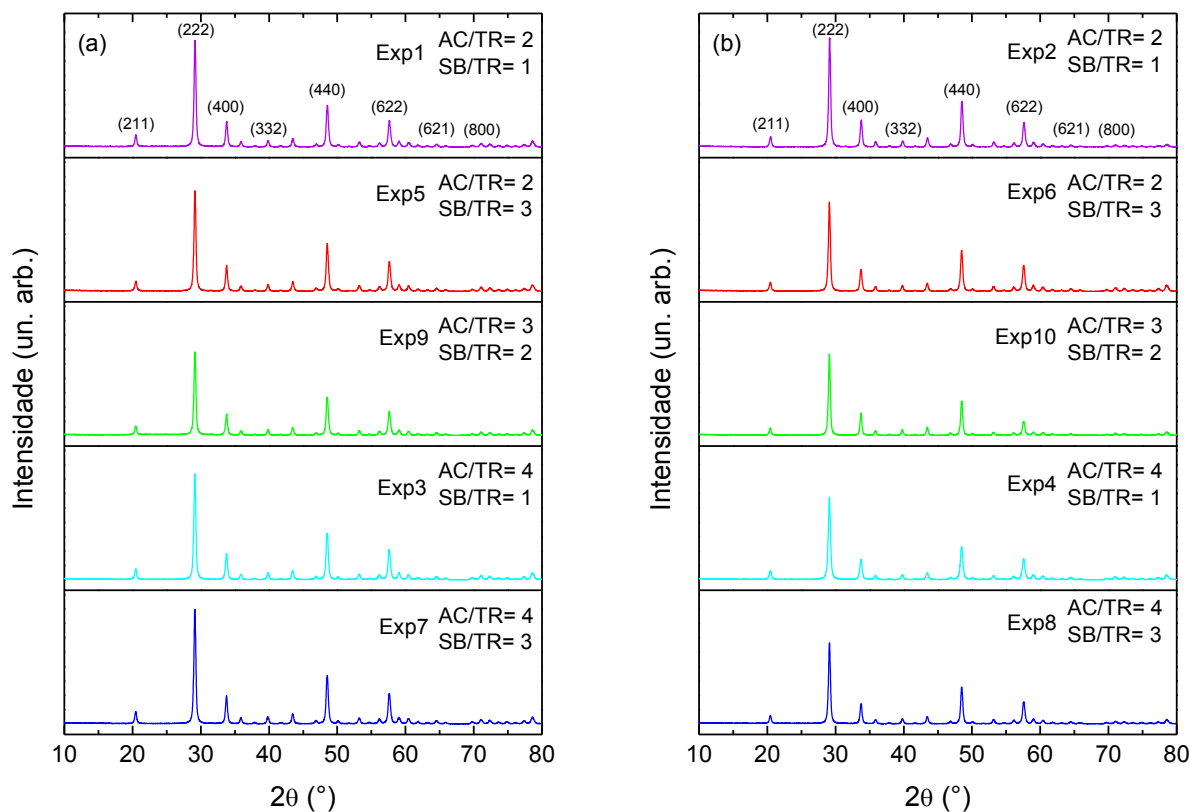
Através dos difratogramas de raios X, pode se confirmar que depois do processo de calcinação, em todos os materiais preparados, o “carvão precursor” resulta na fase Y_2O_3 com sistema cristalino cúbico e grupo espacial $\text{Ia}\bar{3}$ ($n^\circ 206$, Th^7). Tais dados estão de acordo com os resultados reportados na literatura em que o $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ foi obtido através de diferentes métodos de síntese: método da combustão^[75], pelo método dos citratos precursores^[63], pela síntese hidrotermal^[76], pelo método sol gel^[77], pelo método da precipitação^[78], pelo método de ablação por laser pulsado em líquido^[79] e por síntese via plasma não-térmico^[80].

Figura 12 – Difratogramas de raios X de (a) Y_2O_3 e (b) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ preparado com EG.



FONTE: elaborada pelo autor.

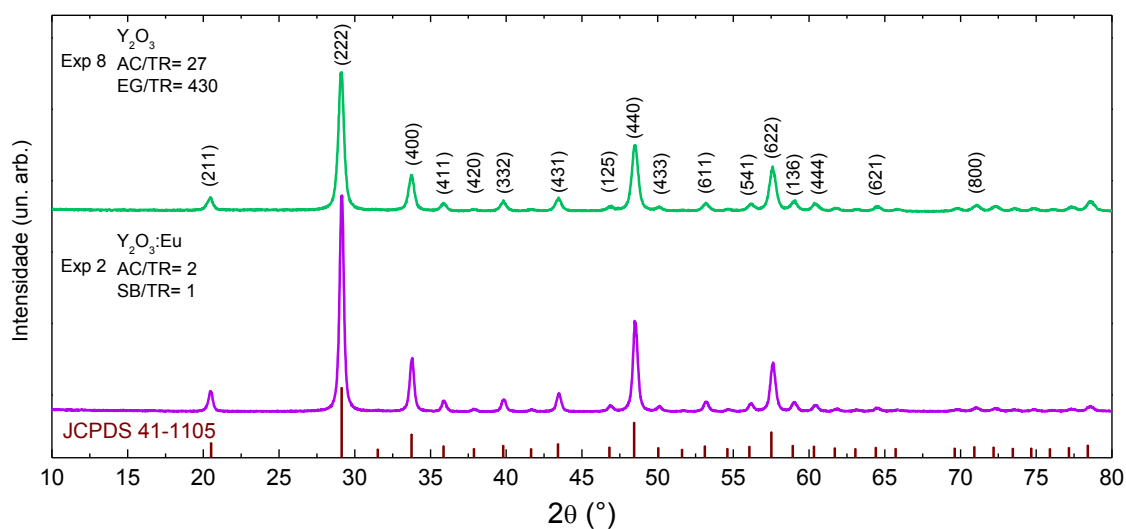
Figura 13 – Difratogramas de raios X de (a) Y_2O_3 e (b) $Y_2O_3:Eu^{3+}$ preparado com SB.



FONTE: elaborada pelo autor.

Além disso, em nenhuma amostra é observada a presença de fases secundárias, pois todos os difratogramas estão em perfeita similaridade com a ficha JCPDS 41-1105, conforme mostrado na Figura 14.

Figura 14 – Difratogramas de Y_2O_3 via EG e $Y_2O_3:Eu^{3+}$ via SB comparado com JCPDS 41-1105.



FONTE: elaborada pelo autor.

A equação de Scherrer é muito utilizada na avaliação do tamanho de grão de materiais e apresenta bons resultados quando aplicada para o cálculo do tamanho médio de cristalito. Para o caso do óxido de ítrio, o plano escolhido para determinação do tamanho médio de cristalito foi o plano (222) por possuir a maior intensidade relativa. Para as amostras preparadas em triplicata, outros dois planos principais de menor intensidade foram também selecionados para fins de comparação, ou seja, (440) e (622). Com o intuito de estabelecer se o método Pechini é reprodutível o suficiente para garantir que as análises comparativas a serem efetuadas são confiáveis e para realizar um planejamento fatorial completo com três pontos centrais, foi realizado o preparo do óxido para cada agente complexante em triplicata, neste caso, Y_2O_3 dopado com 1% de Eu^{3+} (AC/TR= 20 e EG/TR= 320) e (AC/TR= 3 e SB/TR=2). Os dados de posição 2θ , $FWHM$ e o tamanho médio de cristalito para estas amostra preparadas em triplicata, para os três planos principais de maior intensidade relativa (222), (440) e (622), estão listados na Tabela 19.

Tabela 19 – Comparativo das amostras de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (1%), via EG (AC/TR= 20 e EG/TR= 320) e via SB (AC/TR= 3 e SB/TR= 2).

	Ordem	Plano (222)			Plano (440)			Plano (622)		
		2θ (°)	$FWHM$ (°)	Cristalito (nm)	2θ (°)	$FWHM$ (°)	Cristalito (nm)	2θ (°)	$FWHM$ (°)	Cristalito (nm)
EG	11	29,22	0,35	25,3	48,64	0,39	23,9	57,68	0,42	22,6
	12	29,22	0,33	27,8	48,60	0,37	25,5	57,70	0,41	23,6
	13	29,22	0,34	26,8	48,66	0,39	24,3	57,76	0,41	23,7
	Média	29,22	0,34	26,6	48,63	0,38	24,6	57,71	0,41	23,3
SB	11	29,22	0,33	27,8	48,58	0,38	24,6	57,70	0,40	24,4
	12	29,14	0,31	29,7	48,54	0,35	27,2	57,66	0,40	24,7
	13	29,22	0,34	26,2	48,58	0,38	25,0	57,70	0,41	23,4
	Média	29,19	0,33	27,9	48,57	0,37	25,6	57,69	0,40	24,2

Para o plano (222), as amostras de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (1%) preparadas em triplicata, possuem um valor médio de tamanho médio de cristalito de $26,6 \pm 1,2$ nm para aquelas preparadas com EG e de $27,9 \pm 1,7$ nm para aquelas via SB. Em ambos casos, os valores do desvio padrão estão próximos de 5%, o que é um indício de que o método Pechini é reprodutível em relação ao tamanho médio de cristalito, o que é observado para os outros dois planos. A posição dos

planos (20) praticamente é a mesma para todas as amostras, com uma ligeira variação, semelhante ao tamanho do passo das medidas ($0,02^\circ$). O mesmo pode ser observado para largura à meia altura (*FWHM*), assim, como para os outros dois planos, o que comprova que o método Pechini é reprodutível, de forma que a escolha de produzir somente uma amostra para cada uma das listadas no planejamento experimental, não trouxe problemas ao estudo desenvolvido neste trabalho. Nas Tabelas 20 e 21 estão os valores de tamanho médio de cristalito para o óxido de ítrio dopado e não dopado preparado com os agentes complexantes, EG e SB, respectivamente, para as demais combinações de condições de síntese variadas.

Tabela 20 – Tamanho médio de cristalito de Y_2O_3 e $Y_2O_3:Eu^{3+}$ preparado com EG.

Ordem padrão	Dopagem de Eu^{3+} (%)	AC/TR	EG/TR	Tamanho médio de cristalito (nm)
1	0	13	210	22,8
2	2	13	210	23,8
3	0	27	210	23,6
4	2	27	210	26,1
5	0	13	430	20,2
6	2	13	430	23,2
7	0	27	430	20,2
8	2	27	430	19,6
9	0	20	320	20,6
10	2	20	320	26,8

Tabela 21 – Tamanho médio de cristalito de Y_2O_3 e $Y_2O_3:Eu^{3+}$ preparado com SB.

Ordem padrão	Dopagem de Eu^{3+} (%)	AC/TR	SB/TR	Tamanho médio de cristalito (nm)
1	0	2	1	27,7
2	2	2	1	27,5
3	0	4	1	26,7
4	2	4	1	24,0
5	0	2	3	26,8
6	2	2	3	27,0
7	0	4	3	27,2
8	2	4	3	27,5
9	0	3	2	27,6
10	2	3	2	28,6

Na Tabela 22 tem-se o tamanho médio de cristalito, tamanho do aglomerado de partículas para este trabalho comparado com outros métodos de síntese da literatura.

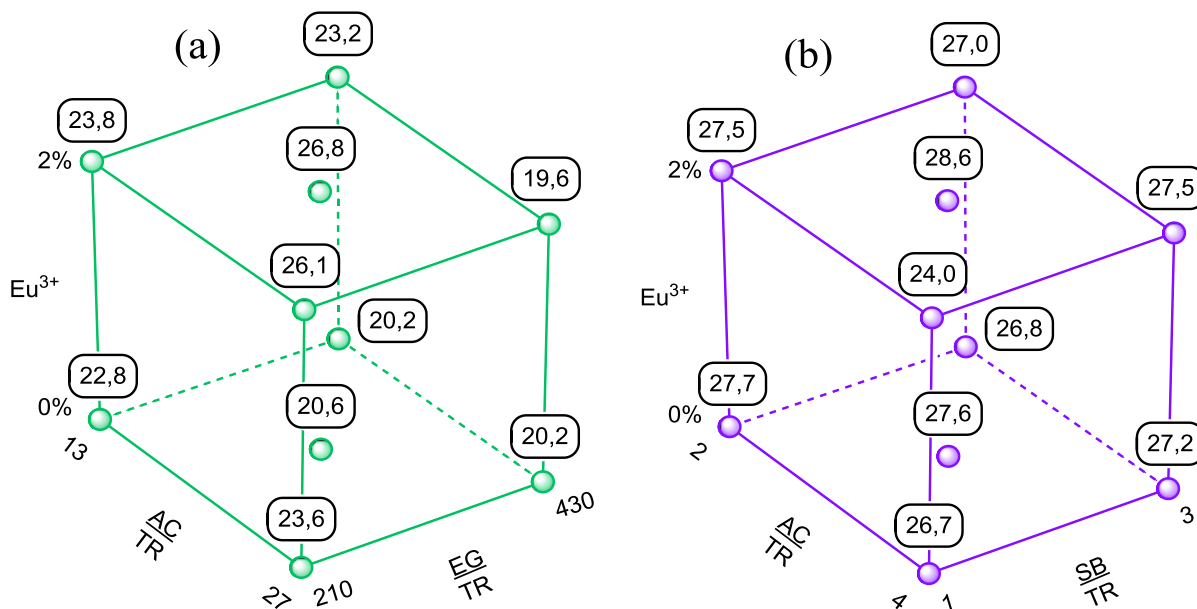
Tabela 22 – Temperatura de calcinação, tamanho médio de cristalito, tamanho do aglomerado de partículas obtido neste trabalho comparado com outros métodos da literatura.

Método	Temperatura de calcinação (°C)	Tamanho médio de cristalito	Tamanho do aglomerado	Ref.
Este trabalho (EG)	800	23,6 nm	33,2 nm	-
Este trabalho (SB)	800	27,1 nm	48,1 nm	-
Reação no estado sólido	1000-1400	1 – 2 µm	10 µm	[81]
Combustão	1100	40 nm	3 – 10 µm	[82]
Spray pirólise	>1200	30 nm	1 – 5 µm	[83]
Co-precipitação	>1000	200 – 300 nm	3 µm	[84]
Sol-gel	>1100	100 nm	0,5 – 2 µm	[85]
Microemulsão	800-980	10 – 100 nm	1 – 5 µm	[86]
Fase cúbica bicontínua	700	50 – 200 nm	1 µm	[87]

Pode-se observar através da Tabela 22, que as amostras obtidas tanto pelo uso de etilenoglicol quanto sorbitol, estão com valores de tamanho médio de cristalito próximos de 30 nm e com o tamanho do aglomerado de partículas na faixa de 30 à 50 nm (obtidos por microscopia eletrônica de transmissão). Tais valores estão bem abaixo daqueles obtidos por diversos métodos de síntese. A área superficial dos luminóforos pode ser alterada, alterando assim como o tamanho de partícula, como a porosidade. JUNG et al. ^[88] mostrou que para o $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ preparado pelo método de spray pirólise numa faixa de 25 a 120 nm, quanto o maior o tamanho de cristalito, maior a intensidade de emissão relativa; indo de 35% para 25 nm até 120% da intensidade de emissão relativa para 60 nm, mostrando um comportamento linear na faixa de tamanho de cristalito estudada. Outro ponto positivo é a menor temperatura de calcinação utilizada, 800 °C, bem abaixo também de diversos métodos de síntese da literatura. A temperatura de calcinação influencia fortemente a intensidade de luminescência dos luminóforos, pois interfere de forma direta na cristalinidade, no tipo de sistema cristalino formado e na área superficial das matrizes hospedeiras, além da distribuição dos íons ativadores ^[89]. Desta forma, estes dados foram analisados utilizando a Quimiometria como ferramenta de interpretação. Assim, foram gerados os gráficos cúbicos dos valores de tamanho médio de cristalito para o Y_2O_3 e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ preparado com os agentes complexantes, (a) EG e (b) SB, em função dos seguintes fatores: a proporção molar entre

ácido cítrico e terras raras (AC/TR); a proporção molar entre etilenoglicol ou sorbitol e terras raras (EG/TR ou SB/TR); e a dopagem de európio, os quais podem ser visualizados na Figura 15.

Figura 15 – Gráfico cúbico do tamanho médio de cristalito (nm) preparado com (a) EG e (b) SB.



FONTE: elaborada pelo autor.

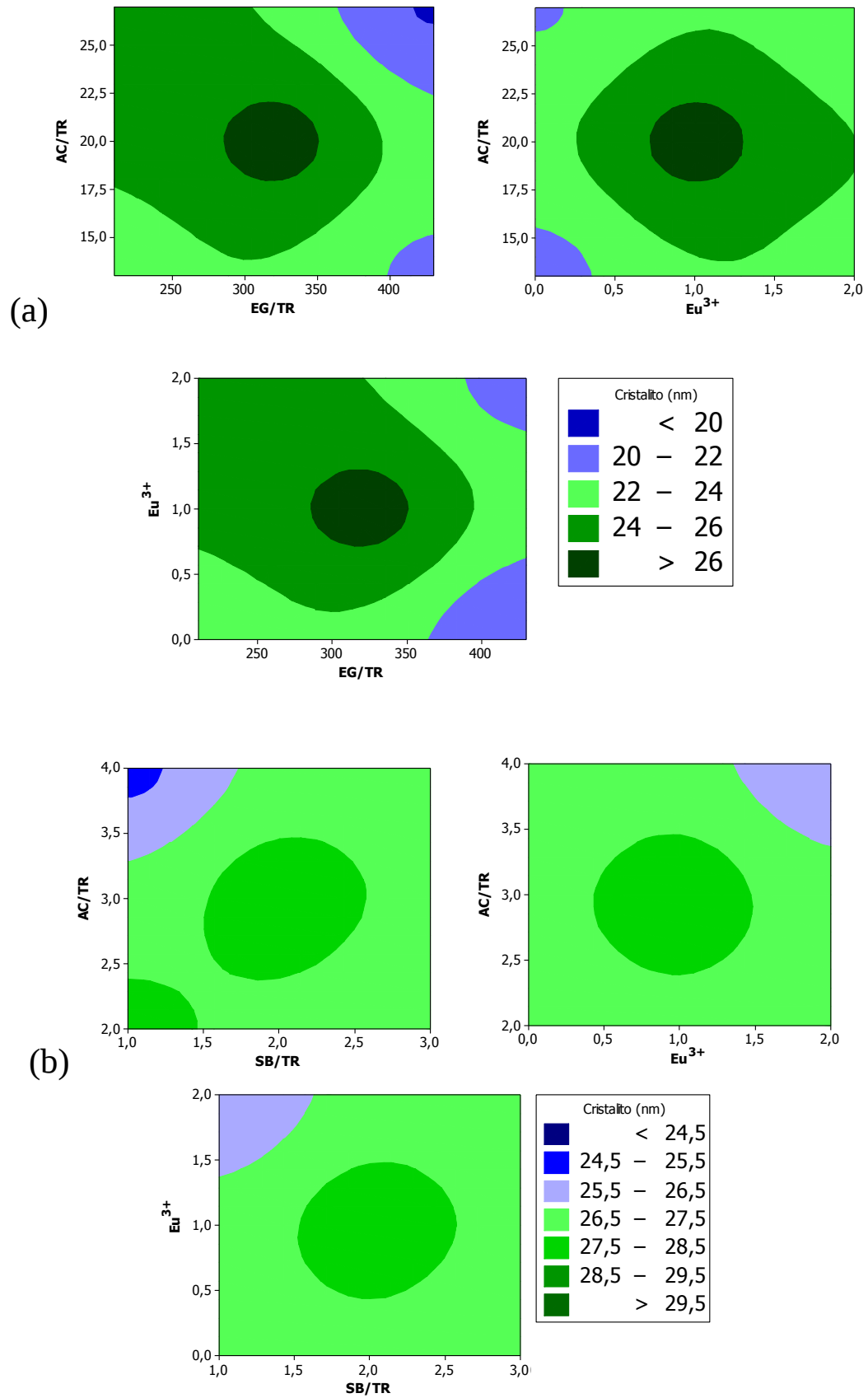
Para os cálculos de Quimiometria foram utilizados as amostras que compõem o planejamento fatorial 2^3 e as três amostras preparadas em triplicata num total de onze amostras para cada agente complexante. A Tabela 23 lista os efeitos estimados e o p-valor para o tamanho médio de cristalito.

Tabela 23 – Efeitos estimados e p-valor para o tamanho médio de cristalito.

EG			SB		
Efeitos principais		p-valor	Efeitos principais		p-valor
1 - Eu^{3+}	1,475	0,239	1 - Eu^{3+}	-0,600	0,676
2 - AC/TR	-0,125	0,901	2 - AC/TR	-0,900	0,543
3 - EG/TR	-3,275	0,067	3 - SB/TR	-0,650	0,652
Interação de dois fatores			Interação de dois fatores		
12	-0,525	0,615	12	-0,600	0,676
13	-0,275	0,786	13	0,850	0,564
23	-1,675	0,200	23	1,350	0,390
Interação de três fatores			Interação de três fatores		
123	-1,275	0,288	123	0,650	0,652

Para verificar qual fator é significativo deve-se avaliar o p-valor, considerando o nível de significância $\alpha = 0,05$; que é o limite que se toma como base para afirmar que certo desvio é decorrente do acaso ou não; portanto, nenhum dos fatores e suas interações são significativos na síntese, pois todos os p-valores são bem maiores do que 0,05. Apesar dos fatores não terem sido significativos, pode se observar que a síntese é robusta, pois o método Pechini é reproduzível do ponto de vista do tamanho de cristalito. Mesmo assim, a proporção molar entre EG e TR possui certa influência sobre o tamanho de cristalito, já que o aumento na proporção EG/TR proporciona diminuição no tamanho médio. Ao contrário, a presença de Eu^{3+} na concentração de 2% em mol na matriz Y_2O_3 produz um pequeno aumento no tamanho de cristalito. Portanto, os parâmetros de síntese AC/TR= 20, EG/TR= 320 e Eu^{3+} = 2%, produzem o maior tamanho médio de cristalito de 26,8 nm, e os parâmetros de síntese AC/TR= 27, EG/TR= 430 e Eu^{3+} = 2%, geram o menor tamanho médio de cristalito, no caso de 19,6 nm. Então, o valor médio do tamanho médio de cristalito encontrado foi de $23,6 \pm 2,8$ nm para o EG. No caso do SB, os parâmetros de síntese AC/TR= 3, SB/TR= 2 e Eu^{3+} = 2%, produzem o maior tamanho médio de cristalito de 28,6 nm e os parâmetros de síntese AC/TR= 4, SB/TR= 1 e Eu^{3+} = 2%, geram o menor tamanho médio de cristalito de 24,0 nm. E o valor médio de $27,1 \pm 1,4$ nm para o SB. Assim, é possível direcionar o tamanho médio de cristalito, a partir da escolha da combinação das condições de síntese, conforme mostrado nos gráficos de contorno, Figura 16, em que é possível visualizar a influência dos parâmetros nas respostas, neste caso, tamanho médio de cristalito. Por exemplo, a dopagem com európio e a proporção molar de terra rara com etilenoglicol foram os fatores mais importantes no tamanho médio de cristalito para amostras preparadas no primeiro bloco de experimentos.

Figura 16 – Gráficos de contorno para amostras preparadas com (a) EG e (b) SB.

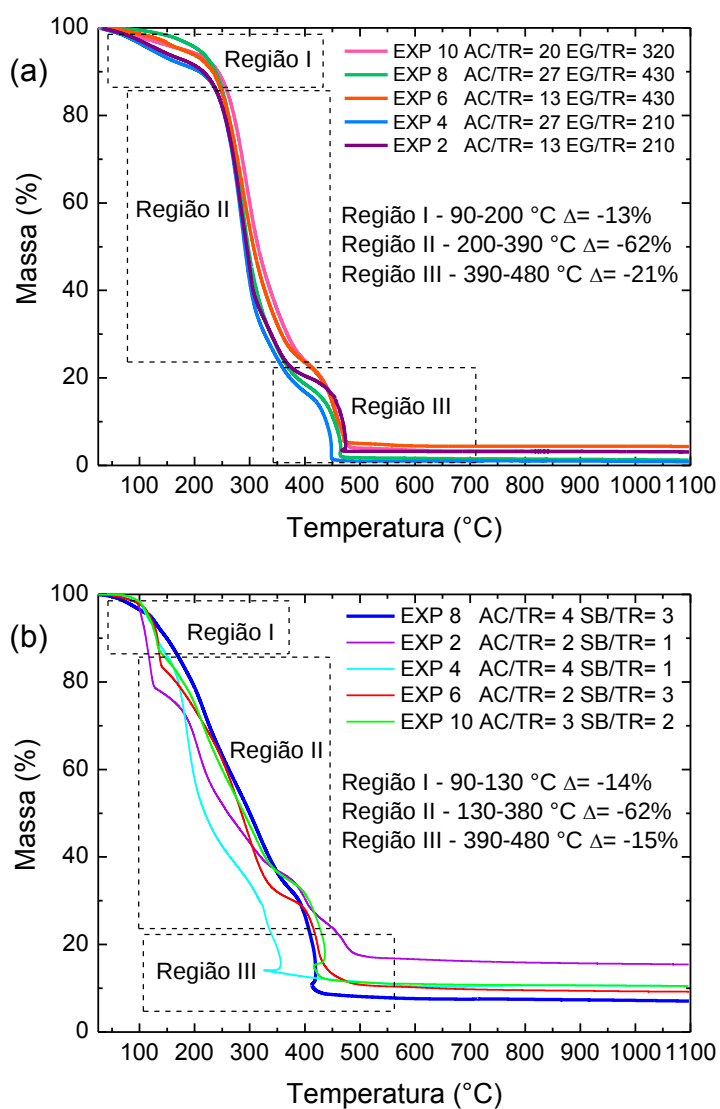


FONTE: elaborada pelo autor.

5.2 Análise Térmica (TG-DSC)

Com o propósito de conhecer um pouco mais e elucidar os processos que ocorrem durante a calcinação da resina polimérica, foram feitas análises termogravimétricas (TG) e calorimetria de varredura diferencial (DSC). A Figura 17 mostra as características da decomposição térmica da resina polimérica do $Y_2O_3:Eu^{3+}$ preparada no método Pechini via etilenoglicol e sorbitol, respectivamente.

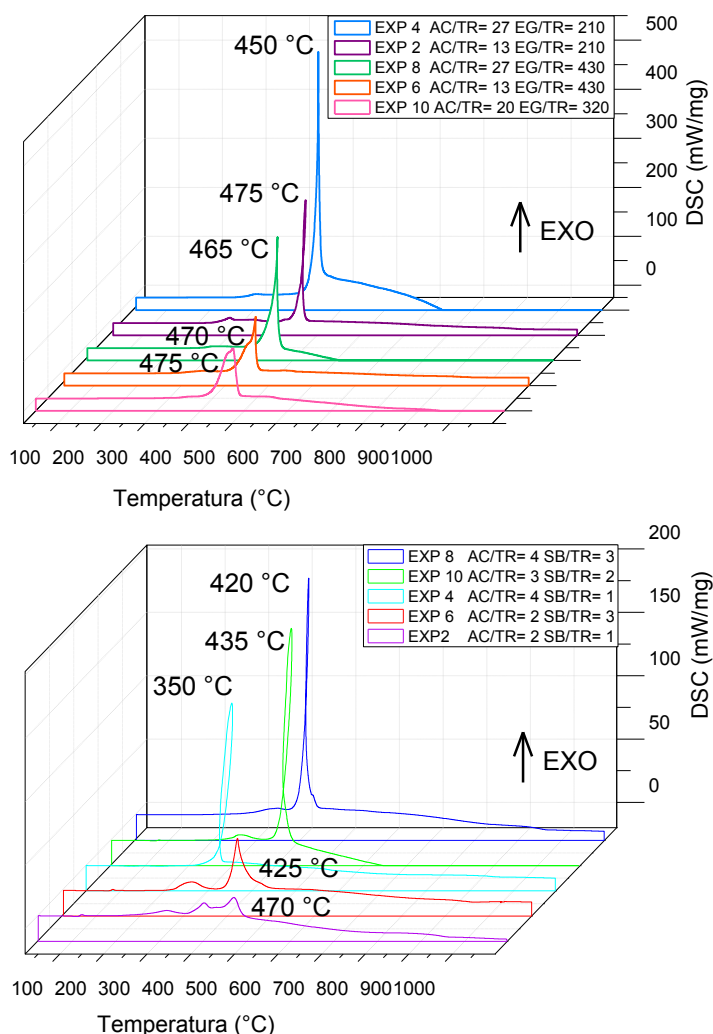
Figura 17 – Curvas de TG da decomposição da resina polimérica do $Y_2O_3:Eu^{3+}$ preparada com (a) EG e (b) SB.



FONTE: elaborada pelo autor.

Nas curvas de termogravimetria podem ser observadas três regiões. Na primeira região entre 90 e 200 °C tem uma diminuição de massa de aproximadamente de 15%, referente ao processo de desidratação da resina, evaporação de água residual e do solvente. Essa região também pode ser atribuída ao processo completo de quelação com a saída dos grupos de óxidos nitrosos. A segunda região entre 200 e 390 °C tem uma diminuição de massa de 62% e a terceira região entre 390 e 480 °C com uma diminuição de 15 a 21%. Essa maior diminuição da massa é resultado da decomposição residual dos nitratos e da matéria orgânica, tanto da resina polimérica, quanto dos reagentes precursores em excesso, ácido cítrico, etilenoglicol e sorbitol, com liberação de grupos como CO₂, H₂O e NO₂ ^[90]. A Figura 18 mostra as curvas de calorimetria de varredura diferencial (DSC) da resina polimérica do Y₂O₃:Eu³⁺ preparada no método Pechini com etilenoglicol e sorbitol, respectivamente.

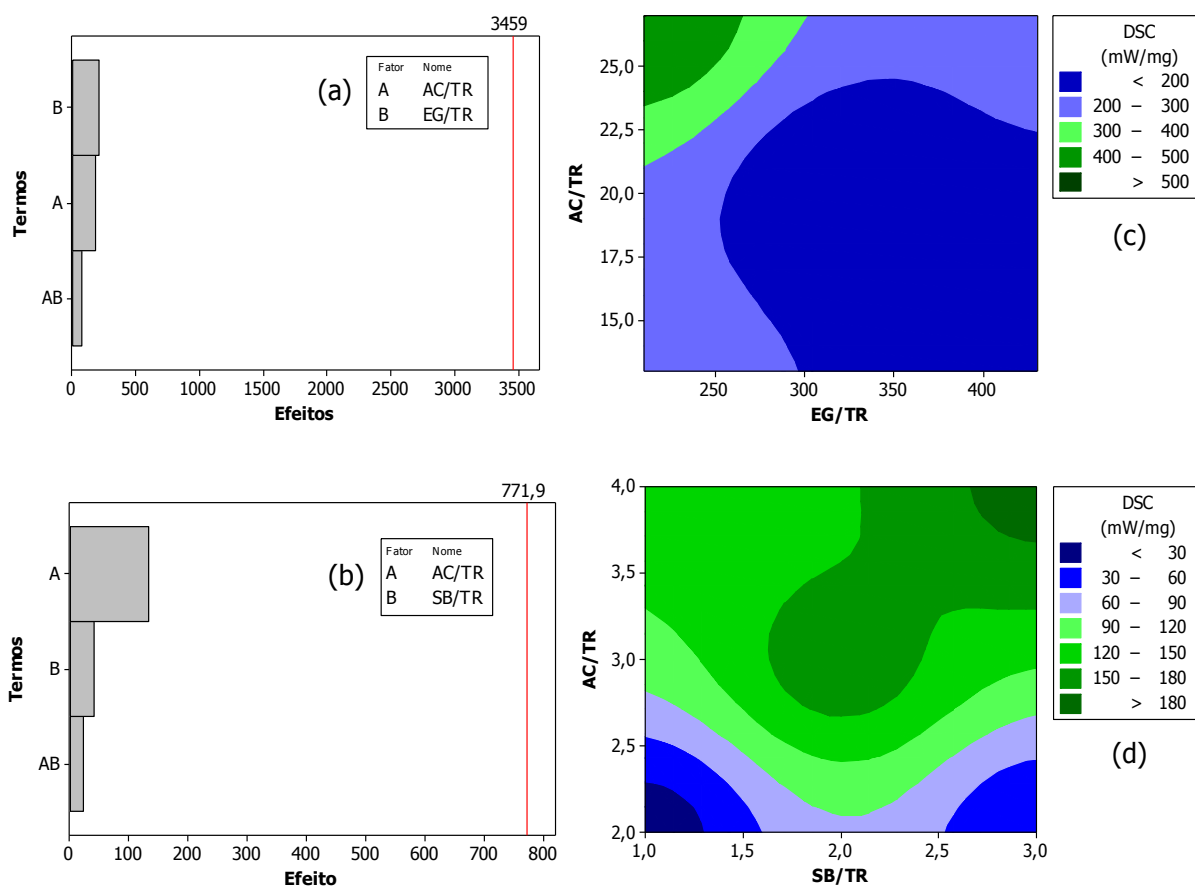
Figura 18 – Curvas de DSC da decomposição da resina polimérica do Y₂O₃:Eu³⁺ preparada com (a) EG e (b) SB.



FONTE: elaborada pelo autor.

Para verificar a influência dos dois parâmetros, a proporção molar entre ácido cítrico e terras raras (AC/TR); e a proporção molar entre etilenoglicol ou sorbitol e terras raras (EG/TR e SB/TR) foram elaborados diagramas de Pareto, Figura 19 (a) e (b), tendo como resposta, os valores de energia liberada (mW/mg), no evento exotérmico mais intenso da curva DSC mostrada na Figura 18, na região entre 350 a 480 °C. Tal fenômeno já foi discutido na análise das curvas de termogravimetria e pode ser atribuído ao resultado da decomposição de toda matéria orgânica presente no processo de síntese, tais como a resina polimérica do método Pechini, assim como um excesso de ácido cítrico, etilenoglicol e sorbitol. Na Figura 19 (c) e (d) têm-se os gráficos de contorno para os valores de energia liberada. Na região após este pico exotérmico muito intenso, está localizada a região de cristalização do óxido, em outras palavras, a região em que ocorre a formação da fase $Y_2O_3:Eu^{3+}$.

Figura 19 – Diagrama de Pareto para a quantidade de energia (calor) liberada para os luminóforos preparados com (a) EG e (b) SB; gráficos de contorno para a energia (calor) liberada para os luminóforos preparados com (c) EG e (d) SB.



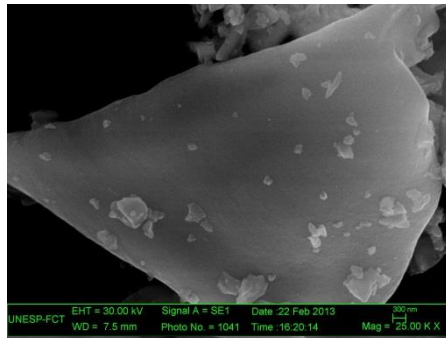
FONTE: elaborada pelo autor.

Através dos diagramas de Pareto podemos observar que nenhum efeito principal ou a combinação deles é significativo na intensidade da energia liberada durante a decomposição da matéria orgânica proveniente da síntese. Apesar dos efeitos não terem sido significativos, pode ser observado através do gráfico de contorno para o sorbitol, Figura 19 (d), a influência da quantidade de massa adicionada de ácido cítrico e sorbitol no início da síntese. Na combinação AC/TR= 2 e SB/TR= 1, foi liberado 30 mW/mg, coloração azul escuro no gráfico de contorno, e no outro extremo, AC/TR= 3 e SB/TR= 4, foi liberado 180 mW/mg, coloração verde escuro. Se traçarmos uma diagonal no gráfico de contorno, indo de um extremo ao outro (da cor azul escuro passando por azul claro, verde claro, até verde escuro), pode-se observar que quanto maior a massa de ácido cítrico e de sorbitol adicionados na síntese, maior é a energia liberada. Tal comportamento não é observado para a síntese com etilenoglicol, Figura 19 (c), apesar da quantidade de matéria adicionada, tanto a quantidade de massa de ácido cítrico quanto o volume de etileno glicol adicionado. Pode ser explicada, pelo fato do etilenoglicol ser um líquido, e durante a síntese grande parte dele é evaporada, não sendo mantida para a formação da resina polimérica final, diferente do outro sistema, em que tanto o sorbitol e ácido cítrico são reagentes sólidos. Além disso, a faixa de energia para o sistema do etilenoglicol entre 200 e 500 mW/mg é bem superior do que para o sorbitol, 30 a 180 mW/mg, pois a quantidade de ácido cítrico e etileno glicol são bem superiores conforme mostrado na Tabela 17.

5.3 Microscopia eletrônica de varredura

A análise por microscopia eletrônica de varredura permite avaliar a influência dos parâmetros de síntese no tamanho das nanopartículas formadas e no grau de aglomeração das mesmas. As imagens de MEV das amostras de Y_2O_3 e $Y_2O_3:Eu^{3+}$ obtidas pelo método Pechini com etilenoglicol (EG) e com sorbitol (SB), são mostradas nas Figuras 20 e 21, respectivamente. Em todas as imagens de MEV, pode se observar aglomerados de partículas, o que é uma característica do método Pechini, de forma típica, obtém-se tamanhos de cristalitos pequenos, mas na forma de aglomerados de partículas. Além disso, a morfologia dos aglomerados, no grau máximo de ampliação de 25 mil vezes, não sofre alteração pela influência dos três parâmetros de síntese avaliados. Devido ao valor limitado de ampliação, torna-se necessário o uso de uma técnica mais poderosa, a microscopia eletrônica de varredura.

Figura 20 – Imagens de MEV das amostras de Y_2O_3 e $Y_2O_3:Eu^{3+}$ preparado com EG.

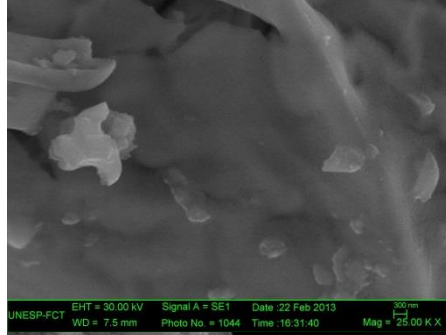


(a) EXP 1

AC/TR=
13

EG/TR=
210

Eu³⁺=
0%

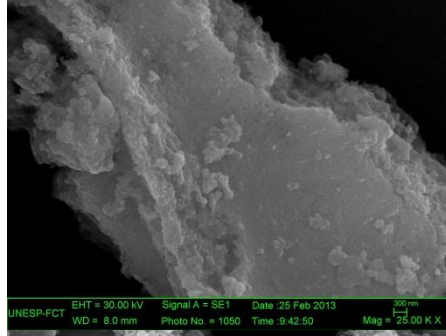


(c) EXP 3

AC/TR=
27

EG/TR=
210

Eu³⁺=
0%

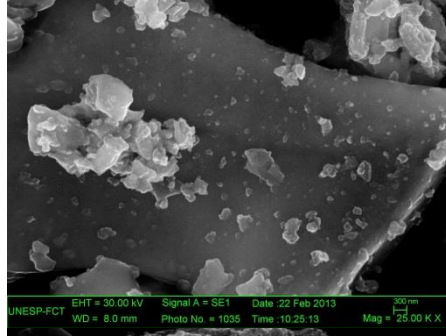


(e) EXP 5

AC/TR=
13

EG/TR=
430

Eu³⁺=
0%

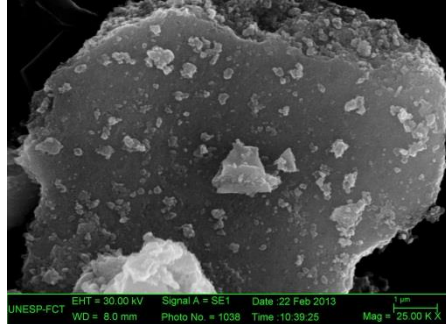


(g) EXP 7

AC/TR=
27

EG/TR=
430

Eu³⁺=
0%

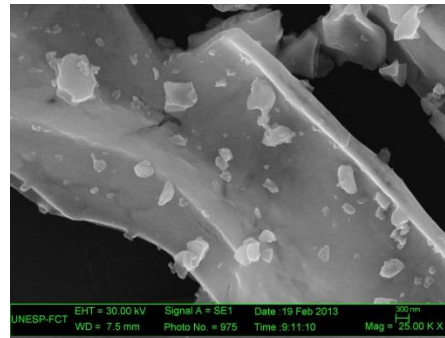


(i) EXP 9

AC/TR=
20

EG/TR=
320

Eu³⁺=
0%

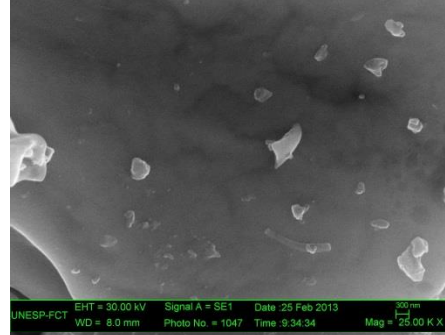


(b) EXP 2

AC/TR=
13

EG/TR=
210

Eu³⁺=
2%

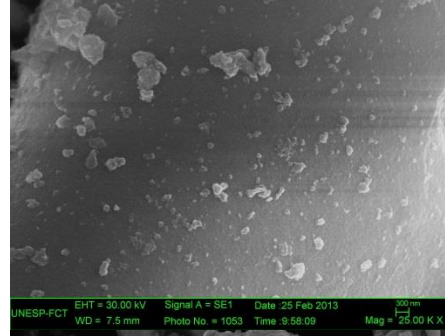


(d) EXP 4

AC/TR=
27

EG/TR=
210

Eu³⁺=
2%

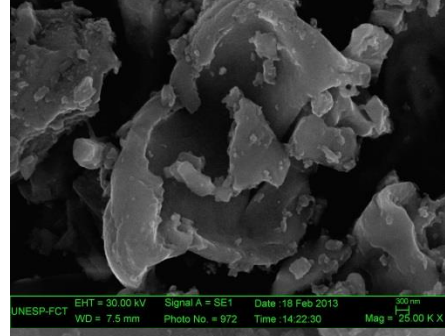


(f) EXP 6

AC/TR=
13

EG/TR=
430

Eu³⁺=
2%

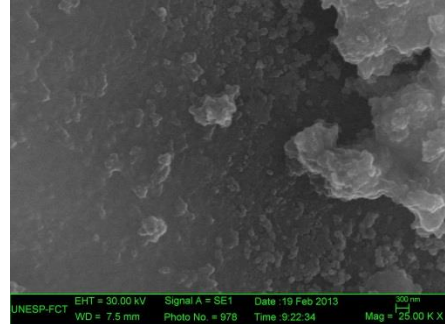


(h) EXP 8

AC/TR=
27

EG/TR=
430

Eu³⁺=
2%



(j) EXP 10

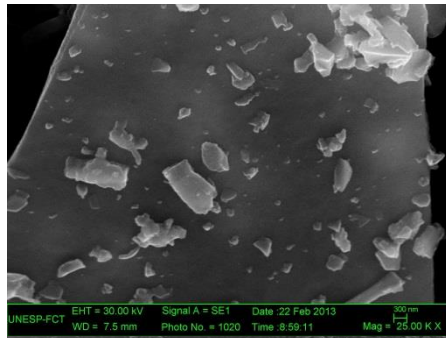
AC/TR=
20

EG/TR=
320

Eu³⁺=
2%

FONTE: fornecida pelo microscópio MEV CARL ZEISS, modelo *EVO LS15*.

Figura 21 – Imagens de MEV das amostras de Y_2O_3 e $Y_2O_3:Eu^{3+}$ preparado com SB.

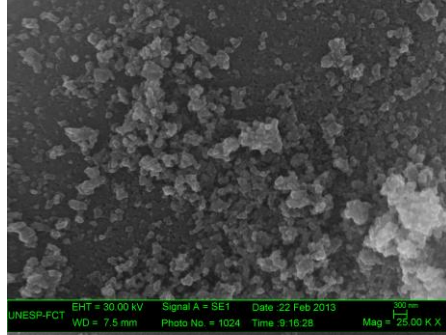


(a) EXP 1

AC/TR=
2

SB/TR=
1

Eu³⁺=
0%

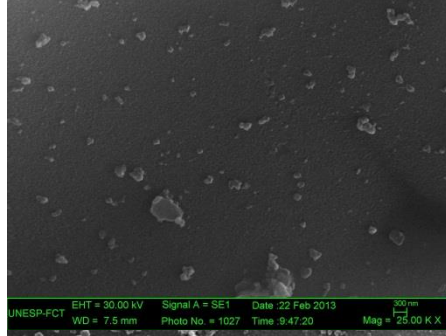


(c) EXP 3

AC/TR=
4

SB/TR=
1

Eu³⁺=
0%

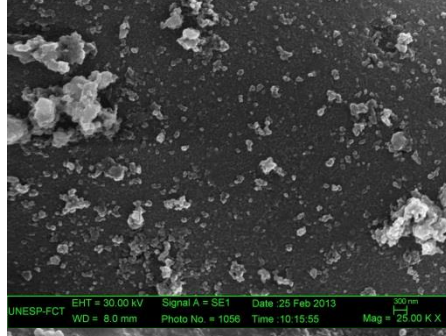


(e) EXP 5

AC/TR=
2

SB/TR=
3

Eu³⁺=
0%

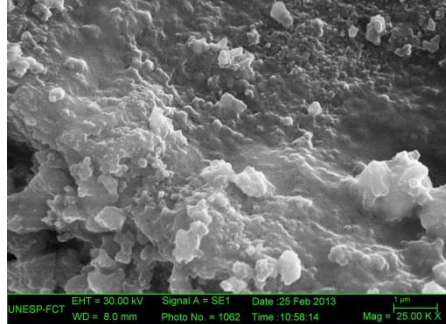


(g) EXP 7

AC/TR=
4

SB/TR=
3

Eu³⁺=
0%

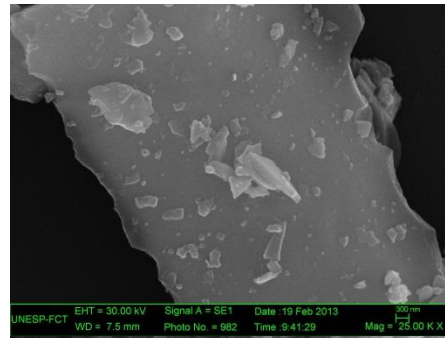


(i) EXP 9

AC/TR=
3

SB/TR=
2

Eu³⁺=
0%

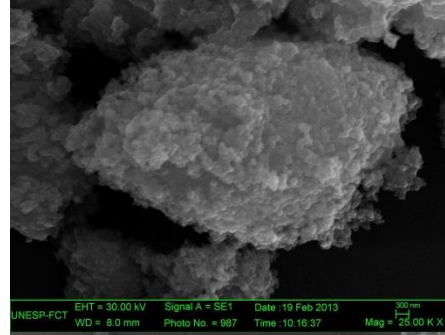


(b) EXP 2

AC/TR=
2

SB/TR=
1

Eu³⁺=
2%

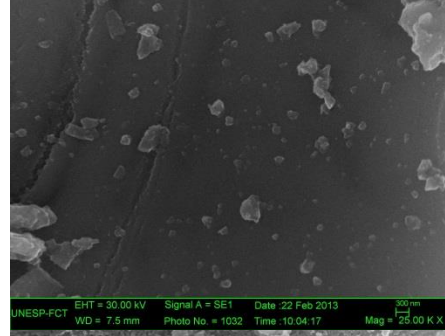


(d) EXP 4

AC/TR=
4

SB/TR=
1

Eu³⁺=
2%

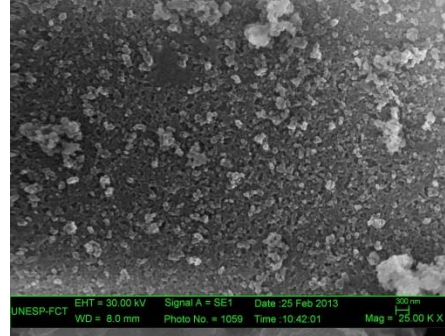


(f) EXP 6

AC/TR=
2

SB/TR=
3

Eu³⁺=
2%

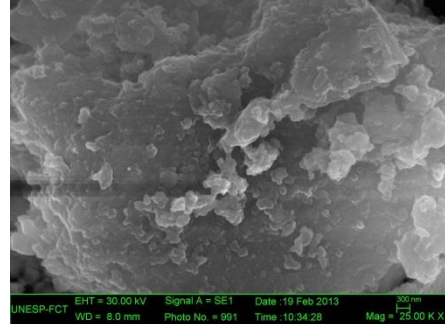


(h) EXP 8

AC/TR=
4

SB/TR=
3

Eu³⁺=
2%



(j) EXP 10

AC/TR=
3

SB/TR=
2

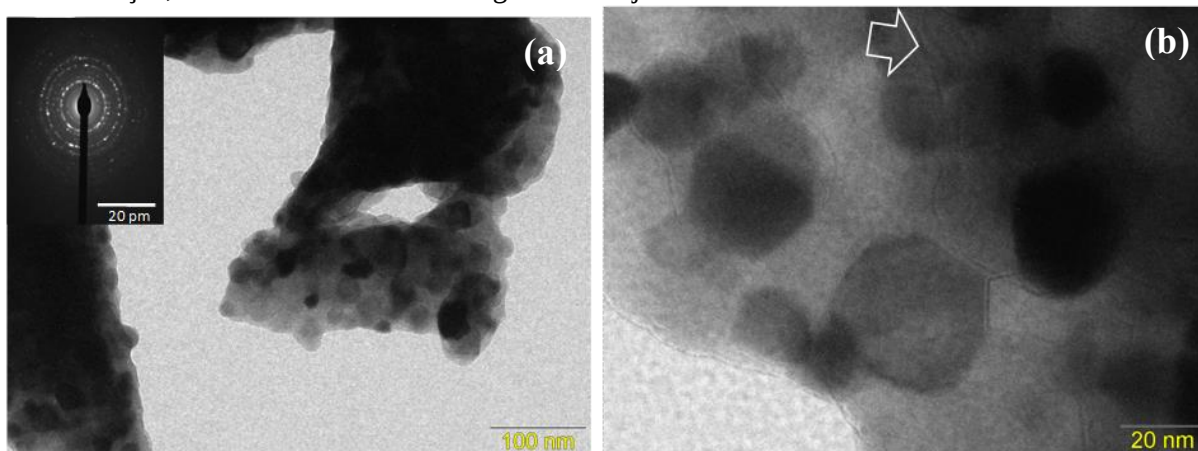
Eu³⁺=
2%

FONTE: fornecida pelo microscópio MEV CARL ZEISS, modelo *EVO LS15*.

5.4 Microscopia eletrônica de transmissão

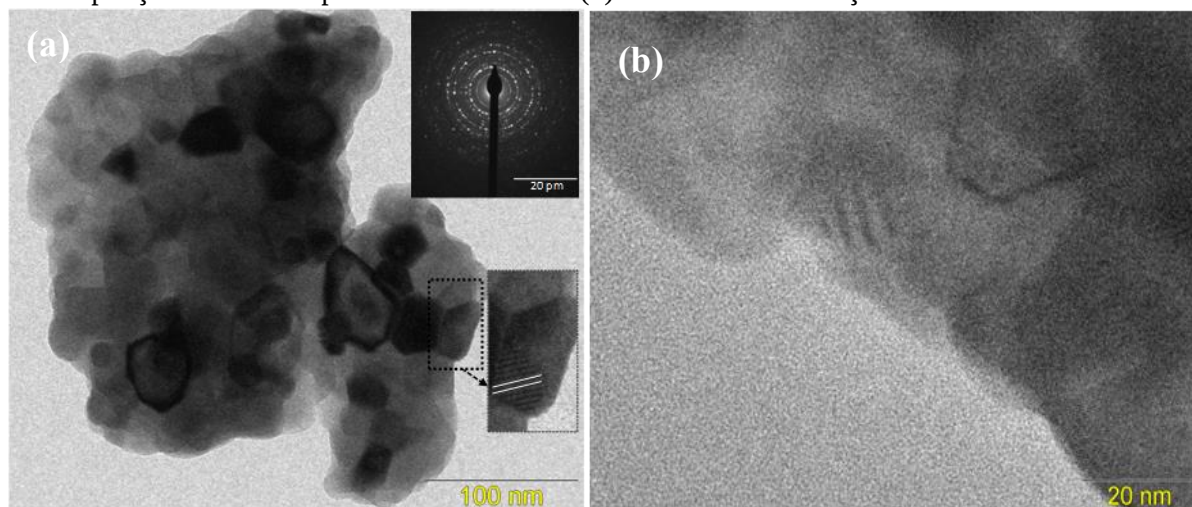
Nas Figuras 22 e 23 estão as imagens de microscopia eletrônica de transmissão de duas amostras representativas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ preparado via método Pechini modificado utilizando etilenoglicol (AC/TR= 27 e EG/TR= 430) e sorbitol (AC/TR= 2 e SB/TR= 1) como agentes complexantes, respectivamente. As duas amostras escolhidas possuem a maior intensidade relativa de luminescência. Nas imagens das Figuras 22 (a) e 23 (a) é possível confirmar o que já havia sido verificado por MEV, ou seja, as partículas em ambos os casos se apresentam na forma de aglomerados. No entanto, a resolução das imagens de MET permite observar os contornos de grãos com uma melhor definição, e que se tratam realmente de partículas esferoidais com diâmetro na faixa de 10 a 30 nm no caso da amostra obtida via EG e uma faixa um pouco mais ampla, de 10 a 50 nm, para as partículas em que o sorbitol foi o agente complexante. No entanto, em ambos os casos, a medida de SAED obtida (*selected-area electron-diffraction*), ou seja, difração de elétrons de uma área selecionada, visualizada no canto esquerdo e direito das Figuras 22 (a) e 23 (a), respectivamente, mostra a natureza cristalina das partículas e que são idênticas. Devido ao tipo de anel gerado no padrão SAED, é possível garantir que estas amostras são policristalinas, em concordância, com os dados anteriormente discutidos de difração de raios X, e também que as partículas são randomicamente orientadas no suporte polimérico utilizado para realizar as imagens de MET. Nas Figuras 22 (b) e 23 (b) têm-se as imagens de alta resolução, as quais no caso da amostra a partir de EG permitem visualizar melhor os contornos de grão e ainda observar o aparecimento de sobreposição de planos na forma de franjas de Moiré. Já para a amostra feita utilizando sorbitol, a imagem com menor magnificação, Figura 23 (a) já tem resolução suficiente para observar-se a definição dos planos de difração, melhor visualizado na ampliação incluída na Figura, ilustrando a alta cristalinidade do material preparado. Estas observações estão em concordância com sistemas anteriormente estudados da mesma fase óxido de ítrio, porém dopado com Er^{3+} e Yb^{3+} e preparado pelo método Pechini utilizando etilenoglicol ^[91]. Desta forma verifica-se que a mudança do agente polimerizante não leva a diferenças do ponto de vista de cristalinidade e contornos de grão, embora aparentemente contribua para a incidência de partículas com maior diâmetro. Devido o custo para a geração das imagens, não foi possível analisar todas as amostras preparadas, então as ferramentas da Quimiometria não foram aplicadas para esta técnica.

Figura 22 – Imagens de MET sob 200 kV para amostra de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (AC/TR= 27 e EG/TR= 430) preparada utilizando EG como agente polimerizante, onde (a) é a imagem de aglomerado de partículas tendo no canto superior esquerdo o padrão SAED (*selected-area electron-diffraction*) e (b) MET de alta resolução, onde a seta destaca uma região de franjas de Moiré.



FONTE: fornecida pelo microscópio eletrônico de transmissão PHILIPS, modelo CM200.

Figura 23 – Imagens de MET sob 200 kV para amostra de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (AC/TR= 2 e SB/TR= 1) preparada utilizando SB como agente polimerizante, onde (a) é a imagem de aglomerado de partículas tendo no canto superior direito o padrão SAED (*selected-area electron-diffraction*) e inferior direito uma ampliação destacando planos bem definidos (b) MET de alta resolução.

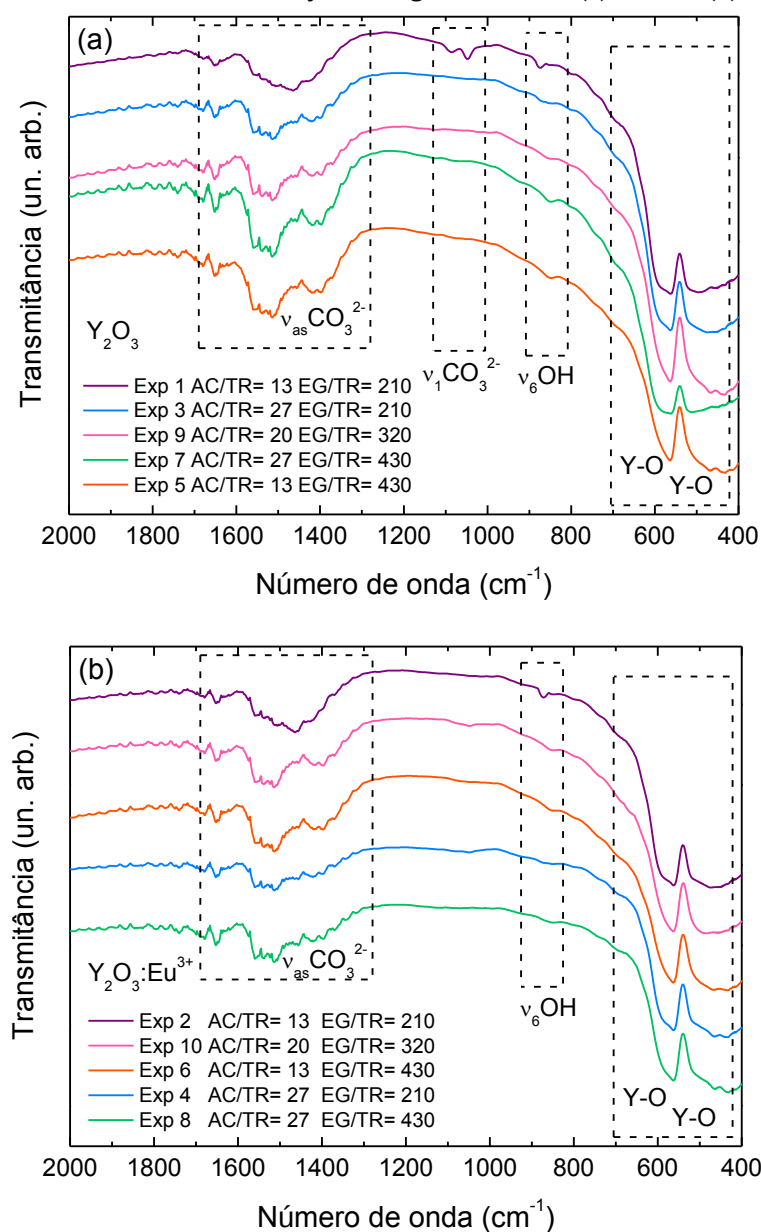


FONTE: fornecida pelo microscópio eletrônico de transmissão PHILIPS, modelo CM200.

5.5 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

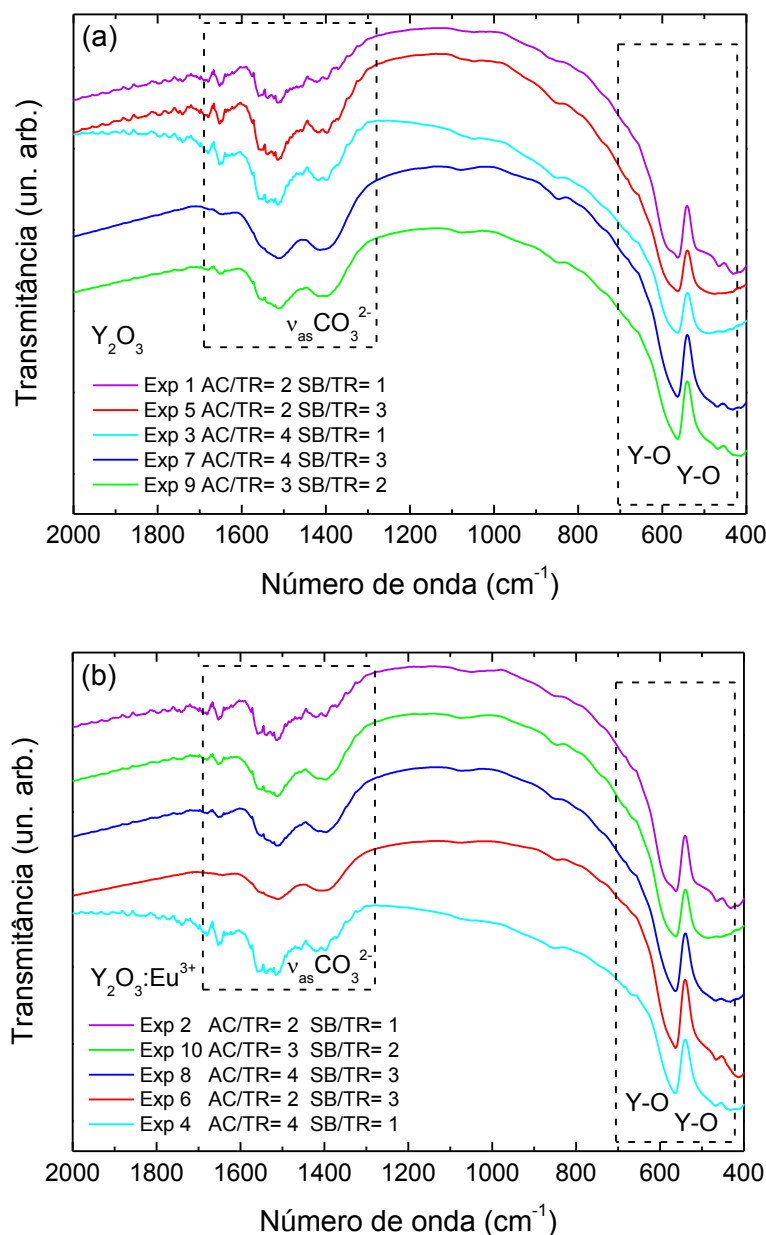
A caracterização por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho teve como objetivo investigar os modos vibracionais característicos dos luminóforos, assim como das possíveis espécies presentes, tais como matéria orgânica, carbonato, água, etc. Nas Figuras 24 e 25 têm-se os espectros de absorção na região do IV no intervalo de 2000 a 400 cm^{-1} de todas as amostras preparadas, utilizando ambos agentes complexantes, etilenoglicol (EG) e sorbitol (SB), respectivamente, nas diferentes condições de síntese.

Figura 24 – Espectros vibracionais de absorção na região do IV de (a) Y_2O_3 e (b) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ via EG.



FONTE: elaborada pelo autor.

Figura 25 – Espectros vibracionais de absorção na região do IV de (a) Y_2O_3 e (b) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ via SB.



FONTE: elaborada pelo autor.

Todas as pastilhas foram preparadas com a mesma massa de amostra e de KBr, com o objetivo de fazer uma análise comparativa de intensidades e de posição das bandas. Desta forma, os pós com diferentes condições de síntese possuem espectros no IV com perfis muito semelhantes, o que reflete num comportamento vibracional similar. As bandas observadas em 1654, 1530 e 1390 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento assimétrico do grupo carbonato, $\nu_{\text{as}}\text{CO}_3^{2-}$, e em 1096 cm^{-1} ao estiramento simétrico $\nu_1\text{CO}_3^{2-}$. A presença de espécies carbonato provavelmente pode ser atribuída ao fato de que os óxidos de terras raras são de natureza relativamente básica o que favorece sua reação com moléculas de CO_2 da atmosfera; além

disso, o material preparado possui partículas com tamanho nanométrico e de elevada área superficial, e consequentemente, elevada reatividade superficial ^[92]. Seria muito improvável pela temperatura de calcinação, a permanência de resíduos provenientes da matéria orgânica precursora. Segundo um trabalho, que é referência no assunto na literatura, estiramento assimétrico de grupos carbonatos de natureza orgânica são observáveis ^[93] no intervalo de 1850 a 1750 cm^{-1} , região esta acima da que é verificada nas amostras analisadas. Além do grupo carbonato, também é possível observar uma banda muito fraca em 868 cm^{-1} , característica do estiramento simétrico da hidroxila, $\nu_6\text{OH}$, que pode ser resultado de água adsorvida durante a preparação das pastilhas dos óxidos diluídos em KBr ^[94].

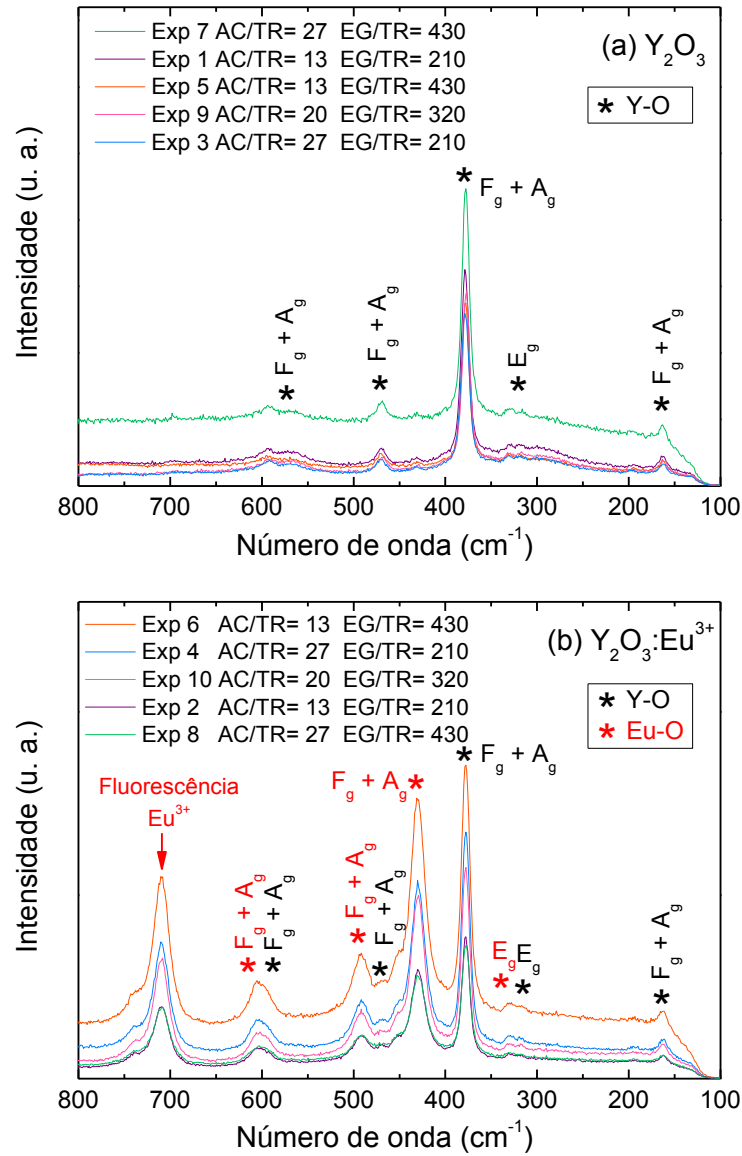
A partir da região entre 700 e 400 cm^{-1} tem-se a comprovação da presença de material inorgânico, ou seja, a formação de óxido de ítrio, pois se podem observar os modos vibracionais característicos da ligação ítrio-oxigênio (YO) em menor número de onda, localizadas em 559 e 456 cm^{-1} ^[95]. A dopagem em 2% em mol de Eu^{3+} não proporcionou alterações nestas bandas, o que pode ser considerado um indício de que ocorreu a dopagem, ou seja, a substituição efetiva na rede cristalina, dos íons Y^{3+} por Eu^{3+} , o que também foi corroborado pelos dados de DRX. Além disso, não são observados deslocamentos nas bandas analisadas em função da variação do agente complexante utilizado. No entanto, como os principais modos vibracionais relacionados às ligações M-O (que podem ser Y-O ou Eu-O) encontram-se em número de onda abaixo de 600 cm^{-1} , o que dificulta uma visualização apropriada das bandas resultantes e até sua não observação por estar eventualmente fora do intervalo medido, a técnica de espectroscopia Raman será na sequência discutida de forma a complementar os dados de espectroscopia no IV.

5.6 Espectroscopia de Espalhamento Raman

Espectroscopia Raman é uma técnica muito sensível e fornece informações a respeito da geometria molecular (através do número de modos vibracionais ativos nos espectros Raman cujas energias estão na faixa da região no infravermelho), bem como da natureza das ligações químicas presentes na molécula. Vale a pena ressaltar que esta é uma técnica complementar à espectroscopia no IV, e que, portanto auxilia na interpretação do ponto de vista molecular e estrutural dos compostos de interesse. Os objetivos das medidas realizadas no presente trabalho foram verificar possíveis alterações no óxido final a partir das variações promovidas no processo de síntese, complementando os dados de FTIR e de DRX. Nas

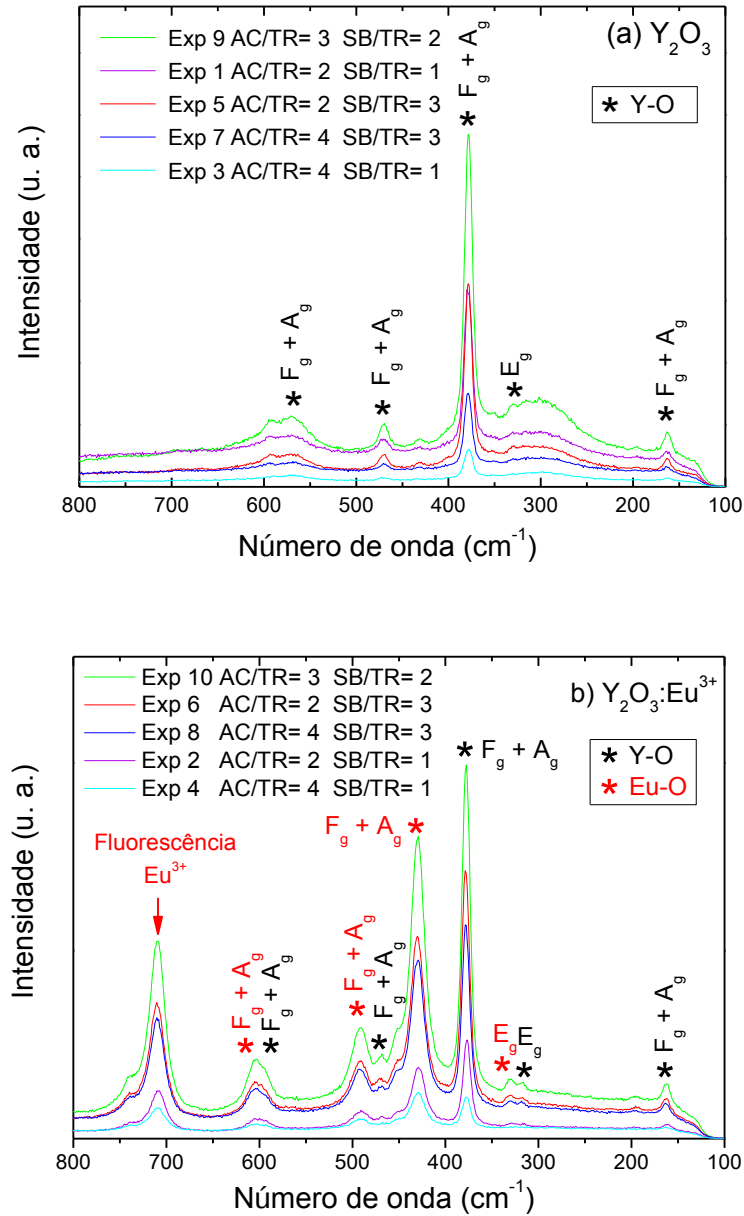
Figuras 26 e 27 têm-se os espectros Raman do óxido de ítrio não dopado e dopado com Eu^{3+} preparado com etilenoglicol (EG) e sorbitol (SB), respectivamente.

Figura 26 – Espectros Raman para (a) Y_2O_3 e (b) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ preparados com EG.



FONTE: elaborada pelo autor.

Figura 27 – Espectros Raman para (a) Y_2O_3 e (b) $Y_2O_3:Eu^{3+}$ preparados com SB.



FONTE: elaborada pelo autor.

Como já discutido na técnica de difração de raios X, o óxido de ítrio, Y_2O_3 , possui estrutura cúbica de corpo centrado, onde a célula unitária contém a célula primitiva duas vezes; desta forma apenas oito fórmulas unitárias devem ser utilizadas para a determinação teórica da quantidade de vibrações. A representação irreduzível para os modos ópticos e acústicos, segundo método Bhagavantam-Venkataryudu^[96] no Y_2O_3 cúbico, são:

$$\Gamma_{op} = 4A_g + 4E_g + 14F_g + 5A_{2u} + 5E_u + 16F_u \quad \Gamma_{ac} = F_u \quad (21)$$

onde A_g , E_g e F_g são ativas no Raman; A_{2u} e E_u são inativas e F_u é ativa no infravermelho. De modo geral, 22 linhas no Raman podem ser previstas, onde os modos E_g e F_g são duplamente e triplamente degenerados, respectivamente. O Raman ativo do Y_2O_3 cúbico pode ser dividido em 15 modos ($3A_g + 3E_g + 9F_g$) proveniente da vibração dos íons O^{2-} e sete modos ($A_g + E_g + 5F_g$) provenientes da vibração dos íons Y^{3+} [97]. Entretanto, encontra-se na literatura, que para determinar 14 linhas ativas no Raman do óxido de ítrio, é necessário realizar medidas com 20.000 acumulações a 300 K. Já para a identificação das 22 linhas ativas deve se utilizar a técnica de Raman polarizado, com 1.000 acumulações e temperatura de 80 K [98].

Os espectros Raman registrados para todas as amostras, Figuras 26 e 27, estão de acordo com dados reportados na literatura [98, 99]. Os seguintes modos Raman são observados em 163, 331, 250-345, 377, 431, 469, 591 cm^{-1} para a vibração Y-O; e 317, 429, 470, 604 cm^{-1} para a vibração Eu-O, onde o modo em 377 cm^{-1} apresenta a maior intensidade de espalhamento. Primeiramente, pode-se notar que nenhum dos espectros apresenta o número total de bandas possíveis, uma vez que as medidas foram feitas com apenas uma acumulação e em temperatura ambiente, o que leva ao alargamento de várias bandas as quais devem estar sobrepondo modos vibracionais próximos em energia. Na Tabela 24 têm-se os modos vibracionais característicos da ligação M-O observados nos espectros Raman do Y_2O_3 e $Y_2O_3:Eu^{3+}$, em concordância com os dados reportados na literatura.

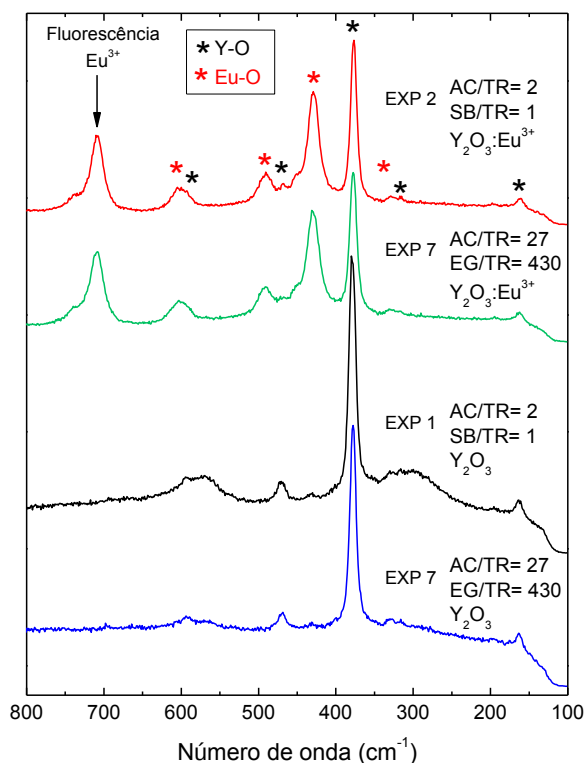
Tabela 24 – Atribuição das bandas no espectro Raman de Y_2O_3 e $Y_2O_3:Eu^{3+}$.

Y_2O_3			$Y_2O_3:Eu$		
ν (cm^{-1})	Modo vibracional	Ligação	ν (cm^{-1})	Modo vibracional	Ligação
163	$F_g + A_g$	Y-O	163	$F_g + A_g$	Y-O
250-345	E_g	Y-O	317	E_g	Eu-O
377	$F_g + A_g$	Y-O	331	E_g	Y-O
431	$F_g + A_g$	Y-O	377	$F_g + A_g$	Y-O
469	$F_g + A_g$	Y-O	429	$F_g + A_g$	Eu-O
591	$F_g + A_g$	Y-O	468	$F_g + A_g$	Y-O
			470	$F_g + A_g$	Eu-O
			604	$F_g + A_g$	Eu-O
			709	Fluorescência Eu	-

FONTE: elaborada pelo autor.

Na Figura 28 estão espectros comparativos de amostras dopadas e não dopadas obtidas nas mesmas condições a partir dos dois agentes complexantes.

Figura 28 – Espectros Raman de amostras de Y_2O_3 e $Y_2O_3:Eu^{3+}$ obtidas nas mesmas condições.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Desta forma, a partir da comparação dos espectros relativos à fase Y_2O_3 sem a presença de Eu^{3+} com os espectros das amostras dopadas é possível observar o aparecimento de modos vibracionais deslocados em função da variação do metal na ligação M-O. Com destaque, percebe-se a banda em 377 cm^{-1} referente à ligação Y-O que é detectada tanto nas amostras dopadas quanto não dopadas, sendo que a dopagem com Eu gera uma banda igualmente intensa em 420 cm^{-1} , o que comprova presença de Eu ocupando sítios de Y na matriz hospedeira. Vale a pena destacar que o sinal observado em 709 cm^{-1} não deve ser de natureza vibracional, mas sim resultado da excitação eletrônica do íon Eu^{3+} pelo laser utilizado (633 nm) o qual leva à produção de luminescência induzida de todas as transições do Eu^{3+} com energia menor do que a do laser. Nesta região, 662 nm , esta emissão deve ser oriunda do grupo de transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{3-4}$.

Nas Tabelas 25 e 26 têm-se as posições e a largura à meia altura (FWHM) das principais bandas atribuídas às ligações Y-O do Y_2O_3 e das ligações Y-O e Eu-O do $Y_2O_3:Eu^{3+}$, preparados com EG e SB, respectivamente.

Tabela 25 – Posição de banda e FWHM dos modos vibracionais das ligações Y-O e Eu-O, via EG.

Ordem padrão	Dopagem de Eu ³⁺ (%)	AC/TR	EG/TR	Y-O		Eu-O	
				ν (cm ⁻¹)	<i>FWHM</i>	ν (cm ⁻¹)	<i>FWHM</i>
1	0	13	210	378,769	11,592	–	–
2	2	13	210	377,694	11,825	430,204	23,386
3	0	27	210	378,769	11,768	–	–
4	2	27	210	377,694	12,378	430,204	23,024
5	0	13	430	377,694	10,934	–	–
6	2	13	430	377,694	13,994	431,272	26,828
7	0	27	430	377,694	12,511	–	–
8	2	27	430	377,694	13,110	431,272	26,121
9	0	20	320	376,618	10,688	–	–
10	2	20	320	377,694	12,0878	429,137	21,436

Fonte: Elaborada pelo autor.**Tabela 26** – Posição de banda e FWHM dos modos vibracionais das ligações Y-O e Eu-O, via SB.

Ordem padrão	Dopagem de Eu ³⁺ (%)	AC/TR	SB/TR	Y-O		Eu-O	
				ν (cm ⁻¹)	<i>FWHM</i>	ν (cm ⁻¹)	<i>FWHM</i>
1	0	2	1	379,845	12,867	–	–
2	2	2	1	376,618	11,051	429,137	21,740
3	0	4	1	377,694	13,287	–	–
4	2	4	1	377,694	14,434	429,137	24,788
5	0	2	3	378,769	10,847	–	–
6	2	2	3	378,769	11,860	430,204	22,394
7	0	4	3	378,769	12,450	–	–
8	2	4	3	378,769	11,831	429,137	22,331
9	0	3	2	378,769	11,802	–	–
10	2	3	2	377,694	11,848	429,137	21,536

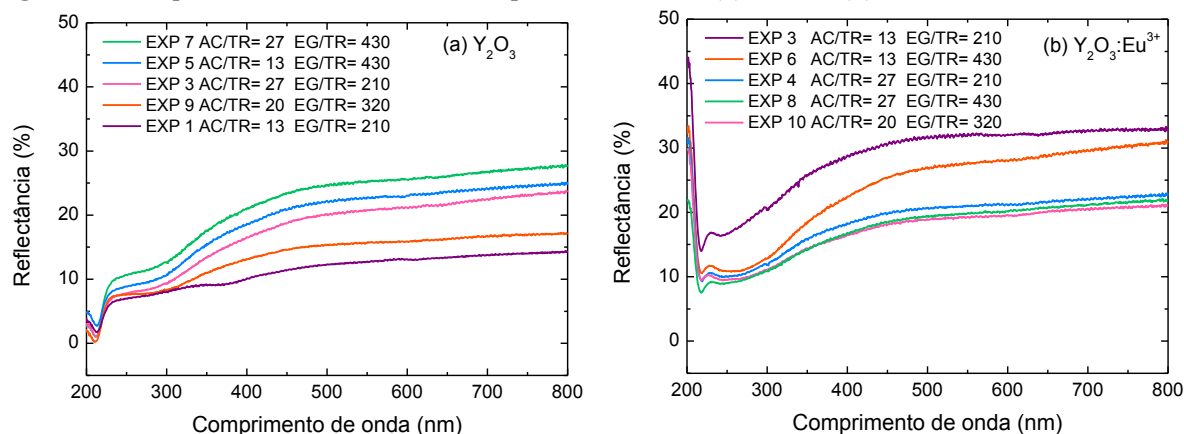
Fonte: Elaborada pelo autor.

Pode-se observar um pequeno deslocamento, $\pm 1,075 \text{ cm}^{-1}$, nos valores de número de onda, este valor é compatível ao valor de passo das medidas na região destas bandas observadas, portanto, tal deslocamento está dentro do limite de erro. Portanto, a estrutura local do metal na rede (tanto Y quanto Eu) não está sofrendo alteração independentemente do tipo de condição e da presença ou não de dopante, ou seja, as distâncias M-O e o grau de ordenamento a curta distância da estrutura estão sendo preservadas em todos os casos.

5.7 Espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis

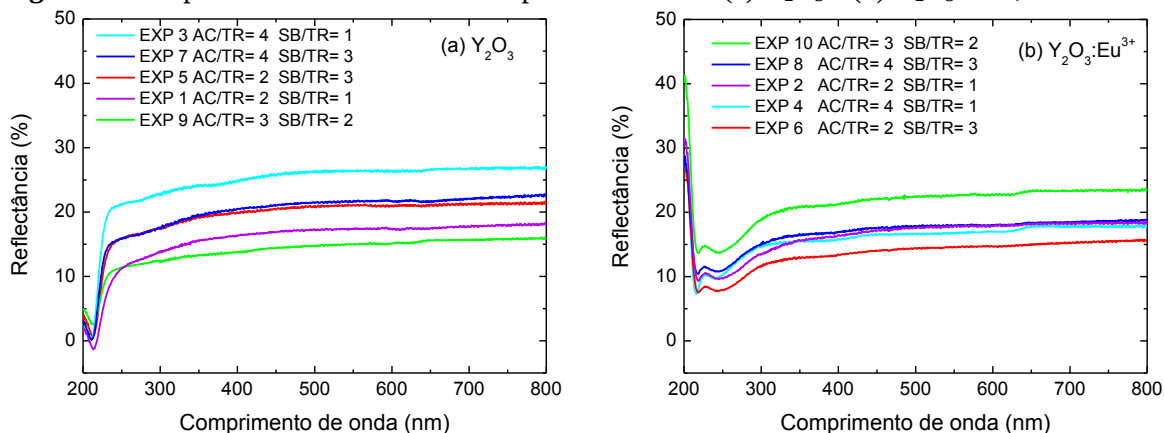
Nas Figuras 29 e 30 estão os espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para as amostras de óxido de ítrio não dopado e dopado com Eu^{3+} preparado com os agentes complexantes, EG e SB, respectivamente, contra um padrão de referência (MgO). Duas regiões podem ser destacadas nos espectros acima representados. A primeira delas está relacionada às absorções características do íon Eu^{3+} , para o caso da fase $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e a segunda região de interesse nos espectros apresentados está relacionado ao band gap do Y_2O_3 e do $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

Figura 29 – Espectro de reflectância difusa para as amostras (a) Y_2O_3 e (b) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, via EG.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 30 – Espectro de reflectância difusa para as amostras (a) Y_2O_3 e (b) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, via SB.

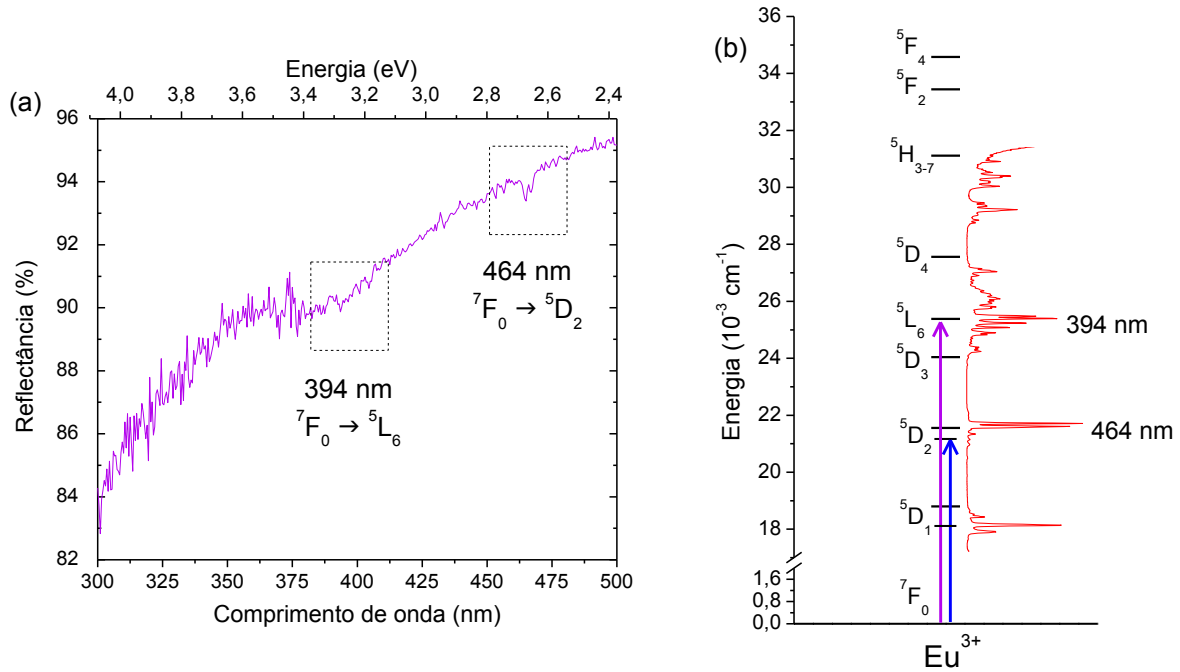


Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 31 (a) tem-se uma ampliação da região em que as mesmas estão contidas, região compreendida entre 300 e 500 nm; na Figura 31 (b) têm-se um diagrama de níveis de

energia e suas atribuições, para a amostra de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (AC/TR= 2, SB/TR=1), ao lado do diagrama de energia, um espectro de excitação da mesma amostra, que será mostrado nos resultados da técnica de espectroscopia de luminescência.

Figura 31 – Ampliação da região que compreende as absorções características dos íons Eu^{3+} para a amostra da $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, AC/TR= 2 e SB/TR=1; (b) Diagrama de níveis de energia e atribuições das transições observadas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 31 (a), observa-se, na região de 300 a 500 nm, algumas das absorções do íon Eu^{3+} a partir do estado fundamental ${}^7\text{F}_0$. O diagrama de níveis de energia apresentado na Figura 31 (b) traz as atribuições dessas transições, bem como suas respectivas energias. Pode-se observar que as duas absorções mais intensas correspondem àquelas para as seguintes transições, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ em 464 nm, e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, em 394 nm, aproximadamente ^[37].

A segunda região de interesse nos espectros apresentados nas Figuras 29 e 30, diz respeito à acentuada absorção na região do ultravioleta, abaixo de 250 nm. Ambas as amostras não dopadas apresentam uma banda semelhante ao redor de 220 nm relacionados com a transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Y}^{3+}$ e associadas com o *band gap* óptico (E_g). Por outro lado, nas amostras dopadas, o E_g é deslocado para 238 e 250 nm para as amostras preparadas utilizando EG e SB, respectivamente. O maior desvio para o vermelho para a amostra preparada com SB pode estar relacionado com o aumento do tamanho do grão e da cristalinidade observada para os lumíniferos, conforme foi discutido para este agente complexante, nos resultados de DRX.

Na Tabela 27, têm-se os valores de reflectância difusa (%) para os luminóforos preparados com etilenoglicol e sorbitol, em dois comprimentos de onda específicos, 464 nm referente ao de absorção do íon európio ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$; e em 611 nm referente a principal emissão do íon európio, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7D_2$.

Tabela 27 – Valores de reflectância difusa em 464 e 611 nm dos luminóforos preparados via EG e SB.

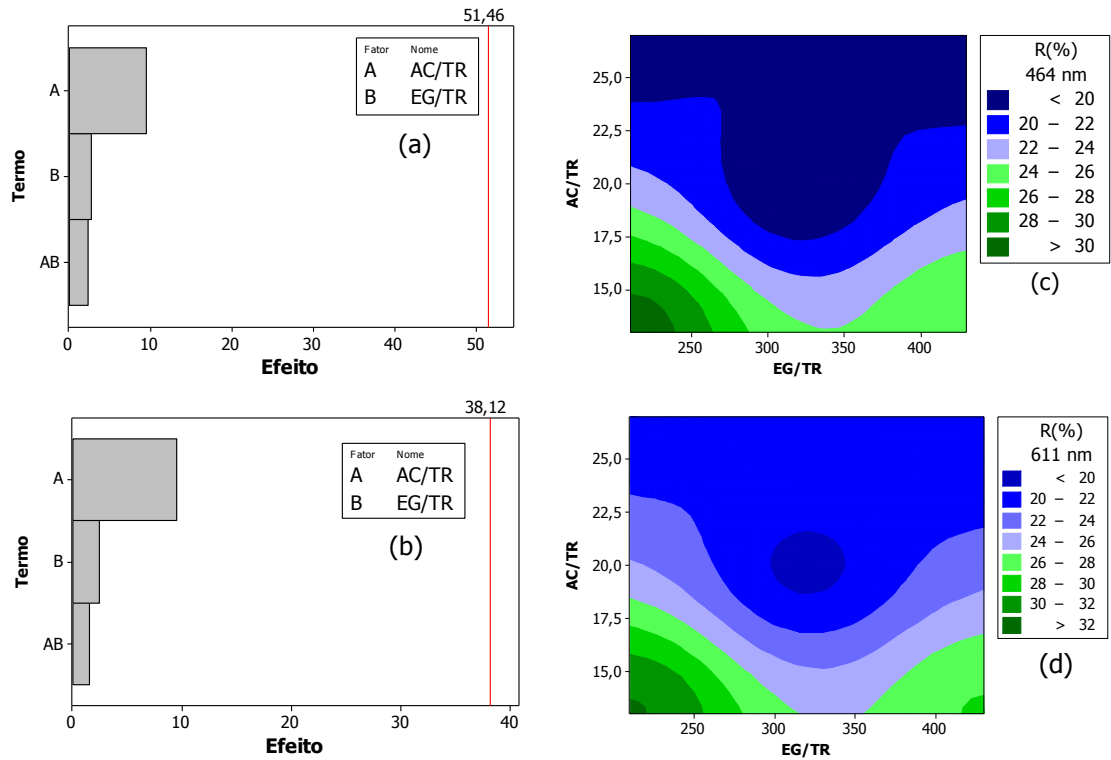
Ordem padrão	Dopagem de Eu^{3+} (%)	AC/TR	EG/TR	Refletância (%) 464 nm	Refletância (%) 611 nm
2	2	13	210	30,9	32,1
4	2	27	210	19,2	21,1
6	2	13	430	25,9	28,1
8	2	27	430	18,8	20,2
10	2	20	320	18,3	19,5

Ordem padrão	Dopagem de Eu^{3+} (%)	AC/TR	SB/TR	Refletância (%) 464 nm	Refletância (%) 611 nm
2	2	2	1	17,2	17,8
4	2	4	1	16,6	17,0
6	2	2	3	14,0	14,6
8	2	4	3	17,4	18,0
10	2	3	2	22,1	22,7

Ao compararmos individualmente cada amostra, pode-se observar que independente do comprimento de onda analisado, os valores de reflectância estão bem próximos, de forma que não há interferência nos valores de reflectância difusa em função de ser um fenômeno de absorção ou de emissão.

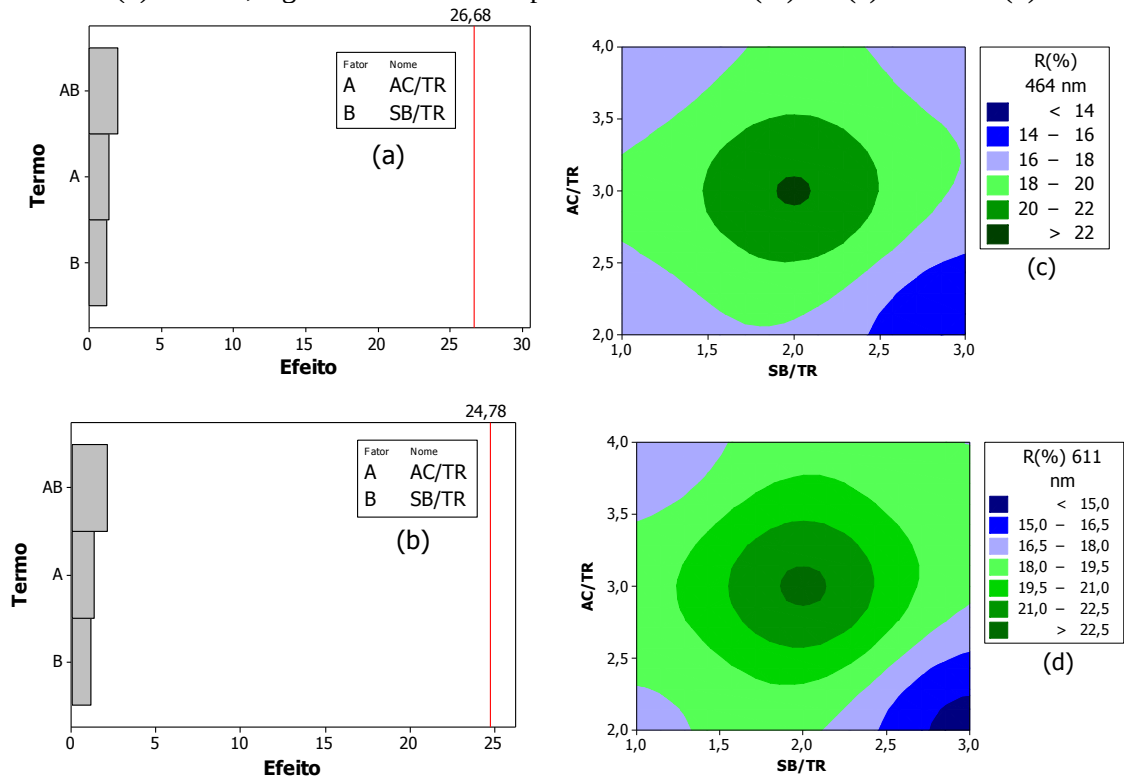
Para verificar a influência dos dois parâmetros, a proporção molar entre ácido cítrico e terras raras (AC/TR); e a proporção molar entre etilenoglicol ou sorbitol e terras raras (EG/TR e SB/TR) foram elaborado diagramas de Pareto para o comprimento de onda igual 464 nm, Figuras 32 (a) e 33 (a), e igual a 611 nm, Figuras 32 (b) e 33 (b), tendo como resposta, os valores de reflectância difusa. Além disso, gráficos de contorno foram construídos, Figuras 32 e 33. Através dos diagramas de Pareto podemos observar que nenhum efeito principal ou a combinação deles é significativo na reflectância difusa. Apesar dos efeitos não terem sido significativos, pode ser observado através do gráfico de contorno, que de acordo com os parâmetros utilizados, uma pequena variação é observada na reflectância.

Figura 32 – Para os luminóforos preparados com EG, diagrama de Pareto para a reflectância (%) em (a) 464 nm e (b) 611 nm; e gráficos de contorno para a reflectância (%) em (c) 464 nm e (b) 611 nm.



FONTE: elaborada pelo autor.

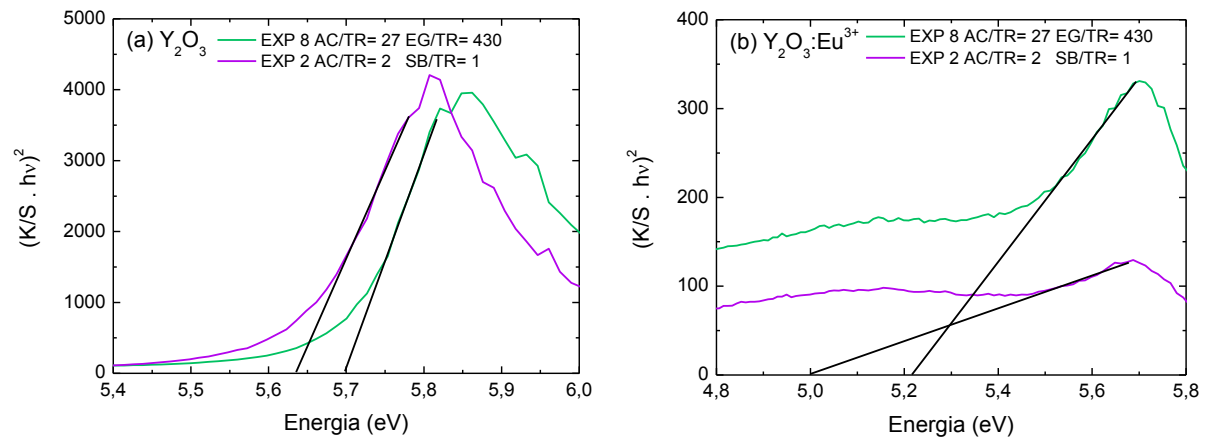
Figura 33 – Para os luminóforos preparados com SB, diagrama de Pareto para a reflectância (%) em (a) 464 nm e (b) 611 nm; e gráficos de contorno para a reflectância (%) em (c) 464 nm e (b) 611 nm.



FONTE: elaborada pelo autor.

A fim de entender melhor esse tipo de comportamento, os espectros de reflectância difusa foram utilizados para estimar os valores de *band gap* das amostras [100]. Ao construir-se o gráfico $(K/S \cdot h\nu)^n \times h\nu$ e extrapolando a porção linear da curva para ordenada zero, o *band gap* óptico (E_g) do material pode ser estimado. Pela comparação entre os gráficos $(K/S \cdot h\nu)^n \times h\nu$ de todas as amostras preparadas considerando as transições diretas e indiretas, encontrou-se que as curvas obtidas quando $n=2$ exibem o melhor *fit* linear para todas as amostras. Desta forma, analisando-se o gráfico de $(K/S \cdot h\nu)^2 \times h\nu$, obtido para todos os materiais preparados, pôde-se observar que o óxido de ítrio dopado e não dopado apresenta uma transição direta permitida, tendo sido possível então estimar os valores de *band gap* a partir destes gráficos [101]. Na Figura 34 tem-se os gráficos de $(K/S \cdot h\nu)^2 \times h\nu$ de amostras representativas preparadas com etilenoglicol (AC/TR= 27 e EG/TR= 430) e sorbitol (AC/TR= 2 e SB/TR= 1). Os valores de *band gap* determinados foram de 5,6 e 5,7 eV para as amostras não dopadas e 5,2 e 5,0 eV para as dopadas, respectivamente, as quais estão de acordo com dados da literatura [102, 103].

Figura 34 - $(K/S \cdot h\nu)^2 \times h\nu$ para estimativa do *band gap*.



Fonte: Elaborada pelo autor.

No entanto, para avaliar o modo como a variação nos parâmetros de síntese influencia os valores de *band gap* óptico é necessário uma abordagem mais detalhada. Nas Tabelas 28 e 29 estão os valores de *band gap* para o óxido de ítrio dopado e não dopado preparado com os agentes complexantes, EG e SB, respectivamente, para as demais combinações de condições de síntese variadas. Portanto, a fim de representar todos os valores estimados de *band gap* para todas as amostras e facilitar a interpretação dos dados, gráficos cúbicos foram gerados para todas as amostras preparadas com EG e SB, Figura 35. Além disso, um diagrama de Pareto dos efeitos e das interações foi utilizado para determinar a magnitude e a importância

de cada parâmetro estudado e sua influência nos valores de *band gap* das amostras preparadas com Eg e SB, Figura 36 (a) e (b), respectivamente. O gráfico mostra o valor absoluto dos efeitos e uma linha de referência está desenhada nela. Qualquer efeito que se estende para além desta linha de referência (linha vertical vermelha em Figura 36), é potencialmente significativo.

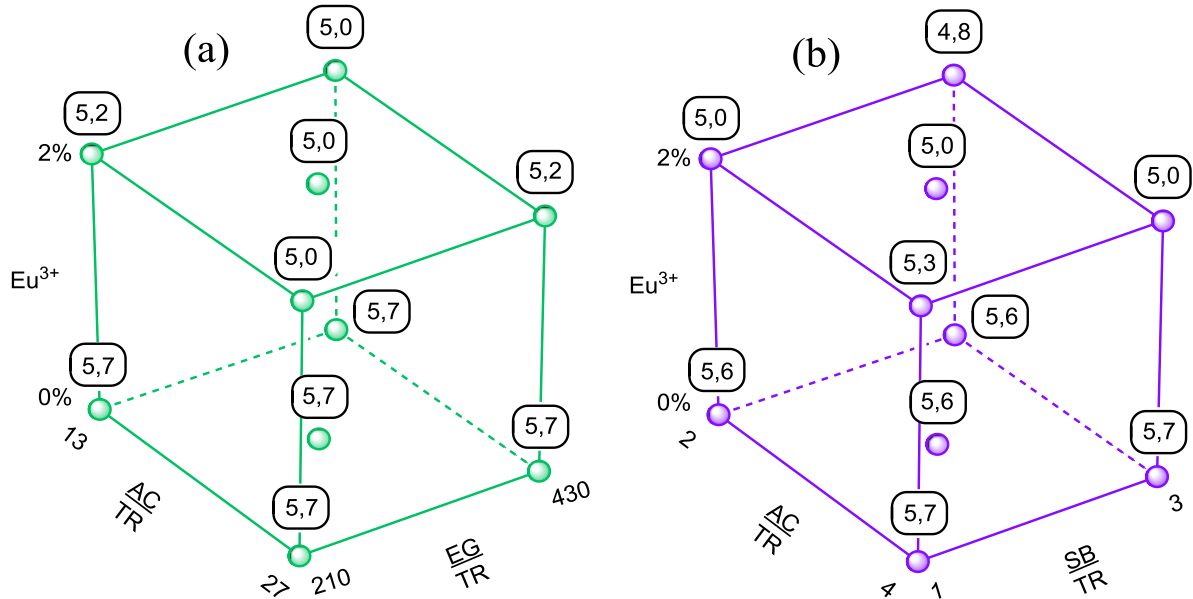
Tabela 28 – *Band gap* de Y_2O_3 e $Y_2O_3:Eu^{3+}$ via EG.

Ordem padrão	Dopagem de Eu^{3+} (%)	AC/TR	EG/TR	<i>Band gap</i> (eV)
1	0	13	210	5,7
2	2	13	210	5,2
3	0	27	210	5,7
4	2	27	210	5,0
5	0	13	430	5,7
6	2	13	430	5,0
7	0	27	430	5,7
8	2	27	430	5,2
9	0	20	320	5,7
10	2	20	320	5,0

Tabela 29 – *Band gap* do Y_2O_3 e $Y_2O_3:Eu^{3+}$ via SB.

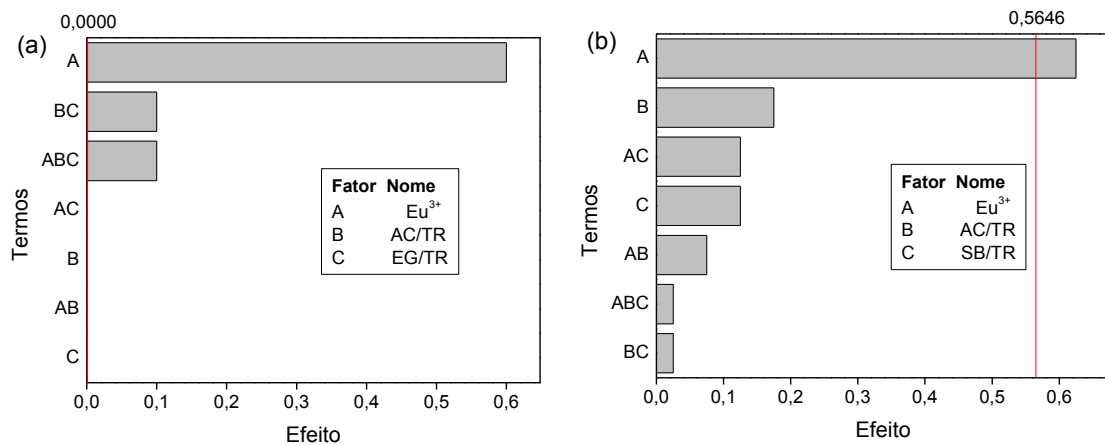
Ordem padrão	Dopagem de Eu^{3+} (%)	AC/TR	SB/TR	<i>Band gap</i> (eV)
1	0	2	1	5,6
2	2	2	1	5,0
3	0	4	1	5,7
4	2	4	1	5,3
5	0	2	3	5,6
6	2	2	3	4,8
7	0	4	3	5,7
8	2	4	3	5,0
9	0	3	2	5,6
10	2	3	2	5,0

Figura 35 – Gráfico cúbico do *band gap* para as amostras de Y_2O_3 e $Y_2O_3:Eu^{3+}$ preparadas utilizando (a) EG e (b) SB como agente complexante.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 36 – Diagrama de Pareto dos efeitos principais e interações para o *band gap* das amostras de Y_2O_3 e $Y_2O_3:Eu^{3+}$ preparadas utilizando (a) EG e (b) SB como agente complexante.

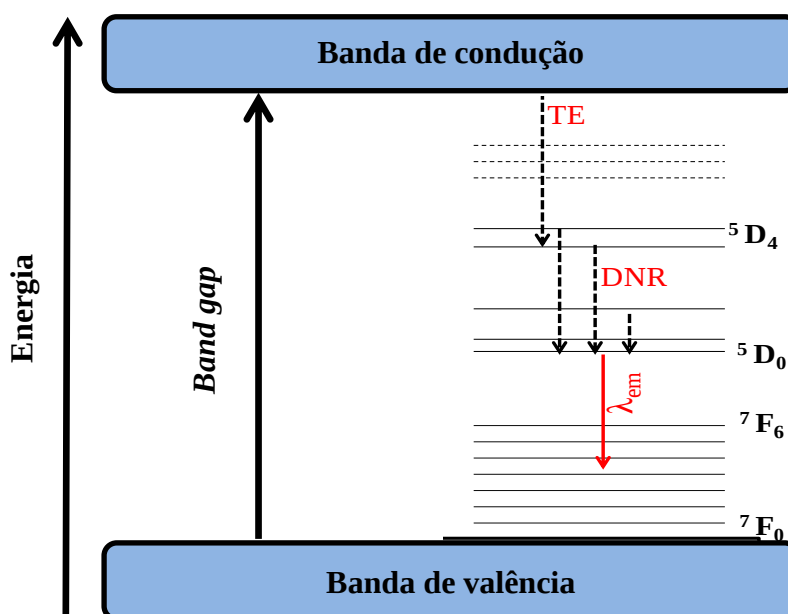


FONTE: elaborada pelo autor.

Confirmam-se através do diagrama de Pareto dos efeitos principais e das interações, que a presença de Eu^{3+} , na concentração de 2% mol na rede Y_2O_3 diminui o valor do *band gap* em ambas as amostras preparadas com EG e SB como agentes complexantes. Na verdade, a dopagem de Eu^{3+} proporcionou uma redução de 12% no valor de *band gap* do óxido de ítrio. Este efeito é esperado visto que a substituição de Y^{3+} por Eu^{3+} na estrutura cristalina do material irá resultar no surgimento de níveis de energia entre a banda de valência e a banda de condução que serão responsáveis pela diminuição do valor do bandgap dos materiais [103] resultando assim em transições do tipo indiretas, conforme mostrado na Figura 37, em que é

apresentado um diagrama representativo para as transições eletrônicas que podem ocorrer na matriz. Esta diminuição também pode ser atribuída a um efeito combinado do aumento do tamanho de grão e da cristalinidade ^[104]. Por exemplo, GU et al. ^[105], observaram que em caso de filmes de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, o valor do *band gap* é maior para os filmes com tamanho de grão menor do que para os filmes com tamanho de grão maior. É importante notar que, considerando o caso do EG, Figura 36 (a), não só a presença de Eu^{3+} influencia o valor de *band gap*, (barra do fator A), mas em menor grau, a combinação de AC/TR e EG/TR (barra BC) no gráfico e também a combinação dos três fatores A, B e C. No entanto, a presença de Eu^{3+} continua a ser o efeito mais significativo, o que valida às considerações acima.

Figura 37 – Transições possíveis para luminóforo $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.



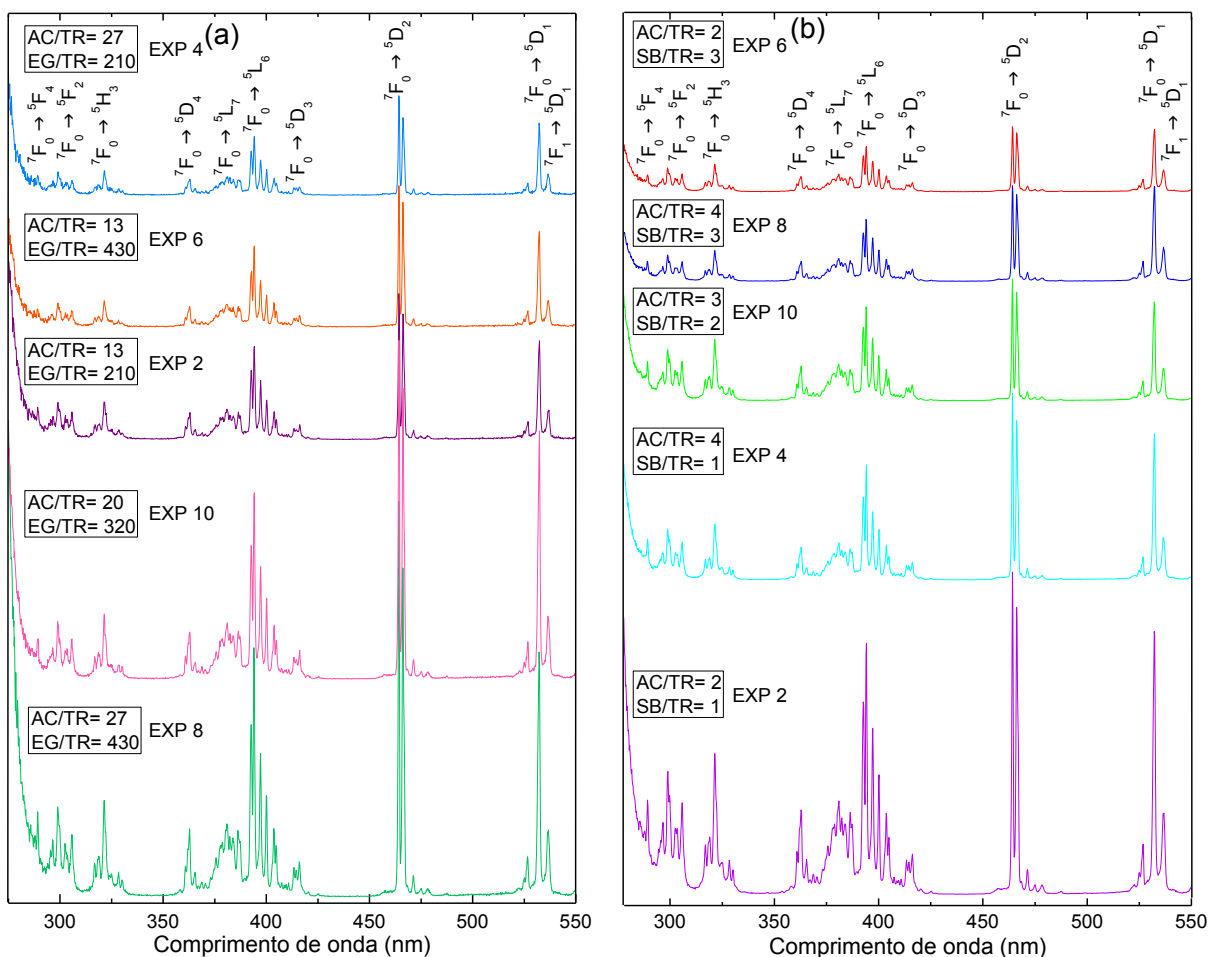
TE: transferência de energia; **DNR:** dissipação não-radiativa (fônons, por exemplo); **λ_{em} :** dissipação radiativa (luminescência).

FONTE: LU, et al. 2004 ^[106], elaborada pelo autor.

5.8 Espectroscopia de fotoluminescência

Medidas de fotoluminescência em temperatura ambiente de todos os luminóforos preparados utilizando ambos os agentes complexantes, EG e SB, foram realizadas e comparadas. Desta forma, na Figura 38 têm-se os espectros de excitação normalizados a temperatura ambiente de todas as amostras de óxido de ítrio dopado com Eu^{3+} preparado com EG e SB, respectivamente. Nestes espectros, ao fixar-se o comprimento de onda de emissão em 611 nm, que corresponde à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ observa-se a excitação do Eu^{3+} em diversas regiões, listadas na Tabela 30, que foram atribuídas segundo relatos da literatura [37].

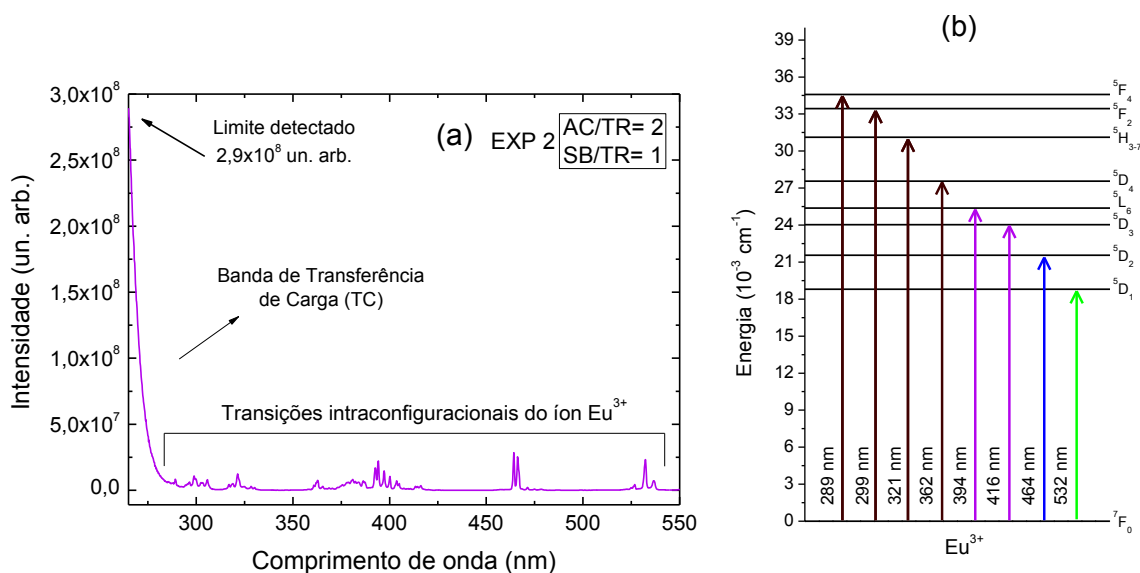
Figura 38 – Espectros de excitação a temperatura ambiente fixando-se comprimento de onda de emissão em 611 nm de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, via (a) EG e (b) SB.



FONTE: elaborada pelo autor.

Todas as amostras obtidas a partir dos diferentes agentes complexantes, ou seja, etilenoglicol e sorbitol apresentam perfis espectrais nos espectros de excitação semelhantes, Figura 38. Todas as transições de excitação características do Eu^{3+} exibem linhas muito bem definidas, independente do agente complexante utilizado. Nos espectros, têm-se uma elevação abaixo de 280 nm que corresponde ao início da banda de transferência de carga (TC), que ocorre pela excitação dos elétrons dos orbitais moleculares característicos do O^{2-} para os orbitais moleculares característicos do íon ativador Eu^{3+} ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$), Figura 39 (a). Devido ao limite de detecção do equipamento, o máximo valor registrado da banda TC foi de $2,9 \times 10^8$ unidades arbitrárias. Já as bandas finas acima de 285 nm de mais baixa intensidade, quando comparadas à banda TC, são relativas às transições intraconfiguracionais pertencentes ao íon Eu^{3+} , em que se destacam as transições ${}^7\text{F}_J \rightarrow {}^5\text{L}_J$ e ${}^7\text{F}_J \rightarrow {}^5\text{D}_J$. Na Tabela 30 estão listadas as atribuições das principais transições detectadas nestes espectros de excitação e na Figura 39 (b) foi construído um diagrama esquemático dos níveis de energia de excitação, do estado fundamental (${}^7\text{F}_0$) para cada um dos principais estados excitados do Eu^{3+} .

Figura 39 – (a) Espectro de excitação de uma amostra de luminóforo representativa, com destaque à banda de transferência de carga (TC). (b) Diagrama esquemático dos níveis de energia da excitação do $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\lambda_{\text{em}} = 611$ nm.



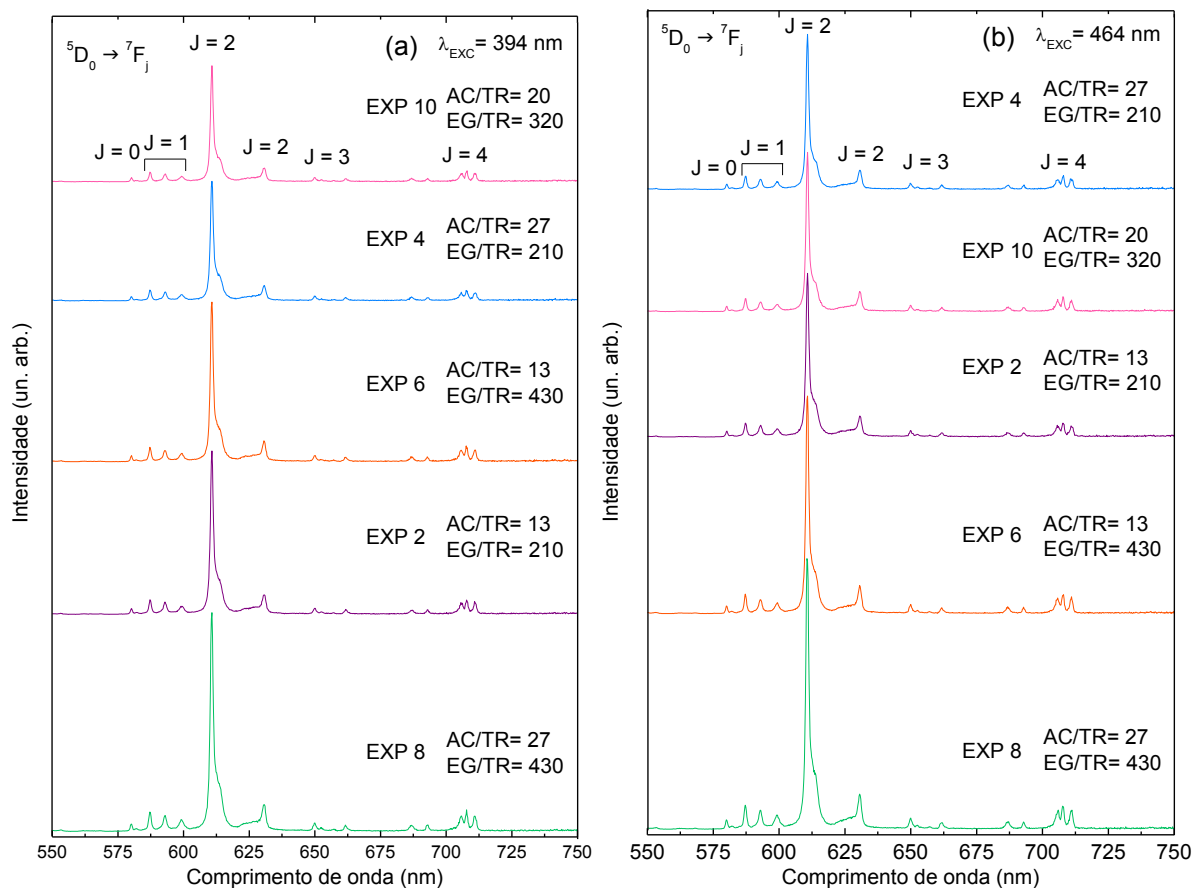
FONTE: elaborada pelo autor.

Tabela 30 – Atribuição das transições do Eu^{3+} observadas nos espectro de excitação de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, via EG e SB.

Transição	Comprimento de onda (nm)		
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{F}_4$	295,4	296,4	298,8
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{F}_2$	302,4	303,2	305,8
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{H}_{3-7}$	316,8	318,8	321,4
	324,8	328,4	330,0
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$	355,8	357,0	358,2
	359,0	359,6	360,8
	362,0	362,8	365,4
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_8$	367,0	368,8	370,4
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_6$	373,0	374,6	
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_5$	375,3	375,6	
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_4$	376,2	377,8	
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_3$	378,2		
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_7$	378,6	379,6	380,2
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_2$	381,0	382,2	383,8
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$	386,2	392,6	394,0
	397,2	400,0	
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$	403,6	404,8	406,0
	407,4	408,6	410,8
	413,4	414,4	416,0
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$	464,2	466,2	468,2
	471,2	475,0	478,2
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$	525,0	526,6	
$^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$	532,2	536,8	

Nas Figuras 40 e 41, têm-se os espectros de emissão de todas as amostras de óxido de ítrio dopado com európio preparadas com etilenoglicol e sorbitol, respectivamente. No caso da emissão, fixando-se o comprimento de onda de excitação em 394 e 464 nm, posições estas relativas ao máximo das transições $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ e $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$, respectivamente, foram identificados os conjuntos de transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4). As transições do európio observadas são provenientes do nível $^5\text{D}_0$ que decaem radiativamente para o termo fundamental $^7\text{F}_J$, sendo que estas transições, suas atribuições e seus mecanismos estão listados na Tabela 31. Similarmente, um diagrama esquemático detalhado do $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\lambda_{\text{em}} = 611$ nm, dos níveis de energia de emissão foi construído, Figura 42.

Figura 40 – Espectros de emissão de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, via EG, temperatura ambiente.

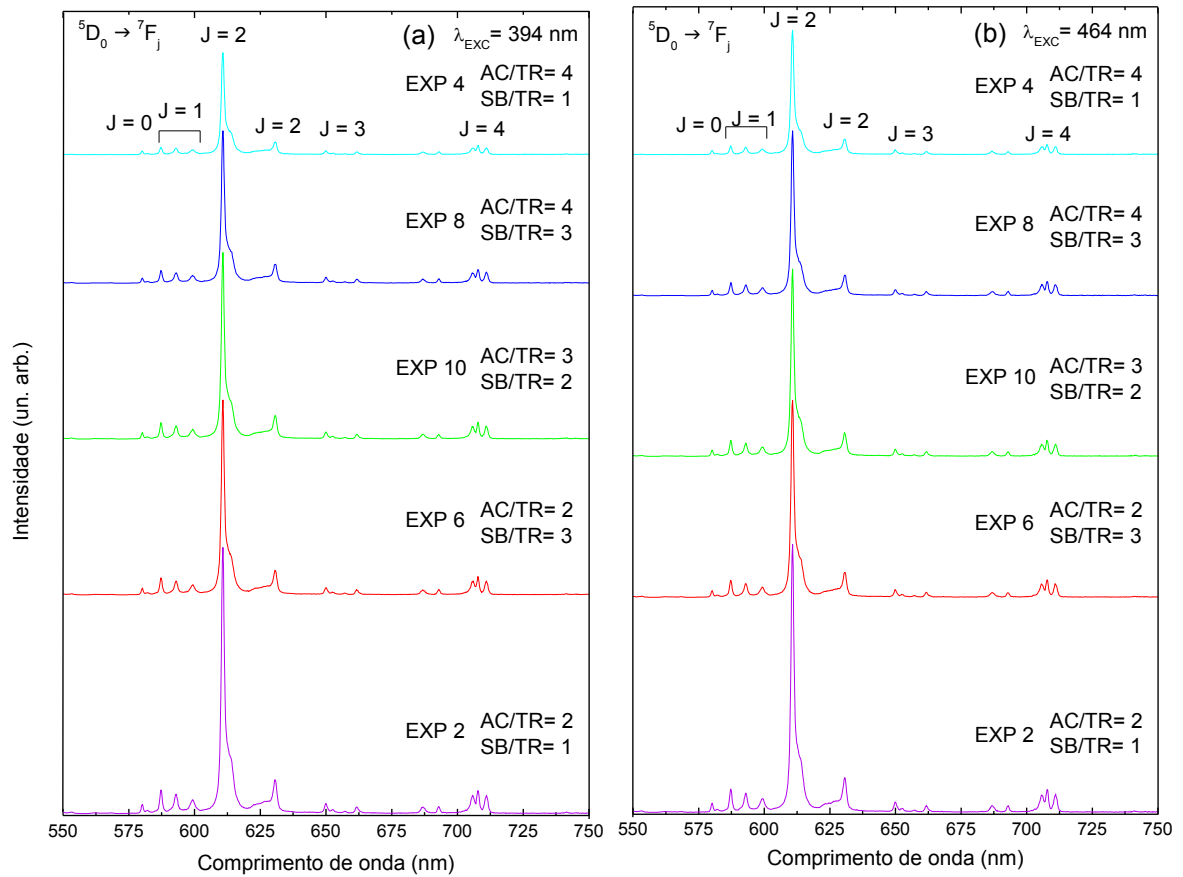


FONTE: elaborada pelo autor.

Tabela 31 – Transições do íon Eu^{3+} e atribuição dos mecanismos que possibilitam a existência da transição e região espectral em que a transição ocorre.

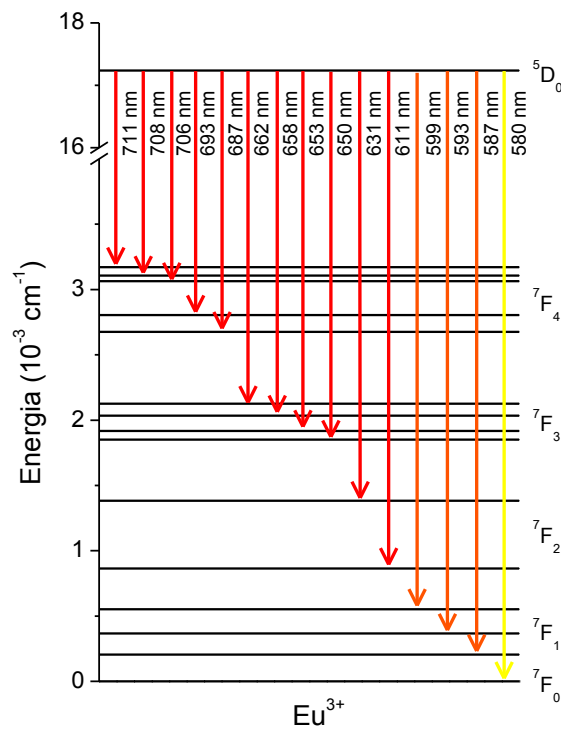
Transição	Mecanismo	Região (nm)	Depende da simetria
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	Dipolo elétrico	577 – 581	Sim
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	Dipolo magnético	585 – 600	Não
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	Dipolo elétrico	610 – 625	Sim
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	Dipolo elétrico	640 – 655	Sim
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	Dipolo elétrico	680 – 710	Sim
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$	Dipolo elétrico	740 – 770	Sim
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$	Dipolo elétrico	810 – 840	Sim

Figura 41 – Espectros de emissão de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, via SB, temperatura ambiente.



FONTE: elaborada pelo autor.

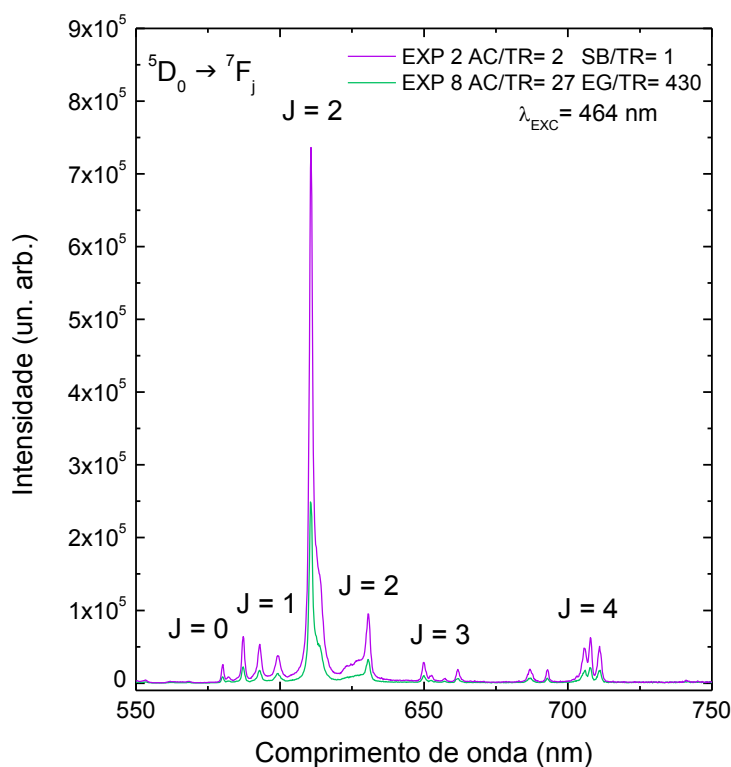
Figura 42 – Diagrama esquemático dos níveis de energia de emissão do $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\lambda_{\text{exc}} = 464$ nm.



FONTE: elaborada pelo autor.

Para todas as amostras preparadas, as emissões observadas no intervalo entre 550 e 750 nm são atribuídas ao grupo de transições entre os estados $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) do Eu^{3+} com a máxima intensidade em 611 nm relativa à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ dita hipersensitiva, permitida por dipolo elétrico. A partir dos espectros, é possível verificar que todos são idênticos, o que indica que o ambiente químico do Eu^{3+} é o mesmo para todas as amostras, o que foi comprovado pelas medidas de FTIR e Raman. Além disso, a comparação destes dados espectroscópicos permite determinar a melhor combinação testada para produzir um luminóforo com maior intensidade de emissão relativa, sendo AC/TR= 27 e EG/TR= 430 para as amostras preparadas com etilenoglicol e AC/TR= 2 e SB/TR= 1 para as preparadas com sorbitol. Na Figura 43, têm-se os espectros de emissão destas duas amostras, com $\lambda_{\text{exc}} = 464$ nm.

Figura 43 – Espectros de emissão das amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ preparado com EG e SB que apresentam a maior intensidade de emissão relativa dentre as diferentes condições testadas para cada caso.



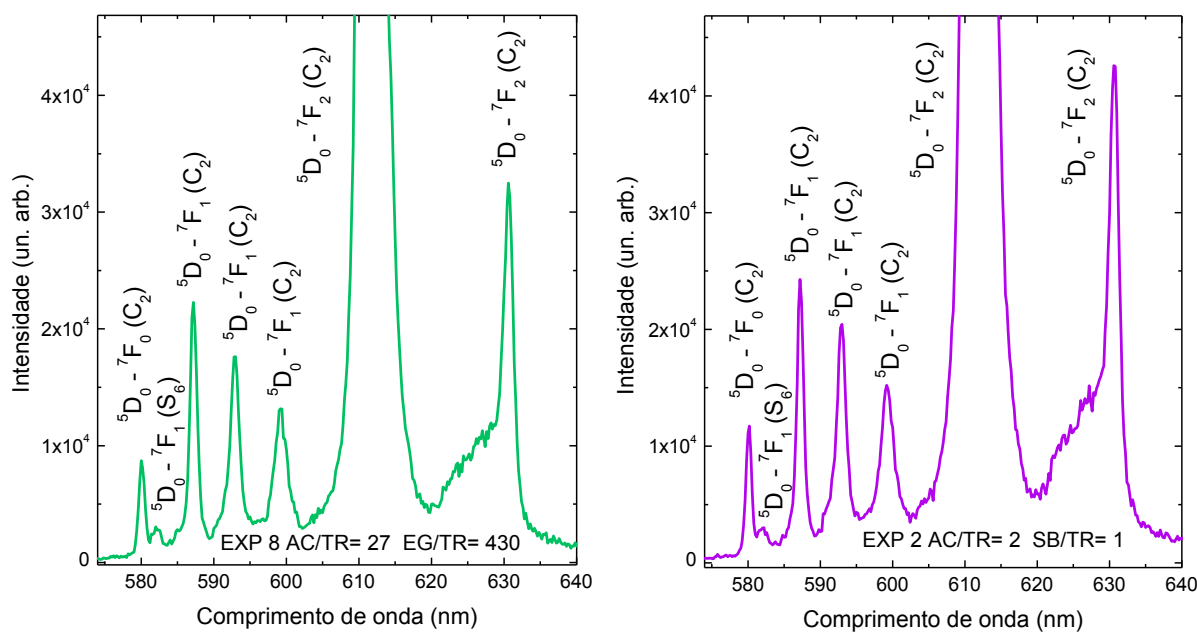
FONTE: elaborada pelo autor.

O luminóforo preparado com o uso de sorbitol possui uma maior intensidade de emissão relativa do que o óxido preparado com etilenoglicol. O agente polimerizante, sorbitol, possui uma estrutura molecular maior do que o etilenoglicol, gerando um precursor

polimérico, que ao ser calcinado pode ter promovido um aumento do crescimento do grão, com diminuição da área superficial. Tal alteração pode promover um incremento nas propriedades luminescentes, similarmente ao comportamento observado para o espalhamento Raman. Tal raciocínio pode ser comprovado através do tamanho médio de cristalito, que para a amostra preparada com sorbitol é 27,5 nm e com etilenoglicol, 19,6 nm. Assim, um maior tamanho de cristalito pode resultar em maior espaçamento entre os íons Eu^{3+} , o que prejudica a transferência de energia entre ativadores, o que pode resultar em perdas não-radiativas. A redução na área de superfície, por sua vez, pode inibir a adsorção de espécies, tais como o carbonato, grupos hidroxila, ou mesmo a água que poderia causar a supressão da luminescência por perdas via fónons.

Na Figura 44, tem-se o espectro de emissão do $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, preparado com EG e SB, com destaque à região das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0, 1$ e 2).

Figura 44 – Espectro de emissão da região $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0, 1$ e 2), (a) EG e (b) SB.



FONTE: elaborada pelo autor.

A estrutura cristalina do luminóforo $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ apresenta dois sítios de simetria, sendo um C_2 e um S_6 [107]. Tal estrutura possui uma proporção de 3:1 de sítios C_2 para os sítios S_6 . Em sítios C_2 , sem centro de inversão, as transições são permitidas tanto por dipolo elétrico como magnético, ou seja, todo o conjunto das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0, 1, 2, 3$ e 4) é favorável. Já para Eu^{3+} ocupando sítios do tipo S_6 , com centro de inversão, somente as transições de dipolo magnético são permitidas, ou seja, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. BUIJS, et al. [25] estudaram

as propriedades do íon Eu^{3+} nos dois sítios cristalográficos de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e Eu_2O_3 , e PIRES, et al 110 estudaram o mesmo efeito em nanopartículas esféricas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Segundo estes autores, observando-se a região da transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ (520-530 nm) a partir de espectros de excitação e de emissão com maior resolução e à baixa temperatura, foi possível distinguir as linhas pertencentes aos íons Eu^{3+} (S_6) e íons Eu^{3+} (C_2). Em espectros de emissão, transições ocorrendo a partir do nível ${}^5\text{D}_0$ de ambos os tipos de Eu^{3+} podem estar presentes. Desta forma, baseado em seus relatos, na Figura 44, a ampliação da região de 575 a 640 nm dos espectros de emissão sob excitação em 464 nm das amostras com intensidades relativas luminescentes maiores obtidas tanto a partir de etilenoglicol quanto sorbitol, está indicada a atribuição dos diferentes sítios, sendo que se deve enfatizar que apesar destes espectros terem sido obtidos a temperatura ambiente, a qualidade e resolução das linhas espectrais permite fazer tal distinção.

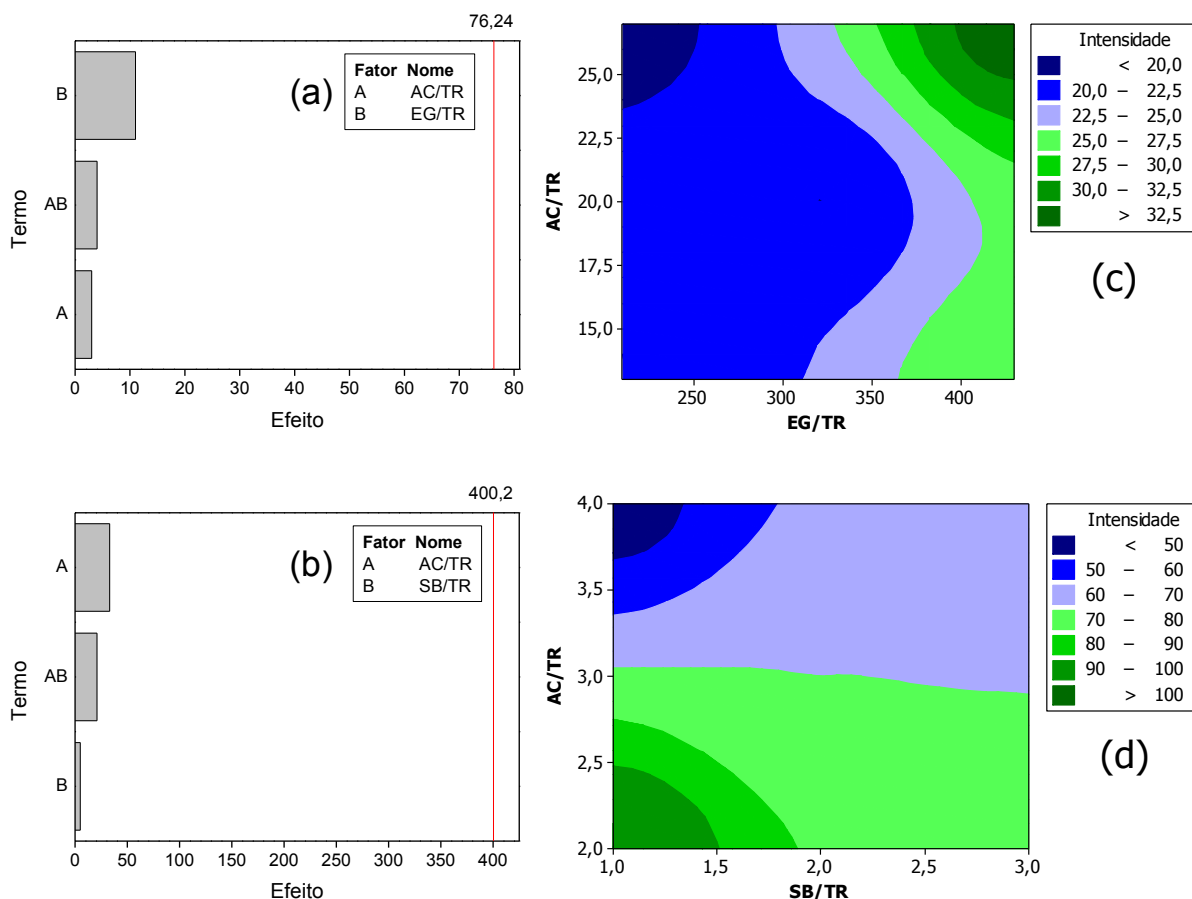
A Tabela 32 lista os valores das intensidades relativas de emissão da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, de maior intensidade, localizada em 611 nm, de todas as amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, quando excitado em 464 nm. A relação em porcentagem foi estabelecida, considerando que a intensidade da amostra AC/TR= 2 e SB/TR= 1 é 100% e a partir deste valor, todas as porcentagens das outras amostras foram determinadas. Tais relações só foram aplicadas para as amostras dopadas com 2%, pois as amostras não dopadas não possuem emissão.

Tabela 32 – Intensidade relativa de emissão dos luminóforos preparados via EG e SB.

Ordem padrão	Dopagem de Eu^{3+} (%)	AC/TR	EG/TR	Intensidade relativa	Relação (%)
2	2	13	210	150.670	20
4	2	27	210	142.792	19
6	2	13	430	200.347	27
8	2	27	430	249.150	34
10	2	20	320	146.531	20
Ordem padrão	Dopagem de Eu^{3+} (%)	AC/TR	SB/TR	Intensidade relativa	Relação (%)
2	2	2	1	736.388	100
4	2	4	1	341.783	46
6	2	2	3	541.804	74
8	2	4	3	453.800	62
10	2	3	2	515.300	70

A Figura 45 mostra o diagrama de Pareto para a intensidade relativa para os luminóforos preparados com (a) EG e (b) SB; gráficos de contorno para a intensidade relativa de emissão (%) para os luminóforos preparados com (c) EG e (d) SB.

Figura 45 – Diagrama de Pareto para a intensidade relativa para os luminóforos preparados com (a) EG e (b) SB; gráficos de contorno para a intensidade relativa de emissão (%) para os luminóforos preparados com (c) EG e (d) SB.



FONTE: elaborada pelo autor.

Através dos diagramas de Pareto podemos observar que nenhum efeito principal ou a combinação deles é significativo na intensidade relativa de emissão. Entretanto, a partir dos gráficos de contorno é possível modular a intensidade relativa de emissão, com a combinação adequada dos parâmetros de síntese. E podemos observar que as amostras preparadas com SB são três vezes mais luminescentes do que aquelas preparadas com EG.

Na Tabela 33, têm-se os valores das áreas integradas para a emissão das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 1, 2$ e 4) dos luminóforos preparados com o EG e SB e na Tabela 34, têm se as

razões para as transições 0-2 e 0-4 tendo como referência a transição 0-1, a qual por ser permitida por dipolo magnético, é praticamente insensível ao ambiente químico.

Tabela 33 – Áreas integradas para a emissão das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J= 0, 1, 2$ e 4) dos luminóforos preparados com o EG e SB.

Ordem padrão	Dopagem de Eu^{3+} (%)	AC/TR	EG/TR	A_{0-1}	A_{0-2}	A_{0-4}
2	2	13	210	$7,50 \cdot 10^4$	$4,75 \cdot 10^5$	$9,31 \cdot 10^4$
4	2	27	210	$6,71 \cdot 10^4$	$4,22 \cdot 10^5$	$8,61 \cdot 10^4$
6	2	13	430	$9,27 \cdot 10^4$	$6,01 \cdot 10^5$	$1,18 \cdot 10^5$
8	2	27	430	$1,24 \cdot 10^5$	$7,90 \cdot 10^5$	$1,45 \cdot 10^5$
10	2	20	320	$6,32 \cdot 10^4$	$4,22 \cdot 10^5$	$8,56 \cdot 10^4$

Ordem padrão	Dopagem de Eu^{3+} (%)	AC/TR	SB/TR	A_{0-1}	A_{0-2}	A_{0-4}
2	2	2	1	$3,59 \cdot 10^5$	$2,290 \cdot 10^6$	$3,90 \cdot 10^5$
4	2	4	1	$1,40 \cdot 10^5$	$1,051 \cdot 10^6$	$1,84 \cdot 10^5$
6	2	2	3	$2,61 \cdot 10^5$	$1,681 \cdot 10^6$	$2,94 \cdot 10^5$
8	2	4	3	$2,04 \cdot 10^5$	$1,385 \cdot 10^6$	$2,50 \cdot 10^5$
10	2	3	2	$2,41 \cdot 10^5$	$1,559 \cdot 10^6$	$2,71 \cdot 10^5$

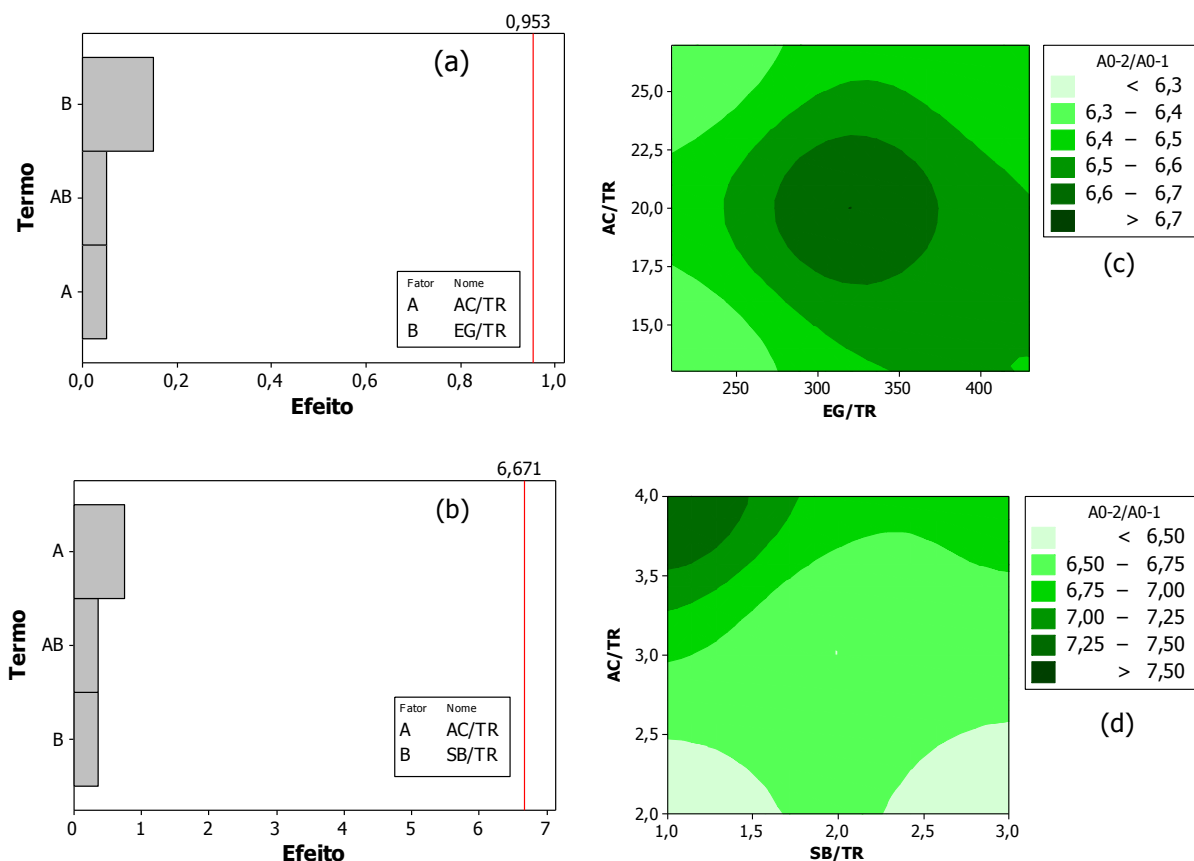
Tabela 34 – Razão A_{0-2}/A_{0-1} e A_{0-4}/A_{0-1} para os luminóforos preparados com o EG e SB.

Ordem padrão	Dopagem de Eu^{3+} (%)	AC/TR	EG/TR	A_{0-2}/A_{0-1}	A_{0-4}/A_{0-1}
2	2	13	210	6,3	1,2
4	2	27	210	6,3	1,3
6	2	13	430	6,5	1,3
8	2	27	430	6,4	1,2
10	2	20	320	6,7	1,3

Ordem padrão	Dopagem de Eu^{3+} (%)	AC/TR	SB/TR	A_{0-2}/A_{0-1}	A_{0-4}/A_{0-1}
2	2	2	1	6,4	1,1
4	2	4	1	7,5	1,3
6	2	2	3	6,4	1,1
8	2	4	3	6,8	1,2
10	2	3	2	6,5	1,1

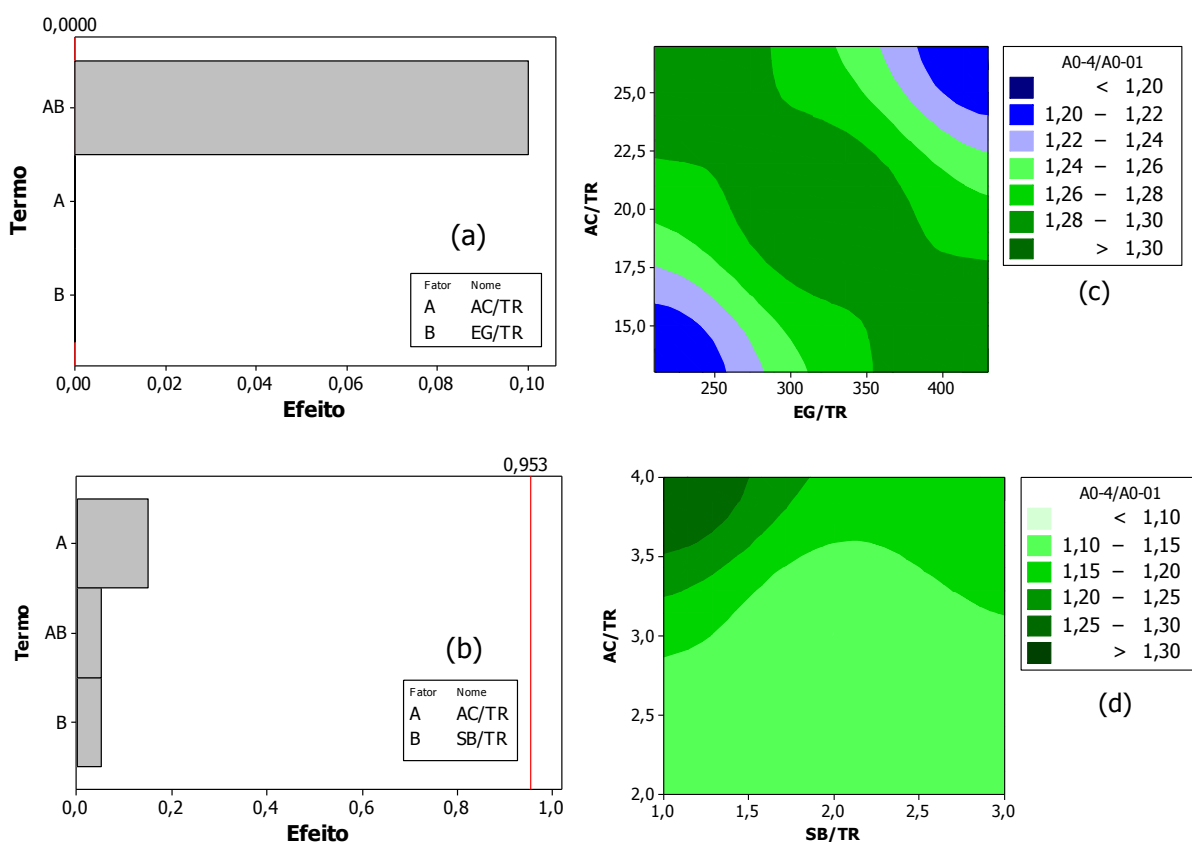
Para verificar a influência dos dois parâmetros, a proporção molar entre ácido cítrico e terras raras (AC/TR); e a proporção molar entre etilenoglicol ou sorbitol e terras raras (EG/TR e SB/TR), ferramentas de Quimiometria foram aplicadas. Desta forma, a Figura 46 mostra os diagramas de Pareto para a razão A_{0-2}/A_{0-1} para os luminóforos preparados com (a) EG e (b) SB; e os gráficos de contorno para a razão A_{0-2}/A_{0-1} para os luminóforos preparados com (c) EG e (d) SB e Figura 47 mostra os diagramas de Pareto para a razão A_{0-4}/A_{0-1} para os luminóforos preparados com (a) EG e (b) SB; e os gráficos de contorno para a razão A_{0-4}/A_{0-1} para os luminóforos preparados com (c) EG e (d) SB.

Figura 46 – Diagrama de Pareto para a razão A_{0-2}/A_{0-1} para os luminóforos preparados com (a) EG e (b) SB; gráficos de contorno para a razão A_{0-2}/A_{0-1} para os luminóforos preparados com (c) EG e (d) SB.



FONTE: elaborada pelo autor.

Figura 47 – Diagrama de Pareto para a razão A_{0-4}/A_{0-1} para os luminóforos preparados com (a) EG e (b) SB; gráficos de contorno para a razão A_{0-4}/A_{0-1} para os luminóforos preparados com (c) EG e (d) SB.



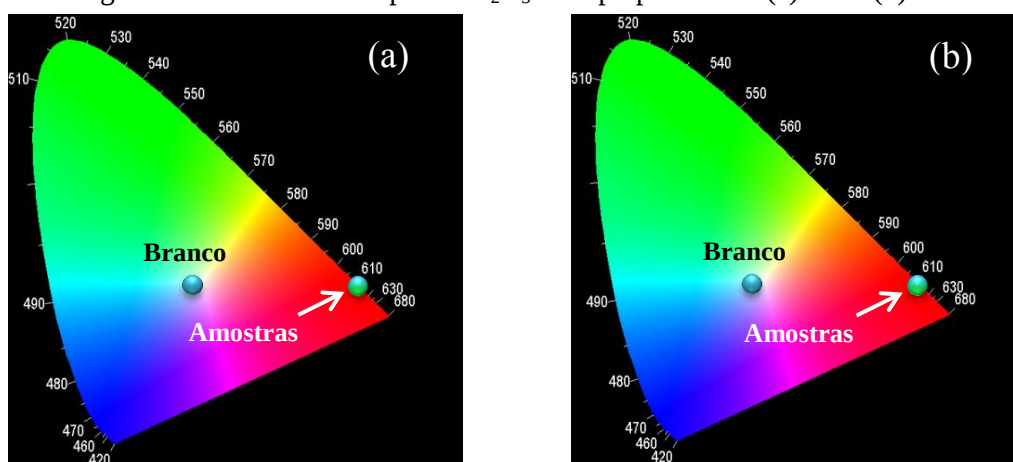
FONTE: elaborada pelo autor.

Através dos diagramas de Pareto podemos observar que nenhum efeito principal ou a combinação deles é significativo nos valores da razão A_{0-2}/A_{0-1} e A_{0-4}/A_{0-1} para os luminóforos preparados com o EG e SB. E que os valores das razões estão bem próximos e a pequena variação pode ser considerada erros instrumentais ou erros de ferramentas matemáticas aplicadas durante a integração de cada uma das áreas. A partir desses dados, é possível verificar que todas as amostras possuem propriedades luminescentes bem similares, o que indica que o ambiente químico do Eu^{3+} é o mesmo para todas as amostras, o que foi comprovado pelas medidas de FTIR e Raman, com exceção da intensidade de emissão relativa.

5.8.1 Diagrama de cromaticidade

Os parâmetros de cores dos luminóforos $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ preparados via EG e SB foram calculados de acordo com o espectro de emissão medidos à temperatura ambiente, sob excitação em 464 nm, Figuras 40 e 41. O respectivo digrama CIE, Figura 48, foi desenhado através do software SPECTRA LUX versão 1.0 [70]. A fim de comparar o comportamento da cor de todos os luminóforos preparados, os valores das coordenada de cores de todas as amostras preparadas via EG e SB estão listados nas Tabelas 35 e 36.

Figura 48 – Diagrama de cromaticidade para o $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ preparado via (a) EG e (b) SB.



Fonte: Software SPECTRA LUX [70], elaborada pelo autor.

Tabela 35 – Coordenadas de cores, com excitação fixada em 464 nm, EG.

Ordem padrão	Dopagem de Eu^{3+} (%)	AC/TR	EG/TR	x	y	λ_d (nm)	Pureza de cor
2	2	13	210	0,6752	0,3235	613	1,0
4	2	27	210	0,6752	0,3234	613	1,0
6	2	13	430	0,6741	0,3245	613	1,0
8	2	27	430	0,6732	0,3254	613	1,0
10	2	20	320	0,6760	0,3227	614	1,0

Tabela 36 – Coordenadas de cores, com excitação fixada em 464 nm, SB.

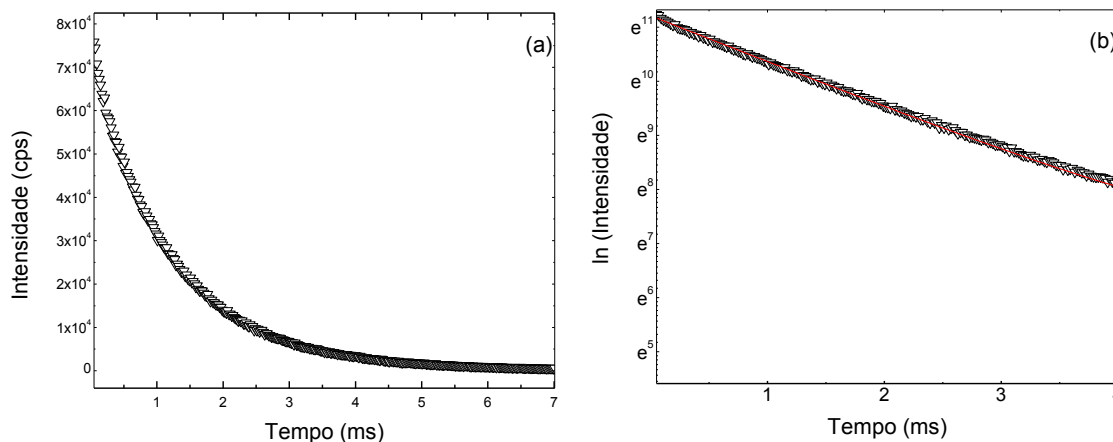
Ordem padrão	Dopagem de Eu^{3+} (%)	AC/TR	SB/TR	x	y	λ_d (nm)	Pureza de cor
2	2	2	1	0,6720	0,3266	612	1,0
4	2	4	1	0,6754	0,3233	614	1,0
6	2	2	3	0,6724	0,3262	613	1,0
8	2	4	3	0,6740	0,3246	613	1,0
10	2	3	2	0,6726	0,3260	613	1,0

Todas as amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ preparadas exibem comportamento cromático semelhante, isto é, dentro da mesma região do diagrama CIE com λ_d variando 612-614 nm (região vermelha) e 100% de pureza de cor.

5.8.2 Tempo de vida e eficiência quântica

O tempo de vida do estado emissor $^5\text{D}_0$ e os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, Ω_λ , foram realizadas para cada grupo de luminóforos $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ preparado com EG e SB, com seleção em cada caso, de uma amostra com maior intensidade relativa de emissões, a de menor e uma com valor intermediário. Como o perfil de todas as curvas é bem semelhante, a amostra com AC/TR= 27, EG/TR=210 e dopado com 2% de európio foi selecionada como forma de representar os cálculos, a partir da curva de decaimento reproduzida na Figura 49, que apresenta ajuste de $R^2= 0,9988$ para decaimento exponencial de primeira ordem, foi obtido o tempo de vida. As condições de medida escolhidas para monitorar o tempo de vida do estado emissor $^5\text{D}_0$ envolveram a excitação na transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ em 464 nm, mais afastada da banda de transferência de carga, o que garante que os mecanismos envolvidos no processo de população do estado em questão estejam mais restritos às transições $f-f$ do Eu^{3+} , e a emissão na posição da transição hipersensitiva, de maior intensidade relativa, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, em 611 nm. Deve-se lembrar de que também todas as amostras têm a mesma concentração de dopante, e, portanto, aproximadamente a mesma distribuição de ocupação de sítios com e sem centro de inversão na estrutura do óxido de ítrio.

Figura 49 – Tempo de vida do estado emissor 5D_0 do $Y_2O_3:Eu^{3+}$, preparado com etileno glicol, $\lambda_{exc}=464$ nm e $\lambda_{em}=611$ nm. (a) Curva de decaimento exponencial. (b) Linearização da exponencial.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Tabela 37, têm-se os valores das taxas de emissão: radiativa (A_{rad}), não-radiativa (A_{nrad}) e total (A_{tot}), tempo de vida e eficiência quântica das amostras selecionadas para serem avaliados estes parâmetros.

Tabela 37 – Valores das taxas de emissão, tempo de vida e eficiência quântica de amostras preparadas utilizando cada agente complexante com maior, intermediária e menor intensidade relativa de emissão.

Intensidade relativa	AC/TR	EG/TR	$A_{rad} (s^{-1})$	$A_{nrad} (s^{-1})$	$A_{tot} (s^{-1})$	$\tau (ms)$	$\eta (\%)$
menor	27	210	427,3	442,2	869,6	1,15	49
intermediária	13	210	447,7	304,2	751,9	1,33	60
maior	27	430	421,1	372,6	793,7	1,26	53

Intensidade relativa	AC/TR	SB/TR	$A_{rad} (s^{-1})$	$A_{nrad} (s^{-1})$	$A_{tot} (s^{-1})$	$\tau (ms)$	$\eta (\%)$
menor	3	2	496,8	303,2	800,0	1,25	62
intermediária	4	1	459,0	96,5	555,5	1,80	83
maior	2	1	412,9	428,2	840,3	1,19	49

Os valores de tempo de vida encontrados estão entre 1,15 e 1,80. Tais valores estão próximos aos relatados na literatura, por exemplo, soluções micelares reversas de nanopartículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ com valores entre 1,3 e 1,5 ms ^[108] e microestruturas tipo-flor de partículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ preparadas através de processo hidrotermal com valor de 1,15 ms ^[109]. A princípio, um menor tempo de vida pode indicar uma maior contribuição de defeitos e/ou mecanismos que aumentem a taxa não radiativa; no entanto, se a variação for muito pequena, a avaliação desta contribuição pode ficar prejudicada. Este é o caso das amostras

analisadas, cujos valores são muito próximos, com exceção da amostra utilizando SB com intensidade intermediária. E ao contrário do que se esperaria, para as amostras com maior intensidade relativa, tanto preparada a partir de EG quanto SB, os valores de tempo de vida estão em torno de 1,3 e 1,2 ms, respectivamente, que são relativamente os mais baixos e ao serem associados às taxas estimadas levam a valores de eficiência quântica também relativamente mais baixos ao comparar-se com as demais amostras. Deve-se lembrar, no entanto, que este parâmetro, eficiência quântica, não tem a mesma definição do rendimento quântico, o qual não foi estimado, e que avaliaria o quanto de fato é convertido pelo sistema em energia radiativa. Em termos gerais os valores de eficiência para todas as amostras pode ser considerado alto, mas comparativamente inconsistentes ao tentarmos relacionar com a intensidade relativa de emissão. O que nos leva a concluir que mais uma vez fica evidente que o fator que deve estar contribuindo de forma mais significativa para justificar a variação na intensidade relativa de emissão está relacionado ao tamanho de partícula e de cristalito, discutidos nas seções anteriores.

Para avaliar as relações de intensidade entre as transições observadas das mesmas três amostras selecionadas anteriormente, para cada agente complexante, estimou-se os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 e o parâmetro R_{02} a partir dos espectros de emissão, cujos valores estão listados na Tabela 38.

Tabela 38 – Parâmetros ópticos das amostras preparadas usando EG e SB.

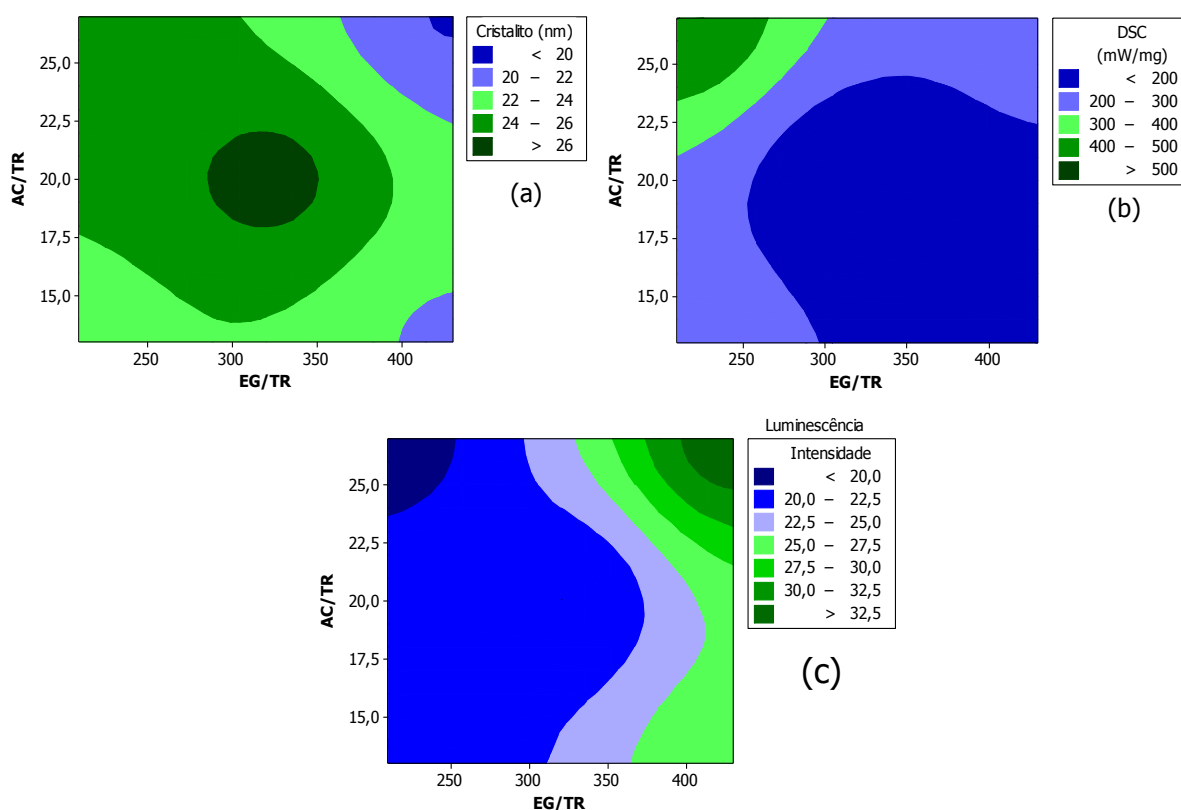
Intensidade relativa	AC/TR	EG/TR	$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	Ω_2/Ω_4	R_{02}
menor	27	210	10,527	4,078	2,58	0,076
intermediária	13	210	10,278	5,924	1,73	0,065
maior	27	430	10,116	4,450	2,27	0,040
Intensidade relativa	AC/TR	SB/TR	$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	Ω_2/Ω_4	R_{02}
menor	3	2	12,578	4,606	2,73	0,020
intermediária	4	1	11,747	3,674	3,20	0,029
maior	2	1	10,688	2,738	2,74	0,013

A partir dos espectros de emissão, pode ser observado que os luminóforos preparados utilizando SB possuem emissão de intensidade relativa mais elevada. Consequentemente, as amostras preparadas utilizando SB possuem elevados valores do parâmetro Ω_2 , que pode ser interpretado como uma consequência do comportamento da transição hipersensitiva $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (máxima em 611 nm), sugerindo que o mecanismo de acoplamento dinâmico é

bastante operatório nestes sistemas e que o Eu^{3+} está em um ambiente químico altamente polarizável, e, portanto, está associado ao grau de assimetria local ^[110]. E com relação aos valores de Ω_4 , que está relacionado ao grau de covalência na proximidade do íon ativador em questão, as amostras via SB apresentam os menores valores ao comparar-se com as obtidas via EG. Este pode ser um indício de que realmente a utilização do agente complexante SB esteja influenciando a formação da estrutura do luminóforo e, portanto a interação Eu-O de uma forma que os mecanismos de emissão sejam intensificados, o que pode estar intimamente relacionado ao tamanho de partícula e de cristalito. Portanto, é possível sugerir que o luminóforo vermelho $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ via SB tem um melhor desempenho óptico em comparação com precursor EG. Além disso, tendo em conta a intensidade de emissão relativa, foi possível prever as condições ótimas para a síntese de cada agente de complexação.

Nas Figuras 50 e 51, têm-se os principais gráficos de contorno, para o tamanho de médio de cristalito, para o calor liberado no DSC e para a intensidade de emissão relativa na luminescência para os luminóforos preparados com EG e SB, respectivamente.

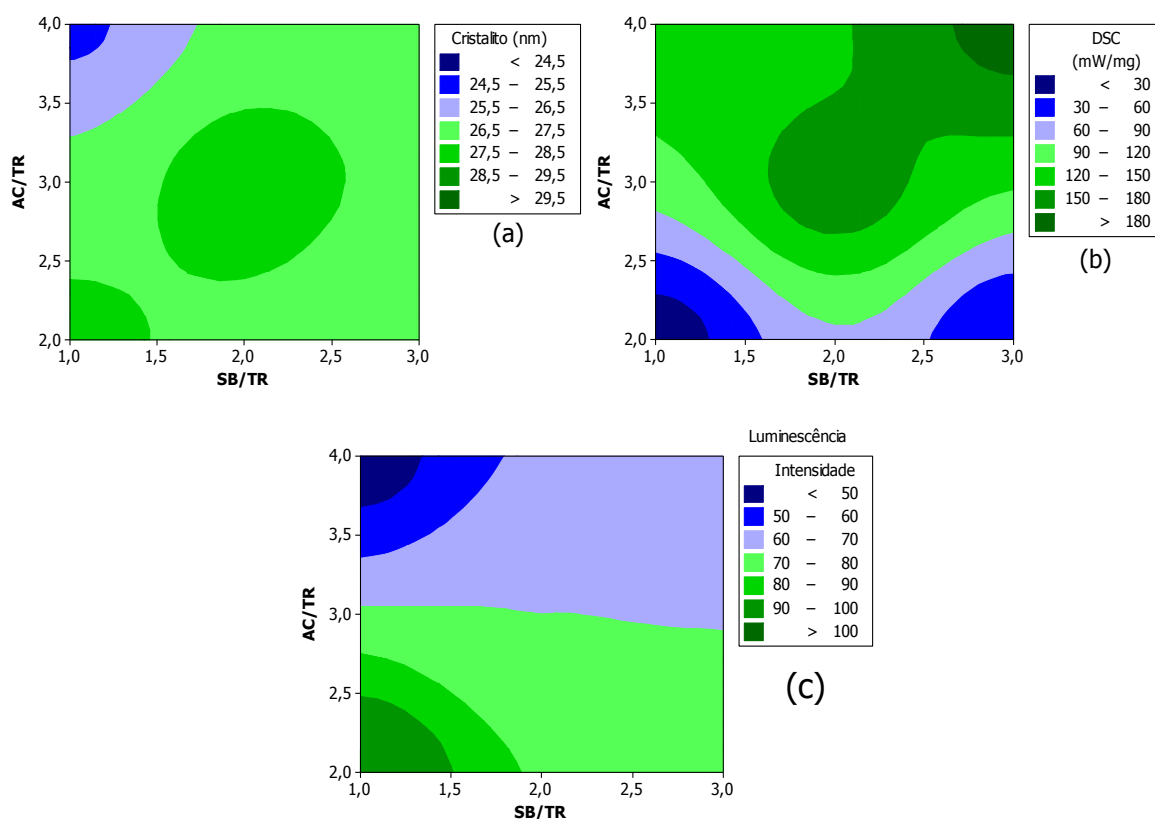
Figura 50 – Gráfico de contorno para o tamanho médio de cristalito, para o calor liberado no DSC e para a intensidade de emissão relativa na luminescência para os luminóforos preparados com etilenoglicol (EG).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para o sistema com etilenoglicol, as amostras com menores intensidades de luminescência foram aquelas produzidas com maior valor de energia liberada no principal pico exotérmico da curva DSC e com maior tamanho de cristalito. E as amostras com maior intensidade de luminescência, situação inversa para o calor liberado e tamanho de cristalito, em outras palavras, foram aquelas produzidas com menor valor de energia liberada no principal pico exotérmico da curva DSC e com menor tamanho de cristalito.

Figura 51 – Gráfico de contorno para o tamanho médio de cristalito, para o calor liberado no DSC e para a intensidade de emissão relativa na luminescência para os luminóforos preparados com etilenoglicol (SB).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para o sistema com sorbitol, as amostras com menores intensidades de luminescência foram aquelas produzidas com maior valor de energia liberada no principal pico exotérmico da curva DSC (semelhante ao sistema com EG) e com menor tamanho de cristalito. E as amostras com maior intensidade de luminescência, foram aquelas produzidas com menor valor de energia liberada no principal pico exotérmico da curva DSC e com maior tamanho de cristalito.

6. CONCLUSÕES

Em resumo, uma nova abordagem é fornecida neste trabalho, através da aplicação da Quimiometria, em especial, Planejamento de Experimentos - *Design of Experiments (DOE)*. Tal ferramenta foi utilizada para planejar a síntese do luminóforo vermelho de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (2% molar) via método Pechini, a fim de investigar sistematicamente a influência dos agentes complexantes etilenoglicol (EG) e sorbitol (SB) sobre as propriedades estruturais e ópticas dos luminóforos preparados. A estratégia de uso do planejamento de experimentos foi muito útil para restringir o número de amostras a serem preparadas através da combinação de diferentes parâmetros de síntese. Além disso, a Quimiometria foi utilizada para a interpretação dos dados fornecendo uma análise comparativa consistente de todos os óxidos. Através das análises de DRX, foi possível comprovar a formação da fase Y_2O_3 não dopada e dopada com Eu^{3+} , sem a presença de fases secundárias e com estrutura cúbica, com a ocupação do íon dopante em diferentes sítios de simetria, e a equação de Scherrer aplicado aos dados de difração de raios X indicaram que ambos os agentes complexos produziram partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ com tamanho de cristalito semelhantes no intervalo de 19 a 28 nm. No entanto, foi destacado que a análise via Quimiometria torna possível modular o tamanho médio de cristalito, através da escolha da combinação das condições precursores. Além disso, as imagens de MEV e MET confirmaram que as partículas são esferoidais com um diâmetro na ordem de 10 a 30 nm, no caso dos óxidos obtidos através do EG e na ordem de maior diâmetro de 10 a 50 nm para as partículas preparadas utilizando SB, mas ocorre a formação de aglomerados em ambos os casos. Através da análise térmica, foi possível acompanhar a formação dos luminóforos e a decomposição da matéria orgânica, e observar a presença de um pico exotérmico muito intenso em todas as curvas de DSC. Através da técnica de FTIR, as duas bandas da ligação Y-O não sofreram deslocamento e nem mudança nos valores de intensidade. Através da técnica de Raman, foi possível observar que a estrutura local do metal na rede (tanto Y quanto Eu) não está sofrendo alteração independentemente do tipo de condição e da presença ou não de dopante, ou seja, as distâncias M-O estão sendo preservadas em todos os casos, mantendo o grau de ordenamento da estrutura, a curta distância. Através da técnica de luminescência (UV-VIS), foi observado que todos os luminóforos exibem a emissão no vermelho na faixa de 550-750 nm atribuída a as transições do Eu^{3+} 4f-4f. Apesar do fato de que não houve diferença detectável no perfil dos espectros, o que indica que o ambiente do Eu^{3+} deve ser idêntico para todas as amostras independentes do agente

complexante utilizado, luminóforos preparados utilizando SB mostraram intensidade relativa de emissão mais elevada. A análise de dados ópticos também permitiram estabelecer a melhor relação dos precursores produzir um luminóforos com emissão relativa superior. A elevada qualidade do perfil dos espectros adquiridos à temperatura ambiente permitiu identificar e atribuir todo o conjunto de transições do Eu^{3+} , o que demonstra a alta qualidade óptica do luminóforo preparado. Além disso, os parâmetros de intensidade, dos luminóforos preparados com SB são mais elevados do que a partir de EG, sendo que a eficiência quântica e o tempo de vida são todos da mesma ordem, corroborando para o fato de que por outras técnicas ficou evidente que o ambiente químico do ativador é bastante similar em todas as amostras, independente das condições. Por fim, as amostras com maior intensidade de luminescência preparadas com etilenoglicol foram aquelas com menor valor de energia liberada no principal pico exotérmico da curva DSC e com menor tamanho de cristalito. E as amostras preparadas com sorbitol com maior intensidade de luminescência, foram aquelas produzidas com menor valor de energia liberada no principal pico exotérmico da curva DSC e com maior tamanho de cristalito. Além disso, é possível concluir que o luminóforo vermelho $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ preparado com sorbitol possui intensidade relativa de emissão maior do que as amostras preparadas com etilenoglicol, além disso, o sorbitol é um reagente de menor custo, não tóxico como o EG e o seu uso tornou a síntese bem mais rápida, tais vantagens reduzem consideravelmente os custos da síntese.

7. CONTRIBUIÇÕES REALIZADAS NO GRUPO DE PESQUISA

Algumas perspectivas deste trabalho foram sendo realizadas durante o andamento do mesmo na forma de coorientação e/ou parceria dentro do grupo de pesquisa, LLuMeS, a partir da constatação que o sorbitol era o melhor agente complexante; e que as combinações (AC/TR= 27 e EG/TR= 430) e (AC/TR= 2 e SB/TR=1) eram as mais interessantes para cada agente complexante.

- Aplicar o planejamento experimental com o objetivo de estudar o ciclo térmico, reduzir o tamanho de cristalito e aglomeração das partículas formadas e obter luminóforos mais eficientes e com economia de energia e tempo de forno.
- Dopagem com outras terras raras, érbio e itérbio, com objetivo de modulação da cor e estudo de outras regiões de excitação, além da região do ultravioleta, também na região do infravermelho. Foram preparadas amostras com outras fases, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Er(III)}$; $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Er(III)}$, Yb(III) ; $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu(III),Er(III)}$; e $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu(III),Er(III),Yb(III)}$, em diferentes concentrações de dopantes.
- Estudo de outros agentes complexantes, tais como: glicerol, polietilenoglicol, sucrose e frutose.
- Produção de um compósito de ouro com molibdato de ítrio dopado com európio via método Pechini, com sorbitol e utilização das ferramentas de Quimiometria, para investigação do sistema preparado.
- O luminóforo com maior intensidade relativa de emissão foi aplicado em estudos de aminofuncionalização para aplicações como nanomarcadores biológicos.
- Enfim, as possibilidades de estudos e aplicações são inúmeras, pois dependem unicamente e exclusivamente da imaginação do ser humano, uma vez que este trabalho foi somente uma pequenina peça do quebra-cabeça, que é a ciência.

REFERÊNCIAS

- 1 BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. Berlin: Springer-Verlag, 1994. 232 p.
- 2 SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014.
- 3 CONNELLY, N. G. et al. **Nomenclature of inorganic chemistry: IUPAC recommendations 2005**. Cambridge: RSC Publishing/IUPAC, 2005. 377 p.
- 4 COTTON, S. **Lanthanide and actinide chemistry**. Chichester: Wiley, 2006. 280 p.
- 5 ZONGSEN, Y.; MINBO, C. **Rare earth elements and their applications**. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995. 315 p.
- 6 ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994. 212 p.
- 7 SÁEZ-PUCHE, R.; CARO, P. **Rare earths**. Madrid: Editorial Complutense, 1998. 332 p.
- 8 MacDONALD, M. R. et al. Completing the series of +2 ions for the lanthanide elements: synthesis of molecular complexes of Pr^{2+} , Gd^{2+} , Tb^{2+} , and Lu^{2+} . **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 26, p. 9857-9868, May 2013.
- 9 DONEGA, C. D. M. et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, n. 1, p. 165-195, Jan. 2000.
- 10 MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 889-895, Nov. 2003.
- 11 SASTRI, V. S. et al. **Modern aspects of rare earths and their complexes**. Amsterdam: Elsevier, 2003. 995 p.
- 12 ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI, J. C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 189-227, Jan. 2010.
- 13 HÄNNINEN, P.; HÄRMÄ, H. **Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects**. Heidelberg: Springer, 2011. 398 p. (Springer series on fluorescence, v. 7).
- 14 MARTINS, T. S. et al. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, Jan. 2005.
- 15 DWIVEDI, Y.; ZILIO, S. C. Advances in rare earth spectroscopy and applications. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 2, p. 1578-1596, Feb. 2014.
- 16 DEAN, P. B.; DEAN, K. I. Sir Johan Gadolin of Turku: the grandfather of gadolinium. **Academic Radiology**, v. 3, n. 2, p. S165-S169, Aug. 1996.

-
- 17 LOU, L. et al. Preparation and characterization of sol-gel Y_2O_3 planar waveguides. **Optical Materials**, v. 18, n. 3, p. 331-336, Dec. 2001.
- 18 MANCHANDA, L.; GURVITCH, M. Yttrium oxide/silicon dioxide: a new dielectric structure for VLSI/ULSI circuits. **IEEE Electron Device Letters**, v. 9, n. 4, p. 18-182, Apr. 1988.
- 19 KRUPKE, W. F. Optical absorption and fluorescence intensities in several rare-earth-doped Y_2O_3 and LaF_3 single crystals. **Physical Review**, v. 145, n. 1, p. 325-337, May 1966.
- 20 WANG, X. J. et al. Effects of post-deposition annealing on the structure and optical properties of Y_2O_3 . **Materials Letters**, v. 62, n. 26, p. 4235-4237, Oct. 2008.
- 21 KLEIN, P. H.; CROFT, W. J. Thermal conductivity, diffusivity, and expansion of Y_2O_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, and LaF_3 in the range 77-300K. **Journal of Applied Physics**, v. 38, n. 4, p. 1603-1607, Mar. 1967.
- 22 XU, Y. N.; GU, Z.; CHING, W. Y. Electronic, structural, and optical properties of crystalline yttria. **Physical Review B**, v. 56, n. 23, p. 14993-15000, Dec. 1997.
- 23 DOSEV, D.; GUO, B.; KENNEDY, I. M. Photoluminescence of $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ as an indication of crystal structure and particle size in nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis. **Journal of Aerosol Science**, v. 37, n. 3, p. 402-412, Mar. 2006.
- 24 ANTIC-FIDANCEV, E.; HÖLSÄ, J.; LASTUSAARI, M. Crystal field energy levels of Eu^{3+} and Yb^{3+} in the C_2 and S_6 sites of the cubic C-type R_2O_3 . **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 15, n. 6, p. 863-876, Feb. 2003.
- 25 PIRES, A. M. et al. The effect of Eu^{3+} ion doping concentration in Gd_2O_3 fine spherical particles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 344, n. 1/2, p. 276-279, Oct. 2002.
- 26 VERSTEGEN, J. M. P. J.; RADIELOVIC, D.; VRENKEN, L. E. J. A new generation of “deluxe” fluorescent lamps, combining an efficacy of 80 lumens/W or more with a color rendering index of approximately 85. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 121, n. 12, p. 1627-1631, Dec. 1974.
- 27 KANG, S. W.; YOO, J. S.; LEE, J. D. Effects of SnO_2 on the phosphor screen behaviors under low energy electron excitation. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n. 2, p. 648-651, Feb. 1998.
- 28 CAMENZIND, A. et al. Luminescence and crystallinity of flame-made $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles. **Advanced Powder Technology**, v. 18, n. 1, p. 5-22, Sept. 2007.
- 29 MUENCHHAUSEN, R. E. et al. Effects of Tb doping on the photoluminescence of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ nanophosphors. **Journal of Luminescence**, v. 126, n. 2, p. 838-842, Oct. 2007.
- 30 MERCIER, B. et al. Effect of the quantum confinement on the luminescent properties of sesquioxides. **Journal of Luminescence**, v. 122/123, p. 756-758, Jan. 2007.

-
- 31 PETRYKIN, V.; KAKIHANA, M. Chemistry and applications of polymeric gel precursors. In: SAKKA, S. (Ed.). **Handbook of sol-gel science and technology**: processing, characterization and applications. New York: Kluwer Academic Publishers, 2004. Chap. 4, p. 77-104.
- 32 SPRAGUE ELECTRIC CO (United States). M. P. Pechini. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US 3330697 A, 26 Aug. 1963, 11 July 1967.
- 33 SPAGNOL, P. D. et al. Effect of precursor solution on the formation of perovskite phase of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ thin films. **Thin Solid Films**, v. 410, n. 1/2, p. 177-182, May 2002.
- 34 DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, v. 3, p. 91-112, Jan. 2016.
- 35 SERRA, O. A.; CICILLINI, S. A.; ISHIKI, R. R. A new procedure to obtain Eu^{3+} doped oxide and oxosalt phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 303/304, p. 316-319, May 2000.
- 36 PANG, M. L. et al. Patterning and luminescent properties of nanocrystalline $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors films by sol-gel soft lithography. **Materials Science and Engineering: B**, v. 100, n. 2, p. 124-131, July 2003.
- 37 KODAIRA, C. A. et al. Luminescence and energy transfer of the europium (III) tungstate obtained via the Pechini method. **Journal of Luminescence**, v. 101, p. 11-21, Jan. 2003.
- 38 LIN, J. et al. Multiform oxide optical materials via the versatile pechini-type sol-gel process: synthesis and characteristics. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 16, p. 5835-5845, Mar. 2007.
- 39 GAUDON, M. et al. Preparation and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) powder by sol-gel processing. **Solid State Sciences**, v. 4, n. 1, p. 125-133, Jan. 2002.
- 40 MORI, M.; SAMMES, N. M. Sintering and thermal expansion characterization of Al-doped and co-doped lanthanum strontium chromites synthesized by the Pechini method. **Solid State Ionics**, v. 146, n. 3/4, p. 301-312, Feb. 2002.
- 41 SELBACH, S. M. et al. Size-dependent properties of multiferroic BiFeO_3 nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 26, p. 6478-6484, Nov. 2007.
- 42 HUO, S. et al. Grain size effects on the ferroelectric and piezoelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics prepared by Pechini method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 4, p. 1383-1387, Apr. 2012.
- 43 AGARWAL, V.; LIU, M. Preparation of barium cerate-based thin films using a modified Pechini process. **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 619-625, Feb. 1997.

-
- 44 NEVES, P. P. et al. Synthesis and characterization of the β -BaB₂O₄ phase obtained by the polymeric precursor method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 29, n. 2, p. 89-96, Feb. 2004.
- 45 TAPPARO, A.; PASTORE, P.; BOMBI, G. G. Ion-chromatographic determination of borate in aqueous samples together with other common anions. **Analyst**, v. 123, n. 8, p. 1771-1773, Aug. 1998.
- 46 NOSE, K.; ZENKI, M. Flow injection spectrophotometric determination of boron with D-sorbitol using methyl orange as an indicator. **Analyst**, v. 116, n. 7, p. 711-714, July 1991.
- 47 ZHAO, Q. et al. Synthesis and optical properties of β -BaB₂O₄ network-like nanostructures. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 13, p. 1829-1834, Mar. 2007.
- 48 MAIA, L. J. Q. et al. Er:YAB nanoparticles and vitreous thin films by the polymeric precursor method. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 10, n. 8, p. 1251-1262, Dec. 2008.
- 49 IWAMOTO, C.; FUJIHARA, S. Fabrication and optical properties of NUV-emitting SiO₂-SrB₄O₇:Eu²⁺ glass-ceramic thin films. **Optical Materials**, v. 31, n. 11, p. 1614-1619, Sept. 2009.
- 50 JI, H. et al. Low-temperature synthesis of ZrB₂ nano-powders using a sorbitol modified sol-gel processing route. **Advanced Powder Technology**, v. 2, p. 910-915, Jan. 2014.
- 51 MCKITTRICK, J. et al. The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis. **Displays**, v. 19, p. 169-172, Jan. 1999.
- 52 LABERTY-ROBERT, C. et al. Powder synthesis of nanocrystalline ZrO₂-8%Y₂O₃ via a polymerization route. **Materials Research Bulletin**, v. 36, n. 12, p. 2083-2101, Oct. 2001.
- 53 HERNÁNDEZ, M. T.; GONZÁLEZ, M. Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 16, p. 2861-2868, Dec. 2002.
- 54 PATHAK, L. C. et al. Effect of pH on the combustion synthesis of nano-crystalline alumina powder. **Materials Letters**, v. 57, n. 2, p. 380-385, Dec. 2002.
- 55 CURRIE, L. A.; FILLIBEN, J. J.; DeVOE, J. R. Statistical and mathematical methods in analytical chemistry. **Analytical Chemistry**, v. 44, n. 5, p. 497R-512R, Apr. 1972.
- 56 OTTO, M. **Chemometrics**. New Jersey: Willey, 2007. 343 p.
- 57 MASSART, D. L. et al. **Chemometrics: a textbook**. Amsterdam: Elsevier, 1988. 464 p.
- 58 TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338-350, Mar. 2006.

-
- 59 BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. Campinas : Unicamp, 2007. 401 p.
- 60 LYLE, S. J.; RAHMAN, Md. M. Complexometric titration of yttrium and the lanthanons-I: a comparison of direct methods. **Talanta**, v. 10, n. 11, p. 1177-1182, Nov. 1963.
- 61 PRIBIL, R. Present state of complexometry-IV: determination of rare earths. **Talanta**, v. 14, n. 6, p. 619-627, June 1967.
- 62 IVANOV, S. Multiferroic complex metal oxides: main features of preparation, structure, and properties. In: SANYAL, B.; ERIKSSON, O. (Ed.). **Advanced functional materials: a perspective from theory and experiment**. Amsterdam: Elsevier, 2012. Chap. 7, p. 163-238.
- 63 FERRARI, J. L.; PIRES, A. M.; DAVOLOS, M. R. The effect of Eu^{3+} concentration on the Y_2O_3 host lattice obtained from citrate precursors. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, n. 2/3, p. 587-590, Feb. 2009.
- 64 ROSARIO, A. V.; PEREIRA, E. C. Optimization of the electrochromic properties of Nb_2O_5 thin films produced by sol-gel route using factorial design. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 71, n. 1, p. 41-50, Jan. 2002.
- 65 PIRES, A. M. et al. Low-temperature upconversion spectroscopy of nanosized $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Er,Yb}$ phosphor. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 6, p. 063529/1-063529/7, Sept. 2005.
- 66 LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, n. 2, p. 102-113, Apr. 1978.
- 67 GAO, T.; JELLE, B. P. Visible-light-driven photochromism of hexagonal sodium tungsten bronze nanorods. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 26, p. 13753-13761, July 2013.
- 68 GONÇALVES, Í. G.; PETTER, C. O. Teoria de Kubelka-Munk aplicada na indústria de minerais industriais: predição do teor de contaminantes em caolim. **Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 3, p. 491-496, July 2007.
- 69 LÓPES, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO_2 : a comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 61, n. 1, p. 1-7, Jan. 2012.
- 70 SANTA-CRUZ, P. A.; TELES, F. S. **Spectra lux software**. Versão 1.0. Recife: Ponto Quântico Nanodispositivos - RENAMI; Universidade Federal de Pernambuco, 2003.
- 71 LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. New York: Kluwer Academic, 2006. 954 p.
- 72 SILVA, I. G. N. et al. Low Temperature synthesis of luminescent $\text{RE}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ nanomaterials using trimellitic acid precursors. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 12, p. 2629-2639, Nov. 2015.

-
- 73 LUO, W. et al. Determination of Judd-Ofelt intensity parameters from the excitation spectra for rare-earth doped luminescent materials. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, p. 3276-3282, Feb. 2010.
- 74 MONTEIRO, J. H. S. K.; FORMIGA, A. L. B.; SIGOLI, F. A. The influence of carboxilate, phosphinate and seleninate groups on luminescent properties of lanthanides complexes. **Journal of Luminescence**, v. 154, p. 22-31, Oct. 2014.
- 75 FU, Z. et al. Preparation and luminescent properties of cubic $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ nanocrystals and comparison to bulk $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$. **Journal of Luminescence**, v. 124, n. 2, p. 213-216, June 2007.
- 76 WANG, Q. et al. 1D structure of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ nanorods: controllable synthesis, growth mechanisms and luminescence properties. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 5, p. 3433-3439, May 2014.
- 77 BOUKERIK, A.; GUERBOUS, L. Annealing effects on structural and luminescence properties of red Eu^{3+} -doped Y_2O_3 nanophosphors prepared by sol-gel method. **Journal of Luminescence**, v. 145, p. 148-153, Jan. 2014.
- 78 KABIR, M.; GHAHARI, M.; AFARANI, M. S. Co-precipitations synthesis of nano $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ with different morphologies and its photoluminescence properties. **Ceramics International**, v. 40, n. 7, p. 10877-10885, Aug. 2014.
- 79 AL-MAMUN, S. A.; ISHIGAKI, T. Influence of hydrogen peroxide addition on photoluminescence of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors prepared by laser ablation in water. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 4, p. 1083-1090, Feb. 2014.
- 80 PSUJA, P.; STREK, W.; YELKIN, I. Non-thermal plasma-driven synthesis of $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ nanosized phosphors. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 16, p. 2176/1-2176/7, Jan. 2014.
- 81 NAZAROV, M. V. et al. Lattice parameter and luminescence properties of europium activated yttrium oxide. **Solid State Communications**, v. 133, n. 3, p. 183-186, Jan. 2005.
- 82 KOTTAISAMY, M. et al. Yttrium oxide: Eu^{3+} red phosphor by self-propagating high temperature synthesis. **Material Research Bulletin**, v. 31, n. 8, p. 1013-1023, Aug. 1996.
- 83 LEE, C. H. et al. Nano-sized $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ phosphor particles prepared by spray pyrolysis. **Materials Science and Engineering: B**, v. 116, n. 1, p. 59-63, Jan. 2005.
- 84 ERDEI, R. et al. The effect of powder preparation processes on the luminescent properties of yttrium oxide based phosphor materials. **Material Research Bulletin**, v. 30, n. 6, p. 745-753, June 1995.
- 85 ZHANG, J. et al. Synthesis of nanometer $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ phosphor and its luminescence property. **Materials Science and Engineering: A**, v. 334, n. 1, p. 246-249, Sept. 2002.

86 HUANG, H. et al. Synthesis and characterization of Eu:Y₂O₃ nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 13, n. 3, p. 318-323, May 2002.

87 CHIEN, W. C. Synthesis of Y₂O₃:Eu phosphors by bicontinuous cubic phase process. **Journal of Crystal Growth**, v. 290, n. 2, p. 554-559, May 2006.

88 JUNG, K. Y.; LEE, C. H.; KANG, Y. C. Effect of surface area and crystallite size on luminescent intensity of Y₂O₃:Eu phosphor prepared by spray pyrolysis. **Material Letters**, v. 59, n. 19/20, p. 2451-2456, Aug. 2005.

89 ZHANG, J. et al. Luminescent properties of Y₂O₃:Eu synthesized by sol-gel processing. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 121, n. 2/3, p. 265-268, Feb. 2002.

90 ABDULLAH, N. A. et al. Chelating agents role on thermal characteristics and phase formation of modified cerate-zirconate via sol-gel synthesis route. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 9401-9409, Oct. 2012.

91 PIRES, A. M.; SERRA, O. A.; DAVOLOS, M. R. Morphological and luminescent studies on nanosized Er, Yb-Yttrium oxide up-converter prepared from different precursors. **Journal of Luminescence**, v. 113, p. 174-182, June 2005.

92 KOCK, E. M. et al. In situ FT-IR spectroscopy study of CO₂ and CO adsorption on Y₂O₃, ZrO₂, and Ytria-stabilized ZrO₂. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 17666-17673, Aug. 2013.

93 GATEHOUSE, B. M.; LIVINGSTONE, L. E.; NYHOLM, R. S. The infrared spectra of some simple and complex carbonates. **Journal of the Chemical Society**, p. 3137-3142, Jan. 1958.

94 AHLAWAT, R.; AGHAMKAR, P. Influence of annealing temperature on Y₂O₃:SiO₂ nanocomposite prepared by sol-gel process. **Acta Physica Polonica A**, v. 126, n. 3, p. 736-739, May 2014.

95 SOM, S. et al. Synthesis of strong red emitting Y₂O₃:Eu³⁺ phosphor by potential chemical routes: comparative investigations on the structural evolutions, photometric properties and Judd-Ofelt analysis. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 5, p. 70887-70898, Aug. 2015.

96 BHAGAVANTAM, S.; VENKATARYUDU, T. Raman effect in relation to crystal structure. **Proceedings of the Indian Academy of Science, Section A**, v. 9, n. 3, p. 224-258, Mar. 1939.

97 RAY, S. et al. Broadband, site selective and time resolved photoluminescence spectroscopic studies of finely size-modulated Y₂O₃:Eu³⁺ phosphors synthesized by a complex based precursor solution method. **Current Applied Physics**, v. 14, n. 1, p. 72-81, Jan. 2014.

98 REPELIN, Y. et al. Vibrational spectroscopy of the C-form of yttrium sesquioxide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 118, n. 1, p. 163-169, Aug. 1995.

-
- 99 ABRASHEV, M. V.; TODOROV, N. D.; GESHEV, J. Raman spectra of R_2O_3 (R-rare earth) sesquioxides with C-type bixbyite crystal structure: a comparative study. **Journal of Applied Physics**, v. 116, n. 10, pp. 103508/1-103508/7, Sept. 2014.
- 100 WENDLANDT, W. W. M.; HECHT, H. G. **Reflectance spectroscopy**: chemical analysis. New York: Wiley, 1966. 298 p.
- 101 SOM, S.; CHOWDHURY, M.; SHARMA, S. K. Band gap and trapping parameters of color tunable Yb^{3+}/Er^{3+} codoped Y_2O_3 upconversion phosphor synthesized by combustion route. **Journal of Material Science**, v. 49, p. 858-867, Oct. 2014.
- 102 ROUFFIGNAC, P.; PARK, J. S.; GORDON, R. G. Atomic layer deposition of Y_2O_3 thin films from yttrium tris(N,N'-diisopropylacetamidinate) and water. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 19, p. 4808-4814, Aug 2005.
- 103 NISSAMUDEEN, K. M.; GOPCHANDRAN, K. G. Nanostructured transparent and luminescent $Y_2O_3:Eu^{3+}$ thin films. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 10, n. 10, p. 2719-2726, Oct. 2008.
- 104 BHASKAR, S. et al. Studies on the structural, microstructural and optical properties of sol-gel derived lead lanthanum titanate thin films. **Materials Science and Engineering: B**, v. 87, n. 2, p. 178-190, Nov. 2001.
- 105 GU, H. et al. Synthesis and optical properties of highly *c*-axis oriented $Bi_4Ti_3O_{12}$ thin films by sol-gel processing. **Thin Solid Films**, v. 283, n. 1/2, p. 81-83, Sept. 1996.
- 106 LU, C. et al. Sol-gel pyrolysis and photoluminescent characteristics of europium-ion doped yttrium aluminum garnet nanophosphors. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 15/16, p. 3723-3729, Dec. 2004.
- 107 BUIJS, M.; MEYERINK, A.; BLASSE, G. Energy transfer between Eu^{3+} ions in a lattice with two different crystallographic sites: $Y_2O_3:Eu^{3+}$, $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ and Eu_2O_3 . **Journal of Luminescence**, v. 37, n. 1, p. 9-20, Apr. 1987.
- 108 HIRAI, T.; ASADA, Y.; KOMOSAWA, I. Preparation of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanoparticles in reverse micellar systems and their photoluminescence properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, n. 2, p. 339-345, Aug. 2004.
- 109 ZHANG, X. et al. Synthesis and luminescence properties of $Y_2O_3:Eu$ with flower-like microstructure. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 517, p. 149-156, Mar. 2012.
- 110 PIRES, A. M.; DAVOLOS, M. R.; STUCCHI, E. B. Eu^{3+} as a spectroscopic probe in phosphors based on spherical fine particle gadolinium compounds. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 3, n. 7, p. 785-790, Nov. 2001.

APÊNDICE A

1. Determinação do tamanho médio de cristalito via equação de Scherrer

O primeiro cientista a determinar o tamanho médio de cristalito através dos difratogramas de raios X foi o físico suíço Paul Hermann Scherrer (1890 – 1969), que em 1918 publicou este estudo no artigo “Determinação da estrutura interna e do tamanho de partículas coloidais, por meio de raios X”, no qual foi incluído o que ficou conhecido como equação de Scherrer ^[i].

Recentemente tem-se observado um número crescente de publicações em que tal equação é de forma errônea denominada como “equação de Scherrer-Göttingen”, atribuindo também o trabalho a um segundo autor, N. G. W. Göttingen. Como o artigo original foi escrito em alemão, existe uma confusão em citar o trabalho de Scherrer, pois o nome do jornal da publicação é “Notícias da Sociedade de Ciências de Göttingen”, que em alemão seria “*Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*”. Portanto, a abreviatura do nome do desconhecido autor, seria nada mais do que a abreviação do nome do jornal em que Scherrer publicou sua equação e o sobrenome Göttingen é na realidade a cidade sede do jornal científico ^[iii].

Outra atribuição frequente e também errônea que a equação de Scherrer vem recebendo é ser referida como sendo equação de Debye-Scherrer. De fato, a rigor, deve-se fazer uma ressalva de que não há equação de Debye-Scherrer. Entretanto, tal falha na denominação desta equação pode ser compreendida ao aprofundarmos um pouco na história do trabalho de Scherrer.

Entre 1915 e 1917, Scherrer e seu orientador de doutorado, o físico-químico americano Peter Josephus Wilhelmus Debye (1884 – 1966), trabalharam juntos na Universidade de Göttingen, localizada na região central da Alemanha. O objetivo do trabalho destes dois cientistas era o desenvolvimento de um novo método para a análise das estruturas cristalinas de amostras que estivessem na forma de pós finos. A motivação era evitar a exigência de que as amostras a serem analisadas estivessem na forma de grandes monocristais, os quais eram necessários pelo método desenvolvido pelo físico alemão Max von Laue (1879 – 1960) e pela família Bragg, o físico e químico britânico William Henry Bragg (1862 – 1942) e seu filho, o físico australiano William Lawrence Bragg (1890 – 1971), além de facilitar o complexo processo de análise dos dados associados a este método. Ao término da pesquisa em 1916, tal método foi denominado como método Debye-Scherrer. Este

novo método foi desenvolvido de forma independente e simultânea ao trabalho desenvolvido pelo engenheiro eletricitista americano Albert Wallace Hull (1880 – 1966) no Laboratório de Pesquisa da empresa General Electric. Ainda no ano de 1916, Scherrer recebeu o título do seu doutorado sobre o efeito Faraday da molécula de hidrogênio. Ao continuar com seu trabalho com difração de raios X pelo método do pó, Scherrer, em 1918, publicou como único autor, seu impactante artigo sobre a relação do tamanho de cristalito com a largura dos picos de difração de raios X ^[iii].

Embora a derivação da equação seja de generalidade restrita, a equação de Scherrer tem considerada aplicação, sendo interessante reproduzir a derivação desta equação. Primeiro, a amostra deve estar na forma de pó e considerar-se que o material seja formado por pequenos cristais cúbicos, todos do mesmo tamanho, com $N_1 = N_2 = N_3 = N$. Nesta consideração, os cristais são livres de tensões e falhas, desta forma, a largura do pico é atribuída somente ao pequeno tamanho de cristalito. Por conveniência, iremos adotar um monocristal com todas as direções no lugar da amostra em pó. Os vetores unitários s e s_o representam as direções exatas da lei de Bragg para a reflexão hkl , Figura 1, então,

$$s - s_o = \lambda(hb_1 + kb_2 + lb_3) \quad (1)$$

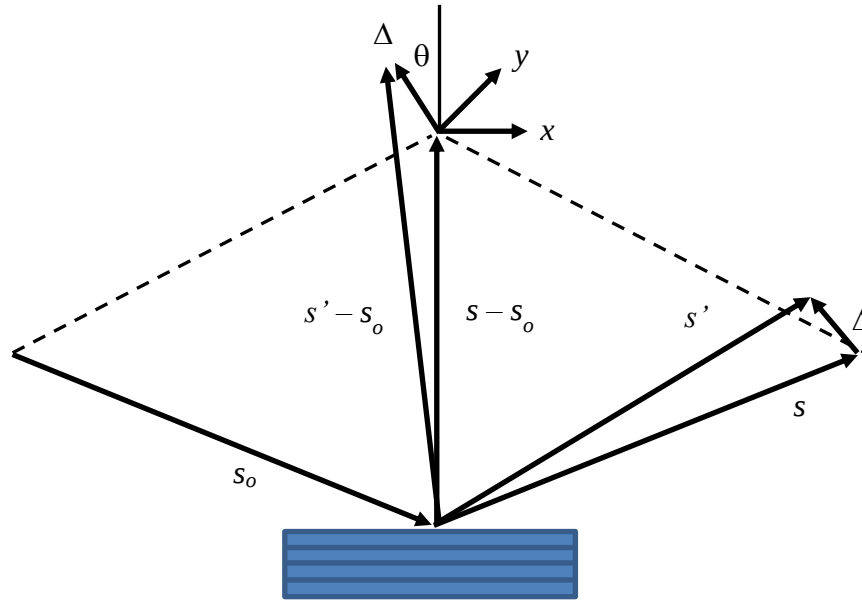
Agora se considera levemente diferentes direções s' e s'_o para os feixes primário e difratado, respectivamente, e então sua relação $s' - s'_o$ pela pequena variação do vetor Δs , equação (2)

$$s' - s'_o = s - s_o + \Delta s \quad (2)$$

Expressando a equação em termos das direções gerais ($s' - s'_o$), pode obter-se:

$$I = I_e F^2 \frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\right) \Delta s \cdot N_1 a_1}{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\right) \Delta s \cdot a_1} \frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\right) \Delta s \cdot N_2 a_2}{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\right) \Delta s \cdot a_2} \frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\right) \Delta s \cdot N_3 a_3}{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\right) \Delta s \cdot a_3} \quad (3)$$

Figura 1 – Relações geométricas envolvendo a derivação da equação de Scherrer.



FONTE: WARREN, 1969^[iv], adaptada pelo autor.

Na sequência, é feita então a aproximação de cada um dos três quocientes por uma função Gaussiana, que tem a mesma ordenada máxima e a mesma área, a equação (4):

$$\frac{\sin^2 N x}{\sin^2 x} \rightarrow N^2 e^{-\frac{(Nx)^2}{\pi}} \quad (4)$$

Com esta aproximação, a expressão da intensidade torna-se

$$I = I_e F^2 N^6 e^{-\left(\frac{\pi}{\lambda^2}\right) N^2 \{(\Delta s \cdot a_1)^2 + (\Delta s \cdot a_2)^2 + (\Delta s \cdot a_3)^2\}} \quad (5)$$

Uma vez que os eixos a_1 , a_2 e a_3 são iguais e ortogonais, a expressão se reduz para

$$I = I_e F^2 N^6 e^{-\left(\frac{\pi}{\lambda^2}\right) (Na)^2 (\Delta s)^2} \quad (6)$$

As exatas direções da lei de Bragg s e s_0 são mostradas na **Erro! Fonte de referência não encontrada..** Tem-se interesse na intensidade para a direção $s' = s + \Delta$, que faz um ângulo fixo com o vetor direção s da lei de Bragg. Mantendo s' no ângulo fixo de s , pode-se determinar a contribuição total para a intensidade quando o cristal é rotacionado através de toda região onde existe qualquer contribuição. Em vez de movimentar o cristal, é mais

simples realizar a medida com o cristal fixo e movimentar o vetor $s' - s_0$ pela adição dos pequenos vetores x e y os quais estão num plano normal ao vetor $s' - s_0$. O vetor diferença Δs , o qual foi introduzido na equação 2, torna-se $\Delta s = x + y + \Delta$, e a magnitude deste vetor ao quadrado é dado por

$$(\Delta s)^2 = (x - \Delta \sin \theta)^2 + y^2 + (\Delta \cos \theta)^2 \quad (7)$$

A intensidade $I(\Delta)$ num desvio fixo Δ é proporcional a soma sobre todos os valores de x e y , e uma vez que a contribuição difere de zero somente para pequenos valores de x e y , as integrais podem ser aplicada de $-\infty$ para $+\infty$.

$$I(\Delta) = K I_e F^2 N^6 e^{-\pi \left(\frac{Na}{\lambda}\right)^2 \Delta^2 \cos^2 \theta} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\pi \left(\frac{Na}{\lambda}\right)^2 (x - \Delta \sin \theta)^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\pi \left(\frac{Na}{\lambda}\right)^2 y^2} dy \quad (8)$$

Ao fazer a substituição $x' = x - \Delta \sin \theta$, $dx' = dx$, as duas integrais são independentes de Δ , e os valores das integrais podem ser combinadas em uma nova constante K' :

$$I(\Delta) = K' e^{-\pi \left(\frac{Na}{\lambda}\right)^2 \Delta^2 \cos^2 \theta} \quad (9)$$

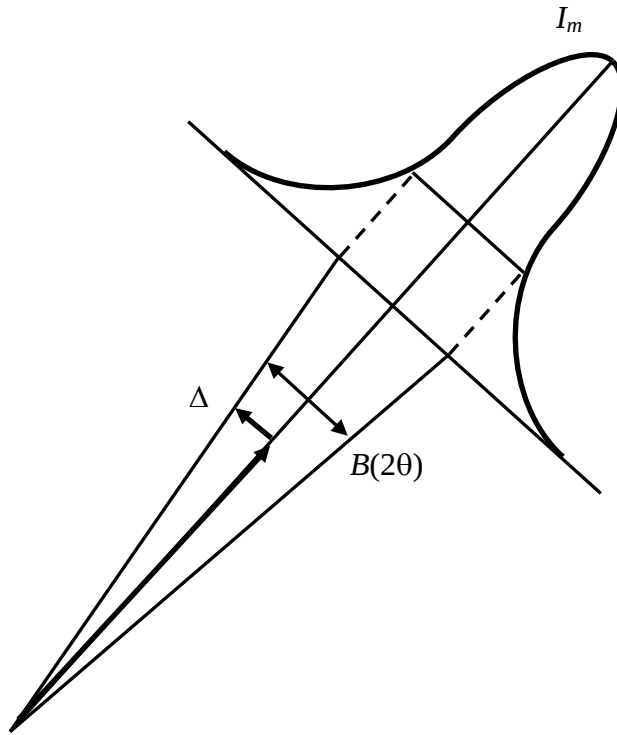
Quando $\Delta = 0$, no centro do pico e $I(\Delta) = I_m$, onde I_m é o pico máximo:

$$I(\Delta) = I_m e^{-\pi \left(\frac{Na}{\lambda}\right)^2 \Delta^2 \cos^2 \theta} \quad (10)$$

Referindo a Figura 2, quando $I(\Delta) = I_m/2$, o ângulo definido por Δ é a metade do ângulo $B(2\theta)$ o qual subtende ser a metade da largura da intensidade máxima do pico.

$$\frac{1}{2} = e^{-\pi \left(\frac{Na}{\lambda}\right)^2 \left(\frac{B}{2}\right)^2 \cos^2 \theta} \quad (11)$$

Figura 2 – A largura $B(2\theta)$ representando o ângulo em radianos numa escala 2θ , o qual subtende a intensidade à largura meia altura de pico de um difratograma de um pó.



FONTE: WARREN, 1969, adaptada pelo autor.

O valor de $B(2\theta)$ é então dado por

$$B(2\theta) = \frac{2 \left[\frac{2 \sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}} \right] \lambda}{Na \cos \theta} \quad (12)$$

E $L = Na$ como a representação da dimensão das arestas de um cubo dos cristais, então se obtém a equação de Scherrer:

$$B(2\theta) = \frac{0,94 \lambda}{L \cos \theta} \quad (13)$$

Na equação de Scherrer, equação 13, $B(2\theta)$ é a largura em radianos subtendido como a largura à meia altura do pico de maior intensidade de um difratograma de pó. Fazendo uma aproximação Gaussiana, onde a intensidade máxima é associada à posição de largura a meia altura, a constante numérica seria sido de 0,89 em vez de 0,94. A constante na equação de Scherrer é próxima de uma unidade, mas o valor numérico exato tem pequena significância.

Embora, a equação de Scherrer seja derivada para uma amostra de cristal cúbico, muitas vezes, é aplicada para picos de materiais não cúbicos. Tal escolha não seria uma má aproximação, se para cada reflexão hkl, o valor de L é interpretado como a dimensão média de um cristal perpendicular aos planos de reflexão.

Para uma dada dimensão L do cristal, a largura do pico aumenta com $1/\cos \theta$, e consequentemente o tamanho das partículas torna se mais acentuado em grandes valores de θ . Por exemplo, suponha $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, $L = 200 \text{ \AA}$ e $2\theta = 160^\circ$. A largura do pico devido ao pequeno tamanho de partícula é então $B(2\theta) = 0,042 \text{ radianos} = 2,4^\circ$. Em geral, há uma ampliação adicional instrumental decorrente de efeitos como larguras de fenda, larguras de comprimento de onda das linhas $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ ou a superposição de seus picos no caso de $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ não estarem resolvidos.

ⁱ SCHERRER, P. Bestimmung der gröÙe und der inneren struktur von kolloidteilchen mittels röntgenstrahlen. **Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse**, p. 98-100, 1918. Disponível em: <http://gdz.sub.uni-goettingen.de/dms/load/img/?PID=GDZPPN002505045&physid=PHYS_0104>. Acesso em: 06 jan. 2016.

ⁱⁱ KROON, R. E. Nanoscience and the Scherrer equation versus the “Scherrer-Göttingen equation”. **South African Journal of Science**, v. 109, n. 5/6, p. a0019/1-a0019/2, May 2013.

ⁱⁱⁱ HOLZWARTH, U.; GIBSON, N. The Scherrer equation versus the “Debye-Scherrer equation”. **Nature Nanotechnology**, v. 6, p. 534, Aug. 2011.

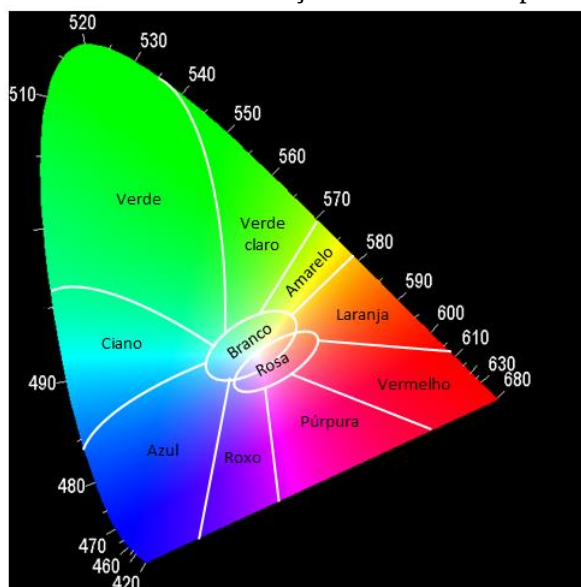
^{iv} WARREN, B. E. X-ray diffraction. New York: Dover, 1969. 400 p.

APÊNDICE B

1. Diagrama de cromaticidade

A *Commission Internationale de l'Éclairage* - Comissão Internacional de Iluminação (CIE) tem adotado um colorímetro padrão que representa os atributos de cor através de um diagrama tridimensional. No gráfico de CIE, Figura 1, as cores na região do espectro visível podem ser reproduzidas pela combinação criteriosa de três componentes monocromáticos.

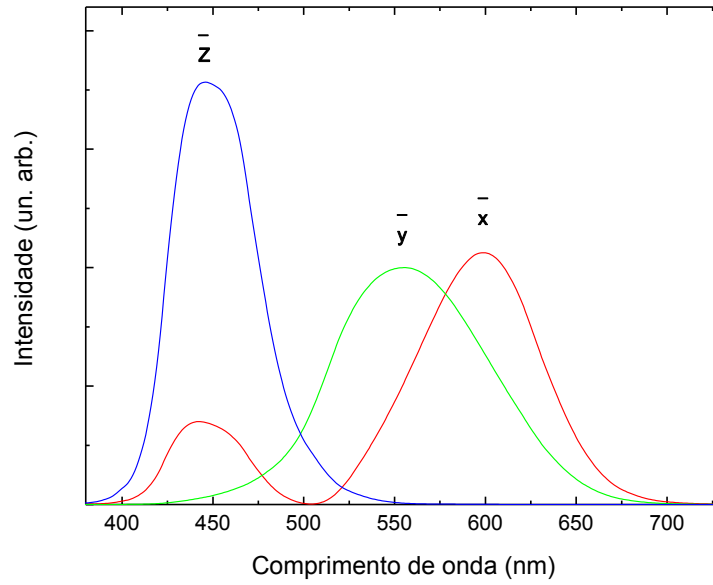
Figura 1 – Diagrama de cromaticidade com indicação dos nomes das principais cores.



FONTE: SCHANDA, 2007, adaptada pelo autor.

Os valores das coordenadas cartesianas do diagrama tridimensional são derivados dos estímulos espectrais $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$, conforme Figura 2, gerados no olho humano devido à incidência de luz. A curva $y(\lambda)$, por exemplo, corresponde à resposta fotônica do olho humano a cor verde, além de compreender toda a região do espectro visível ^[ii].

Figura 2 – Curvas das cores padrão CIE para $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$.



FONTE: SCHANDA, 2007 ^[i], adaptada pelo autor.

As coordenadas x , y e z de cores CIE são definidas pelas seguintes relações:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (1)$$

onde X , Y e Z são calculados pelas integrações sobre as curvas de toda a região do espectro visível, representadas como

$$x = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{x}(\lambda) \quad y = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{y}(\lambda) \quad z = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{z}(\lambda) \quad (2)$$

sendo que $\phi(\lambda)$ corresponde à curva de emissão eletroluminescente.

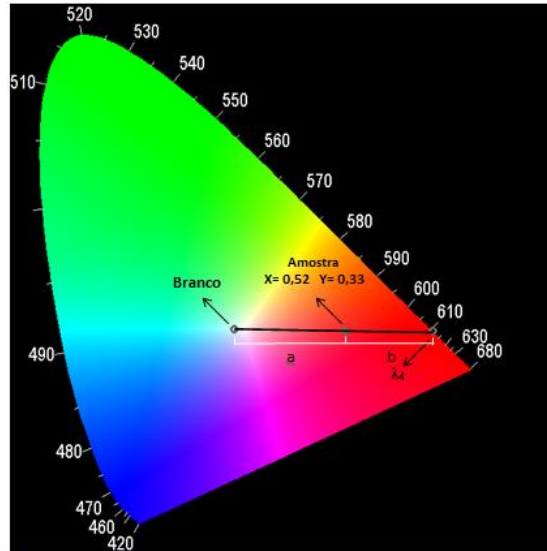
Comumente apresentam-se apenas os valores das variáveis x e y (obtidas a partir dos espectros de emissão), pois a variável z pode ser determinada a partir destes valores.

$$x + y + z = 1 \quad (3)$$

Desta forma, o diagrama de cromaticidade CIE pode ser representado como uma projeção bidimensional num plano xy . Para dispositivos *full color*, as coordenadas CIE de cada material emissor monocromático (fósforos, ou luminóforos) devem se localizar nos

vértices do diagrama CIE, os quais correspondem às cores primárias vermelho, verde e azul. Através da combinação destes três componentes, podem-se obter as demais cores do espectro visível.

Figura 3 – Cálculo do grau de pureza.



FONTE: SCHANDA, 2007 ^[1], adaptada pelo autor.

A pureza de cor, conforme mostrado na Figura 3, pode ser determinada através da seguinte equação 4.

$$Pureza = \frac{a}{a + b} \quad (4)$$

Onde a pureza de cor é determinada pela relação entre o intervalo da reta traçada do ponto branco no diagrama CIE até o índice relativo a cada amostra (reta a) dividido pelo intervalo do ponto branco até a extremidade do diagrama (reta $a + b$). Quanto mais próximo do valor 1,0 maior a pureza da cor. O valor de λ dominante (λ_d) é obtido no próprio diagrama pela interseção da reta traçada do ponto branco do diagrama passando pelo índice até as coordenadas de cromaticidade y e x .

Considerando o intervalo da reta a sendo igual a 3,0 cm e o intervalo da reta $a + b$ sendo igual a 5,5 cm. Então, podemos determinar a pureza conforme as seguintes relações:

$$Pureza = \frac{3,0 \text{ cm}}{5,5 \text{ cm}} \quad (5)$$

$$Pureza = 0,54 \quad (6)$$

Portanto, para a amostra com as seguintes coordenadas ($x= 0,52$, $y= 0,33$) e λ dominante (λ_d) igual a 611 nm, a pureza de cor é igual a 0,54 ou 54%.

ⁱ SCHANDA, J. **Colorimetry**: understanding the CIE system. New Jersey: Willey, 2007. 467 p.

APÊNDICE C

Complexing agent effect on the structural and photoluminescent properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ red nanostructured phosphor from modified Pechini route monitored by Chemometrics tools

Gabriel Mamoru Marques Shinohara^{a,b}, Ana Maria Pires^{a,b*}

^aInstituto de Química, UNESP - Univ Estadual Paulista, Rua Professor Francisco Degni, 55, 14800-060, Araraquara, SP, Brazil.

^bFaculdade de Ciências e Tecnologia, UNESP – Univ Estadual Paulista, Rua Roberto Simonsen, 305, 19060-900, Presidente Prudente, SP, Brazil.

Abstract

The investigation of ethylene glycol (EG) and sorbitol (SB) complexing agents concentration on structural, photoluminescence (PL) properties and intensity parameters of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol%) oxides obtained by Pechini method is reported. The chemometrics, in special, Design of Experiments (DOE), was applied to plan phosphor precursor's ratio. All structural, morphological and spectroscopic data related to the phosphors produced by synthesis parameters variation were systematically interpreted by using chemometrics tools in order to provide a consistent comparative analysis of all oxides. Diffraction patterns for all samples are characteristic of yttrium oxide C-form structure, and Scherrer's equation applied to X-ray diffraction data indicated that both complex agents yielded $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ particles with similar crystallite size in the range of 19 to 28 nm. By SEM and TEM images it was possible to confirm that particles, independently on the precursor used, form agglomerates of spheroidal particles with a diameter in the range of 10 to 30 nm in the case of the oxides obtained via EG and a larger diameter range of 10 to 50 nm for the particles produced by using SB. Photoluminescence data for all phosphors exhibit the expected red emission in the range of 550–750 nm ascribed to all Eu^{3+} 4f–4f set of transitions. Despite the fact that no detectable difference is observed in the spectra profile indicating that Eu^{3+} environment should be identical for all samples independent on the agent complex used, phosphors prepared using SB showed the higher relative intensity emission. Optical data analysis also allowed establishing the best phosphor precursor's ratio to yield the relative higher emitter. In addition, from intensity parameters evaluation, the quantum efficiency and lifetime of samples prepared with SB are higher than that from EG. So, SB complexing agent must be driving the phosphor lattice formation influencing Eu-O arrangement decreasing non radiative losses and enhancing photoluminescent properties. Therefore, it is possible to conclude that the $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor from SB has a better optical performance in comparison with EG precursor.

Keywords: europium(III), yttrium oxide, sorbitol, design of experiments, spectroscopy.

1. Introduction

Polymerizable complex method may be regarded the easiest and the most elegant variation of sol–gel methods. It is considered a simple methodology due to the fact that requires only inexpensive chemicals, volumetric or routine glassware, a hot plate with magnetic stirrer, a crucible and a furnace, no atmosphere control, yielding samples of outstanding homogeneity [1]. It's well known that polymerizable complex or polymeric precursor method is assigned to a patent deposited in 1967 by Maggio Pechini related to the preparation of lead and alkaline earth titanates, zirconates and niobates to be used as dielectric thin films in capacitors [2]. In the Pechini's method, an aqueous solution of suitable metal ions supplied by different types of sources is mixed with a multifunctional alpha-hydroxycarboxylic acid, usually citric acid (CA) due to its high stability in coordination with metal cation involving two carboxyl and one hydroxyl groups. So, metal ions chelation by CA takes place, yielding complex ring-shaped compounds around the metal cations [3]. Ethylene glycol (EG), a polyhydroxy alcohol, for instance, is then added, acting as solvent during complex formation step taking part later in the polyesterification reaction between the EG hydroxyl groups and the metal citrate carboxylic groups forming three-dimensional polymer network with incorporated metal complexes mixing, as assumed, at the atomic scale. When the temperature is increased to 100–130 °C plastic-like gel polyester is formed due to the reaction between free CA and EG. From this stage, the temperature is increased further to remove the excess of water and EG, and also to oxidize remaining organic compounds in order to yield powders containing a mixture of homogeneously distributed metal oxides, carbonates or sometimes an intermediate single phase compound with the proper stoichiometry of the metal ions [4]. Pechini's method is advantageous in fabrication of different materials because it provides products with high stoichiometry and purity control [5], increased flexibility for the development of thin films [6], the possibility to get new compositions, and particle size control, although agglomeration process can takes place. In addition, it is a low cost method that requires relatively low heat-treatment temperatures that it has been widely studied, modified and applied in the preparation of thin films, luminescent materials [7], [8], electrical [9], [10], and ferroelectric materials [11], [12], electrolytes [13], and so on. Neves et al. [14], however, selected sorbitol (SB) to act as the polymerizing agent instead of EG in BaO-B₂O₃ system in order to prepare β -BaB₂O₄ phase in powder and thin film form. SB was more effective to promote the complete incorporation of the boron atoms in polymeric chain and also had the advantage to be less expensive than other similar compounds. In their work [14], the molar ratio of citric acid to metals was 3:1 and SB to

metals was 2:1. Zhao et al. [15] also in the synthesis of β -BaB₂O₄ nanostructures by Pechini's method used SB combined with addition of PEG-200 to coordinate to boric acid forming complexes by dehydration and preventing its volatilization. Maia et al. [16] successfully produced yttrium aluminum borate doped with erbium (Y_{0.9}Er_{0.1}Al₃(BO₃)₄) ceramic powders and amorphous cracks- and porosity free thin films by modified polymeric precursor method using SB instead of EG. In this case, the molar ratio of CA to elements (metals + boron) was 3:1 and the molar ratio of SB to elements (metals + boron) was 2:1. Iwamoto and Fujihara [17] produced near UV emitter films from SrB₄O₇:Eu²⁺ fine powders via Pechini's method using SB and heating temperature of 900 °C. Finally, Ji et al. [18], reported the low-temperature synthesis of ZrB₂ nano-powders with small crystalline size (about 100 nm) and slight agglomeration using a SB modified sol-gel processing route verifying that SB contributed to the formation of chelate complex through its poly hydroxy opening reaction with H₃BO₃, and then induced the condensation of sol and gel, forming Zr-O-C-B network structure. However, to the best of our knowledge, no data was reported in the literature yet related to the modified Pechini method using SB to prepare the europium doped yttrium oxide red phosphor, Y₂O₃:Eu³⁺, and a systematic study comparing the effect of this complexing agent in the phosphor properties to the conventional EG one. Actually, this luminescent material was specifically chosen because it has been still widely applied, studied and investigated due to its suitable features for light emitting devices. Y₂O₃, for instance, is considered an excellent host material specially for rare earth activator ions, because of its high band gap value, E_g , 5.8 eV [19] and high dielectric constant, ϵ , between 14-18 [20], and also by the fact that it is optically isotropic with a refractive index, n , of 1.91 [21]. Especially for optical waveguide devices application, the refractive index and the band gap are crucial parameters. With respect to thermal properties, yttrium oxide has interesting features such as a thermal conductivity, K , of 0,33 W cm⁻¹ K⁻¹, that is higher than that of YAG (Y₃Al₅O₁₂), an usual host for applications in high energy lasers [22]; a high melting point (around 2430 °C); a high phase transition temperature (near 2280 °C) and an excellent corrosion resistance [23]. Therefore, Y₂O₃:Eu³⁺ has recently been synthesized by different routes, such as solid-state [24], microwave [25], hydrothermal synthesis [26] and co-precipitation-molten salt method [27]. Som et al. [28], in particular, reported a comparative investigation on the structural and photoluminescence properties of Y₂O₃:Eu³⁺ prepared by different wet chemical synthesis routes such as sol-lyophilisation, combustion, hydrothermal and microwave assisted hydrothermal combustion. In addition, Ukare et al. [29] studied the effect of Li⁺ and Zn²⁺ co-doping on PL properties of Y₂O₃:Eu³⁺ phosphor synthesized by different methods, such as

combustion synthesis, precipitation methods and Pechini sol–gel method; Mamonova et al. [30] also synthesized a weakly agglomerated $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ powders based on the Pechini method using aluminum nitrate and potassium chloride; and Lamiri et al. [31] produced $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ nanopowders of different concentrations (0.5, 2.5, 5 or 7 at.%) by the sol-gel method, i.e., using only EG to act as complexing agent, at different pH values (pH 2, 5 or 8) and annealing temperatures (600, 800 or 1000°C). None of the cited studies, however, used SB or other complexing agent different from EG and CA. Thus, in the present work, a systematic study was designed to evaluate the effect of exchange of complexing agent, i.e., EG by SB, in Pechini's modified method in the synthesis of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ red phosphor. This phosphor can be considered an excellent system to provide measurable structural and optical data that could be monitored by using chemometrics tools in order to analyze the effect of synthesis parameters variation. Chemometrics is a chemical branch that uses mathematics, statistics and formal logic to design or select optimal measurement procedures and experiments; to provide maximum relevant chemical information by analyzing chemical data; and to obtain knowledge about chemical systems [32] [33]. Chemometrics encompasses a wealth of calculation methods such as classical and inverse least squares (CLS and ILS), principal component regression (PCR) and partial least squares (PLS) [34]. Few examples are available related to the use of chemometrics in chemistry, such as analysis of protein structure [35], nuclear magnetic resonance spectrum [36], high pressure liquid chromatography data [37] and protein–nanomaterials interactions with UV-visible spectroscopy [38]. In the materials area there is a lack of studies reported involving the application of chemometrics and some of them are mentioned in the following. Jin et al. [39] described the effect of rare earth compositions on the hydrogen storage properties of AB_5 -type alloys by the pattern recognition method. Honary et al. [40] reported the preparation of gold nanoparticles for biomedical applications using response surface methodology (RSM). Teixeira et al. reported the use of chemometrics analyses to study the photoluminescence of trivalent lanthanide complexes quantifying the effects of the transition rates and their interactions on the quantum yield (ϕ) with relevant implications on the design of new and more efficient luminescent compounds based on lanthanide ions [41]. Ishigaki et al. demonstrated that Raman spectroscopy in combination with chemometrics analysis is not only able to detect early-stage esophageal cancer but also ready for practical application to in situ cancer diagnosis [42]. On the other side, the term *design of experiments* is used in two contexts. The first is to describe the set of experiments that is carried out with the intention of developing a model, e.g. a regression model or an ANOVA model. The term is also used in the context of optimization

of products or process: experimental design is applied to determine in an efficient way the set of conditions that are required to obtain a product or process with desirable, often optimal, characteristics [33]. One of the approaches of design of experiments in application of material via Pechini's method was introduced by Pereira group, who successfully applied fractional factorial design to study the effect of multiple variables on the fabricated electrode materials performance [43], [44]. The aim of this work is to investigate the influence of the EG and SB complexing agents concentration on the structural and spectroscopy properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtained by Pechini method. The chemometrics, in special, Design of Experiments (DOE), was applied to plan phosphor precursor's ratio and to analysis of data from X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance, FTIR, Raman and Photoluminescence spectroscopy techniques, in order to better understand phosphors properties establishing the optimal synthesis conditions.

2. Experimental

2.1. Chemicals

Rare earth oxides (Y_2O_3 and Eu_2O_3 : 99.99%, Sigma-Aldrich), anhydrous citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$: 99.5%, Fluka Analytical), ethylene glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$: 99.8%, Sigma-Aldrich) and D-sorbitol ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$: 99%, Sigma-Aldrich) were used as starting materials without further purification. Other chemicals applied were grade reagents.

2.2. Design of experiments

The design of experiments (DOE) adopted was 2^n full factorial type experiment, where n is the number of checked parameters, and it was divided in two blocks of preparation variables in function of the complexing agents ethylene glycol and sorbitol. In both block of experiments, three parameters were selected: citric acid (CA) and rare earth (RE) molar ratio (CA/RE); ethylene glycol (EG) or sorbitol (SB) and rare earth (RE) molar ratio (EG/RE or SB/RE); and Eu^{3+} doping percentage, that are shown in Table 1, in their high (+) and low (-) levels. The Minitab academic software 15 was used for the application of chemometrics tools. In the first block of experiments, the selection of the RE, CA and EG stoichiometric ratio was based on a work reported by Pires et al. [45] whereas yttrium oxide phosphor nominally doped with 1 at.% Yb and 2 at.% Er was synthesized from Pechini's method using the 1 RE : 20 CA: 320 EG molar ratio. To justify the choice of the percentage of doping, despite having been reported in the literature that the $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor prepared from oxalate precursors exhibits the highest relative luminescence when doped with 5 mol% of Eu^{3+} [46],

the doping percentage of 2 mol% was preferred to minimize costs because of the large amounts of samples to be produced. Furthermore, the percentage of 2 mol% of Eu^{3+} can be considered also adequate provide red phosphor samples with good and comparable light-emitting properties. In the second block of experiments related to sorbitol (SB) complexing agent, also displayed in Table 1, the stoichiometry variation used was planned taking into account data reported in the literature about the production of boron's compounds by using sorbitol in Pechini's method applying the 1 Metal : 3 CA : 2 SB ratio [13], [15].

Table 1. Preparation variables of Y_2O_3 and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ synthesis using EG and SB as complexing agents.

EG			
Label	Factors	Level	
		-	+
Eu^{3+}	Eu^{3+} doping (mol%)	0	2
CA/RE	Citric acid/rare earth	13	27
EG/RE	Ethylene glycol/rare earth	210	430
SB			
Label	Factors	Level	
		-	+
Eu^{3+}	Eu^{3+} doping (mol%)	0	2
CA/RE	Citric acid/rare earth	2	4
SB/RE	Sorbitol/rare earth	1	3

The choice of a 2^3 factorial design allows investigating the effect of the system variables performing only 8 experiments, which matrix of experiments is shown in Table 2. The experiments were not carried out in duplicate to minimize cost. In addition to the eight samples produced for each complexing agent, it was also synthesized two extra ones, with central values (CA/RE= 20, EG/RE= 320) and (CA/RE= 3, SB/RE= 2), besides to the doping effect. And three more samples with europium doping of 1 mol% and CA/RE and EG/RE central values were also synthesized, in order to evaluate Pechini's method reproducibility, totaling twenty six produced samples.

Table 2. Experimental factorial design 2^3 for EG or SB.

Run	Eu ³⁺ doping	CA/RE	(EG or SB)/RE
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9	+	0	0
10	-	0	0
11	0	0	0
12	0	0	0
13	0	0	0

Table 3. List of the used stoichiometric ratio combinations applied for undoped and doped samples for each complexing agent.

EG		SB	
CA/RE	EG/RE	CA/RE	SB/RE
13	210	2	1
13	430	2	3
20	320	3	2
27	210	4	1
27	430	4	3

2.3. Synthesis

Y_2O_3 and $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (2 mol%) nanoparticles were synthesized according to modified Pechini's method reported in Refs [45], [47] that used EG as complexing agent. However, in the present work, samples were also prepared by using SB and for that the experimental procedure was adapted. Therefore, rare earth nitrate solutions were added to CA according to their stoichiometric amounts established by using statistical Design of Experiments (DOE). The mixture was kept upon mechanical stirring until acid dissolution and this solution was heated on hot plate at 80 °C, followed by the addition of EG or SB polymerizing agents, in molar ratio also established using DOE. Polymeric resin was achieved after heating and stirring at 120 °C for approximately 5-8 h in the case of EG and 1 h when SB was used, and in both cases polymeric resin was submitted to pre-calcination at 350 °C for 3 h. After this treatment, there was partial decomposition of the resin, forming the so-called puff (expanded resin), a semi-charred powder. This material was ground in mortar and sieved in a 325-mesh sieve. Then, the powder was heated again to 750 °C in air atmosphere for 4 h and finally to 800 °C for 2 h.

2.3. Characterization

Structural characterization of the all produced red phosphor powders were carried out by X-ray diffraction, XRD, (SHIMADZU XDR-6000 diffractometer, step size of 0.02° , counting time of 0.60 s per step, Cu $K_{\alpha 1}$ radiation $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, 40 kV, 30 mA) and Fourier transform infrared spectroscopy in KBr pellets, FTIR, (SHIMADZU IRAFFINITY-1 spectrophotometer). Some representative samples were morphologically evaluated by using transmission electron microscopy, TEM (PHILIPS CM200 microscope, equipped with Digital Spectrometer – Prism PGT – PRINCETON GAMMA TECH, accelerating voltage up to 200 kV). UV-Vis diffuse reflectance measurements (VARIAN CARY 500 Scan spectrophotometer), Raman scattering (RENISHAW IN-VIA spectrometer equipped LEICA DMLM optical microscope) and Photoluminescence (PL) spectroscopy, at room temperature, (FLUOROLOG HORIBA JOBIN YVON FL3-222 spectrofluorimeter equipped with a Hamamatsu R928P photomultiplier and a 450 W ozone free Xenon lamp) and lifetime excited state measurements (Phosphorimeter *Jobin Yvon*, model FL-1040 and pulsed lamp) were the techniques used in order to investigate optical and electronic properties of all produced phosphors.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis and structural analysis

XRD data for Y_2O_3 and $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (2 mol%) powders prepared using EG and SB are shown in Fig. 1. Other samples XRD patterns are shown in supplementary material, Fig. 1S and Fig. 2S. Diffraction patterns for all samples are characteristic of yttrium oxide C-form structure, space group Ia3 ($n^\circ 206$, Th^7), JCPDS 41-1105 [48], without the detection of secondary phases, such as hydroxides, regardless of the complexing agent or the presence of doping ion. These results are in agreement, for example, with data reported by Fu et al. [49] about $Y_2O_3:Eu^{3+}$ phosphor obtained by combustion synthesis method. In addition, diffraction peaks of all doped and undoped samples are relatively with high relative intensity and sharp, ensuring that $Y_2O_3:Eu^{3+}$ red phosphor with high crystallinity can be synthesized by this method. High crystallinity is important for phosphors, because always means less traps (defects) and stronger luminescence [50].

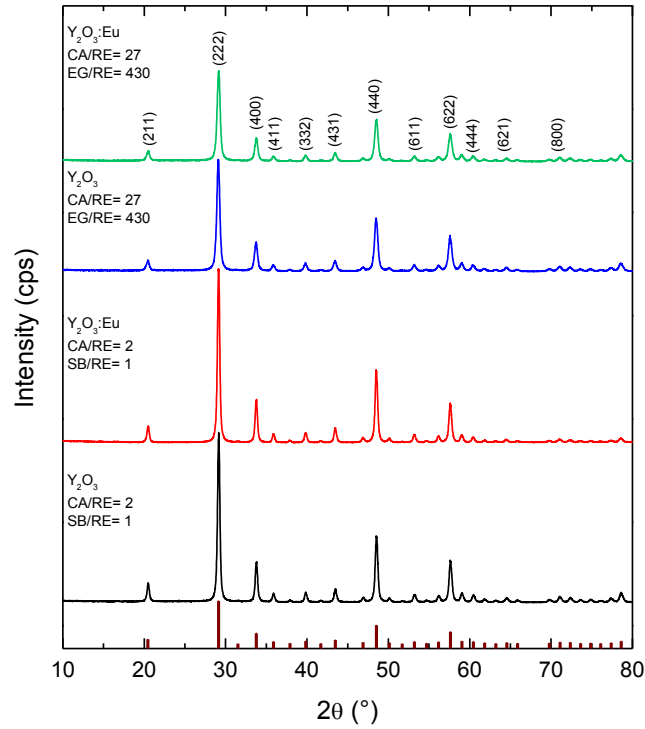


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Y_2O_3 and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol%) samples synthesized using EG and SB as complexing agent. hkl diffraction planes assignment are included in the figure considering JCPDS 41-1105 Y_2O_3 file.

The C-form structure is body-centered cubic crystal one in which Y^{3+} ion is located at the center of the cube and the oxygen ions are located at the corners. Two corners are unoccupied, and the vacancies can be along the cube diagonal or along the face diagonal, resulting in C_{3i} (or S_6) and C_2 site symmetry, respectively. For cubic Y_2O_3 , the elementary cell contains 16 formula units with the 32 cations distributed: 24 in C_2 sites without inversion center and 8 in C_{3i} sites with inversion center [51]; thus, C_2 sites can lead to higher probabilities of absorption and emission transitions, which dominate the luminescence behavior [52].

From the Scherrer formula (1) [53], [54] it was possible to calculate the average crystallite sizes considering the (222) main diffraction plane of powders at $2\theta = 29.1^\circ$.

$$L = \frac{K \lambda}{\cos \theta \sqrt{\beta^2 - \beta_o^2}} \quad (1)$$

Where L is the average crystallite size; the factor K is a constant related to crystallite shape, normally taken as 0.9; λ is the X-ray wavelength in nanometer (nm); θ is the diffraction angle; and β is the full-width at half-maximum of an observed peak of sample, in this case, the (222)

plane and β_o is the full-width at half-maximum of an observed peak of a selected standard, i.e., the plane in $2\theta = 28.4^\circ$ of a SiO_2 sample. Fig. 2 shows the cube plot of average crystallite size estimated for all samples prepared with (a) EG and (b) SB and in Table 4 lists the estimated effects and p-value for average crystallite sizes.

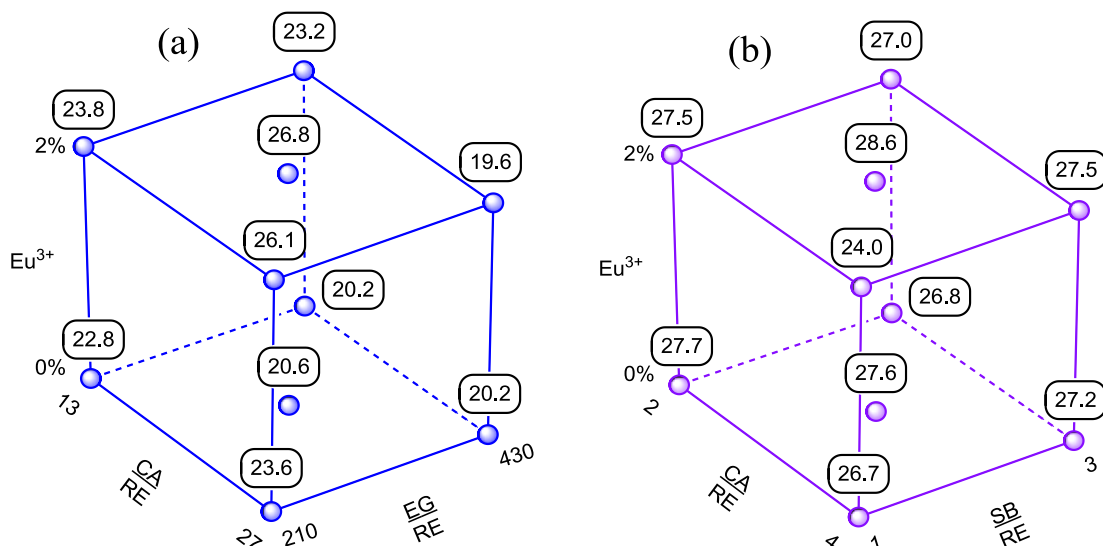


Fig. 2. Cube plot of average crystallite size for Y_2O_3 and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol%) samples synthesized using (a) EG and (b) SB as complexing agent.

Table 4. Estimated effects and p-value for average crystallite sizes.

EG			SB		
Average value (nm)		23.6 ± 2.8	Average value (nm)		27.1 ± 1.4
Main effects		p-value	Main effects		p-value
1 - Eu^{3+}	1.475	0.239	1 - Eu^{3+}	-0.600	0.676
2 - CA/RE	-0.125	0.901	2 - CA/RE	-0.900	0.543
3 - EG/RE	-3.275	0.067	3 - SB/RE	-0.650	0.652
Two factors interaction			Two factors interaction		
12	-0.525	0.615	12	-0.600	0.676
13	-0.275	0.786	13	0.850	0.564
23	-1.675	0.200	23	1.350	0.390
Three factors interaction			Three factors interaction		
123	-1.275	0.288	123	0.650	0.652

To check which factor is significant the p-value should be evaluated, considering the $\alpha = 0.05$ significance level; therefore, none of the evaluated factors and their interactions are significant in the synthesis, because all have p-value greater than 0.050. Nevertheless, the molar ratio between EG and RE has a certain influence on the crystallite size, since the increase in the ratio EG/RE results in the decrease in mean size. Rather, the presence of Eu^{3+} at the concentration of 2 mol% in the Y_2O_3 network produces a slight increase in crystallite size. Therefore, the synthesis parameters AC/RE= 20, EG/RE= 320 and Eu^{3+} = 2%, produce the highest mean crystallite size, i.e., of 26.8 nm, and the parameters of the synthesis AC/RE = 27, EG/RE= 430 and Eu^{3+} = 2%, generate the smallest mean crystallite size of 19.6 nm. So, the average of the mean crystallite size values in this case is 23.6 nm. In case of SB, the synthesis parameters AC/RE= 3, SB/TR= 2 and Eu^{3+} = 2%, produce the highest mean crystallite size of 28.6 nm and the synthesis parameters AC/RE = 4, SB/RE= 1 and Eu^{3+} = 2%, generate the lowest mean crystallite size of 24.0 nm. So, it is possible to drive mean crystallite size by choosing the precursors conditions combination.

3.2. Morphological characterization

TEM images of two representative samples of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ prepared using EG (CA/RE= 27 and EG/RE= 430) and SB (CA/RE= 2 and SB/RE= 1) are viewed in Fig. 3 and Fig. 4, respectively. These samples were chosen because they exhibited the higher relative luminescence intensity emission. TEM images in Fig. 3 (a) and Fig. 4 (a) reveal that in both cases, particles are in the form of agglomerates. However, TEM images resolution allow to observe with high definition the grain boundaries that particles are spheroidal shaped with a diameter in the range of 10 to 30 nm in the case of the sample obtained via EG and a larger one, 10 to 50 nm, for the particles prepared by using SB as the complexing agent. However, in both cases, SAED (selected-area electron-diffraction) measurements viewed in the left and right corner of Fig. 3 (a) and Fig. 4 (a), respectively, ensures identical crystalline nature of the particles, regardless of the used complexing agent. Due to the type of generated ring in the SAED pattern, it is evident that the samples are polycrystalline, in agreement with the XRD data discussed above, and also that the particles are randomly oriented on the polymeric support used to generate TEM images. In Fig. 3 (b) and Fig. 4 (b) high-resolution images are provided, and in the case of sample from EG, Fig. 3 (b) it is possible to visualize the grain boundaries and also the emergence of atomic plans overlapping known as Moiré fringes. On the other hand, TEM image with lower magnification for the sample made using sorbitol, Fig. 4 (a), has enough resolution to display a diffraction plane set, that are viewed in detail in the

magnification included in this Figure illustrating the high crystallinity of the material produced. These observations are in agreement with previous studies related to the same yttrium oxide matrix, however, doped with Er^{3+} and Yb^{3+} prepared by the Pechini's method using ethylene glycol [47]. Thus it is possible to suggest that changing the polymerizing agent does not lead to differences from crystallinity and grain boundaries point of view, although apparently the use of SB as complexing agent contributes to a slight increase in the diameter particle range.

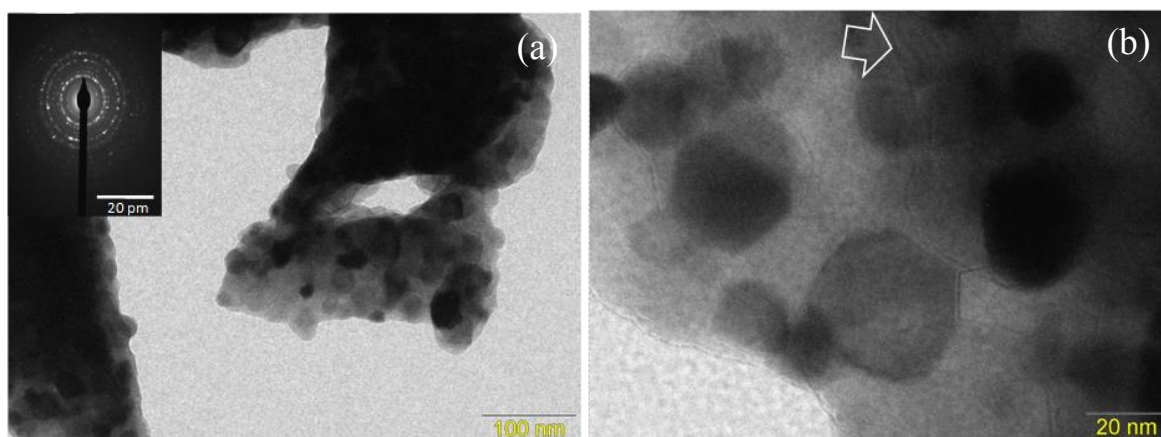


Fig. 3. TEM images under 200 kV of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (CA/RE= 27 and EG/RE= 430) sample prepared using EG as polymerizing agent, where (a) is the lower magnification image of agglomerated particles with a SAED (selected-area electron-diffraction) viewed in the top left inset and (b) high resolution TEM, where the arrow highlights a region of Moiré fringes.

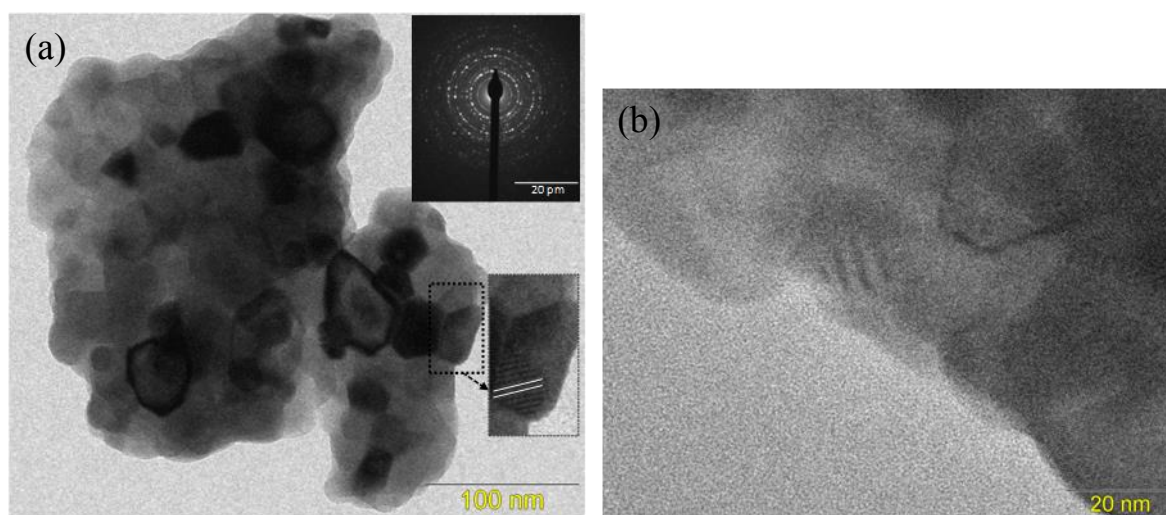


Fig. 4. TEM Images under 200 kV of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (CA/RE= 2 and SB/RE= 1) sample prepared using SB as polymerizing agent, where (a) is the lower magnification image of agglomerated particles with a SAED (selected-area electron-diffraction) viewed in the top right inset and a magnification highlighting well-defined plans in the bottom right (b) High resolution TEM.

3.2. Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR)

FTIR spectra of four representative samples of Y_2O_3 and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ prepared using EG (CA/RE= 27 and EG/RE= 430) and SB (CA/RE= 2 and SB/RE= 1) are shown in Fig. 5. The criteria to select such four samples were again the luminescent relative high intensity exhibited for the doped ones in comparison to the other ones. The powders with different doping condition of synthesis have very similar FTIR spectra, which reflect similar vibrational behavior.

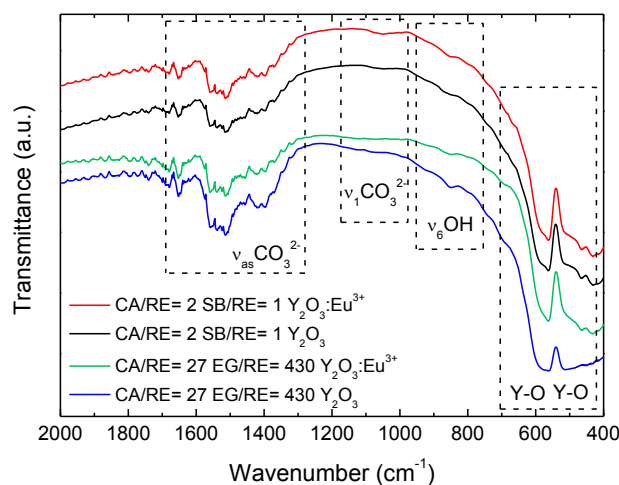


Fig. 5. FTIR spectra of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol%) nanophosphors produced by using EG and SB.

The bands observed at 1654, 1530 and 1390 cm^{-1} are assigned to asymmetric stretching of carbonate group, $\nu_{\text{as}}\text{CO}_3^{2-}$, and 1096 cm^{-1} to the symmetric stretching, $\nu_1\text{CO}_3^{2-}$. The presence of carbonate species probably are due to the fact that rare earth oxides easily react with CO_2 molecules from atmosphere; furthermore, the prepared powder have nanosized particles with high surface area and consequently high surface reactivity [55]. In 868 cm^{-1} , the symmetric stretching of hydroxyl group, $\nu_6\text{OH}$ is detected, that can be a result of water absorption during sample KBr pellets preparation [56]. The region between 700 and 400 cm^{-1} is related to the yttrium oxide network, with the characteristic vibrational modes at 559 and 456 cm^{-1} attributed to the metal-oxygen bond (YO) [57]. The presence of 2 mol% of Eu^{3+} in the doped samples does not cause any detectable band shift or even differences in the band shape, indicating that an effective and homogeneous substitution of the Y^{3+} by Eu^{3+} ions in the crystal lattice takes place, corroborating with XRD data. Furthermore, no shifts are observed in the analyzed bands in function of the complexing agent variation.

3.3. Raman Spectroscopy

Raman spectroscopy was performed in order to check possible changes in the final phosphor material related to the different conditions used in the synthesis process, complementing FTIR and XRD data. Therefore, the Raman spectra of the Y_2O_3 and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ samples prepared with EG (CA/RE= 27 and EG/RE= 430) and SB (CA/RE= 2 and SB/RE= 1) are shown in Fig. 6. These representative samples are the same discussed before emphasizing that they were selected due to the fact that the doped ones exhibited the higher relative emission intensity in comparison to the others. M-O vibrational modes assignments observed in the Raman spectra of Y_2O_3 and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ samples are listed in Table 5. , in agreement with data reported in the literature [58], [59]. The comparison of Raman spectra profile of the undoped and doped samples prepared by using the same synthesis conditions for each complexing agent, Fig. 6, allowed to identify the M-O modes related to the different metal ions, i.e., Y or Eu. In special, the intense Raman scattering peak at 377 cm^{-1} characteristic for Y-O vibrational mode is observed in all spectra; however, the intense scattering peak at 420 cm^{-1} related to Eu-O vibrational mode is only viewed in the doped samples spectra, what proves that Eu^{3+} is occupying Y sites in the host matrix. Moreover, the signal observed in 709 cm^{-1} only in the spectra of both doped samples is not vibrational one, but it is from the electronic excitation of the Eu^{3+} by the used laser (633 nm) which induces the luminescence of Eu^{3+} transitions with energy lower than the laser one. This luminescence corresponds to the 662 nm wavelength that is in the range assigned to the $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{3-4}$ set of transitions. It is important to point out that the undoped Y_2O_3 samples show higher relative scattering intensity than the $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ones. In addition, samples prepared using SB have higher relative scattering intensity than the ones prepared using EG. This behavior might be due to effect of crystallite size, the larger crystallite size, the higher Raman scattering intensity [60]. As the particle size decreases, the phonon is increasingly confined within the particle, and the phonon momentum distribution increases. This situation leads to a broadening of the momentum of the scattered phonon according to the law of conservation of momentum, causing a peak broadening as well as a shift of the Raman peaks [61]. When the grain size decreases to the nanometer scale, the vibrational properties of materials are influenced greatly. Mainly, a volume contraction occurs within the nanoparticles due to the size-induced radial pressure, which leads to an increase in the force constants because of the decrease in the interatomic distances [62]. So, according to this explanation, doped samples must have the smallest crystallite size in comparison to the undoped ones, and the use of EG

decreases crystallite size. These data corroborate with the crystallite size study performed by using XRD data and discussed before.

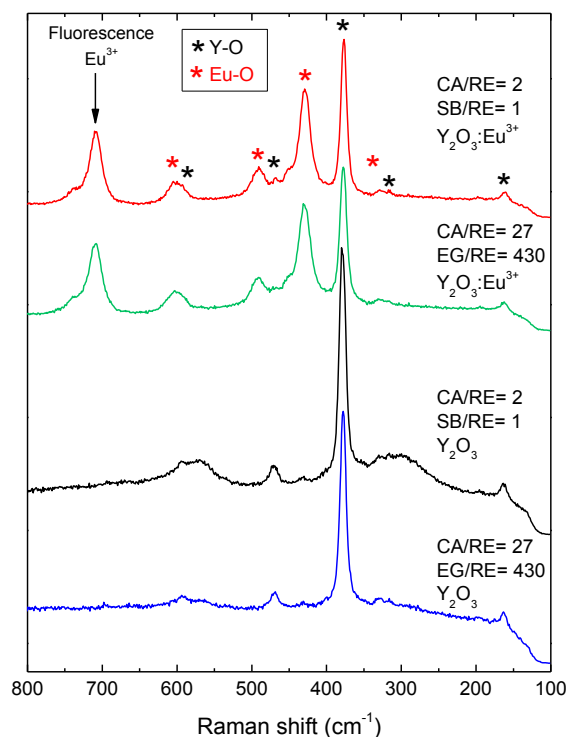


Fig. 6. Raman spectra of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol%) nanophosphors produced with EG and SB.

Table 5. Vibrational mode assignments of Y_2O_3 and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Raman spectra.

Y_2O_3			$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$		
ν (cm^{-1})	Vibrational Mode	Bonds	ν (cm^{-1})	Vibrational Mode	Bonds
163	$F_g + A_g$	Y-O	163	$F_g + A_g$	Y-O
250-345	E_g	Y-O	317	E_g	Eu-O
377	$F_g + A_g$	Y-O	331	E_g	Y-O
431	$F_g + A_g$	Y-O	377	$F_g + A_g$	Y-O
469	$F_g + A_g$	Y-O	429	$F_g + A_g$	Eu-O
591	$F_g + A_g$	Y-O	468	$F_g + A_g$	Y-O
			470	$F_g + A_g$	Eu-O
			604	$F_g + A_g$	Eu-O
			709	Eu^{3+} Fluorescence	-

3.4. Diffuse reflectance

Diffuse reflectance spectra in the UV-Vis range of the four Y_2O_3 and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ representative samples prepared using ethylene glycol (CA/RE= 27 and EG/RE= 430) and sorbitol (CA/RE= 2 and SB/RE= 1) against a reference standard (MgO) are shown in Fig. 7. Both undoped samples exhibit a similar band around 220 nm related to the $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Y}^{3+}$ charge transfer and associated with the optical band gap (E_g). On the other hand, in the doped ones E_g profile, is shifted to 238 and 250 nm for samples

prepared using EG and SB, respectively. The higher red shift for the sample produced by using SB can be related to the increase of grain size and crystallinity observed for phosphors whereas this complexing agent is used, as discussed in XRD results. In order to better understand such behavior, these diffuse reflectance spectra were used to estimate powder samples band gap values [63].

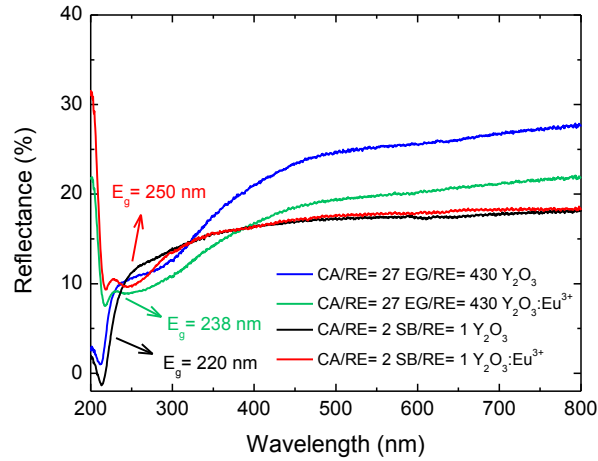


Fig. 7. Diffuse reflectance spectra measurements for $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol%) nanophosphors produced with EG and SB.

Therefore, band gap was estimated using Kubelka-Munk theory [64] considering equation (2)

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^n}{4R} \quad (2)$$

where K/S is the ratio between the absorption and scattering coefficients, R is the light scattering reflectance value measured as a function of the wavelength λ ; n assumes the value of 0.5 for indirect transition and 2 for direct one; and $h\nu$ is the photon energy. So, plotting the $(K/S \cdot h\nu)^n \times h\nu$ graphic, by extrapolating the linear portion of the curve to zero ordinate, the optical band gap (E_g) of the material could be estimated. By the comparison among the $(K/S \cdot h\nu)^n \times h\nu$ plots of all produced samples considering direct and indirect transitions, it was found that the curves obtained when $n=2$ exhibited the best linear fit in all cases. In this way, $(K/S \cdot h\nu)^2 \times h\nu$ plots considering direct transition type were used to evaluate band gap values. Fig. 8 shows $(K/S \cdot h\nu)^2 \times h\nu$ plots of the representative samples prepared using ethylene glycol (CA/RE= 27 and EG/RE= 430) and sorbitol (CA/RE= 2 and SB/RE= 1) which band gap values determined are 5.6 and 5.7 eV for the undoped ones and 5.2 and 5.0 eV for the doped ones, respectively, which are in agreement with literature data [65], [66]. However, the evaluation of how the variation in synthesis parameters influenced optical band gap needs a

more detailed approach. Therefore, in order to summarize band gap values estimated for all samples and facilitate data interpretation, the cube plots were generated for all samples prepared using EG and SB, Fig. 9.

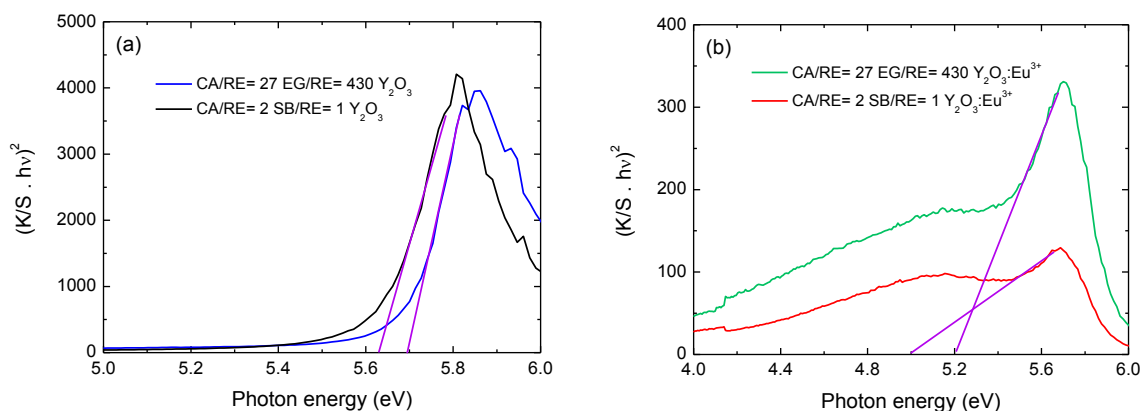


Fig. 8. $(K/S \cdot hv)^2 \times hv$ for estimate of band gap.

In addition, Pareto chart of the effects, a specific analysis that is used to determine the magnitude and the importance of an effect, was applied to interpret band gap values variation in the case of samples prepared using EG and SB, Fig. 10 (a) and (b), respectively. The chart displays the absolute value of the effects and a reference line is drawn on it. Any effect that extends beyond this reference line (red vertical line in Fig. 10) is potentially important.

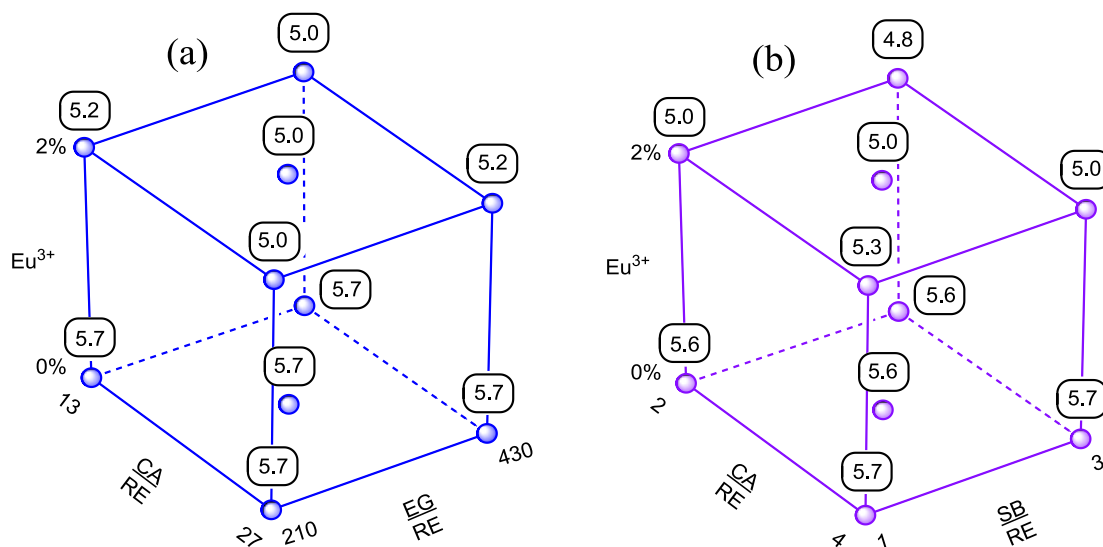


Fig. 9. Cube plot of band gap for Y_2O_3 and $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (2 %mol) samples synthesized using (a) EG and (b) SB as complexing agent.

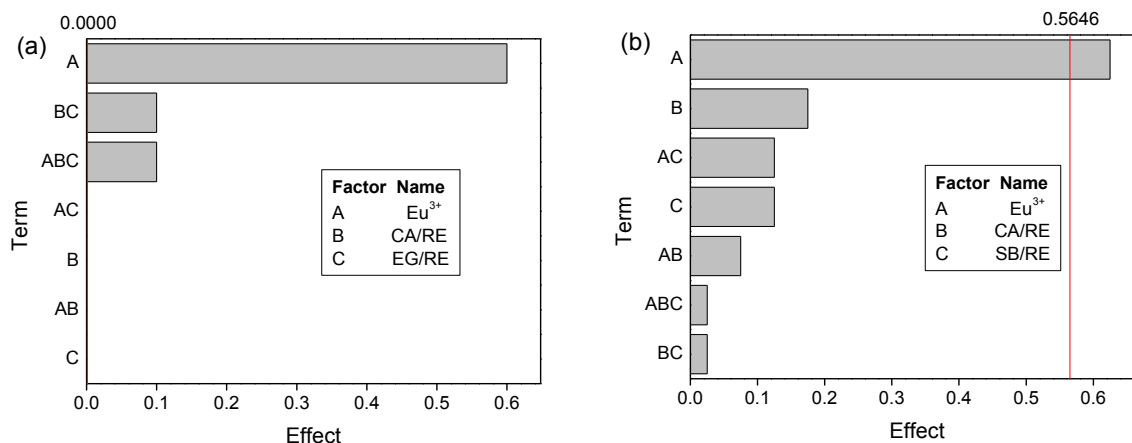


Fig. 10. Pareto chart of main effects and interactions in band gap for Y_2O_3 and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (2 %mol) samples synthesized using (a) EG and (b) SB as complexing agent.

It is confirmed on the Pareto chart of main effects, that the presence of Eu^{3+} at the concentration of 2 mol% in the Y_2O_3 network decreases band gap value in both samples synthesized using EG and SB as complexing agents. Actually, Eu^{3+} doping provided a 12% reduction in the band gap of yttrium oxide. This decrease can be attributed to a combined effect of the apparent grain size and crystallinity increasing [67]. For example, Gu et al. [68] observed that in case of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films, E_g value is higher for films with smaller grain size than that for films with larger grain size. It's important to note that, considering EG case, Fig. 10 (a) not only the presence of Eu^{3+} influences the band gap value (labeled factor A in Fig. 10), but to a lesser extent, the combination of CA/RE and EG/RE factors (labeled BC in the chart) and also the combination of the three factors A, B and C. However, the presence of Eu^{3+} remains the most significant effect, which validates the considerations above.

3.4. Photoluminescence study

Photoluminescence measurements at room temperature of all produced phosphors by using both complexing agents, EG and SB, were recorded and compared. Therefore, in this section, only the data related to the two samples prepared from each complexing agent exhibiting the highest relative emission intensity are discussed. The spectra of the other samples can be found in the supplementary material, Fig. 3S, Fig. 4S and Fig. 5S. In this way, spectral data comparison allowed to determine that the combinations tested CA/RE= 27 and EG/RE= 430 for the samples prepared with EG and CA/RE= 2 and SB/RE= 1 for those prepared with SB produced the phosphors with the highest relative emission intensity. Therefore, Fig. 11 (a) shows the normalized excitation spectra at room temperature of the two chosen doped samples monitoring $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transition at 611 nm. For two samples, all Eu^{3+} characteristic excitation transitions [69], [70] exhibiting very well defined lines are

viewed, independently on the complexing agent used. These transitions are originated from the ground state (7F_0) to each excited state of Eu^{3+} , and the good spectral resolution observed allowed the detailed assignment that are listed in Table 6 and also it was used to build the schematic energy level excitation diagram, Fig. 11 (b). The only effective difference between the samples is their relative intensity. The one prepared using SB is about five times more intense than that produced using EG. In addition, the background increasing below 280 nm is due the charge-transfer transition from O^{2-} to Eu^{3+} , i.e. charge-transfer band (CTB), corroborating with diffuse reflectance spectra results discussed before. Due to the detection limit of the photomultiplier, the full profile of the CT band was not registered, making impossible the determination of maximum position, which must be below 250 nm.

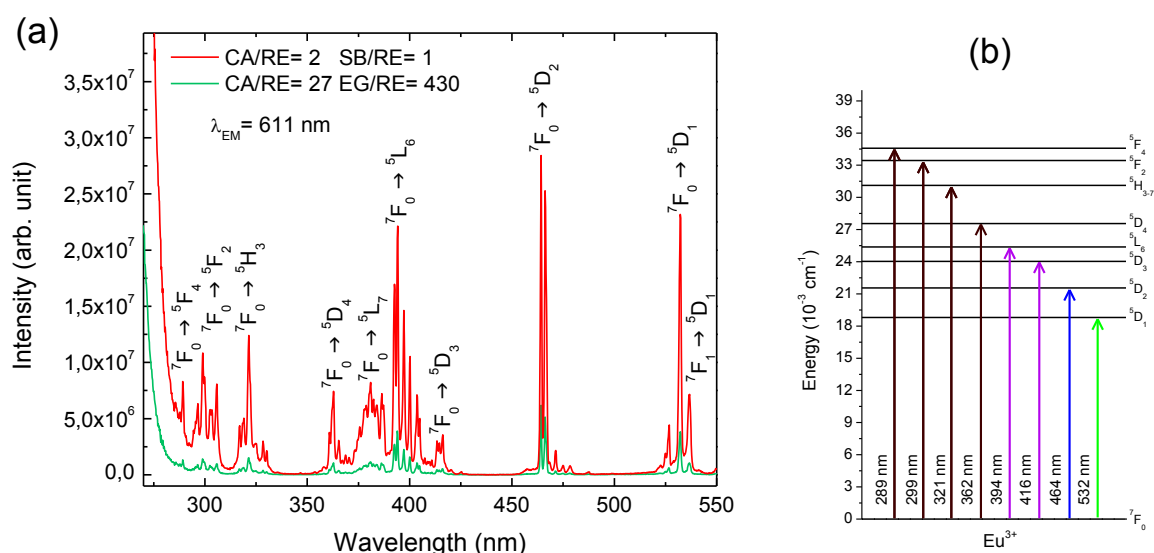


Fig. 11. (a) Room-temperature excitation ($\lambda_{\text{em}} = 611 \text{ nm}$) spectra of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol%) nanophosphors produced with EG and SB. (b) Schematic energy level excitation diagram of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol%), $\lambda_{\text{em}} = 611 \text{ nm}$.

Table 6. Transitions observed in excitation spectra of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol%).

Transition	Wavelength (nm)					
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{F}_4$	285.6	287.8	289.2			
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{F}_2$	296.6	299.0	299.8	302.6	303.4	305.8
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{H}_{3-7}$	316.8	318.8	321.4	324.8	328.4	330.0
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$	355.8	357.0	358.2	359.0	359.6	360.8
	362.0	362.8	365.4			
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_8$	367.0	368.8	370.4			
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_6$	373.0	374.6				
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_5$	375.3	375.6				
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_4$	376.2	377.8				
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_3$	378.2					
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_7$	378.6	379.6	380.2			
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_2$	381.0	382.2	383.8			
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$	386.2	392.6	394.0	397.2	400.0	
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$	403.6	404.8	406.0	407.4	408.6	410.8
	413.4	414.4	416.0			
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$	464.2	466.2	468.2	471.2	475.0	478.2
$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$	525.0	526.6				
$^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$	532.2	536.8				

Fig. 12 (a) and (b) exhibit the normalized emission spectra at room temperature under 394 and 464 nm excitation, respectively, of the same samples analyzed in Fig. 11. In these spectra, regardless of the fixed excitation and nature of complexing agent, all well-defined Eu^{3+} set of transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ and 4) are detected. Similarly, a detailed schematic diagram of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol%), $\lambda_{\text{em}} = 611$ nm, emission energy level is provided, Fig. 12 (c). In all spectra the so called hypersensitive $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition allowed by electric dipole is the more intense one with maximum at 611 nm. As the spectral profile in each case is identical, it can be inferred that the chemical environment of Eu^{3+} is the same for all samples, corroborating with FTIR and Raman data.

Once again it is evident that the phosphor prepared with the use of SB as complexing agent has the higher relative emission intensity than the one synthesized with EG. The complexing agent, SB, has a larger molecular structure than the EG, probably yielding a polymer precursor with a larger chain that during calcination step can promote a grain growth reducing particles surface area. Particle size modification can influences luminescent properties, similarly to the behavior that was observed for Raman scattering. As discussed before, the mean crystallite size for the sample prepared with SB is 27.5 nm and with EG, 19.6 nm. Thus, larger crystallite size may result in larger spacing between neighboring Eu^{3+} ions, avoiding transfer between activators that could result in non-radiative losses. The decrease in surface area, in turn, may inhibit adsorption of species such as carbonate, hydroxyl groups, or even water that could induce luminescent quenching by losses via phonons.

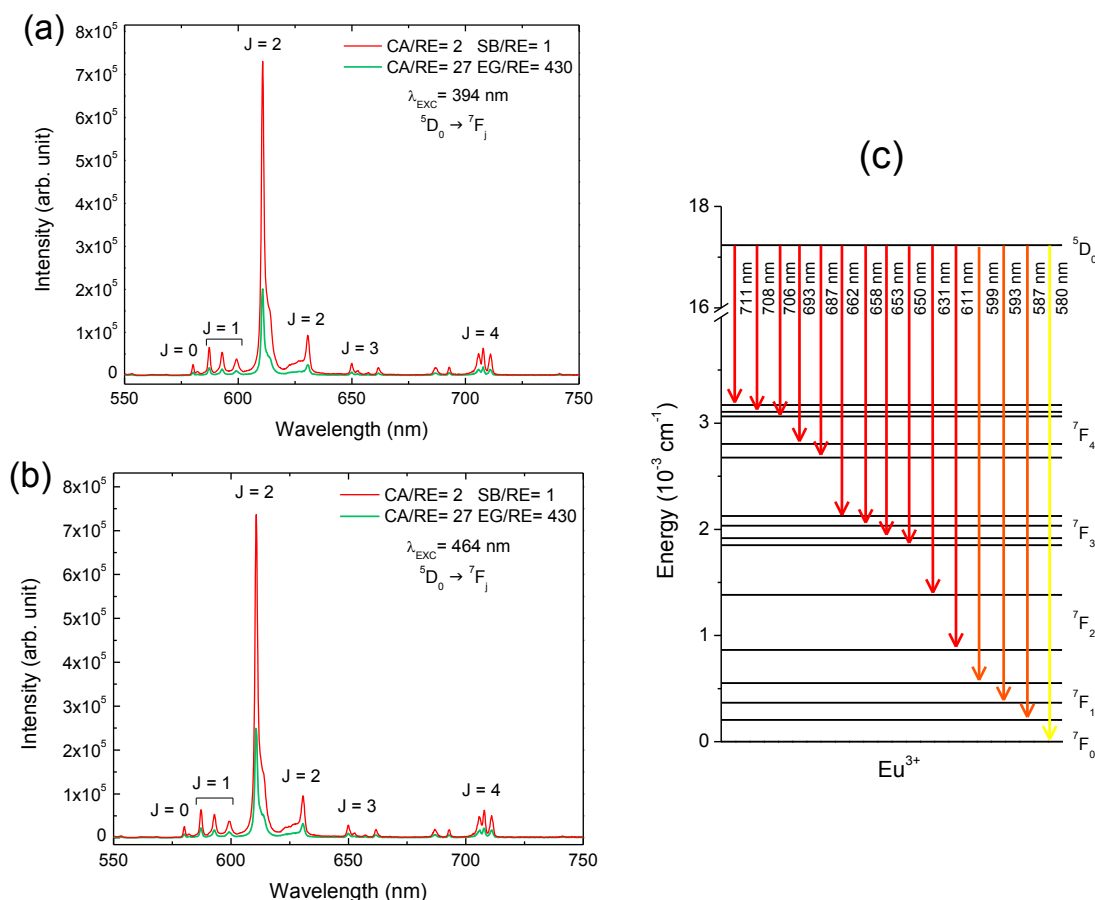


Fig. 12. Room-temperature emission spectra of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (2 mol%) nanophosphors produced with EG and SB, excited in (a) $\lambda_{exc} = 394$ nm; and (b) $\lambda_{exc} = 464$ nm and (c) the corresponding schematic diagram of emission energy level of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (2 mol%), $\lambda_{em} = 611$ nm.

In order to analyze in detail the symmetry sites occupied by Eu^{3+} in Y_2O_3 network, in Fig. 13, the $7F_J \rightarrow 5D_0$ ($J = 0, 1$ and 2) amplified region of the phosphor prepared with SB emission spectra is viewed. The phosphor $Y_2O_3:Eu^{3+}$ has the C_2 and S_6 symmetric sites with 3:1 ratio in the crystal structure. The C_2 sites with no inversion center exhibit all the allowed electric and magnetic dipole $5D_0 \rightarrow 7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ and 4) set of transitions [71]. Buijs et al. [71] and Pires et al. [72] reported high resolution photoluminescence spectra at low temperature of $Y_2O_3:Eu^{3+}$, $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ and Eu_2O_3 phosphors and they observed and assigned Eu^{3+} transitions related to the both crystallographic sites. Thus, based on their reports in the spectra shown in Fig. 13, whereas the 575-640 nm region is expanded, it is displayed the transitions assignment related to each C_2 and S_6 symmetric sites occupied by Eu^{3+} . It is important to emphasize that although these spectra were recorded at room temperature, the spectral lines quality and resolution allow such distinction, which illustrates the optical quality of the sample produced in the optimum conditions. Due to the fact that the S_6 site has

inversion center, only one component of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition allowed by the magnetic dipole is observed, and the other lines are related to the C_2 site.

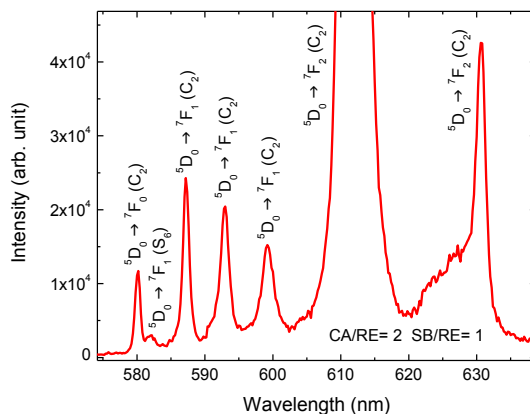


Fig. 13. Room-temperature emission spectra under 464 nm excitation in the region of $^7F_J \rightarrow ^5D_0$ ($J = 0, 1$ and 2) transition of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (2 mol%) phosphor prepared using SB.

$Y_2O_3:Eu^{3+}$ phosphors prepared via EG and SB color parameters were calculated according to the emission spectra recorded at room temperature under 464 nm excitation, Fig. 12 (b). The respective CIE chromaticity diagrams, Fig. 14, were drawn up using the Spectra LUX version 1.0 software, [73]. In order to compare the color behavior of all prepared phosphors, the CIE color coordinate values of all produced samples via EG and SB are listed in Table 7.

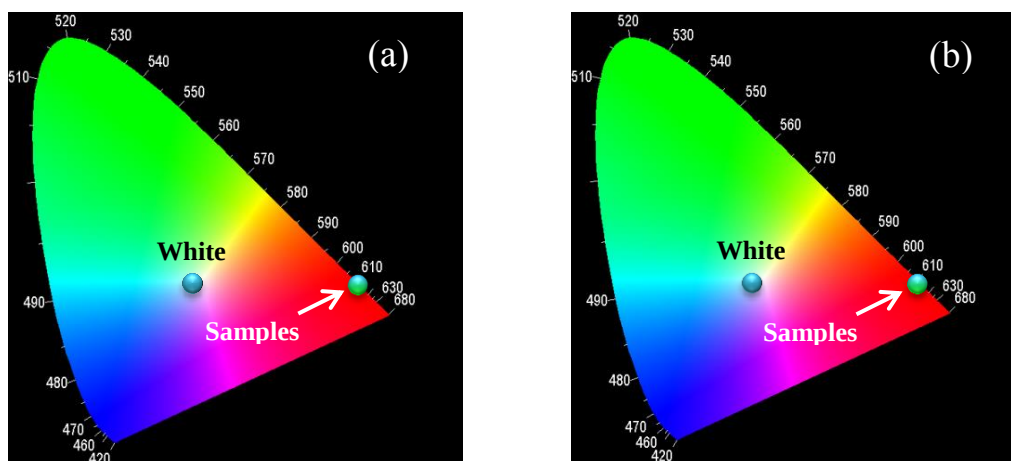


Fig. 14. CIE chromaticity diagrams for $Y_2O_3:Eu^{3+}$ prepared via (a) EG and (b) SB.

Table 7. Color coordinates, $\lambda_{exc}= 464$ nm, for samples prepared using EG and SB.

CA/RE	EG/RE	x	y	λ_d (nm)	Purity
13	210	0.6752	0.3235	613	1.0
	430	0.6741	0.3245	613	1.0
20	320	0.6760	0.3227	614	1.0
	210	0.6752	0.3234	613	1.0
27	430	0.6732	0.3254	613	1.0
CA/RE	SB/RE	x	y	λ_d (nm)	Purity
2	1	0.6720	0.3266	612	1.0
	3	0.6724	0.3262	613	1.0
3	2	0.6726	0.3260	613	1.0
4	1	0.6754	0.3233	614	1.0
	3	0.6740	0.3246	613	1.0

All the $Y_2O_3:Eu^{3+}$ samples synthesized exhibit similar chromatic behavior, i.e., within the same region of the CIE diagram with λ_d ranging from 612-614 nm (red region) and 100% color purity.

Finally, a complementary study based on lifetime measurements and Judd-Ofelt intensity parameters, Ω_λ , evaluation, were performed for each group of phosphors prepared using EG and SB selecting in each case the sample with the highest emission relative intensity, the lowest and an intermediate one. In this sense, as radiative and non-radiative processes operate in the depopulation of the excited state, emitting state lifetime can be calculated according equation (3) [74]:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -A_{total} N(t) \quad (3)$$

where $N(t)$ is number of species in the excited state in time t before excitation; A_{total} is the total rate of emission. Integrating this equation, the following expression which shows an exponential decay of the excited state population is provided:

$$N(t) = N_0 \exp(-A_{total}t) \quad (4)$$

Through the luminescence decay curves, the luminescence intensity is directly measured. However, as the intensity is proportional to $N(t)$, $N(t)$ and N_0 can be replaced by intensity values $I(t)$ and I_0 , obtaining:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-A_{total}t\right) \quad (5)$$

The total decay rate and the lifetime of emitter state, τ , are correlated by the expression: $A_{total} = 1/\tau$. Thus, it can be said that for a mono-exponential decay are:

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

where, I is the intensity at time t , I_0 is the initial intensity and τ the lifetime of the excited state. Thus, the lifetime of an emitter state is defined as the time required for its population decays to $1/e$, and it is related to the radiative and non-radiative emission rates [75]:

$$\frac{1}{\tau} = A_{total} = A_{rad} + A_{nr} \quad (7)$$

In this way the quantum efficiency (η) of the emitter state is given by the equation (8):

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nr}} \quad (8)$$

Usually, Judd-Ofelt intensity parameters, Ω_λ , are determined from absorption spectra. However, in the case of Eu^{3+} , the purely electric dipole character of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{2,4,6}$ set of transitions guaranties that their intensities are directly dependent on the Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ and 6) parameters [76], that can be experimentally determined from emission spectra, using equations 9 [77].

$$\Omega_\lambda = \frac{3 \cdot \hbar \cdot c^3 \cdot A_{0J}}{4 \cdot e^2 \cdot \omega^3 \cdot \chi \cdot \langle \|U^{(\lambda)}\| \rangle^2} \quad (9)$$

where: χ is the Lorentz local Field correction given by $\chi = n \cdot (n^2 + 2) \frac{n^2 + 2}{9}$, with the refraction index $n=1.5$ and $\langle \|U^{(\lambda)}\| \rangle^2$ the squared reduced matrix elements of transitions whose tabulated values are 0.0032 and 0.0023 to $J = 2$ and $J = 4$, respectively. Therefore, substituting constant values and applying it to $J = 2$ and 4 , equations 10 and 11 are generated, respectively.

$$\Omega_2 = \frac{A_{02}}{2.33 \cdot 10^8 \cdot (\sigma_{02})^3 \cdot \chi} \quad (10)$$

$$\Omega_4 = \frac{A_{04}}{1.66 \cdot 10^8 \cdot (\sigma_{04})^3 \cdot \chi} \quad (11)$$

Where $\sigma_{02,04}$ is the barycenter energy regarding the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{2,4}$ transitions. Table 8 lists optical parameters of samples prepared using EG and SB.

Table 8. Optical parameters of samples prepared using EG and SB.

CA/RE	EG/RE	Quantum efficiency (%)	Life time (ms)	$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$
13	210	60	1.33	10.278	5.924
27	210	49	1.15	10.527	4.078
27	430	53	1.26	10.116	4.450
CA/RE	SB/RE	Quantum efficiency (%)	Life time (ms)	$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$
2	1	49	1.19	10.688	2.738
3	2	62	1.25	12.578	4.606
4	1	83	1.80	11.747	3.674

From emission spectra it was viewed that phosphors prepared using SB showed the higher relative intensity emission. In addition, when intensity parameters are evaluated, Table 8, the quantum efficiency and lifetime of samples prepared with SB are higher than that from EG. Consequently, samples prepared using SB show high values of the Ω_2 parameter, that might be interpreted as a consequence of the hypersensitive behavior of $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (maximum at 611 nm) transition suggesting that the dynamic coupling mechanism is quite operative in these systems and that the Eu^{3+} is in a highly polarizable chemical environment [78]. So, SB complexing agent must be driving the phosphor lattice formation influencing Eu-O arrangement in a way that non-radiative losses are decreased and photoluminescent properties are improved. Therefore, it is possible to suggest that the $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor from SB has a better optical performance in comparison with EG precursor. Moreover, considering relative emission intensity, it was possible to specify the optimum synthesis conditions for each complexing agent.

4. Conclusions

In summary, a new approach is provided in this paper by using the chemometrics, in special, Design of Experiments (DOE). This tool was used to plan the $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (2 mol%) red phosphor synthesis from Pechini route in order to systematically investigate the influence of ethylene glycol (EG) and sorbitol (SB) complexing agents concentration on structural and optical properties of the produced phosphors. DOE strategy was very useful to restrict the number of samples to be produced by combining different synthesis parameters. Also, chemometrics were used to data interpretation providing a consistent comparative analysis of all oxides. XRD patterns for all samples are characteristic of yttrium oxide C-form structure, and Scherrer's equation applied to X-ray diffraction data indicated that both complex agents yielded $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ particles with similar crystallite size in the range of 19 to 28 nm. However, it was highlighted that chemometrics analysis makes possible to drive mean crystallite size by choosing the precursors conditions combination. Moreover, SEM and TEM images confirmed that particles are spheroidal with a diameter in the range of 10 to 30 nm in the case of the oxides obtained via EG and a larger diameter range of 10 to 50 nm for the particles produced by using SB, but form agglomerates in both cases. Photoluminescence data for all phosphors exhibit the expected red emission in the range of 550–750 nm ascribed to all Eu^{3+} $4f-4f$ set of transitions. Despite the fact that no detectable difference is observed in the spectra profile indicating that Eu^{3+} environment should be identical for all samples independent on the agent complex used, phosphors prepared using SB showed the higher relative intensity emission.

Optical data analysis also allowed establishing the best phosphor precursor's ratio to yield the relative higher emitter. The high quality of spectra profile acquired at room temperature allowed to identify and assign all Eu^{3+} set of transitions which shows the high optical quality of the phosphor produced. In addition, from intensity parameters evaluation, the quantum efficiency and lifetime of samples prepared with SB are higher than that from EG. So, SB complexing agent must be driving the phosphor lattice formation influencing Eu-O arrangement decreasing non radiative losses and enhancing photoluminescent properties. Therefore, it is possible to conclude that the $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor from SB has a better optical performance in comparison with EG precursor together with the fact that considerably reduces the costs of the synthesis.

Acknowledgements

Authors are grateful to the Brazilian agencies FAPESP, CNPq and CAPES for the financial support; Laboratório de Difração de Raios X and Laboratório de Filmes Nanoestruturados e Espectroscopia (FCT/UNESP - Presidente Prudente) for X-ray diffraction and Raman facilities, respectively; Laboratório de Microscopia Avançada and Laboratório de Materiais Luminescentes (IQ/UNESP - Araraquara) for microscopy and photoluminescence facilities, respectively.

References

- ¹ V. Petrykin, M. Kakihana Chemistry and applications of polymeric gel precursors. In: S. Sakka, editor. Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization and applications. New York: Kluwer Academic Publishers; 2004. p. 77.
- ² M. Pechini. US Patent 3,330,697; 1967.
- ³ P.D. Spagnol, J.A. Varela, M.A.Z. Bertochi, B.D. Stojanovic, S.M.Tebcherani, Thin Solid Films 410 (2002), pp. 177–182.
- ⁴ M. Galceran, M.C. Pujol, M. Aguiló, F. Diaz, J. Sol-Gel Sci. Techn. 42 (2007), pp. 79–88.
- ⁵ O.A. Serra, S.A. Cicillini, R.R. Ishiki, J. Alloy. Compd. 303-304 (2000), pp. 316–319.
- ⁶ M.L. Pang, J. Lin, Z.Y. Cheng, J. Fu, R.B. Xing, S. B. Wang, Mat. Sci. Eng. B-Solid 100 (2003), pp. 124–131.
- ⁷ C.A. Kodaira, H. F. Brito, O.L. Malta, O.A. Serra, J. Lumin. 101 (2003), pp. 11–21.
- ⁸ J. Lin, M. Yu, C. Lin, X. Liu, J. Phys. Chem 111 (2007), pp. 5835–5845.
- ⁹ M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Stevens, A. Rousset, Solid State Sci. 4 (2002), pp. 125–133.
- ¹⁰ M. Mori, N.M. Sammes, Solid State Ionics. 146 (3-4) (2002), pp. 301–312.
- ¹¹ Selbach, S.M., Tybell, T., Einarsrud, M.A, Grande, F. Chem. Mater 19 (26) (2007), pp. 6478–6484.
- ¹² S. Huo, S. Yuan, Z. Tian, C. Wang, Y. Qiu, J. Am. Ceram. Soc. 95 (4) (2012), pp. 1383–1387.
- ¹³ V. Agarwal, M. Liu, J. Mat. Sci. 32 (1997), pp. 619–625.
- ¹⁴ P.P. Neves, L.J.Q. Maia, M.I.B Bernardi, A.R. Zanatta, V.R. Mastelaro, S.M. Zanetti, E.R. Leite, J. Sol-Gel Sci. Techn. 29 (2004), pp. 89–96.
- ¹⁵ Q. Zhao, X. Zhu, X. Bai, H. Fan, Y. Xie, Eur. J. Inorg. Chem. 13 (2007), pp. 1829–1834.
- ¹⁶ L.J.Q. Maia, A. Ibanez, L. Ortega, V.R. Mastelaro, A.C. Hernandez, J. Nanopart. Res. 10 (2008), pp. 1251–625.
- ¹⁷ C. Iwamoto, S. Fujihara, Opt. Mater. 31 (2009), pp. 1614–1619.
- ¹⁸ H. Ji, M. Yang, M. Li, G. Ji, H. Fan, X. Sun, Adv. Powder Technol. 25 (2014), pp. 910–915.
- ¹⁹ L. Lou, W. Zhang, A. Brioude, C. Le Luyer, J. Mugnier, Opt. Mater. 18 (3) (2001), pp. 331–336.
- ²⁰ L. Manchanda, M. Gurvitch, IEEE Electron Device Letters, 9 (4) (1988), pp. 180–182.
- ²¹ W.F. Krupke, Phys. Rev., 145 (1) (1966), pp. 325–337.
- ²² P.H. Klein, W.J. Croft, J. App. Phys. 38 (4) (1966), pp. 1603–1607.
- ²³ Y.N. Xu, W.Y. Ching, Phys. Rev. B 56 (23) (1997), pp. 14993–15000.
- ²⁴ W. Chen, M. Zhuo, Y. Liu, S. Fu, Y. Liu, Y. Wang, Z. Li, Y. Li, Y. Li, L. Yu, J. Alloy. Compd. 656 (2016), pp. 764–770.
- ²⁵ A.M. Khachatourian, F. Golestani-Fard, H. Sarpoolaky, C. Vogt, E. Vasileva, M. Mensi, S. Popov, M. S. Toprak, J. Lumin. 169 (2016), pp. 1–8.
- ²⁶ T. Esquivel-Castro, F.J. Carrillo-Romo, J. Oliva-Uc, A. García-Murillo, G.A. Hirata-Flores, N. Cayetano-Castro, E. de la Rosa, A.J. Morales-Ramírez, Opt. Mater. 48 (2015), pp. 97–104.
- ²⁷ X. Zhou, X. Wang, Optik 126 (2015), pp. 4800–4803.
- ²⁸ S. Som, S. Das, S. Dutta, H.G. Visser, M.K. Pandey, P. Kumar, R.K. Dubey, S. K. Sharma, RSC Adv. 5 (2015), pp. 70887–70898.
- ²⁹ R.S. Ukare, G.D. Zade, B.D.P. Raju, S.J. Dhoble, Optik 127 (2016), pp. 1871–1878.

-
- ³⁰ D.V. Mamonova, I.E. Kolesnikov, E.V. Golyeva, M.D. Mikhailov, S.A. Pulkin, and V.M. Smirnov, *Nanotechnologies in Russia* 10 (2015), pp. 701–705.
- ³¹ L. Lamiri, L. Guerbous, M. Samah, A. Boukerika, S. Ouhenia, *Luminescence* 30 (2015), pp. 1336–1343.
- ³² M. Otto *Chemometrics: statistics and computer application in analytical chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
- ³³ D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste, L.M.C. Buydens, S. de Jong, P.J. Lewi, J. Smeyers-Verbeke *Data Handling in science and technology 20A: handbook of chemometrics and qualimetrics part A*. Amsterdam: Elsevier, 1997, page 1.
- ³⁴ E. Edri, O. Regev, *Anal. Chem.* 80 (2008), pp. 4049–4054.
- ³⁵ A. Borges, R. Tauler, A. Juan, *Anal. Chim. Acta* 544 (2005), pp. 159–166.
- ³⁶ T.M. Alam, M.K. Alam, *Annu. Rep. NMR Spectro.* 54 (2005), pp. 41–80.
- ³⁷ A.J. Nepote, L. Vera-Candiotti, M.R. Williner, P.C. Damiani, A.C. Olivieri, *Anal. Chim. Acta* 489 (2003), pp. 77–84.
- ³⁸ Y. Wang, Y. Ni, *Analyst*. 139 (2014), pp. 416–424.
- ³⁹ G. Jin, L. Chonghe, L. Honglin, C. Niany, *J. Electrochem. Soc.* 144 97 (1997), pp. 2276–2278.
- ⁴⁰ S. Honary, P. Ebrahimi, M. Ghasemitabar, *Trop. J. Pharm. Res.* 12 (3) (2013), pp. 295–298.
- ⁴¹ E.S. Teixeira, B.B. Neto, P.M.C. Oliveira, R.L. Longo, *J. Lumin.* 170 (2) (2016), pp. 602–613.
- ⁴² M. Ishigaki, Y. Maeda, A. Taketani, B.B. Andriana, R. Ishihara, K. Wongravee, Y. Ozaki, H. Sato, *Analyst* 141 (3) (2016), pp. 1027–1033.
- ⁴³ A.J. Terezo, E.C. Pereira, *Electrochim. Acta* 45 (2000), pp. 4351–4358.
- ⁴⁴ C.M. Ronconi, E.C. Pereira, *J. Appl. Electrochem* 31 (2001), pp. 319–323.
- ⁴⁵ A.M. Pires, O.A. Serra, S. Haeer, H.U. Güdel, *J. Appl. Phys.* 98 (2005), pp 063529/1–063529/7.
- ⁴⁶ J.L. Ferrari, A.M. Pires, M.R. Davolos, *Mater. Chem. Phys.* 113 (2009), pp. 587–590.
- ⁴⁷ A.M. Pires, O.A. Serra, M.R. Davolos, *J. Lumin.* 113 (2005), pp. 174–182.
- ⁴⁸ S. Saengkerdsub, H. J. Im, C. Willis, S. Dai, *J. Mater. Chem.* 14 (2004), pp 1207–1211.
- ⁴⁹ Z. Fu, S. Zhou, T. Pan, S. Zhang, *J. Lumin.* 124 (2007), pp 213–216.
- ⁵⁰ Z.C. Jiang, L.D. Sun, W. Feng, C.H. Yan, *Cryst. Growth Des.* 4 (2004), pp 517–520.
- ⁵¹ N.C. Chang, J.B. Gruber, R.P. Leavitt, C.A. Morrison, *J. Chem. Phys.* 76 (1982), pp. 4775–4788.
- ⁵² M. Back, A. Massari, M. Boffelli, F. Gonella, P. Riello, D. Cristofori, R. Riccò, F. Enrichi, *J. Nanopart. Res.* 14 (2012), pp. 792/1–1792/10.
- ⁵³ A.L. Patterson, *Phys. Rev.* 56 (1939), pp. 978–982.
- ⁵⁴ N.J. Shivaramu, B.N. Lakshminarasappa, K.R. Nagabhushana, F. Singh, *Spectrochim. Acta A* 154 (2016), pp. 220–231.
- ⁵⁵ E.M. Köck, M. Kogler, T. Bielz, B. Klötzer, S. Penner, *J. Phys. Chem C* 117 (34) (2013), pp. 17666–17673
- ⁵⁶ R. Ahlawat, P. Aghamkar, *Acta Phys. Pol. A* 126 (3) (2014), pp. 736–739.
- ⁵⁷ S. Som, S. Das, S. Dutta, H.G. Visser, M.K. Pandey, P. Kumar, R.K. Dubey, S.K. Sharma, *RSC Adv.* 5 (2015), pp. 70887–70898.
- ⁵⁸ Y. Repelin, C. Proust, E. Husson, J.M. Beny, *J. Solid Stat. Chem.* 118 (1995), pp. 163–169.
- ⁵⁹ M.V. Abrashev, N.D. Todorov, J. Geshev, *J. App. Phys.* 116 (2014), pp. 103508/01–103508/07.
- ⁶⁰ J. Zuo, C. Xu, Y. Liu, Y. Qian, *Nanostruct. Mater.* 10 (8) (1998), pp. 1331–1335.

-
- ⁶¹ C.Y. Xu, P.X. Zhang, L. Yan, J. Raman Spectrosc. 32 (2001), pp. 862–865.
- ⁶² M. Pal, U. Pal, J.M.G.Y. Jiménez, F. Pérez-Rodríguez, Nanoscale Res. Lett. 7 (1) (2012), pp. 7/1–7/12.
- ⁶³ W. Wendlandt, H.G. Hecht Reflectance Spectroscopy. New York: Wiley Interscience; 1966.
- ⁶⁴ P. Kubelka, F. Munk, Z. Tech. Phys. 12 (1931), pp. 593-601.
- ⁶⁵ P. Rouffignac, J.S. Park, R.G. Gordon, Chem. Matter. 17 (2005), pp. 4808-4814.
- ⁶⁶ K.M. Nissamudeen, K.G. Gopchandran, J. Optoelectron ADV M. 10 (2008), pp. 2719-2726.
- ⁶⁷ S. Bhaskar, S.B. Majumder, M. Jain, P.S. Dobal, R.S. Katiyar, Mat. Sci. Eng. B. 87 (2) (2001), pp. 178-190.
- ⁶⁸ H. Gu, D. Bao, S. Wang, D. Gao, A. Kuang, X. Li, Thin Solid Film 283 (1996), pp. 81-83.
- ⁶⁹ T. Yamase, T. Kobayashi, M. Sugeta, H. Naruke, J. Chem. Phys. A 101 (28) (1997), pp. 5046–5053.
- ⁷⁰ C.A. Kodaira, H.F. Brito, M.C.F.C. Felinto, J. Solid Stat. Chem. 171 (2003), pp. 401–407.
- ⁷¹ M. Buijs, A. Meyerink, G. Blasse, J. Lumin. 37 (1) (1987), pp. 9–20.
- ⁷² A.M. Pires, M.F. Santos, M.R. Davolos, E.B. Stucchi, J Alloys Compd. 344 (1-2) (2002), pp. 276–279.
- ⁷³ P.A. Santa-Cruz, F.S. TELES *Spectra Lux Software* v. 1.0; Ponto Quântico Nanodispositivos, 2003.
- ⁷⁴ J.R. Lakowicz Principles of Fluorescence Spectroscopy. New York: Springer, 2006.
- ⁷⁵ I.G.N. Silva, D. Mustafa, M.C.F.C. Felinto, W.M. Faustino, E.E.S. Teotonio, O.L. Malta, H.F. Brito, J. Braz. Chem. Soc. 26 (12) (2015), pp. 2629-2639.
- ⁷⁶ W. Luo, J. Liao, R. Li, X. Chen, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010), pp. 3276-3282.
- ⁷⁷ J.H.S.K. Monteiro, A.L.B. Formiga, F.A. Sigoli, J Lumin. 154 (2014), pp. 22-31.
- ⁷⁸ A.M. Pires, M.R. Davolos, E.B. Stucchi, Int. J. Inorg. Mat. 3 (2001), pp. 785-790.