



**Universidade de  
Aveiro  
2013**

Departamento de Física

**Paulo Manuel  
Figueiras Forte**

**Síntese e caracterização de nano emissores de  
YAG:Dy para LEDs**





Universidade de  
Aveiro  
2013

Departamento de Física

**Paulo Manuel  
Figueiras Forte**

**Síntese e caracterização de nano emissores de  
YAG:Dy para LEDs**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Doutor Luís Rino, Professor auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.



Aos meus amigos,  
ao meu grupo,  
à minha família,  
a Deus.



## **o júri**

Presidente

**Professora Doutora Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro**  
Professora Associada com Agregação, Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Vogal - Arguente

**Doutora Katharina Lorenz**  
Investigadora Principal, Instituto Superior Técnico de Lisboa

Vogal - Orientador

**Professor Doutor Luís Miguel Rino Cerveira da Silva**  
Professor Auxiliar, Departamento de Física da Universidade de Aveiro





## agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao Professor Luís Rino pela orientação e total disponibilidade ao longo de todo este tempo.

Fica o agradecimento a todas as pessoas, em especial à Rosa Soares, que mostraram disponibilidade no esclarecimento de dúvidas e que sempre de dispuseram a ajudar.

A todos os meus amigos e colegas de universidade pelo caminho percorrido juntos, o meu muito obrigado.

À minha família, um obrigado pelo apoio ao longo desta jornada.

E a ti Pai, agradeço-te pelo companheirismo e pela força ao longo da dissertação.

Este trabalho foi realizado no âmbito dos projetos RECI/FISNAN/0183/2012 (FCOMP-01-0124-FEDER-027494)



GOVERNO DE  
PORTUGAL

**FCT**

Fundação para a Ciência e a Tecnologia  
contribuindo na excelência e inovação



**palavras-chave**

Granada de ítrio e alumínio, YAG,  $Y_3Al_5O_{12}$ , Síntese por auto combustão em solução, SCS, Disprósio, Dy, Luminescência, Raman, Difração raios-X.

**resumo**

Este trabalho teve como objetivo principal a utilização de uma técnica de síntese eficiente e de baixo custo para a produção de nano emissores de granada de ítrio e alumínio (YAG) dopado com iões trivalentes de disprósio (YAG:Dy). A técnica adotada foi a síntese por auto combustão em solução (SCS) com combinação de combustíveis.

Numa primeira fase estudou-se a influência dos combustíveis (ureia, glicina e a combinação dos dois) na qualidade estrutural e ótica do material produzido, neste caso YAG dopado com térbio, com vista a identificar o método de produção mais eficaz.

Estudou-se de seguida a influência da percentagem da dopagem de disprósio na qualidade dos materiais produzidos usando uma combinação de ureia e glicina em quantidades estequiométricas. Durante a síntese identificou-se que o processo dava origem a materiais com diferentes propriedades em função da sua localização no reator, pelo que foi igualmente realizado um estudo comparativo destes dois materiais e como as suas propriedades eram influenciadas por tratamentos térmicos pós-síntese. Também a influência do tipo de reator, forno ou placa de aquecimento, nas referidas propriedades foi estudada para os materiais produzidos. Foram utilizadas técnicas de difração de raios-X, e espectroscopia de Raman para caracterizar as estruturas produzidas e técnicas de espectroscopia de fotoluminescência para a caracterização ótica da emissão dos nano pós produzidos. Pretendeu-se com este estudo identificar as condições ótimas de síntese para o objetivo pretendido.

Dos resultados obtidos pode-se afirmar que o uso combinado, em quantidades estequiométricas, de ureia e glicina pelo método de SCS permitiu a obtenção de pós de YAG, cujos tamanhos da cristalite variaram entre os 28 nm e os 42 nm. Também se observou a incorporação do disprósio, na sua forma trivalente, na rede cristalina do YAG, sendo que a sua emissão mais intensa se observa para dopagens de 2% de disprósio.



**keywords**

Yttrium Aluminum Garnet, YAG,  $Y_3Al_5O_{12}$ , Solution Synthesis Combustion, SCS, Dysprosium, Dy, Luminescence, Raman, X-ray Diffraction.

**abstract**

The main goal of this work is the use of an efficient and low cost synthesis technique to produce emissive nano powders of yttrium aluminum garnet (YAG) doped with dysprosium ions (YAG:Dy). The adopted technique was a variation of the solution synthesis combustion (SCS) with fuels combination.

We start by studying the fuels influence (urea, glycine and a combination of both) on the structural and optic quality of the synthesized material, in this case YAG doped with terbium, to identify a more effective production method.

The next step was study the influence of the dysprosium percentage in the produced materials quality using a combination of urea and glycine in stoichiometric quantities. During the synthesis was identified that process originate materials with different properties depending of their positions in the reactor. Therefore, a comparative study of this two materials was made and also how their properties were influenced by heat treatment after the synthesis. Also two different type of reactors were used, a furnace and a thermal plate, and their influence on the produced materials properties were studied. X-ray diffraction and Raman spectroscopy techniques were used to characterize the produced structures combined with photoluminescence techniques to optically characterize the produced nano-phosphors. With this study was possible to identify the best synthesis conditions in order to achieve the intended properties of the nano-phosphors.

From the characterization results we identified the combined used of urea and glycine in stoichiometric quantities as the best option to obtain pure YAG phosphors by the SCS method. Crystallite sizes between 28 nm and 42 nm were obtained. Also the incorporation of the different percentages of dysprosium ions (in their trivalent form) into the YAG lattice was achieved. From the incorporation studies we identified the most intense emission was observed to 2% doping samples.



# Índice

Introdução.....	1
1.1 - <i>Objetivos e estrutura da tese</i> .....	2
Revisão Bibliográfica .....	5
2.1 - Síntese por auto combustão em solução (SCS).....	5
2.1.1 - Parâmetros da reação de combustão por SCS.....	6
2.1.2 - Estequiometria.....	7
2.1.3 - Relação entre os parâmetros da reação de combustão e as características dos pós.....	7
2.2 – Granada de ítrio e alumínio (YAG) .....	8
2.2.1 - O sistema $Al_2O_3 - Y_2O_3$ .....	8
2.2.2 - Estrutura do YAG.....	9
2.2.3 - Modos de vibração das formas YAG e YAP .....	10
2.2.4 – Dopantes: transições eletrônicas .....	11
Materiais e métodos .....	13
3.1 - Preparação dos pós por SCS.....	13
3.2 - Tratamento térmico .....	15
3.3 - Pastilhas .....	15
3.4 - Fotoluminescência .....	16
3.5 – Espetroscopia de Raman .....	16
3.6 – Difração de raios-X .....	17
Resultados e discussão.....	19
4.1 - Estudo dos combustíveis.....	19
4.2 - Estudo da amostra do YAG.....	24
4.2.1 - Caracterização estrutural e ótica das amostras produzidas no forno .....	24
4.2.2 - Caracterização estrutural e ótica das amostras produzidas na placa de aquecimento	27
4.2.3 - Estudo da temperatura do óleo na placa de aquecimento .....	29
4.3 - Estudo da incorporação do disprósio.....	31
4.3.1 - Caracterização estrutural e ótica das amostras produzidas no forno .....	31
4.3.2 - Caracterização estrutural e ótica das amostras produzidas na placa de aquecimento	38
4.4 - Estudo da amostra de YAG dopada com 2% disprósio .....	41
4.4.1 - Caracterização estrutural e ótica .....	41
Conclusão .....	45

Bibliografia..... 47



# Lista de Siglas

SCS – *Solution Combustion Synthesis*

JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

YAG – *Yttrium Aluminum Garnet*

YAP – *Yttrium Aluminum Perovskite*

YAM – *Yttrium Aluminum Monoclinic*

YAH – *Yttrium Aluminum Hexagonal*

LED – *Light Emitting Diode*

CS – *Combustion Synthesis*

SHS – *Self-Propagating High-Temperature Synthesis*

TT – *Tratamento Térmico*

DRX – *Difração de Raios-X*

UV – *Ultra Violeta*

Pc-WLED – *Phosphor-converted White Light-Emitting Diode*

CRI – *Color Rendering Index*

Dy – *Dysprosium*

# Lista de Figuras

Figura 1 - Triangulo do fogo [12][15][16].	5
Figura 2 – Molécula da glicina [15].	6
Figura 3 – Molécula da ureia [15].	6
Figura 4 - Diagrama de fases do sistema $Al_2O_3 - Y_2O_3$ baseado no estudo termodinâmico por Fabrichnaya et al. [38][39].	8
Figura 5 – Estrutura cúbica de granada para o composto $Y_3Al_5O_{12}$ .	9
Figura 6 – Representação esquemática dos níveis de energia e das transições de emissão visível do $Dy^{3+}$ e $Tb^{3+}$ [58] [59] [60].	11
Figura 7 – Processo de produção dos pós de YAG.	13
Figura 8 – Aparato experimental para os dois métodos utilizados. À esquerda o forno e à direita a placa de aquecimento.	14
Figura 9 - Localização da parte A e B no gobelé.	15
Figura 10 – Esquema representativo do aparato experimental para as medições de fotoluminescência: (A) sem o uso da esfera integradora e (B) com o uso de esfera integradora. Informação complementar encontra-se no texto.	16
Figura 11 - Espetros de Raman (325 nm) das amostras FU10, FG10 e FUG10A.	19
Figura 12 - Espetro de Raman (325 nm) da amostra FU10 e FUG10A.	19
Figura 13 - Espetros de Raman (532 nm) das amostras FU10, FG10 e FUG10A.	20
Figura 14 - Espetro de Raman (532 nm) das amostras FU10 e FUG10A.	20
Figura 15 – Difração de raios-X das amostras FU10, FG10 e FUG10A.	22
Figura 16 – Fotoluminescência (325 nm) à temperatura ambiente das amostras FU10, FG10 e FUG10A.	23
Figura 17 – Espetros de Raman das amostras F00A e F00B. Identificação dos modos vibracionais relativos à estrutura do YAG.	24
Figura 18 - Difração de raios-X das amostras F00A, F00B, F00ATT e F00BTT. Os resultados após tratamento térmico estão desfasados verticalmente.	25
Figura 19 – Fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras F00A e F00ATT.	26
Figura 20 – Fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras F00B e F00BTT.	26
Figura 21 – Fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras F00A e F00B e dos nitratos de ítrio e alumínio.	26
Figura 22 – Fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras F00A e F00B e dos óxidos de ítrio e alumínio.	26
Figura 23 - Espetros de Raman das amostras P00A, P00ATT e P00BTT. Identificação dos modos vibracionais relativos à estrutura do YAG.	27
Figura 24 - Difração de raios-X das amostras P00A, P00B, P00ATT e P00BTT. Os resultados após tratamento térmico estão desfasados verticalmente. Para o ângulo aproximado de $45^\circ$ na amostra P00ATT, o pequeno máximo presente é devido ao porta amostras de alumínio que interferiu na medição.	28
Figura 25 - Fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras P00A e P00ATT.	28
Figura 26 – Fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras P00B e P00BTT.	28

Figura 27 - Fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras P00A e P00B e dos nitratos de ítrio e alumínio. ....	29
Figura 28 - Fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras P00A e P00B e dos óxidos de ítrio e alumínio. ....	29
Figura 29 – Gráfico da temperatura em função do tempo para a zona central e para a zona junto das paredes do cadinho cerâmico (Esquerda). Esquema representativo das posições dos termopares no cadinho. Um na parte A e outro na parte B (Direita). ....	30
Figura 30 - Espetros de Raman das amostras F00A a F70A. ....	31
Figura 31 – Difração de raios-X das amostras F00A, F02A, F20A e F40A. ....	32
Figura 32 - Difração de raios-X das amostras F00B, F02B, F20B e F40B. ....	32
Figura 33 – Exemplo da decomposição de um sinal de DRX nas suas componentes para determinar o tamanho da cristalite. ....	33
Figura 34 – Fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras F00A a F70A. ....	36
Figura 35 – Fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras F00B a F70B. ....	36
Figura 36 – Fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras F20A e F20B e do nitrato de disprósio. ....	36
Figura 37 - Exemplo do tratamento feito ao espectro da amostra F20A com esfera integradora. ..	37
Figura 38 - Exemplo do tratamento feito ao espectro da amostra F20B com esfera integradora. ....	37
Figura 39 – Gráfico da intensidade integrada normalizada em função da concentração de disprósio (Dy) para a parte A (esquerda) e parte B (direita) das amostras do forno. Faz-se a discriminação do Pico 1 e do Pico 2. ....	37
Figura 40 - Espetros de Raman das amostras P00A a P30A. ....	38
Figura 41 – Fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras P00A a P30A. ....	39
Figura 42 – Fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras P00B a P30B. ....	39
Figura 43 – Gráfico da razão das intensidades integradas da banda de emissão amarela (pico 2) e a banda de emissão azul (pico 1) em função da concentração de Dy para as amostras da parte A e B obtidas pelo método da placa de aquecimento. ....	40
Figura 44 - Gráfico da intensidade integrada normalizada em função da concentração de disprósio (Dy) para a parte A (esquerda) e da parte B (direita) das amostras da placa de aquecimento. Faz-se a discriminação do Pico 1 e do Pico 2. ....	40
Figura 45 - Espetros de Raman das amostras P20A, P20ATT e P00BTT com a identificação dos modos vibracionais relativos à estrutura do YAG. ....	41
Figura 47 - Difração de raios-X das amostras P00B, P20B, P00BTT e P20BTT. ....	42
Figura 48 - Fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras P20A e P20ATT. ....	44
Figura 49 – Fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras P20B e P20BTT. ....	44



## Capítulo 1

# Introdução

Díodos emissores de luz (LEDs) branca estão a ser cada vez mais usados em lâmpadas para automóveis, lanternas, *displays*, iluminação de habitações, de fábricas e de locais públicos... de modo a substituir as convencionais lâmpadas incandescentes, devido às vantagens que apresentam tais como baixo consumo, longo tempo de vida, pouca manutenção e maior segurança. Isto tudo devido aos materiais que os constituem e que têm sido reportados em muitos artigos de revisão [1]. Destes materiais o mais conhecido é um composto cerâmico denominado de granada de ítrio e alumínio (YAG – *Yttrium Aluminum Garnet*) dopado com cério,  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  (YAG:Ce), utilizado como fósforos em pc-WLEDs (o termo fósforo é aqui utilizado no sentido mais lato de material emissor responsável pela conversão da energia de emissão para comprimentos de onda maiores). Os pc-WLEDs (*Phosphor-converted White Light-Emitting Diode*) são LEDs com emissão branca que utilizam fósforos capazes de converter em luz branca a luz emitida por um LED de emissão azul ou ultravioleta. No caso do YAG:Ce observa-se a conversão da luz, proveniente de um LED azul, numa banda de emissão na região do amarelo, gerando luz branca resultado da combinação da luz amarela convertida e de parte do azul originalmente emitida pelo LED [2]. Contudo, tal combinação é caracterizada por uma fraca reprodução das cores, tal como indicado pelo seu baixo índice de reprodução de cor (CRI do inglês *Color Rendering Index*), com  $CRI < 80$ , devido à falta da componente vermelha da luz. Este problema tem vindo a ser abordado de duas formas: a co-dopagem com iões terra raras ou o uso de fósforos que emitam diretamente numa gama espectral alargada semelhante à luz branca. Dos vários iões de terras raras o ião  $Eu^{3+}$  possui uma forte emissão na região do vermelho e como tal foi estudada a sua incorporação na matriz do YAG [3], co-dopando fósforos de YAG:Ce com  $Eu^{3+}$  na tentativa de obter um melhor CRI, chegando à conclusão que é possível otimizar o CRI variando as concentrações de  $Ce^{3+}$  e de  $Eu^{3+}$  [4]. Neste trabalho será abordada a segunda opção, isto é, a utilização de fósforos para conversão direta de radiação UV-Azul em emissão branca.

Estes fósforos, usados nos chamados LEDs brancos, possuem uma eficiência de conversão que depende muito das propriedades do material que constituem tanto a matriz como os seus dopantes. A necessidade de LEDs brancos com maior eficiência, melhor capacidade de reprodução de cor e maior vida útil, leva a que fósforos que possuem melhores propriedades de luminescência sob irradiação de luz ultravioleta ou azul sejam muito procurados [5].

Segundo a literatura é possível obter emissão de luz branca a partir de YAG quando dopado com disprósio, Dy, pois este último incorpora-se na rede hospedeira na forma de iões trivalentes com níveis de energia emissores na gama espectral do visível [6].

Este material, além de possuir as propriedades óticas de emissão procuradas, pode ainda, mediante certas condições de preparação, ser produzido com uma baixa densidade de aglomerados e um bom controlo do tamanho das suas partículas.

A obtenção e a caracterização de materiais cerâmicos nanoestruturados tem sido uma área de grande desenvolvimento tanto científico como tecnológico. Comparativamente com os materiais microestruturados apresentam diferentes propriedades mecânicas, óticas, magnéticas e eletrônicas, devido sobretudo à redução do tamanho do nanocristal, da sua forma, das condições na fronteira, das suas impurezas e defeitos [7][8].

O facto de as dimensões das partículas e da distância entre elas serem à escala do nanómetro, resulta num elevado grau de homogeneidade do material e numa elevada área superficial. Este fator está estritamente relacionado com a técnica que é usada para a obtenção do material e da temperatura do seu posterior tratamento térmico [9].

Várias são as técnicas para a obtenção destes nano-pós cerâmicos. Muitos estudos foram realizados para garantir a reprodutibilidade das características dos pós, visto que a sua obtenção apresenta muitas dificuldades. Um outro fator que permitiu o constante surgimento e desenvolvimento destas técnicas foi o fator económico, que levou ao desenvolvimento de técnicas de produção de baixo custo e que minimizassem os habitualmente necessários tratamentos térmicos posteriores. Assim, os custos energéticos associados são reduzidos e não existe agregação das partículas que conseqüentemente alterariam as características dos nano-pós produzidos [10][11].

Neste trabalho explorou-se uma técnica já conhecida e que permite: em primeiro lugar produzir o material desejado, neste caso YAG:Dy; e em segundo lugar que possua baixos custos energéticos e temporais. Essa técnica designa-se por síntese por auto combustão em solução (SCS).

Apesar de ser uma técnica muito utilizada, ainda foi pouco estudada e não estão estipuladas as condições ótimas para o desenvolvimento do YAG:Dy sem qualquer tipo de tratamento térmico posterior e que garanta as propriedades pretendidas dos materiais resultantes. É necessário em primeiro lugar otimizar os parâmetros desta técnica de modo a obter as melhores propriedades óticas e um maior controlo do tamanho das nano partículas do YAG:Dy.

## ***1.1 - Objetivos e estrutura da tese***

O objetivo principal desta dissertação é a definição de um método e respetivos parâmetros de síntese para se obterem cristais, de dimensões nanométricas, de YAG dopado com disprósio (para se obter emissão branca). A técnica de síntese selecionada deverá permitir reduzir substancialmente os elevados custos de produção deste material, com vista à sua possível utilização como emissor de luz branca em LEDs bombeados por radiação ultravioleta-azul (pc-WLEDs).

Para atingir este objetivo e após uma pesquisa bibliográfica optou-se pela adoção duma variante da técnica de síntese por auto combustão em solução (SCS – *Solution Combustion Synthesis*) em que são utilizados simultaneamente dois combustíveis, a glicina e a ureia. Foram estudadas a influência destes combustíveis e suas misturas nas características dos cristais de YAG produzidos, assim como a influência da concentração de dopante e de posteriores tratamentos térmicos na qualidade cristalográfica e emissão dos compostos. O plano de trabalhos seguido consistiu em:

- Definição do método de síntese e escolha dos combustíveis;
- Preparação e caracterização dos cristais de YAG por SCS, usando como combustíveis a glicina e a ureia;
- Preparação e caracterização dos cristais de YAG dopados com disprósio. Estudo da intensidade da emissão em função da concentração de disprósio;
- Estudar a influência do tratamento térmico realizado aos cristais sintetizados;
- Concluir sobre as condições que permitem a síntese de cristais de YAG dopados com Dy com elevada cristalinidade e emissão branca.

A estrutura da tese será apresentada inicialmente com uma revisão bibliográfica da técnica de SCS, da matriz hospedeira (YAG) e do dopante (Dy). Posteriormente serão descritos os materiais e métodos utilizados para a preparação das amostras e a sua caracterização. Os resultados serão apresentados em quatro secções: na primeira realiza-se um estudo da influência dos combustíveis na síntese de pós de YAG; na segunda efetua-se um estudo da amostra de YAG sem dopantes; na terceira dopa-se as amostras com disprósio e realiza-se um estudo da emissão deste em função da sua concentração; na quarta secção realiza-se um estudo da amostra de YAG com 2% de disprósio. Por fim apresenta-se algumas conclusões.





## Capítulo 2

# Revisão Bibliográfica

### 2.1 - Síntese por auto combustão em solução (SCS)

A síntese de nano-pós de vários óxidos é conseguida a partir de uma diversa gama de técnicas como por exemplo: reações de estado sólido, síntese hidrotérmica, técnicas de sol-gel, etc [12].

O método mais convencional para formar estes pós é por reação de estado sólido, entre os quais se destaca o processo de síntese por combustão (CS - *Combustion Synthesis ou fire synthesis*) também conhecido por síntese por auto propagação de temperaturas elevadas (SHS - *self-propagating high-temperature synthesis*) [13][14].

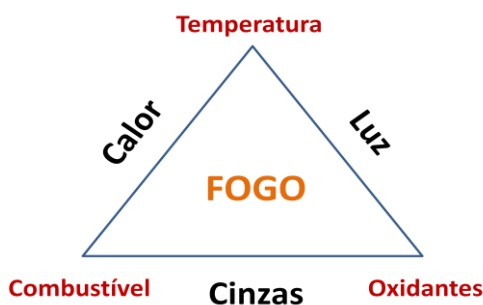


Figura 1 - Triângulo do fogo [12][15][16].

O processo de SHS, desenvolvido por Merzhanov [17], é explicado através de reações redox muito exotérmicas entre os oxidantes e os combustíveis. Através da Figura 1 é possível explicar como se gera o fogo (chama), que pode ser descrito como uma combustão descontrolada, que produz calor, luz e cinzas (os pós resultantes). Para isto acontecer é necessário que a reação ocorra a uma temperatura e envolvendo quantidades de oxidante e combustíveis adequadas [15].

Como se trata de um processo que requer precursores de alta pureza, cuja temperatura de ignição é superior a 1000 °C, é necessário atingir uma temperatura elevada para iniciar a reação. É um processo muito exotérmico podendo atingir temperaturas de 4000 °C (temperatura sob condições adiabáticas). Para além disso são ainda necessários vários passos intermédios tais como mistura das matérias-primas, calcinação a alta temperatura, lavagem, moagem, filtragem, secagem e separação por tamanho da partícula [18][1].

Portanto, falando em particular no processo de SHS e também de forma generalizada nas reações de estado sólido, pode dizer-se que são processos que apresentam severas limitações, tanto ao nível das características do produto final como nos seus custos de produção. Isto deve-se às temperaturas elevadas, aos tempos de duração do processo em si e também dos vários passos intermédios, que para além disso inserem impurezas e defeitos no material produzido [19][20].

Uma alternativa a estes métodos dispendiosos é a técnica de SCS. Sendo uma técnica química de via húmida (*wet-chemical technique*) a mistura dos componentes é feita a nível atómico e consequentemente o produto final será bastante homogéneo [20]. Como o processo requer baixas temperaturas comparativamente às reações de estado sólido, os seus custos são inferiores, sem deixar de se basear nos mesmos princípios que o processo SHS, mas a baixas temperaturas de ignição [21]. Como qualquer combustão, a SCS explora uma reação exotérmica muito rápida e autossustentada entre os oxidantes (nitratos metálicos) e compostos como a ureia e glicina que atuam como combustíveis (agentes redutores). Estes compostos são dissolvidos em água formando uma solução que no posterior processo de combustão é inflamada a uma temperatura por volta dos 350 °C. Durante a reação o processo de combustão atinge temperaturas superiores a 1000 °C, levando à formação de materiais cristalinos [19].

Devido ao facto de se atingirem estas temperaturas, muitas impurezas são eliminadas obtendo-se amostras de elevada pureza [22]. Adicionalmente é ainda possível a incorporação homogénea de dopantes na rede cristalina. São muitas as vantagens apresentadas por este método [15], salientando que é economicamente atrativo, visto não exigir vários dos tratamentos térmicos e mecânicos necessários nos processos mais utilizados atualmente (reações de estado sólido a alta temperatura) e permite a sua fácil aplicação a nível industrial.

### 2.1.1 - Parâmetros da reação de combustão por SCS

O mecanismo da reação de combustão é bastante complexo, sendo que os parâmetros que influenciam a reação são variados, tais como: o tipo de combustível, a razão entre o combustível e o oxidante, a temperatura de ignição, a quantidade de água contida na mistura precursora, o excesso de oxidante, entre outros.

Em geral, um bom combustível não deve reagir violentamente, não deve produzir gases tóxicos e deve agir como um agente complexante para os catiões metálicos [23], limitando assim a precipitação de componentes de precursores individuais precocemente à ignição, enquanto ocorre a evaporação da água na solução precursora [24] [25].

A escolha dos combustíveis é importantíssima na produção dos pós. Entre os combustíveis mais usuais destacam-se a ureia e a glicina, no entanto muitos outros são usados dependendo das características finais requeridas [15].

A glicina ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) é um dos aminoácidos mais baratos e é conhecida por atuar como um agente complexante para uma numerosa quantidade de iões metálicos [24], garantindo assim a homogeneidade composicional dos constituintes.

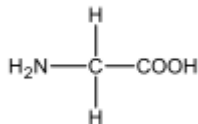


Figura 2 – Molécula da glicina [15].

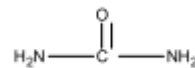


Figura 3 – Molécula da ureia [15].

A ureia ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ) é um combustível interessante por originar a formação de pós com tamanho de cristalite nanométricos e atuar também como agente complexante para iões metálicos.

O uso conjunto destes dois combustíveis pelo método de SCS permite a obtenção do composto de YAG sem necessidade de posterior tratamento térmico, devido a originarem uma combustão

autossustentada que garante um conjunto de condições ideais para a formação de uma fase única constituída unicamente de YAG [26]. Garante-se desta forma uma redução de custos muito significativa a nível energético pois poderão ser evitados passos posteriores à síntese como por exemplo os tratamentos térmicos que consomem muita energia.

### 2.1.2 - Estequiometria

Um outro aspeto importante para o controlo das características dos pós, é o cálculo do coeficiente estequiométrico ( $\Phi_e$ ) entre o combustível e o oxidante. Este é determinado usando como base a teoria de propelentes [27], e é expresso pela seguinte expressão:

$$\Phi_e = \frac{\sum (\text{Quantidade molar do oxidante}) * (\text{Poder reductor oxidante})}{(-1) * \sum (\text{Quantidade molar do combústivel}) * (\text{Poder reductor combustivel})} \quad \text{Equação 1} \quad [15][28]$$

Baseado nas valências dos elementos, os nitratos de metais trivalentes (como o  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  e o  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ) apresentam valência total igual a  $-15$ . Os combustíveis como ureia e glicina apresentam valências iguais a  $+6$  e  $+9$ , respetivamente [29] [16] [28] [30].

### 2.1.3 - Relação entre os parâmetros da reação de combustão e as características dos pós.

As características dos pós obtidos tais como: o tamanho da cristalite, a área superficial específica, o grau e natureza da aglomeração, são governadas pela entalpia do sistema e pela temperatura da chama que se gera na reação [31].

Por sua vez a temperatura da chama é dependente de parâmetros como o combustível usado, a razão combustível-oxidante, a quantidade de água [32] e a quantidade de oxidante [23].

A temperatura da chama pode ser aumentada com a adição em excesso de oxidante [23] ou então com o aumento da razão combustível-oxidante [12], em quantidades absolutas. Neste estudo, foram obtidas matrizes dopadas com várias terras raras, tendo-se verificado que as emissões devidas aos seus iões estão estritamente relacionadas com a temperatura da chama durante a síntese [12]. Isto indica que os efeitos térmicos são importantes na incorporação dos dopantes durante a síntese dos fósforos no sentido de se obter uma emissão mais intensa. Por exemplo, num outro estudo [28] Shea *et al.* verificou que, para o YAG:Cr obtido por SCS e tratado a  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  durante uma hora, a intensidade de emissão (devido ao ião de crómio) é mais elevada quando o combustível utilizado é ureia em comparação com a glicina. Como a ureia permite atingir temperaturas mais elevadas conclui-se que uma temperatura de chama superior origina uma emissão mais intensa.

Foi reportado [23] que a temperatura da chama é mais alta para o coeficiente estequiométrico combustível/oxidante ( $\Phi_e=1$ ) em comparação com  $\Phi_e<1$  ou  $\Phi_e>1$  no uso de ureia e glicina. As misturas cujos coeficientes  $\Phi_e>1$  resultam numa decomposição incompleta dos nitratos ou na produção de óxidos amorfos.

No mesmo estudo Shea *et al.* [28] conclui que é necessário uma quantidade de  $0,667\text{ ml}$  de água por cada grama de nitrato para que todos os reagentes se encontrem inteiramente dissolvidos e desta maneira prevenir a cristalização preferencial de alguns reagentes em detrimento de outros. Verifica-se ainda um aumento da área da superfície específica com um aumento da quantidade de

água na mistura precursora uma vez que existe menos calor para o crescimento da partícula, devido a este ser requerido para a vaporização da água.

A morfologia do pó, o tamanho da partícula e a área de superfície específica, estão também, diretamente relacionadas com a quantidade de gases libertados durante a combustão [33]. Sendo que a razão combustível-oxidante condiciona a quantidade de gases libertados. De facto o modelo termodinâmico mostra um aumento de formação de gases com o aumento da razão combustível-oxidante. O tamanho da partícula é fortemente influenciado pela escolha dos combustíveis, quanto maior a formação de gases, mais calor é libertado impedindo o crescimento do tamanho das partículas [12]. Shea *et al.* [28] verifica ainda que existe maior formação de gases para a glicina em detrimento da ureia e portanto obtêm-se partículas de menor dimensão quando se usa a glicina como combustível.

Laishram *et al* [26] determinam o tamanho da cristalite do YAG pela equação de Scherrer em 30 nm, enquanto que, pela observação das imagens do TEM, o tamanho das partículas é de 40-60 nm. Shea *et al* [28] também determina pela análise da difração de raios-X o tamanho das cristalites entre 34 nm e 54 nm dependendo no combustível utilizado.

A variedade de materiais preparados por SCS é imensa [34], no entanto é de salientar, pela sua relação com este trabalho, alguns estudos já efetuados com a granada de ítrio e alumínio nomeadamente  $Y_3Al_5O_{12}:Cr^{3+}$  [28],  $Y_3Al_5O_{12}:Tb^{3+}$  [35][36],  $Y_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$  [36] e  $Y_3Al_5O_{12}:Tm^{3+}$  [37].

## 2.2 – Granada de ítrio e alumínio (YAG)

### 2.2.1 - O sistema $Al_2O_3 - Y_2O_3$

O sistema binário alumina ( $Al_2O_3$ ) e ítria ( $Y_2O_3$ ) tem vindo a assumir uma importância relevante devido às suas aplicações óticas e eletrónicas e conseqüentemente um valor económico apreciável. Para além das duas fases nas extremidades do sistema  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$  existem quatro fases intermédias, como se mostra na Figura 4.

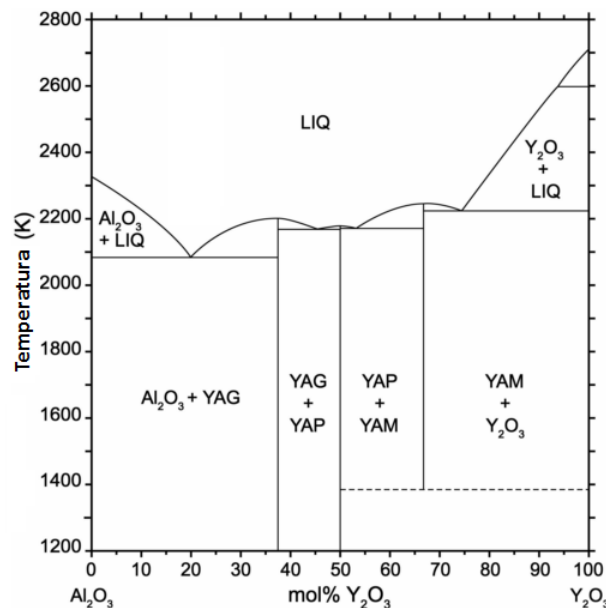


Figura 4 - Diagrama de fases do sistema  $Al_2O_3 - Y_2O_3$  baseado no estudo termodinâmico por Fabrichnaya *et al.* [38][39].

As fases são: o YAG com estrutura cristalina de granada cubica [40]; o YAM (*yttrium aluminum monoclinic*,  $Y_4Al_2O_9$ ), com estrutura monoclinica [41]; e o YAP (*yttrium aluminum perovskite*,  $YAlO_3$ ) que apresenta duas estruturas distintas: a ortorrômbica com estrutura *perovskite* distorcida (YAP)[42] e a hexagonal (YAH) [43].

O primeiro monocristal de YAG foi obtido por Yoder e Keith [40], através do processo de Verneuil, cujo ponto de fusão foi estimado em  $2110 \pm 70$  °C. Posteriormente outros grupos estudaram o YAG através do crescimento do seu monocristal pela técnica de Czochralski e um novo ponto de fusão foi estabelecido em 1970 °C. Sendo o YAG, a fase mais estável do sistema binário ítria-alumina, que permanece estável durante o arrefecimento até à temperatura ambiente.

### 2.2.2 - Estrutura do YAG

O YAG tem uma estrutura de granada cubica, que é representada pela fórmula  $C_3A_2D_3O_{12}$ , onde os iões metálicos de C, A e D ocupam diferentes locais de simetria. Desta forma o YAG seria representado da seguinte forma  $Y_3Al_2Al_3O_{12}$ , apresentando uma estrutura cubica de corpo centrado (ccc), cujo grupo espacial é  $Ia\bar{3}d$  ou  $O_h^{10}$ .

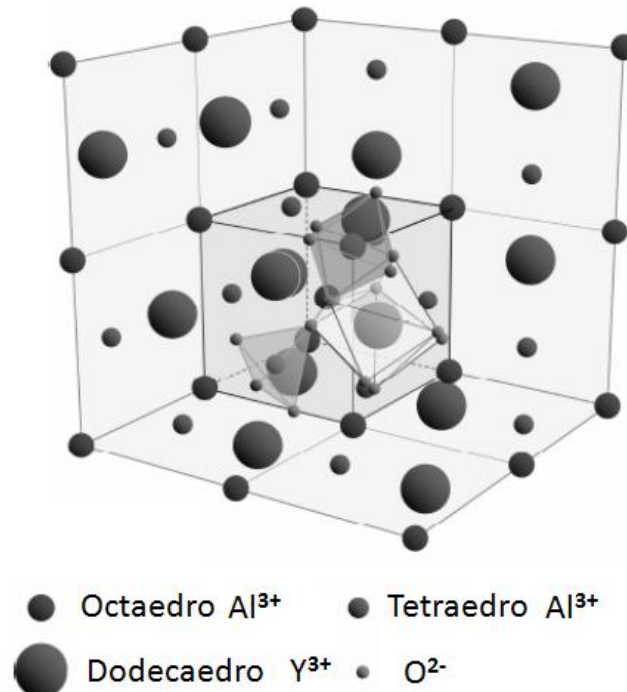


Figura 5 – Estrutura cúbica de granada para o composto  $Y_3Al_5O_{12}$  [44].

Os 24 iões  $Y^{3+}$  estão cercados por 8  $O^{2-}$  formando um dodecaedro (cubo distorcido) com simetria  $D_2$ . Os iões  $Al^{3+}$  ocupam dois locais de simetria diferentes: 16  $Al^{3+}$  ocupam locais octaedros com simetria  $C_{3i}$  e 24  $Al^{3+}$  ocupam locais com simetria  $S_4$ . Os átomos de O ocupam 96 posições gerais, que dependem dos valores dos parâmetros x, y e z da estrutura, que diferem de composto para composto [39][45].

O YAG é um cerâmico com propriedades óticas e mecânicas muito interessantes [46]. É um óxido refratário que não é facilmente danificado pela radiação de um feixe de laser e é um bom material para ser dopado [15]. Quando se utilizam iões de terras raras como dopantes, estes habitualmente substituem o ião de Y, devido ao seu elevado raio atómico [47]. Devido à incorporação destes iões o YAG pode apresentar propriedades óticas bastante interessantes que se encontram estritamente relacionadas e dependentes das características da matriz hospedeira, tais como a densidade do pó, a área de superfície específica e o tamanho da partícula [15].

### 2.2.3 - Modos de vibração das formas YAG e YAP

Diferentes fases da estrutura de ítrio e alumínio dão origem a diferentes modos de vibração dos seus constituintes que podem ser observados, por exemplo, por espectroscopia de Raman. Assim, foi efetuada uma pesquisa bibliográfica relativamente aos modos de vibração da estrutura do YAG [48][49][50][51][52] e do YAP [53][54][55][56] apresentando-se na Tabela 1 uma compilação da informação que foi possível obter, tanto de resultados experimentais como de previsões teóricas, de forma a posteriormente ser comparada com os resultados experimentais obtidos neste trabalho, permitindo a correta identificação das fases constituintes do material produzido.

**Tabela 1 – Modos vibracionais das formas do YAG e do YAP encontradas na pesquisa bibliográfica.**

Modos Vibracionais	YAG (cm <sup>-1</sup> ) [51] Experimental	Modos Vibracionais	YAG (cm <sup>-1</sup> ) [52] Teórico	Modos Vibracionais	YAP (cm <sup>-1</sup> ) [56] Teórico
T <sub>2g</sub>	144 w			A <sub>g</sub>	144
E <sub>g</sub>	162 s	E <sub>g</sub>	161	B <sub>3g</sub>	187
T <sub>2g</sub>	218 s	T <sub>2g</sub>	219	A <sub>g</sub>	190
T <sub>2g</sub>	243 w			B <sub>2g</sub>	217
T <sub>2g</sub>	259 s	T <sub>2g</sub>	261	B <sub>1g</sub>	258
T <sub>2g</sub>	296 w			A <sub>g</sub>	265
E <sub>g</sub>	310 vw			B <sub>2g</sub>	280
E <sub>g</sub>	340 s	E <sub>g</sub>	339	A <sub>g</sub>	336
A <sub>1g</sub>	373 w	A <sub>1g</sub>	372	B <sub>1g</sub>	398
E <sub>g</sub>	403 s	E <sub>g</sub>	403	B <sub>2g</sub>	408
T <sub>2g</sub>	408 s			A <sub>g</sub>	403
T <sub>2g</sub>	436 vw			B <sub>1g</sub>	462
E <sub>g</sub>	531 w	E <sub>g</sub>	530	A <sub>g</sub>	533
E <sub>g</sub>	537 w			B <sub>3g</sub>	540
T <sub>2g</sub>	544 w	T <sub>2g</sub>	545	B <sub>2g</sub>	544
A <sub>1g</sub>	561 s	A <sub>1g</sub>	560	A <sub>g</sub>	550
T <sub>2g</sub>	690 w	T <sub>2g</sub>	690		
E <sub>g</sub>	714 vw	T <sub>2g</sub>	714		
T <sub>2g</sub>	719 s	T <sub>2g</sub>	720		
E <sub>g</sub>	758 vw				
A <sub>1g</sub>	783 s	A <sub>1g</sub>	785		
T <sub>2g</sub>	857 w				

s – strong (forte); w=weak (fraco); vw –very weak (muito fraco)

### 2.2.4 – Dopantes: transições eletrônicas

Neste trabalho foram produzidas amostras de YAG dopadas com térbio e disprósio e portanto torna-se relevante conhecer as propriedades eletrônicas dos íons trivalentes destes átomos para melhor se perceber a forma como se incorporam na rede e o efeito dessa incorporação na emissão dos nano-pós produzidos. Na Figura 6 estão representadas as transições eletrônicas dos dois dopantes.

A luminescência do  $Tb^{3+}$ , observada após excitação com fótons de energia superior a 3,25 eV (equivalente a 381 nm) surge devido à transição de elétrons dos estados excitados  $^5D_4$  e  $^5D_3$  para os estados de mais baixa energia,  $^7F_J$  ( $J=6, \dots, 0$ ). Estas transições  $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$  e  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  e as respectivas componentes associadas ao desdobramento de Stark, devido ao meio cristalino em que o íon é inserido, dão origem a emissões na gama de comprimentos de onda do azul e verde [57].

No caso do disprósio, a estrutura de níveis de energia do seu íon trivalente apresenta um grupo bastante denso de níveis de energia degenerados  $^6H_J$  (com  $J$  de 5/2 até ao nível base, 15/2) parcialmente sobrepostos a um outro grupo  $^6F_J$  (com  $J=11/2$  até 1/2) estendendo-se até  $14000 \text{ cm}^{-1}$  e seguido por um hiato de energia de  $7000 \text{ cm}^{-1}$ , onde acima deste existe um outro grupo bastante denso de níveis de energia originados dos termos espectrais  $^4F$ ,  $^4I$ ,  $^4G$ ,  $^4M$ ,  $^4K$ ,  $^4D$  e adiante, estendendo-se até ao UV, cujo estado mais baixo é o  $^4F_{9/2}$ .

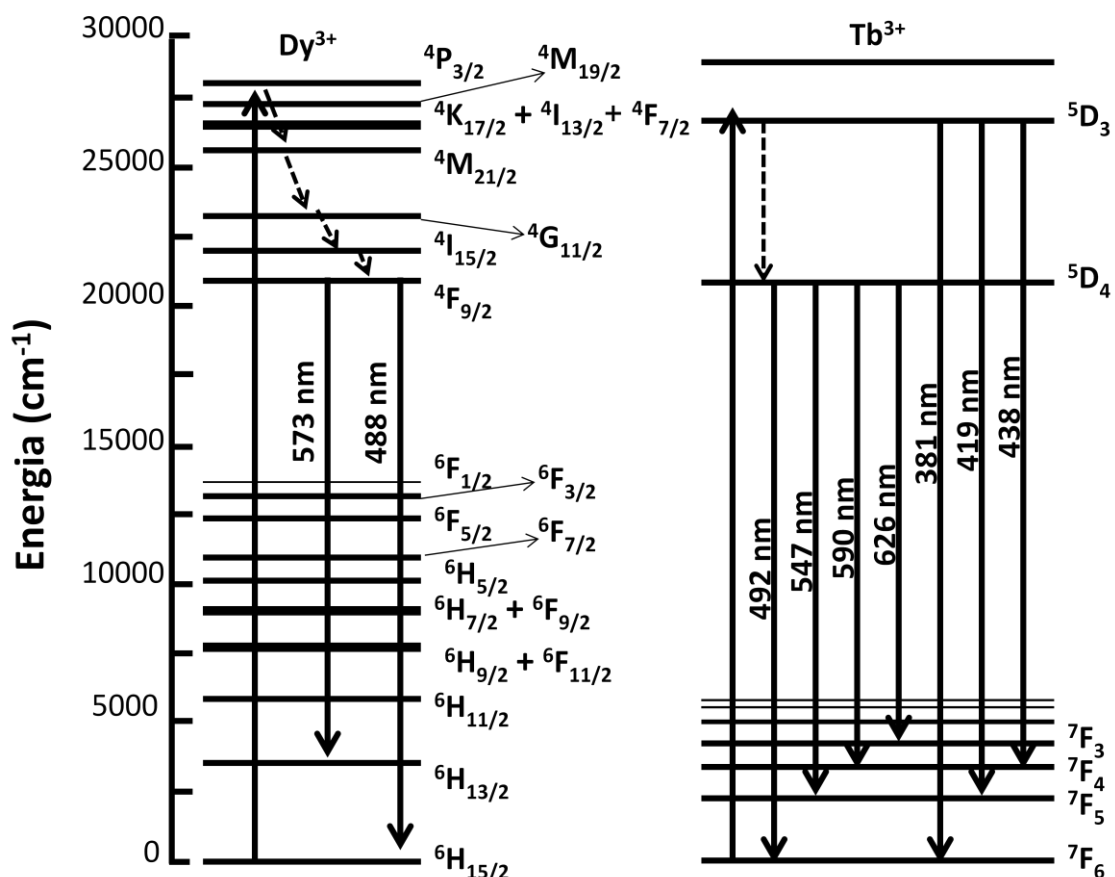


Figura 6 – Representação esquemática dos níveis de energia e das transições de emissão visível do  $Dy^{3+}$  e  $Tb^{3+}$  [58] [59] [60].

O elevado hiato de energia entre os níveis excitados impossibilita a relaxação deste nível por emissão de vários fonões e o seu tempo médio de vida, para baixas concentrações de disprósio, aproxima-se do tempo médio de vida radiativo, que pode ser da ordem dos milissegundos. Contudo a estrutura dos níveis de energia favorece a autoextinção do centro emissor devido a vários processos de relaxação [61].

O estado metastável  ${}^4F_{9/2}$  pode originar emissão de vários comprimentos de onda, com as bandas mais intensas no amarelo ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ ), azul ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ ) e vermelho ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ ). Este facto é particularmente importante pois, por mistura de cores, podemos obter a tão procurada emissão branca. No  $Dy^{3+}$  a maioria das transições por absorção na gama do visível e no UV próximo são proibidas por spin, logo a sua secção eficaz de absorção é fraca e a excitação direta para o estado  ${}^4F_{9/2}$  é difícil [61]. Assim a excitação consegue-se preferencialmente para os níveis superiores sendo necessária a utilização de LEDs de bombagem (ou díodos-laser) com emissão no UV para se conseguir obter a conversão para a emissão branca. A emissão amarela do  $Dy^{3+}$  é particularmente sensível ao ambiente local em que o ião se encontra, no entanto a emissão azul não o é. Esta característica abre a hipótese de, modificando a estrutura cristalina da matriz hospedeira onde o ião está incorporado, se controlar a razão de intensidade  $I_{\text{Amarelo}}/I_{\text{Azul}}$  pelo que diferentes tonalidades da emissão dos fósforos podem ser obtidas [62].



## Capítulo 3

# Materiais e métodos

### 3.1 - Preparação dos pós por SCS

Os pós de YAG foram sintetizados por SCS usando como oxidantes: o nitrato de ítrio  $[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  (Aldrich, 99,9%) e o nitrato de alumínio  $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$  (Merck); foram ainda usados o nitrato de térbio  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$  (Aldrich, 99,9%) ou o nitrato de disprósio  $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$  (Aldrich, 99,9%) consoante o dopante que se quer inserir na rede do YAG. Como combustíveis foram usados a ureia  $[\text{NH}_2\text{CONH}_2]$  (Aldrich, 98%) e a glicina  $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]$  (ReagentPlus, 99,5%). Na Figura 7 apresenta-se o diagrama da preparação dos pós.

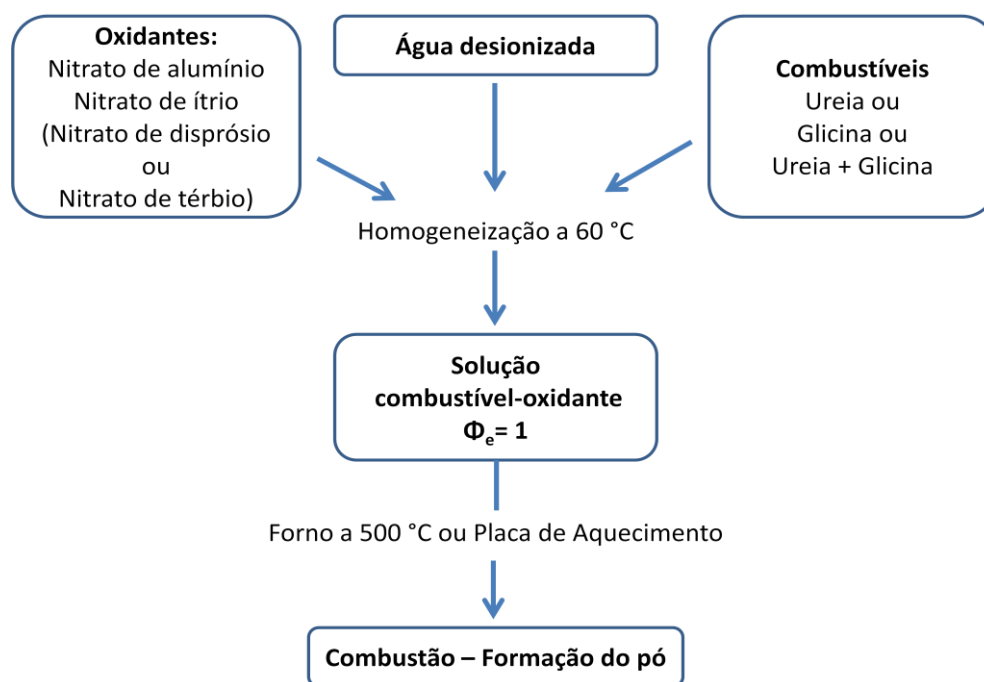


Figura 7 – Processo de produção dos pós de YAG.

Aos reagentes foi adicionada água desionizada (2 ml por cada grama de YAG a obter) e a solução foi homogeneizada numa placa térmica a uma temperatura de 60 °C com agitação magnética. Para a combustão da solução ocorrer foram usados dois métodos distintos: no primeiro método as soluções foram levadas ao forno (fabricado pela Termolab: modelo MLM) a uma temperatura de 500 °C durante 6 minutos; no segundo método fez-se uso de uma placa de aquecimento (Gerhardt ki2) com um cadinho cerâmico semiesférico até ser atingida a temperatura de ignição. Foi montado um aparato experimental para efetuar o registo da temperatura durante a síntese de uma das amostras pelo método da placa de aquecimento usando um termopar, obtendo-se uma

temperatura de ignição de 240 °C e atingindo uma temperatura máxima de 869 °C durante a combustão.



Figura 8 – Aparato experimental para os dois métodos utilizados. À esquerda o forno e à direita a placa de aquecimento.

A Tabela 2 identifica as amostras produzidas e inclui informação sobre a quantidade de reagentes utilizados, se foi usado o método do forno ou o método da placa de aquecimento para ocorrer a combustão, o dopante e a sua percentagem. As medições da massa de cada reagente foram feitas usando uma balança digital da A&D Instruments Ltd modelo GR-200-EC.

A denominação das amostras assume a seguinte lógica: o primeiro carácter é referente ao método usado, no caso do forno usa-se a letra “F”, no caso da placa de aquecimento “P”; os dois seguintes caracteres são referentes à quantidade de dopante presente na amostra (no caso da amostra não ser dopada aparece “00”).

Tabela 2 – Identificação das amostras sintetizadas e detalhes do método utilizado.

Amostra	Dopante (% mol/mol)	Método de Combustão	Nitrato de Ítrio (g)*	Nitrato de Alumínio (g)*	Nitrato de Tb ou Dy (g)*	Ureia (g)*	Glicina (g)*
FU10	1% Tb	Forno	1,8997	3,1508	0,0219	2,0226	0
FG10	1% Tb	Forno	1,8997	3,1482	0,0219	0	1,6817
FUG10	1% Tb	Forno	1,9047	3,1483	0,0221	1,2599	0,6338
F00	0%	Forno	1,9251	3,1593	0	1,2656	0,6319
F02	0,2% Dy	Forno	1,9202	3,1615	0,0047	1,2620	0,6315
F08	0,8% Dy	Forno	1,9052	3,1532	0,0176	1,2645	0,6301
F15	1,5% Dy	Forno	1,8864	3,1412	0,0326	1,2591	0,6282
F20	2% Dy	Forno	1,8735	3,1381	0,0440	1,2554	0,6272
F40	4% Dy	Forno	1,8224	3,1127	0,0869	1,2453	0,6227
F70	7% Dy	Forno	1,7556	3,0827	0,1535	1,2324	0,6166
P00	0%	Placa	3,8513	6,3223	0	2,5302	1,2687
P10	1% Dy	Placa	3,7979	6,2954	0,0441	2,5205	1,2597
P15	1,5% Dy	Placa	2,8281	4,7112	0,0496	1,8877	0,9428
P20	2% Dy	Placa	2,8102	4,7045	0,0659	1,8823	0,9414
P25	2,5% Dy	Placa	2,7895	4,6956	0,0823	1,8789	0,9398
P30	3% Dy	Placa	2,7697	4,6873	0,0995	1,8770	0,9398

\*O erro associado a cada medição é de  $\pm 0,0001$ g.

Para a maioria das amostras os combustíveis utilizados foram uma combinação entre ureia e glicina “UG”, sendo que esta informação é geralmente omitida, no entanto para as amostras em que apenas se usou um dos combustíveis serão discriminadas com uma letra “U” no caso da ureia ou “G” no caso da glicina, logo após ao primeiro caracter.

As quantidades de reagentes utilizados foram determinadas de modo que o coeficiente estequiométrico seja igual a um ( $\Phi_e=1$ ), de acordo com a Equação 1.

Após a combustão das soluções verificou-se visualmente que o produto da reação era constituído por duas partes distintas e por conseguinte houve a necessidade de estudar essas duas partes separadamente (A e B). A parte A provém da zona central do gobelé enquanto que a parte B provém das zonas junto das paredes e do fundo do gobelé (Figura 9).

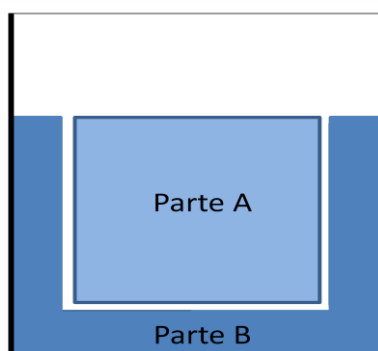


Figura 9 - Localização da parte A e B no gobelé.

Para distinguir estas duas partes, na denominação das amostras aparecerá logo a seguir à percentagem de dopante a letra “A” ou “B” consoante a amostra seja da parte A ou parte B, respetivamente.

### 3.2 - Tratamento térmico

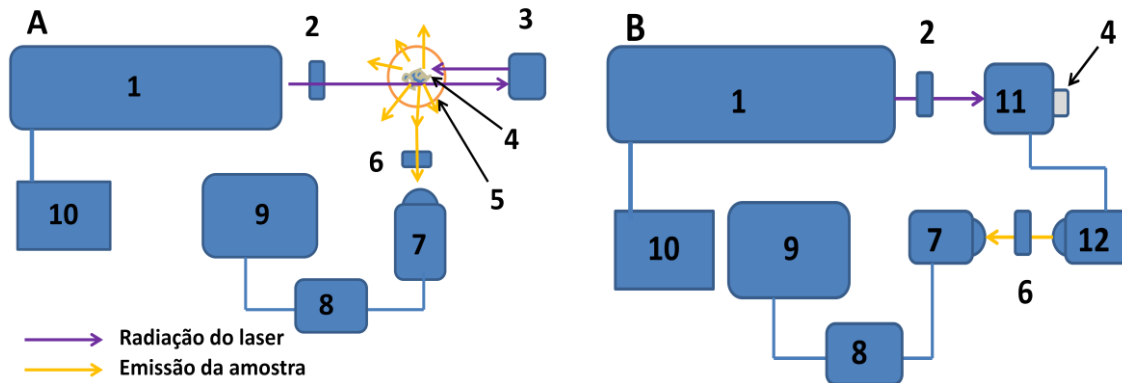
Algumas amostras foram sujeitas a posteriores tratamento térmicos (TT) sendo que os respetivos pós foram recozidos em atmosfera normal durante 2 horas a uma temperatura de 900 °C com uma subida de 10 °C/min em cadinhos de alumina. O forno utilizado é o modelo MLM da Termolab que pode atingir temperaturas até 1200 °C. Todas as amostras sujeitas a este tratamento serão sempre referenciadas com o uso da sigla TT.

### 3.3 - Pastilhas

Para fazer pastilhas dos pós foi usada uma prensa Graseby Specac 15.011, com a qual se aplicou uma força equivalente a 4,5 toneladas durante quatro minutos em pastilhas com diâmetro de 9 mm. A quantidade de pó utilizada em cada pastilha (0,0900 g) foi mantida constante, assim como a pressão e o tempo de aplicação, para garantir densidades idênticas em todas as pastilhas. Esta condição foi necessária para a comparação dos resultados de luminescência obtidos com a esfera integradora entre várias pastilhas.

### 3.4 - Fotoluminescência

O aparato experimental usado para as medições de fotoluminescência encontra-se representado esquematicamente na Figura 10.



**Figura 10** – Esquema representativo do aparato experimental para as medições de fotoluminescência: (A) sem o uso da esfera integradora e (B) com o uso de esfera integradora. Informação complementar encontra-se no texto.

De seguida enumera-se a lista do equipamento utilizado nas montagens experimentais apresentadas na Figura 10:

1. Laser de He-Cd ( $\lambda=325$  nm), modelo IK3452R-F da *Kimmon*
2. Filtro da linha do laser, “HC laser clean up filter” modelo F94-325 da *AHF Analysetechnik*
3. Espelho plano
4. Amostra (No esquema “A” a amostra encontra-se em pó enquanto que no esquema “B” a amostra é uma pastilha).
5. Vidro de relógio
6. Filtro passa alto ( $\lambda>350$  nm)
7. Colimador modelo *UVC* da *Ocean Optics*
8. Espectrómetro de fibra ótica modelo *USB4000* da *Ocean Optics*
9. Computador
10. Fonte de alimentação do laser (modelo *KR1801C* da *Kimmon*)
11. Esfera integradora modelo *Avasphere-50-REFL* da *Avantes*.
12. Colimador modelo *UVC* da *Ocean Optics*

### 3.5 – Espetroscopia de Raman

Os espectros de Raman do YAG foram obtidos num sistema HR800-UV da Jobin-Yvon à temperatura ambiente, em geometria de retro dispersão, com uma resolução espectral de  $1 \text{ cm}^{-1}$ . A excitação ótica foi assegurada por um laser *Ventus LP* de 532 nm (visível) ou por um laser de He-Cd de 325 nm (ultravioleta) consoante o pretendido.

### 3.6 - Difração de raios-X

A composição e estrutura dos pós produzidos foram estudadas à temperatura ambiente através da difração de raios-X. Usou-se um difractor de raios-X Philips *X'Pert MRD* e o *software PANalytical*. O ângulo de  $2\theta$  varia no intervalo de  $25^\circ$  e  $90^\circ$ , com um passo de  $0,02^\circ$  e com uma velocidade aproximada de  $4^\circ/\text{min}$ . Este difractor usa simultaneamente as linhas  $K_{\alpha 1}=1.54060 \text{ \AA}$ ,  $K_{\alpha 2}=1.54443 \text{ \AA}$  e  $K_{\beta}=1.39225 \text{ \AA}$  provenientes do ânodo de cobre, o qual é alimentado com uma corrente de 40 mA e uma tensão de 45 kV.

Para o cálculo do parâmetro de rede foi utilizado o *software celref v3* [63] desenvolvido pelo Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble.



## Capítulo 4

# Resultados e discussão

### 4.1 - Estudo dos combustíveis

Para efetuar o estudo da influência dos combustíveis na síntese de YAG, começou-se por alterar os seus combustíveis. Foram sintetizadas três amostras, FU10, FG10 e FUG10A, dopadas com 1% de térbio e obedecendo à estequiometria da reação, cujos combustíveis são a ureia, glicina e ureia mais glicina, respetivamente. Estas amostras foram de seguida caracterizadas por técnicas de difração de raios-X, espectroscopia de Raman (com excitação a 325 nm e 532 nm) e fotoluminescência (com excitação a 325 nm).

#### Espectroscopia de Raman

Foram obtidos espectros de Raman (com excitação a 325 nm) para as três amostras dopadas com térbio. Devido à luminescência da amostra FG10 nesta gama de comprimentos de onda não foi possível identificar qualquer estrutura associada (Figura 11) das várias formas do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ . Relativamente às restantes duas amostras é possível identificar os seus máximos na Figura 12 e mais detalhadamente na Tabela 3 onde se relacionam os máximos observados com os respetivos tipos de vibrações das formas YAG e YAP por comparação com outros resultados publicados na literatura e previamente compilados na Tabela 1 já apresentada.

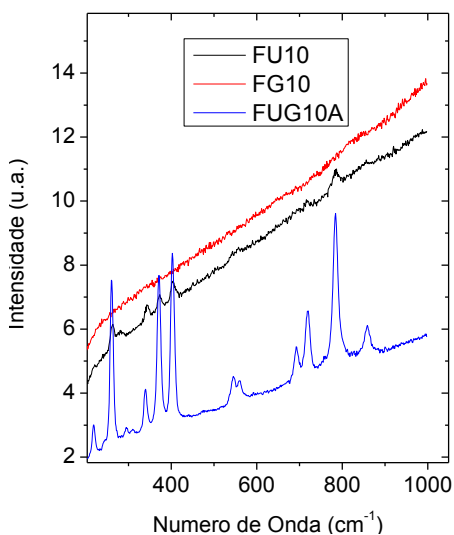


Figura 11 - Espectros de Raman (325 nm) das amostras FU10, FG10 e FUG10A.

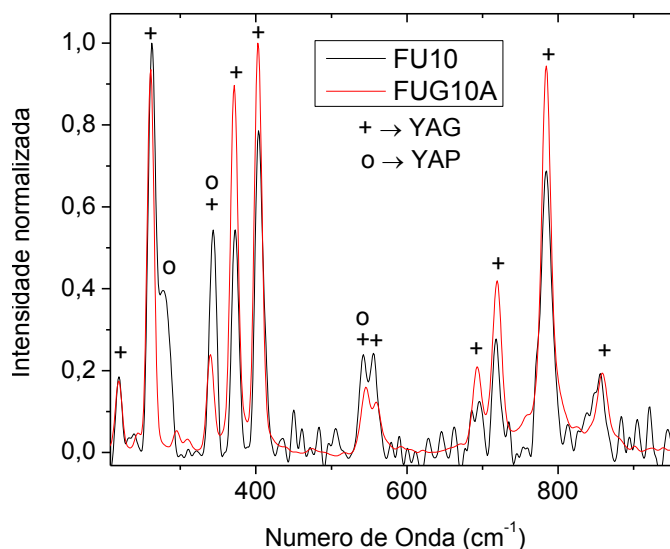
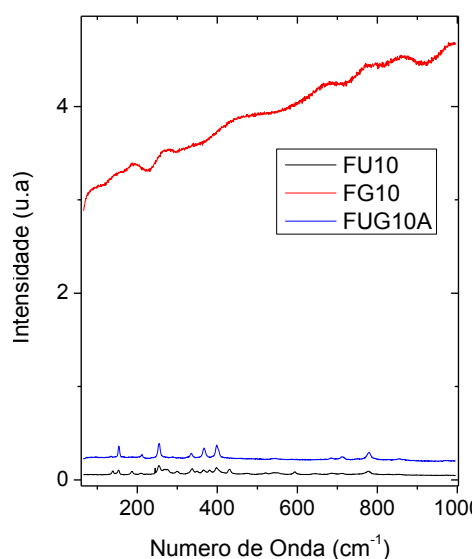


Figura 12 - Espectro de Raman (325 nm) da amostra FU10 e FUG10A.

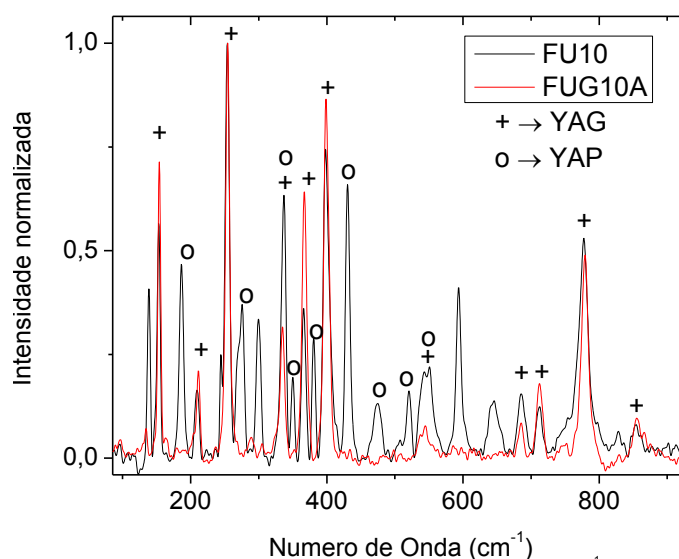
**Tabela 3 - Tabela com as energias dos modos de vibração (expressas em números de onda) observadas experimentalmente por espectroscopia de Raman (325 nm) para as amostras FU10 e FUG10A e relação destas com outros resultados obtidos para as estruturas do YAG e do YAP. Os dados da referência [55] são dados teóricos.**

Observados FU10 ( $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ )	Observados FUG10A ( $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ )	Estrutura	Modo Vibracional	Referência [52][51][56] ( $\text{cm}^{-1}$ )
220	219	YAG	$T_{2g}$	219
	260	YAG	$T_{2g}$	261
263		YAG/YAP	$T_{2g}/A_g$	261/265
279		YAP	$B_{2g}$	280
	295	YAG	$T_{2g}$	296
	311	YAG	$E_g$	310
342	340	YAG/YAP	$E_g/A_g$	339/345[55]
373	371	YAG	$A_{1g}$	372
	403	YAG	$E_g$	403
403		YAG/YAP	$E_g/A_g$	403/403
543		YAP/YAP	$B_{3g}/B_{2g}$	540/544
	546	YAG	$T_{2g}$	545
558	560	YAG	$A_{1g}$	560
	693	YAG	$T_{2g}$	690
716		YAG	$T_{2g}$	714
	719	YAG	$T_{2g}$	720
784	785	YAG	$A_{1g}$	785
856	859	YAG	$T_{2g}$	857

A utilização do laser de comprimento de onda de 325 nm promove a população de estados dentro do hiato de energia do cristal, possivelmente devidos a impurezas resultantes do processo de síntese. A luminescência devida a estas impurezas dificultou a observação das vibrações do cristal e por conseguinte a identificação dos máximos observados, particularmente no caso da amostra FG10.



**Figura 13 - Espectros de Raman (532 nm) das amostras FU10, FG10 e FUG10A.**



**Figura 14 - Espectro de Raman (532 nm) das amostras FU10 e FUG10A.**



Recorreu-se assim a excitação de menor energia (laser de comprimento de onda de 532 nm), para efetuar novamente a análise cujos resultados se apresentam na Figura 13, Figura 14 e na Tabela 4 seguintes.

Uma vez mais a amostra FG10 apresenta elevada luminescência, mesmo excitada a 532 nm, na gama de comprimentos de onda em que se efetuou a medição, afetando os dados obtidos (Figura 13).

**Tabela 4 - Tabela com as energias dos modos de vibração (expressas em números de onda) observadas experimentalmente por espectroscopia de Raman (532 nm) para as amostras FU10 e FUG10A e relação destas com outros resultados obtidos para as estruturas do YAG e do YAP. Os dados das referências [53] e [55] são dados teóricos.**

Observados FU10 ( $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ )	Observados FUG10A ( $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ )	Estrutura	Modo Vibracional	Referência [52][51][56] ( $\text{cm}^{-1}$ )
	135			
139				
153	154	YAG	$E_g$	161
186		YAP	$B_{3g}$	187
209	212	YAG	$T_{2g}$	219
244		YAG	$T_{2g}$	243
254	255	YAG	$T_{2g}$	261
270		YAP	$A_g$	265
299		YAG	$T_{2g}$	296
	335	YAG/YAP	$E_g/A_g$	339/336
337		YAG	$E_g$	339
350		YAP	$A_g$	345[55]
366	367	YAG	$A_{1g}$	372
381		YAP	$B_{3g}$	394[53]
397	399	YAG	$E_g$	403
430		YAP	$B_{2g}$	418[53]
475		YAP	$B_{3g}$	471[53]
521		YAP	$B_{3g}$	531[53]
	542	YAG/YAP/YAP	$T_{2g}/B_{2g}/B_{3g}$	545/544/540
545		YAG/YAP	$T_{2g}/B_{2g}$	545/544
594				
645				
686	686	YAG/YAP	$T_{2g}/??$	690/690[55]
712	714	YAG	$T_{2g}$	714
777	781	YAG	$A_{1g}$	783
830				
853	854	YAG	$T_{2g}$	857
	974			

Dos resultados apresentados verifica-se que quando foi utilizada unicamente a glicina como combustível não foi possível observar a formação nem de YAG nem de YAP. A elevada luminescência apresentada por esta amostra (FG10) é uma indicação de que a reação não se deu por completo, eventualmente resultando em formas amorfas dos reagentes utilizados e seus produtos da reação. Em relação às duas amostras restantes apesar de haver alguma

luminescência na região de medição quando foi utilizado o laser de 325 nm, foi possível identificar vários máximos característicos das estruturas de YAG e YAP. Na amostra FU10 em particular, observa-se um maior número de máximos, sendo que foram identificados máximos relativos à estrutura do YAG e do YAP indiciando a formação das duas formas durante a sua síntese. Na amostra FUG10A não se observou nenhum dos máximos unicamente devidos à estrutura do YAP e o espectro é dominado pelos sinais esperados para a fase do YAG.

### Difração de raios-X

A difração de raios-X é uma técnica muito utilizada para a identificação de fases em compostos permitindo no nosso caso verificar efetivamente quais as formas presentes e em que quantidades relativas. Os resultados obtidos foram comparados com a base de estruturas cristalográficas da Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Desta base de dados foram usadas as fichas 33-0040 para o YAG, 33-0041 para o YAP - Ortorrômbico e 16-0219 para o YAH [64].

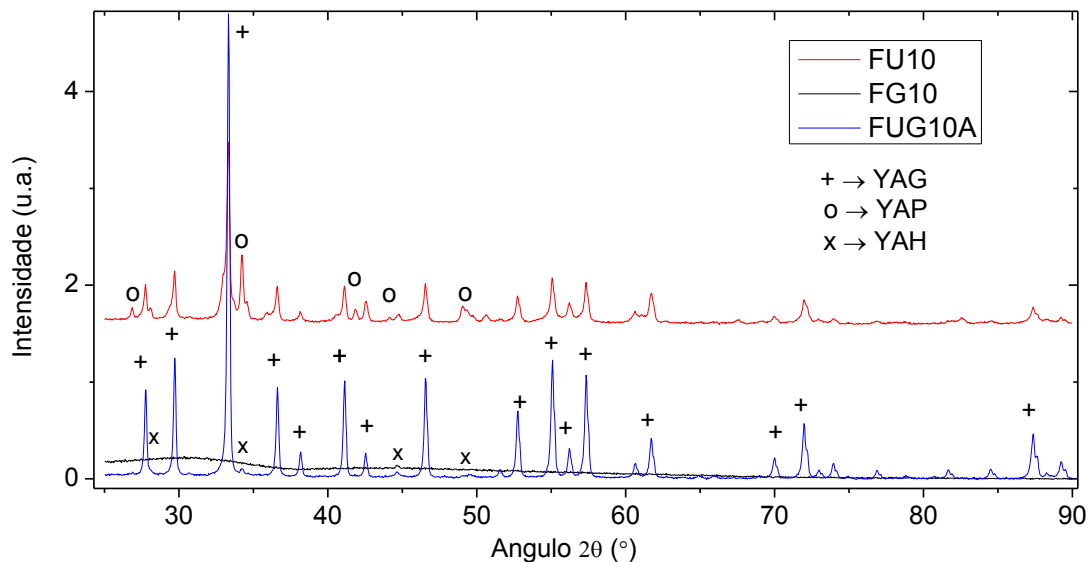


Figura 15 – Difração de raios-X das amostras FU10, FG10 e FUG10A.

Os resultados obtidos (Figura 15) confirmam o carácter amorfo da amostra FG10 evidenciado pela falta de estrutura do seu espectro de DRX, não sendo possível a identificação do composto. Na amostra FU10 existe YAG em grande quantidade, tendo também de uma forma considerável mas em menor quantidade, algumas fases de YAP - Ortorrômbico e o YAH - Hexagonal cujos máximos se situam a  $2\theta=26,85^\circ$ ;  $34,22^\circ$ ;  $41,85^\circ$ ;  $49,04^\circ$  e  $50,62^\circ$ , e  $2\theta=28,19^\circ$ ;  $34,22^\circ$ ;  $44,76^\circ$  e  $49,60^\circ$ , respetivamente. Na amostra FUG10A verifica-se maioritariamente a presença de YAG e vestígios de YAH – Hexagonal, confirmando-se assim a análise efetuada aos resultados da espectroscopia de Raman.

Em suma demonstra-se pelos resultados de espectroscopia de Raman e de DRX que a utilização dos dois combustíveis em simultâneo, em detrimento da utilização de apenas um deles, favorece a síntese maioritária da estrutura YAG e que esta estrutura não é visivelmente afetada pela incorporação de 1% de térbio como dopante. Este resultado permite antecipar que a troca de térbio por disprósio não deverá alterar os resultados obtidos, como se verificará nas secções posteriores.

### Fotoluminescência

Devido à utilização do nitrato de térbio no processo de síntese espera-se que íons trivalentes deste elemento se incorporem na rede cristalina dando origem a emissões na região espectral do visível quando excitado no ultravioleta [64][65]. Para testar esta hipótese realizaram-se medidas de fotoluminescência à temperatura ambiente, excitando a amostra com um laser de 325 nm, cujos resultados se apresentam na Figura 16.

Verifica-se que a amostra FG10 não emite na região de comprimentos de onda de 350 nm a 700 nm. Os espectros das amostras FU10 e FUG10A são idênticos variando apenas em intensidade. Observam-se as emissões típicas das transições intra-iônicas do íon  $Tb^{3+}$  com origem nos níveis excitados  $^5D_{3,4}$  para os níveis  $^5F_{3,4,5,6}$ .

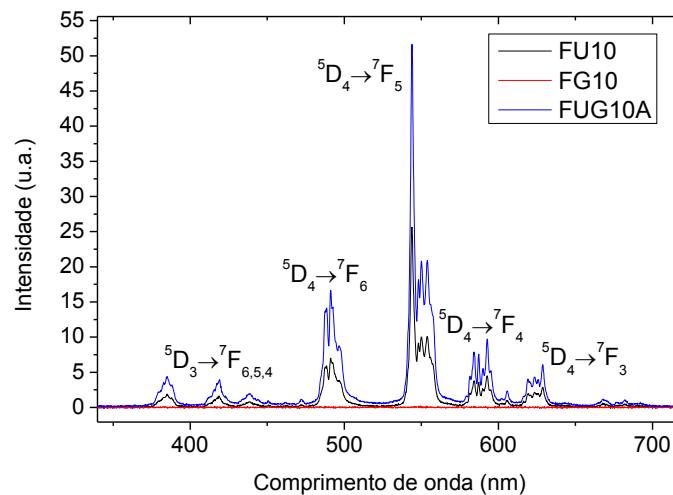


Figura 16 – Fotoluminescência (325 nm) à temperatura ambiente das amostras FU10, FG10 e FUG10A.

### Conclusões

Da literatura [66] sabe-se que existe uma sequência de cristalização com a variação de temperatura de síntese para o YAG obtido estequiometricamente. Com o aumento da temperatura de síntese verifica-se que a forma obtida segue a ordem: amorfo → YAM → YAH → YAG → YAP-Ortorrômbico. Também se sabe que a ureia permite atingir uma maior temperatura durante a combustão em relação à glicina [28].

Dos resultados de Raman e de DRX apresentados verifica-se que a síntese da fase YAG foi favorecida pela utilização simultânea da glicina e da ureia como combustíveis. Quando apenas a ureia era utilizada ambas as fases YAG e YAP surgiam e quando apenas a glicina era utilizada não se obtinham formas cristalinas. Juntando as informações da literatura com os resultados apresentados conclui-se que a síntese da amostra FG10 não atingiu a temperatura necessária à formação de fases cristalinas observáveis e que na síntese da amostra FU10 a temperatura foi demasiada elevada levando à formação de uma quantidade significativa de YAP - Ortorrômbico além da fase YAG. Por outro lado, dos resultados da amostra FUG10A fica claro que o papel da glicina é o de manter a temperatura da reação numa gama nem demasiado alta que leve à formação de YAP nem demasiado baixa que impeça o crescimento das fases cristalinas ou leve apenas à formação de YAH.

## 4.2 - Estudo das amostras de YAG

Nesta secção vão ser estudadas as amostras produzidas sem adição de qualquer dopante, ou seja, as amostras F00 (A e B) e P00 (A e B) sintetizadas pelo método do forno e pelo método da placa de aquecimento, respetivamente. Foram realizados estudos sobre a sua estrutura e também sobre as suas características óticas. As quatro amostras foram depois sujeitas a tratamento térmico, F00 (ATT e BTT) e P00 (ATT e BTT) e analisadas novamente.

### 4.2.1 - Caracterização estrutural e ótica das amostras produzidas no forno

#### Espectroscopia de Raman

Pela espectroscopia de Raman foi possível identificar alguns dos modos vibracionais típicos da estrutura do YAG através dos máximos obtidos no espectro da amostra F00A. Relativamente à amostra F00B, à semelhança do que ocorreu no capítulo anterior, a luminescência é elevada para o intervalo de medição e portanto não foi possível observar os máximos referentes à estrutura do YAG.

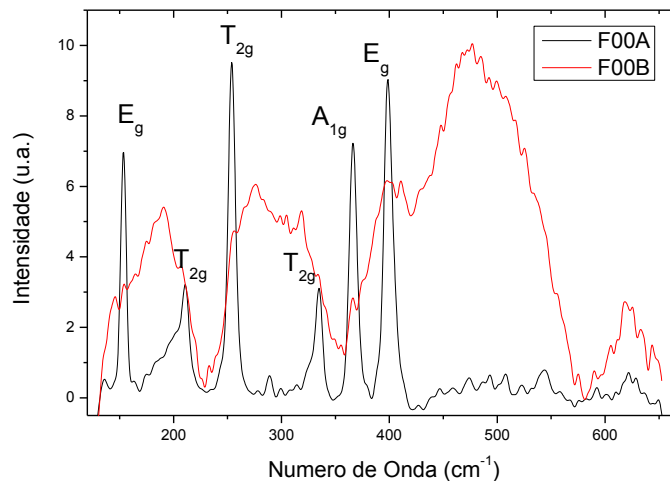
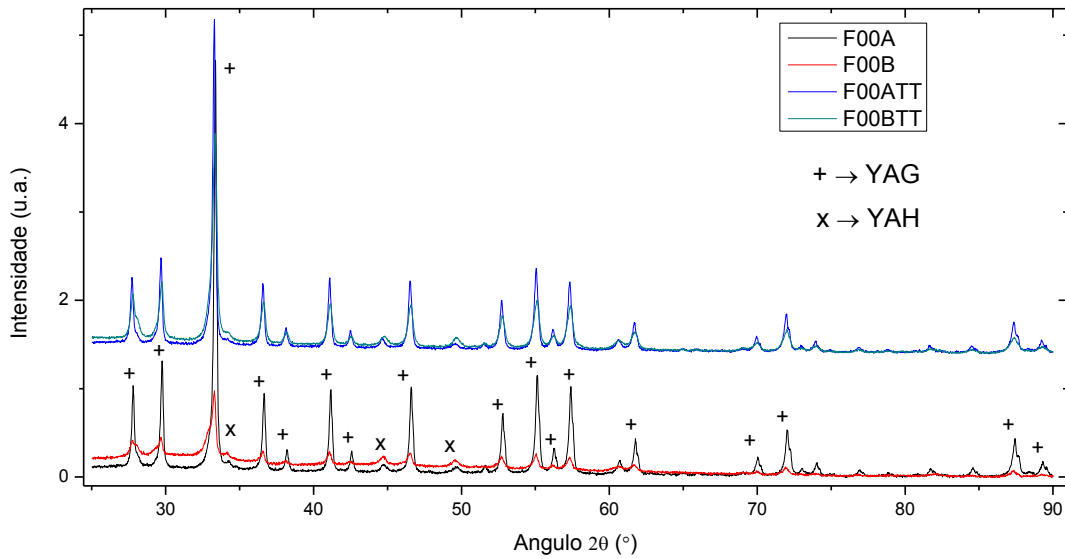


Figura 17 – Espectros de Raman das amostras F00A e F00B. Identificação dos modos vibracionais relativos à estrutura do YAG.

#### Difração de raios-X

Pela difração de raios-X, apresentada na Figura 18 verifica-se uma diferença significativa na estrutura da amostra F00A e da F00B. No intervalo de valores entre os 25° e 55° observa-se que a amostra F00B tem uma base espectral ligeiramente superior à amostra F00A, isto permite inferir que na composição da amostra F00B existe maior quantidade de matéria amorfa, que por esta técnica não é possível identificar. Pode-se ainda verificar que, em média, a razão entre as intensidades dos máximos da estrutura do YAH e do YAG ( $I_{YAH}/I_{YAG}$ ), obtidas pela área integrada dos mesmos, varia da amostra F00A para a amostra F00B, passa de cerca de 9% para 32%, respetivamente. Ou seja, verifica-se um aumento de quantidade da fase YAH na amostra F00A para a amostra F00B em detrimento da fase YAG.



**Figura 18 - Difração de raios-X das amostras F00A, F00B, F00ATT e F00BTT. Os resultados após tratamento térmico estão desfasados verticalmente.**

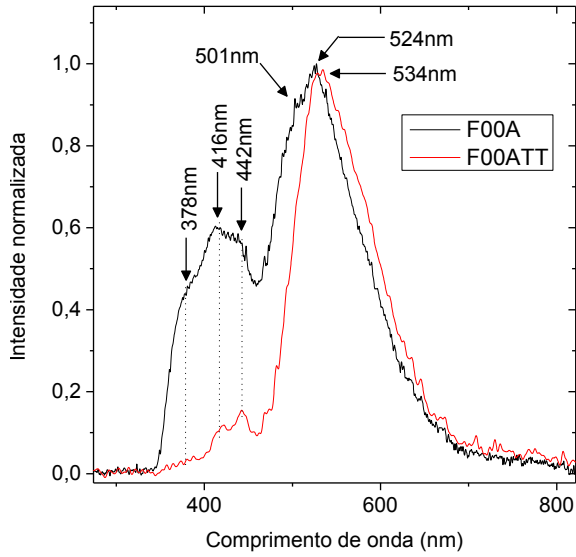
As amostras foram de seguida submetidas a um tratamento térmico e verifica-se que existe uma redução bastante significativa, mas não total, da matéria amorfa presente na amostra F00B. Comparando os resultados da amostra F00ATT com a amostra F00BTT verifica-se que a diferença não é tão significativa como quando se compara a amostra F00A com a amostra F00B. No entanto as características que se encontram nas amostras antes do tratamento permanecem após o tratamento, tais como a existência da fase YAH, ainda que em menor quantidade relativa à fase YAG e da matéria amorfa.

A razão entre a média das intensidades dos máximos da estrutura do YAH e a do YAG ( $I_{YAH}/I_{YAG}$ ) é aproximadamente de 6% e 11% para as amostras F00ATT e F00BTT, respetivamente, mostrando que o tratamento térmico favoreceu a fase YAG.

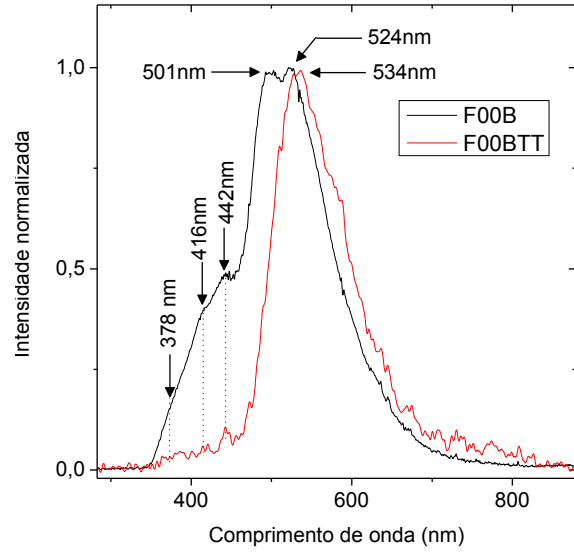
### Fotoluminescência

Através dos espectros de fotoluminescência (325 nm) foi possível obter alguma informação sobre a emissão das diferentes amostras de YAG. Pela Figura 19 e pela Figura 20 é possível observar um conjunto de bandas que são comuns a todas as amostras mas também um outro conjunto que varia consoante as mesmas.

A banda cujo máximo se situa a 378 nm é devido ao filtro usado no aparato experimental, que interfere na obtenção do espectro nos comprimentos de onda mais baixos. Este comportamento observa-se melhor no espectro da amostra F00A, mas também está presente nos três restantes.



**Figura 19 – Fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras F00A e F00ATT.**

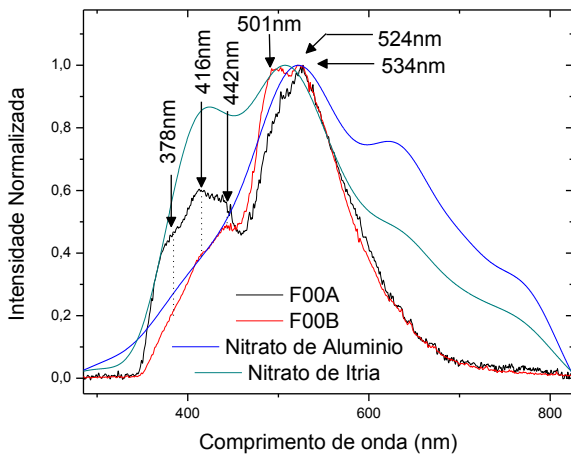


**Figura 20 – Fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras F00B e F00BTT.**

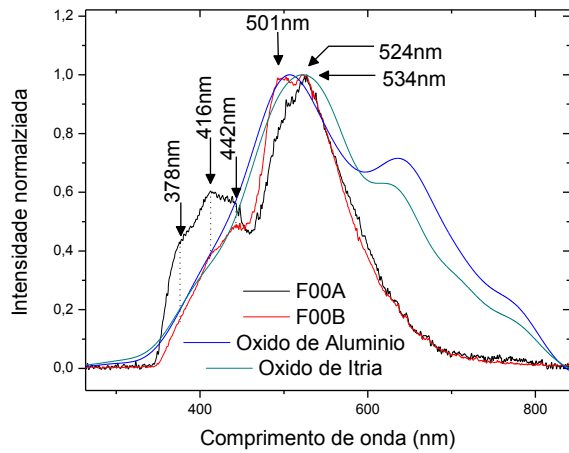
Nas amostras F00A e F00B observa-se a existência de mais quatro bandas cujos máximos se situam a 416 nm, a 442 nm, a 501 nm e a 524 nm. Pelas Figura 19 e Figura 20 observa-se que as bandas a 416 nm e 442 nm são mais pronunciadas na sua forma para amostra F00A do que para a amostra F00B, o contrário acontece com a banda a 501 nm. O máximo da banda a 524 nm é o valor mais intenso dos espectros das amostras F00A e F00B e serviu como referência de normalização dos respetivos espectros.

Após o tratamento térmico verifica-se pelos espectros das amostras F00ATT e F00BTT que as bandas a 416 nm, a 442 nm e a 501 nm foram eliminadas quase totalmente e que a banda observada a 524 nm foi substituída por uma aos 534 nm após o tratamento térmico.

Para entender a origem destas bandas foram realizados espectros a subprodutos que poderiam resultar da combustão, tais como os óxidos de alumínio e de ítrio e também aos nitratos de alumínio e de ítrio usados como reagentes para comparação com os resultados obtidos (Figura 21 e Figura 22).



**Figura 21 – Fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras F00A e F00B e dos nitratos de ítrio e alumínio.**



**Figura 22 – Fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras F00A e F00B e dos óxidos de ítrio e alumínio.**

Pela análise das Figura 21 e Figura 22, é possível explicar a existência das bandas a 416 nm, a 442 nm e a 501 nm, em ambos os espectros os máximos das bandas coincidem. Também responde ao porquê de estas bandas desaparecerem quase totalmente após o tratamento térmico, uma vez que é justificado pela eliminação dos reagentes orgânicos com o recozimento.

Em relação à banda observada a 524 nm para as amostras F00A e F00B e a 534 nm para as amostras F00ATT e F00BTT, pode-se verificar que não resulta da existência destes subprodutos, devendo ser inerente a defeitos da matriz do YAG.

#### 4.2.2 - Caracterização estrutural e ótica das amostras produzidas na placa de aquecimento

Os resultados obtidos anteriormente mostraram que a utilização do forno como reator da reação não favoreceu particularmente a formação da fase YAG nem a eliminação da matéria amorfa devida à não completa reação de síntese. Assim procuraram-se alternativas e optou-se pela utilização de uma placa de aquecimento, como descrito no capítulo de métodos e materiais. Após a nova síntese, o estudo efetuado para caracterizar as amostras foi igualmente efetuado para a situação em que o forno foi substituído pela placa de aquecimento.

#### Espetroscopia de Raman

Por espectroscopia de Raman foi possível identificar alguns modos vibracionais típicos da estrutura do YAG através dos máximos obtidos no espectro da amostra P00A, P00ATT e P00BTT. Relativamente à amostra P00B, mais uma vez, devido a luminescência ser elevada para o intervalo de medição não foi possível verificar os máximos referentes à estrutura do YAG.

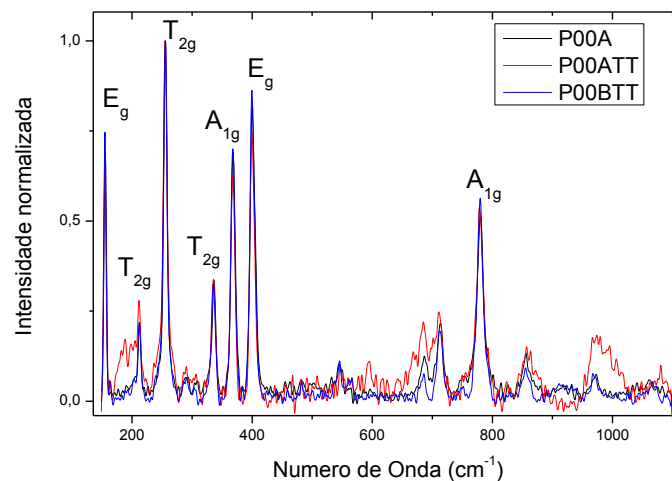
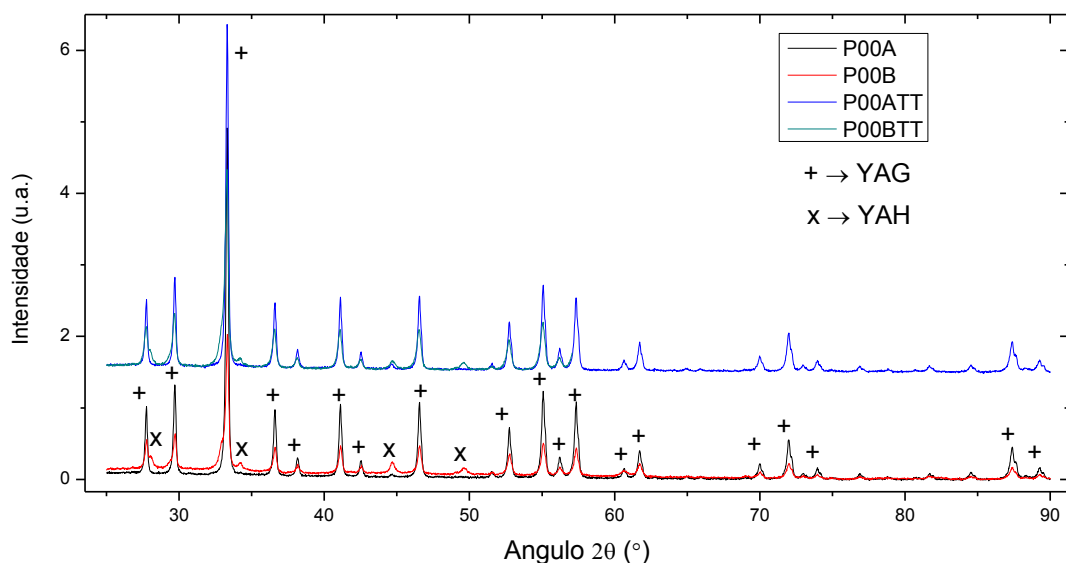


Figura 23 - Espectros de Raman das amostras P00A, P00ATT e P00BTT. Identificação dos modos vibracionais relativos à estrutura do YAG.

#### Difração de raios-X

Pela difração de raios-X verifica-se que na amostra P00A existe apenas YAG enquanto que na amostra P00B ainda existe em pequena quantidade, a fase YAH. Do mesmo modo existe alguma quantidade de matéria amorfa na amostra P00B que não existe na amostra P00A, mas que foi eliminada após o tratamento térmico. A razão entre a média das intensidades dos máximos da

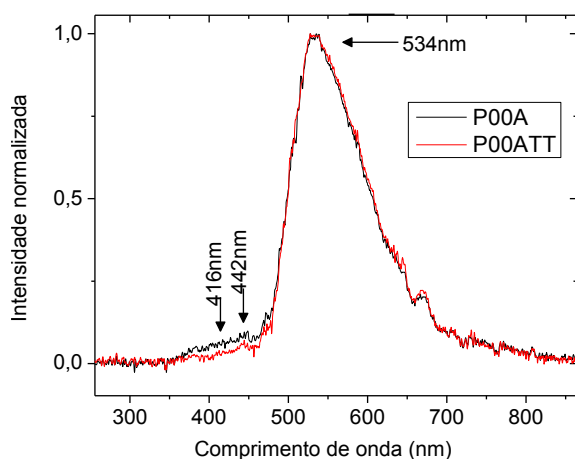
estrutura do YAH e a do YAG ( $I_{YAH}/I_{YAG}$ ) é aproximadamente de 0%, 1%, 18% e 9% para as amostras P00A, P00ATT, P00B e P00BTT, respetivamente.



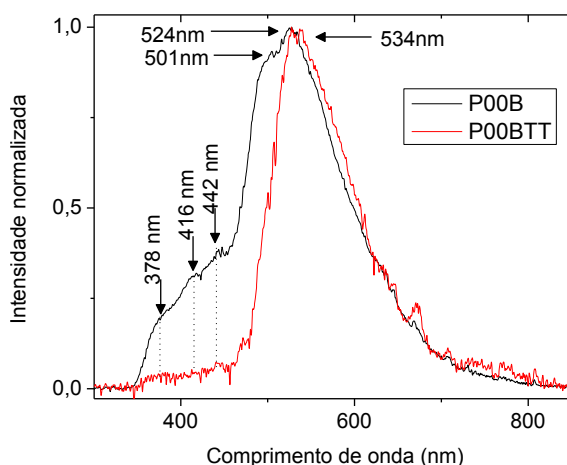
**Figura 24 - Difração de raios-X das amostras P00A, P00B, P00ATT e P00BTT. Os resultados após tratamento térmico estão desfasados verticalmente. Para o ângulo aproximado de 45° na amostra P00ATT, o pequeno máximo presente é devido ao porta amostras de alumínio que interferiu na medição.**

### Fotoluminescência

Pode-se observar nos resultados apresentados nas Figura 25 à Figura 28 que as bandas de emissão observadas aquando da utilização do forno e cujos máximos se situavam a 416 nm, a 442 nm e a 501 nm foram fortemente reduzidas pela utilização da placa de aquecimento, em particular para o caso da parte A.



**Figura 25 - Fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras P00A e P00ATT.**

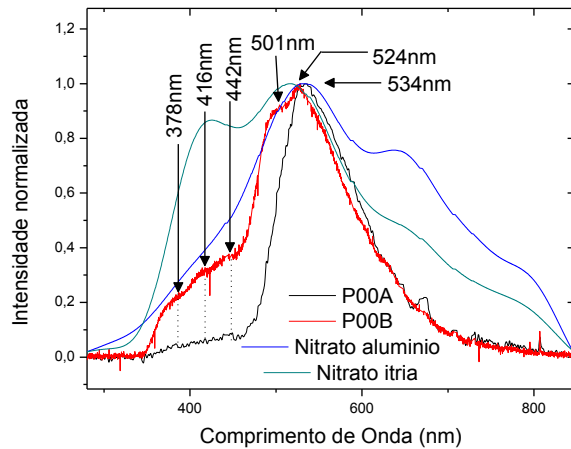


**Figura 26 - Fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras P00B e P00BTT.**

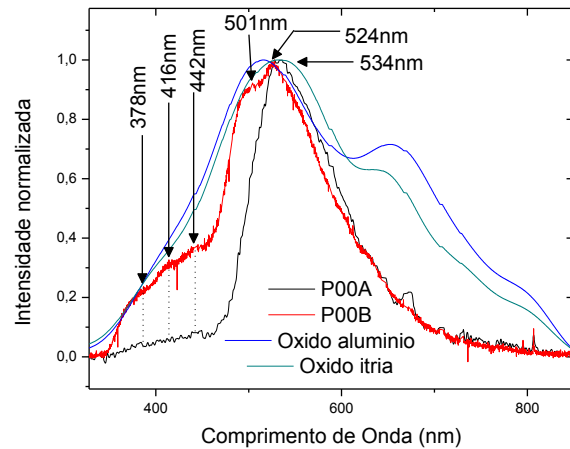
Verifica-se também na Figura 25 que os máximos das bandas situados a 534 nm coincidem nas amostras P00A e P00ATT, o que não se verificou no método do forno, demonstrando que as condições necessárias para a sua observação foram obtidas durante a síntese sem necessidade de tratamento térmico. Para a parte B das amostras os resultados são muito semelhantes aos



obtidos aquando da utilização do forno, isto é, observam-se bandas devidas aos reagentes e produtos intermédios da reação que praticamente se extinguem após o tratamento térmico.



**Figura 27 - Fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras P00A e P00B e dos nitratos de ítrio e alumínio.**



**Figura 28 - Fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras P00A e P00B e dos óxidos de ítrio e alumínio.**

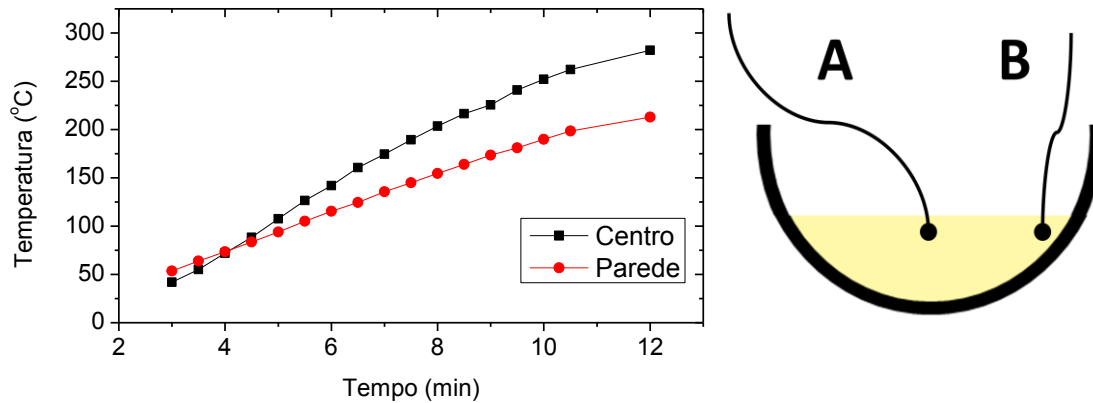
Estes resultados mostram claramente que a substituição do forno pela placa de aquecimento foi uma boa opção. De facto as condições existentes na zona da placa relativa à parte A das amostras permitiram a síntese de YAG, sem a formação de outras fases e sem necessidade de tratamentos térmicos posteriores, ao contrário da situação em que foi utilizado um forno, que encarecem a sua produção.

O facto de se obterem resultados tão díspares para as partes A e B, mesmo quando se utiliza a placa de aquecimento, indica que as condições termodinâmicas existentes nessas zonas da placa são distintas. Assim, e com vista a melhorar uma futura aplicação industrial deste método, realizou-se o estudo apresentado na secção seguinte para se tentar compreender os motivos destas diferenças.

#### 4.2.3 - Estudo da temperatura do óleo na placa de aquecimento

O facto da síntese dos nano-pós dar origem a duas partes diferentes (A e B) com propriedades distintas que indiciam diferentes condições termodinâmicas levou-nos a tentar perceber se existiam variações locais de temperatura dentro do cadinho cerâmico utilizado na placa de aquecimento.

Foi então realizado um estudo para identificar eventuais diferenças de temperatura em duas zonas distintas do cadinho cerâmico correspondentes à localização das partes A e B. Para tal utilizou-se o aparato experimental utilizado para síntese na placa de aquecimento, substituindo os reagentes por um fluido com uma condutividade térmica intermédia para permitir medir as eventuais diferenças locais de temperatura. Neste caso usou-se um óleo com uma condutividade térmica de cerca de 1 W/(m.K) e dois termopares colocados nas posições descritas na Figura 29 onde também se apresentam os resultados obtidos.



**Figura 29 – Gráfico da temperatura em função do tempo para a zona central e para a zona junto das paredes do cadinho cerâmico (Esquerda). Esquema representativo das posições dos termopares no cadinho. Um na parte A e outro na parte B (Direita).**

Verifica-se que após ligar a placa de aquecimento a temperatura do líquido no interior do cadinho cerâmico é diferente de zona para zona, sendo que, a partir dos 4 minutos de operação, na parte central a temperatura atingida num determinado instante é sempre superior em relação à zona junto da parede do cadinho.

Não conhecendo as propriedades de condução térmica dos reagentes durante a síntese, a escala de tempo apresentada não é significativa. No entanto é significativo a existência da diferença de temperatura observada. De facto, à temperatura a que no centro do cadinho cerâmico se dá a ignição (cerca de 240 °C), a diferença de temperatura para as extremidades atinge cerca de 75 °C. Esta diferença poderá ser responsável pela ignição tardia dos reagentes junto às paredes do cadinho, sendo a maior parte do oxigénio disponível consumido pela parte que inflamou primeiro atingindo esta última temperaturas mais elevadas durante a fase de auto combustão.

Resumindo os resultados até agora apresentados e analisados pode-se inferir que a síntese por SCS com mistura de combustíveis em condições estequiométricas é apropriada para a produção de YAG dopado com terras raras (neste caso Tb). Dada a semelhança de tamanhos dos iões Tb e Dy podemos extrapolar que a substituição de Tb por Dy não deverá alterar a qualidade do material produzido. Esta qualidade depende do reator utilizado durante a síntese e da distribuição de temperaturas dentro do cadinho cerâmico onde a reação exotérmica de formação do material se realiza. Dos dois reatores utilizados verificou-se que a utilização do sistema com uma placa de aquecimento permite a obtenção de material unicamente da fase procurada (o YAG) ao contrário do sistema mais tradicional que utiliza um forno cerâmico. Assim pode-se recomendar que na passagem deste processo laboratorial para um processo industrial de produção seja tido o maior cuidado para garantir a uniformidade da temperatura em todo o recipiente da reação de forma a garantir que esta se dá simultaneamente em todo o seu volume. Verificou-se ainda que, quando se utiliza o sistema com placa de aquecimento, não são necessários tratamentos térmicos para obter a pureza de fase pois o resultado direto da reação (parte A do cadinho cerâmico) já é uma fase suficientemente pura para não se conseguirem observar nem outras fases (YAP, YAH) nem resíduos de matéria orgânica amorfa não consumida durante a reação. Este é um resultado muito interessante pois permite reduzir substancialmente os custos de produção destes materiais.

### 4.3 - Estudo da incorporação do disprósio

Após o estudo das amostras de YAG sem qualquer dopante, realizou-se o estudo da incorporação do disprósio na matriz do YAG. Várias amostras foram produzidas, utilizando os dois reatores (forno e placa de aquecimento) e variando-se a concentração de disprósio.

#### 4.3.1 - Caracterização estrutural e ótica das amostras produzidas no forno

Para o método do forno foram utilizadas as seguintes amostras: F00A; F02A; F08A; F15A; F20A; F40A e F70A dopadas com uma concentração de disprósio de 0,0%; 0,2%; 0,8%; 1,5%; 2%; 4% e 7% respetivamente. Foram também utilizadas as respetivas amostras da parte B.

#### Espetroscopia de Raman

Pela Figura 30 e pela comparação da Tabela 5 verifica-se que em todas as amostras recolhidas da parte A existem os máximos que identificam a estrutura do YAG, não sendo visíveis sinais característicos de outras fases.

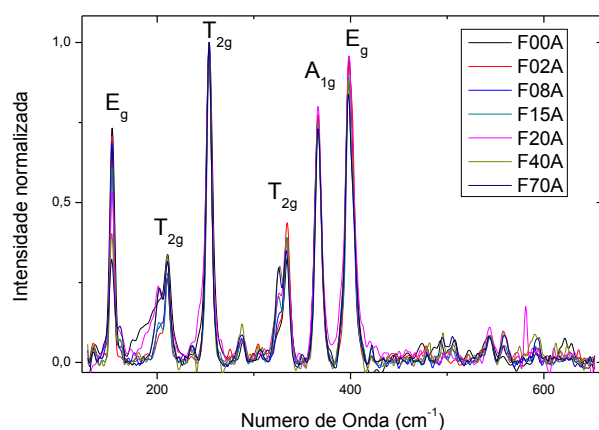


Figura 30 - Espetros de Raman das amostras F00A a F70A.

Experim ental ( $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ )	Estrutura	Modo	Referência [51][52] ( $\text{cm}^{-1}$ )
153	YAG	$E_g$	161
202			
211	YAG	$T_{2g}$	219
254	YAG	$T_{2g}$	261
288			
326			
334	YAG	$E_g$	339
366	YAG	$A_{1g}$	372
398	YAG	$E_g$	403

Tabela 5 - Energias dos modos de vibração (expressas em números de onda) observadas experimentalmente por espectroscopia de Raman (532 nm) para as amostras F00A e F70A e relação destas com resultados teóricos obtidos para as estruturas do YAG e do YAP.

#### Difração de raios-X

Como já foi realizada uma análise da difração de raios-X para a amostra F00A, a análise realizada pela observação da Figura 31 vai-se focar nas diferenças devidas à variação da concentração do disprósio.

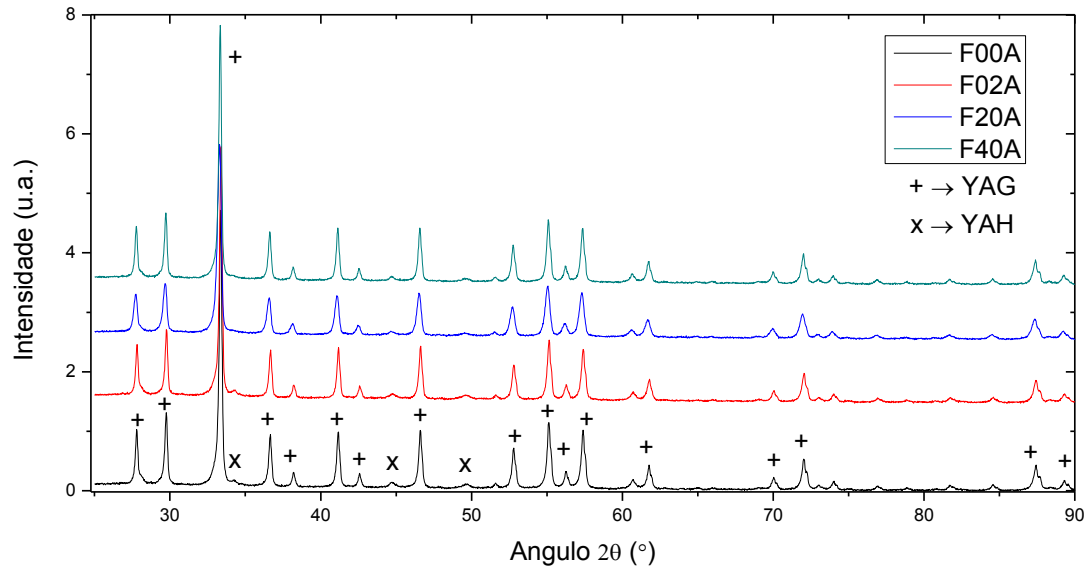


Figura 31 – Difração de raios-X das amostras F00A, F02A, F20A e F40A.

Estes resultados mostram o domínio da fase YAG em todas as amostras da parte A, independentemente da concentração do Dy. São igualmente visíveis alguns máximos de pequena intensidade característicos da fase YAH. A comparação das intensidades relativas destes máximos com sinais adjacentes devido à fase YAG permite concluir que a amostra dopada com 2% de Dy é aquela onde a formação da fase YAH foi menor.

Em relação à parte B, verifica-se mais uma vez, as diferenças entre as intensidades dos máximos da estrutura do YAG e da estrutura do YAH como se verificou para a amostra F00 (A e B). A comparação das referidas intensidades relativas mostra que existiu formação significativa da fase YAH tal como se esperava em função dos resultados da secção 4.2.1. Também se observa a existência de uma linha de base significativa para menores ângulos de difração característica típica da existência de matéria amorfa não consumida no processo de síntese.

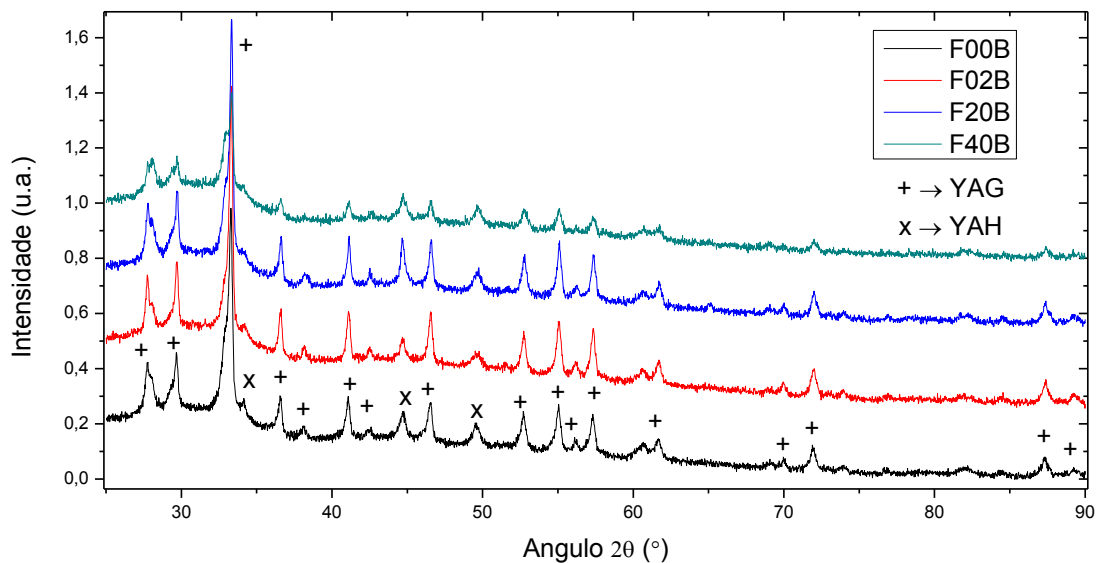


Figura 32 - Difração de raios-X das amostras F00B, F02B, F20B e F40B.

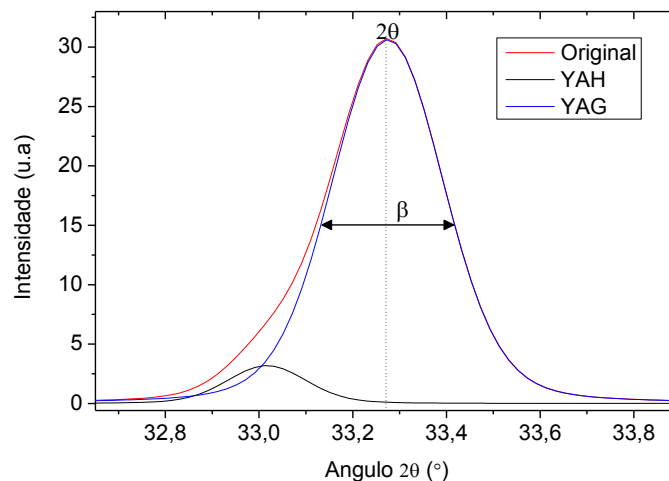
Na amostra F20B o máximo a  $44,76^\circ$  aumenta de intensidade em relação às restantes amostras, isto deve-se ao facto de, neste caso, ter sido utilizado um porta-amostras de alumínio que tem um máximo bastante intenso nesta região e que interferiu com a medida. Não é portanto uma característica da amostra.

Para se efetuar uma análise mais objetiva a estes resultados de DRX foram calculados diversos parâmetros possíveis de obter a partir destes espetros.

Para as amostras F00 e F00TT (A e B), F02 (A e B), F20 e F20TT (A e B) e F40 (A e B) foi calculado o tamanho médio da cristalite ( $\tau$ ) a partir do seu máximo mais intenso do espetro de DRX, utilizando-se a equação de Scherrer [67],

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad \text{Equação 2}$$

onde o comprimento de onda de raios-X assume um valor de  $\lambda = 1,5405980 \text{ \AA}$ ,  $k = 0.9$ , considerando que o a forma da cristalite é aproximadamente esférica,  $\theta$  é o angulo de difração e  $\beta$  a largura a meia altura do máximo em estudo. Para estes cálculos foi necessário obter, diretamente a partir dos dados experimentais, o valor da largura a meia altura. Estes dados foram obtidos a partir do máximo mais intenso do espetro de raios-X mas, como este máximo tem, em alguns casos, duas contribuições (YAG e YAH), foi necessário fazer um ajuste e retirar a contribuição do YAH, para ser possível determinar o tamanho da cristalite do YAG. NA Figura 33 exemplifica o método utilizado que consiste em reproduzir os resultados experimentais por duas curvas de Voigt (área) centradas nas posições respetivas do YAH e do YAG e permitindo variação das respetivas funções por minimização dos mínimos quadrados das diferenças entre o ajuste e o resultado experimental. Pela componente do ajuste do máximo do YAG retira-se a largura a meia altura,  $\beta$ , e o valor do angulo de difração  $\theta$ , para a posição do máximo.



**Figura 33 – Exemplo da decomposição de um sinal de DRX nas suas componentes para determinar o tamanho da cristalite.**

Os valores assim obtidos para o tamanho da cristalite para cada uma das amostras encontram-se na Tabela 6 a seguir.

**Tabela 6 – Tamanho da cristalite (em Å) obtido pela equação de Scherrer através dos máximos principais das amostras sintetizadas no forno e analisadas por raios-X.**

Amostra	$\beta$ (rad)	$2\theta$ ( $\pm 0,01^\circ$ )	$\tau$ (Å)	$\Delta\tau$ (Å)
F00A	0,0037 $\pm$ 0,0001	33,36	392	15
F00ATT	0,0039 $\pm$ 0,0001	33,29	369	7
F02A	0,0036 $\pm$ 0,0002	33,36	397	18
F20A	0,0050 $\pm$ 0,0002	33,28	288	12
F20ATT	0,0035 $\pm$ 0,0002	33,34	418	25
F40A	0,0036 $\pm$ 0,0001	33,33	401	16
F00B	0,0041 $\pm$ 0,0002	33,29	353	19
F00BTT	0,0049 $\pm$ 0,0002	33,34	297	12
F20B	0,0041 $\pm$ 0,0001	33,33	355	10
F20BTT	0,0045 $\pm$ 0,0006	33,36	322	45

Em suma, verifica-se que com o aumento da concentração de Dy nas amostras da parte A o tamanho da cristalite não varia significativamente com exceção da amostra F20A que apresenta o menor tamanho de todos. Verifica-se igualmente que independentemente de pertencerem à parte A ou B todas as outras amostras tiveram uma redução do tamanho da cristalite após o tratamento térmico.

Para todas as amostras anteriores foi efetuado o cálculo dos parâmetros de rede tendo em conta as duas fases cristalinas presentes: o YAH e o YAG.

O refinamento foi realizado através do software *celref*. Este refinamento tem em conta os princípios descritos nas Equação 3, Equação 4 e Equação 5 para o qual existe uma solução numérica que é resolvida pelo referido *software*.

$$\text{Lei de Bragg: } n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Equação 3}$$

$$\text{Estrutura cúbica: } \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad \text{Equação 4}$$

$$\text{Estrutura Hexagonal: } \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Equação 5}$$

Onde  $n$  é um inteiro,  $\lambda$  o comprimento de onda dos raios-X (1,54060 Å),  $d$  a distância entre planos,  $\theta$  o ângulo de difração,  $h$ ,  $k$  e  $l$  os índice de Miller e  $a$  e  $c$  os parâmetros de rede.

Tabela 7- Parâmetros de rede experimentais para as amostras do forno, calculados pelo software celref considerando as duas fases observadas (YAG e YAH).

Amostra	Fase	Parâmetro de Rede (Å)
F00A	YAG	a=b=c=12,004±0,001
	YAH	a=b=3,666±0,006 c= 10,524±0,006
F00ATT	YAG	a=b=c=12,014±0,004
	YAH	a=b=3,671±0,006 c= 10,525±0,006
F02A	YAG	a=b=c=12,001±0,001
	YAH	a=b=3,673±0,009 c= 10,479±0,008
F20A	YAG	a=b=c=12,011±0,004
	YAH	a=b=3,674±0,003 c= 10,519±0,003
F20ATT	YAG	a=b=c=12,000±0,003
	YAH	a=b=3,669±0,006 c= 10,506±0,001
F40A	YAG	a=b=c=12,007±0,001
	YAH	a=b=3,677±0,013 c= 10,472±0,011
F00B	YAG	a=b=c=12,019±0,004
	YAH	a=b=3,679±0,003 c= 10,501±0,001
F00BTT	YAG	a=b=c=12,007±0,003
	YAH	a=b=3,670±0,002 c= 10,482±0,001
F20B	YAG	a=b=c=12,009±0,002
	YAH	a=b=3,665±0,005 c= 10,559±0,005
F20BTT	YAG	a=b=c=12,008±0,001
	YAH	a=b=3,671±0,003 c= 10,531±0,003

Em conclusão, o maior parâmetro de rede obtido para as amostras da parte A sem tratamento térmico com diferentes concentrações de disprósio é para a amostra de 2%.

### Fotoluminescência

Na Figura 34 apresentam-se os espectros de fotoluminescência, normalizados aos máximos de intensidade, das amostras F00A até à amostra F70A, variando a concentração de Dy. Apesar dos espectros serem similares na sua forma, existem diferenças na emissão das bandas do ião trivalente de disprósio,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$  e  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ , cujas intensidades relativas variam em função da concentração. Estas bandas situam-se entre os comprimentos de onda de 475 nm a 500 nm e de 565 nm a 595 nm, respetivamente. Evidentemente estas bandas não são observadas para a amostra não dopada.

Na Figura 35 é possível observar o mesmo tipo de espectros mas para as partes B das amostras. Mais uma vez os espectros são similares entre si, no entanto, para os intervalos de comprimento de onda dos espectros das amostras da parte A, onde se observavam as transições anteriormente referidas, observam-se agora, nas amostras da parte B, bandas largas sem estrutura aparente.

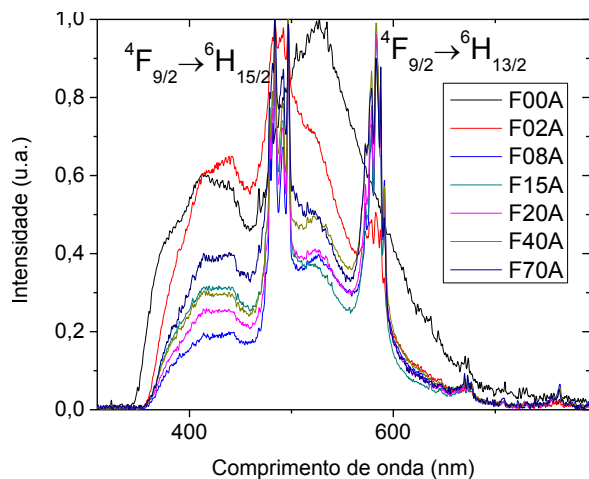


Figura 34 – Fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras F00A a F70A.

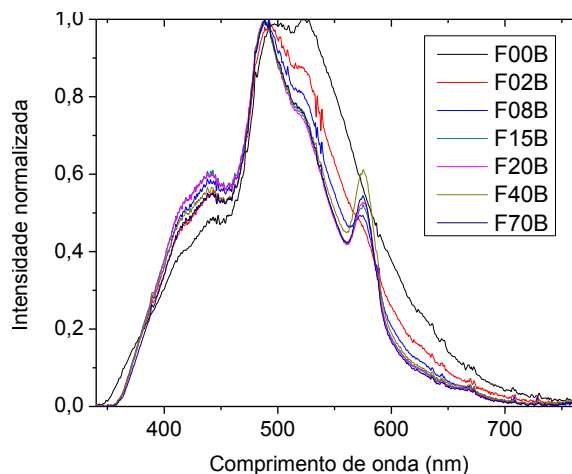


Figura 35 – Fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras F00B a F70B.

Para esclarecer esta situação obteve-se o espectro do nitrato de disprósio que se compara na Figura 36 com resultados típicos obtidos para ambas as partes A e B e verificou-se que este emite nos mesmos intervalos de comprimento de onda em que as amostras da parte B emitem.

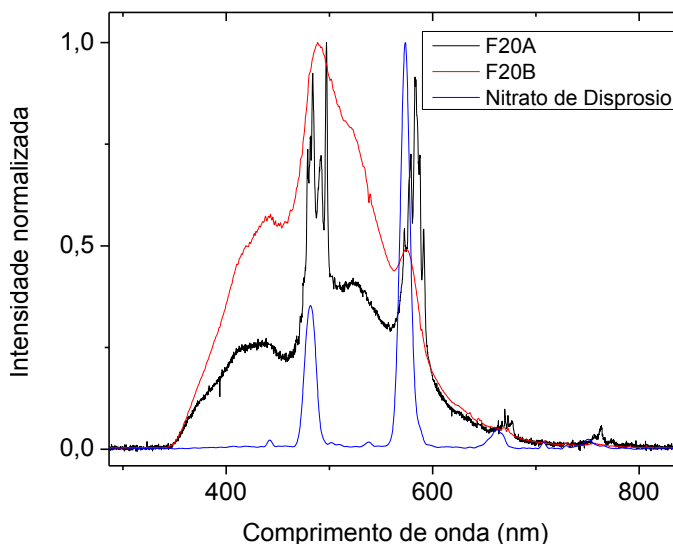


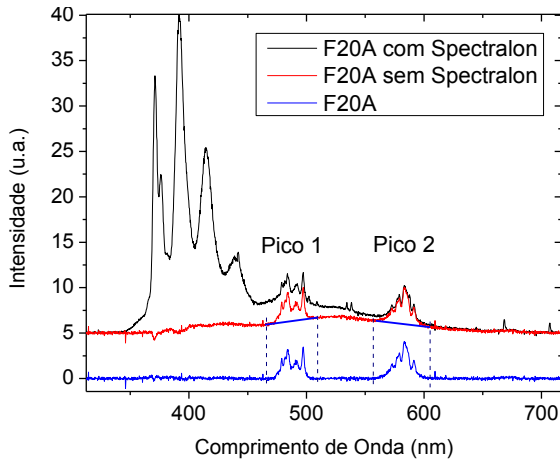
Figura 36 – Fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras F20A e F20B e do nitrato de disprósio.

Conclui-se portanto que nas amostras da parte B existe nitrato de Dy que não foi consumido durante a reação de síntese e que não ocorreu a incorporação do disprósio na matriz do YAG, ao contrário do que aconteceu nas amostras da parte A.

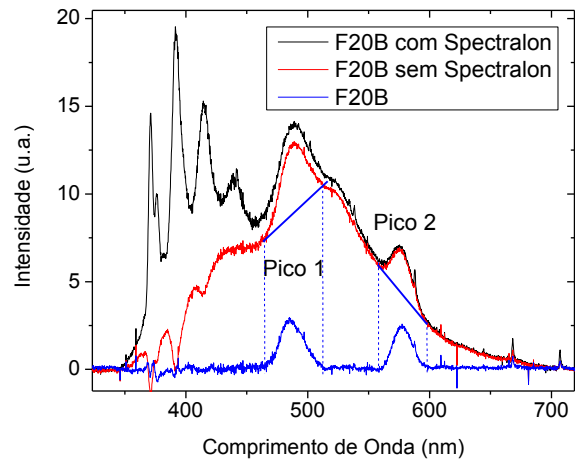
Devido ao interesse tecnológico em que o pó de YAG:Dy possua uma emissão eficiente foram de seguida comparadas em termos absolutos as intensidades de emissão em função da concentração de Dy. Para tal foi montado um aparato experimental que permitisse efetuar medidas comparativas entre as várias amostras. Este aparato foi montado de forma a conseguir as mesmas condições de excitação e deteção da emissão para todas as amostras de maneira a medir intensidades de emissão que possam ser comparadas entre si. Foram feitas pastilhas nas condições referidas na secção 3.3 e fez-se uso de uma esfera integradora que garante a



uniformização dos parâmetros de deteção e cujo aparato se encontra descrito na secção 3.4 sendo os resultados obtidos apresentados nas figuras seguintes.

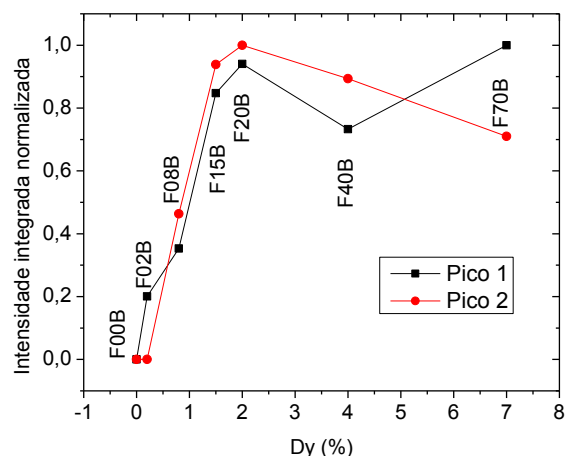
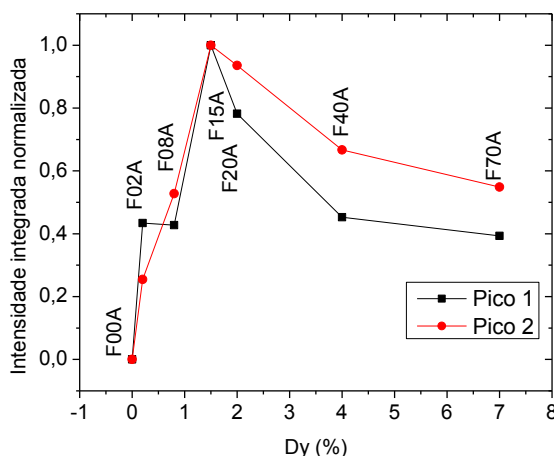


**Figura 37 - Exemplo do tratamento feito ao espectro da amostra F20A com esfera integradora.**



**Figura 38 - Exemplo do tratamento feito ao espectro da amostra F20B com esfera integradora.**

Na Figura 37 tem-se um exemplo representativo do tratamento que foi efetuado para poder obter a intensidade da emissão do disprósio em cada uma das amostras. Usaram-se as amostras F20 (A e B) e o tratamento realizado é equivalente tanto para a parte A como para a parte B. O espectro original é o espectro “F20A com Spectralon” e neste espectro verifica-se que existe uma contribuição do Spectralon que é verificável pelas bandas cujos picos se situam a 370 nm, a 390 nm, 415 nm e 440 nm. O Spectralon é o material que reveste a parede interior da esfera integradora. Previamente à obtenção dos espectros das amostras foi obtido o espectro somente deste material. Ao espectro original das amostras foi retirada a contribuição do Spectralon, e o espectro resultante é o “F20A sem Spectralon”. A este espectro foi retirada a linha de base obtendo-se o espectro final “F20A”. Só então se integrou separadamente a intensidade do “Pico 1” e do “Pico 2” que correspondem às gamas espectrais das transições  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  e  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ , respetivamente.



**Figura 39 – Gráfico da intensidade integrada normalizada em função da concentração de disprósio (Dy) para a parte A (esquerda) e parte B (direita) das amostras do forno. Faz-se a discriminação do Pico 1 e do Pico 2.**

Os resultados da intensidade integrada da emissão para as partes A e B são representados na Figura 39. As intensidades das emissões foram normalizadas ao valor de intensidade máxima das

amostras, havendo separação entre as diferentes partes das amostras e também do “Pico 1” e “Pico 2”.

Dos resultados apresentados verifica-se que, para a parte A das amostras, a emissão aumenta com a concentração de Dy até aos 1,5% e depois começa a diminuir.

Relativamente às amostras da parte B, verifica-se que para as concentrações superiores a 2% de disprósio a intensidade de emissão mantém-se sensivelmente constante até aos 7%. Estes resultados no entanto não são particularmente reveladores pois a emissão observada não tem origem no Dy incorporado na matriz mas sim nas sobras de nitrato de Dy que não foi consumido durante a reação de síntese, como se demonstra na Figura 36.

#### 4.3.2 - Caracterização estrutural e ótica das amostras produzidas na placa de aquecimento

Como os resultados obtidos na secção anterior indicavam que amostras com concentração de dopante à volta dos 2% possuíam melhores características estruturais e óticas prepararam-se amostras com concentração de Dy abaixo e acima deste valor: P00A; P10A; P15A; P20A; P25A e P30A dopadas com uma concentração de disprósio de 0,0%; 1,0%; 1,5%; 2,0%; 2,5% e 3,0% respetivamente. Este estudo permitirá refinar as condições necessárias para se obterem os melhores resultados possíveis em termos de emissão, garantindo a qualidade estrutural do material produzido, isto é garantindo a existência duma fase pura de YAG.

#### Espectroscopia de Raman

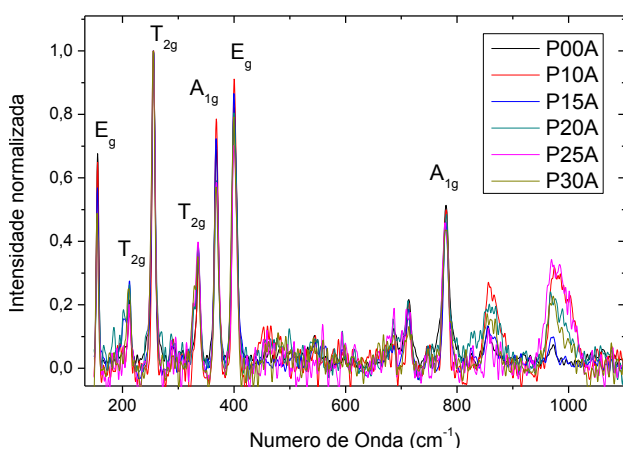


Figura 40 - Espectros de Raman das amostras P00A a P30A.

Experime ntal ( $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ )	Estrutura	Modo	Referência [51][52] ( $\text{cm}^{-1}$ )
155	YAG	$E_g$	161
201			
212	YAG	$T_{2g}$	219
255	YAG	$T_{2g}$	261
290			
328			
336	YAG	$E_g$	339
368	YAG	$A_{1g}$	372
400	YAG	$E_g$	403
713	YAG	$T_{2g}$	719
780	YAG	$A_{1g}$	783
858	YAG	$T_{2g}$	857

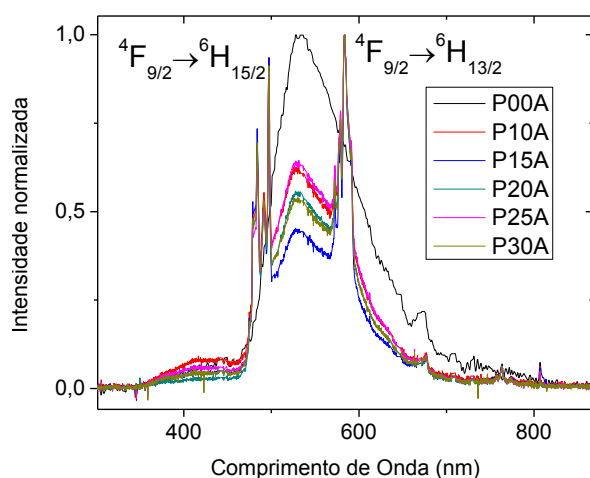
Tabela 8 - Tabela com as energias dos modos de vibração (expressas em números de onda) observadas experimentalmente por espectroscopia de Raman (532 nm) para as amostras P00A e P30A e relação destas com resultados teóricos obtidos para as estruturas do YAG e do YAP.

Pode-se verificar pela Figura 40 que os espectros de todas as amostras da parte A são semelhantes permitindo identificar os sinais característicos da presença da estrutura do YAG que são

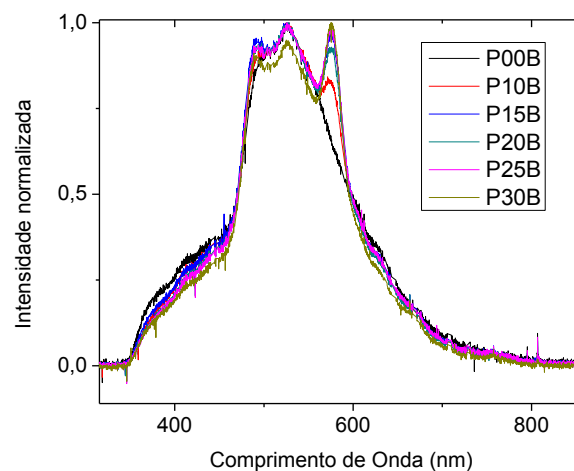
identificados na Tabela 8. Não foi possível obter espectros de Raman para as partes B das amostras devido a elevada luminescência por estas apresentadas, indicativo claro da presença de material orgânico não consumido durante a reação de síntese.

### Caracterização ótica

A análise dos resultados da caracterização ótica deste conjunto de amostras sintetizadas na placa de aquecimento foi realizada de forma semelhante à já apresentada para as amostras obtidas pelo método do forno. Os resultados são apresentados na Figura 41 e Figura 42 onde se podem observar os espectros de fotoluminescência das amostras P00 (A e B) até à amostra P30 (A e B), obtidos à temperatura ambiente, quando excitadas com fótons de 325 nm.



**Figura 41 – Fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras P00A a P30A.**



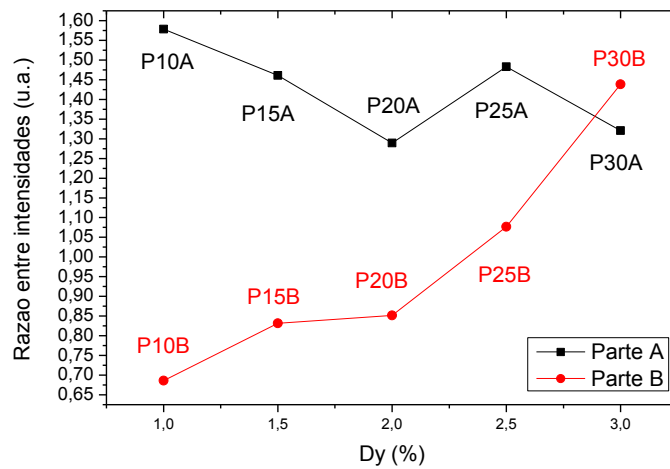
**Figura 42 – Fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras P00B a P30B.**

Mais uma vez observam-se espectros muito similares em todas as amostras excetuando aquela a que não foram dopadas, como esperado. Nas amostras da parte A as bandas da emissão devidas aos estados de energia do ião trivalente de disprósio são claramente visíveis assim como alguns dos desdobramentos por efeito de Stark devidos ao campo cristalino. Tal observação confirma de forma inequívoca a incorporação do ião  $Dy^{3+}$  na matriz da rede cristalina do YAG.

É igualmente observada a banda a 534 nm já anteriormente identificada com defeitos estruturais da matriz de YAG. Esta banda surge com diferentes intensidades relativas em função da concentração de Dy quando comparada com as bandas de emissão do  $Dy^{3+}$  e isso poderá ser utilizado no futuro para “afinar” a cor de emissão do fósforo. Como se pode observar na Figura 44 o máximo de emissão do  $Dy^{3+}$  é conseguido para concentrações de dopante que podem variar um pouco (entre 1,5 % e 2%, Figura 44) e, para essas concentrações, a intensidade relativa desta banda apresenta uma variação razoável (Figura 41). Assim alterando ligeiramente a concentração de dopante em torno de 1,5%-2% é possível “afinar” a cor de emissão sem perder eficiência.

No seguimento desta possibilidade de “afinar” a cor, uma observação interessante é o facto de que também a razão entre as intensidades integradas da banda de emissão amarela (pico 2) e a banda de emissão azul (pico 1) serem diferentes em função da quantidade de dopante, como se pode verificar na Figura 43 para as partes A e B das amostras. Uma vez mais poder-se-á fazer uso desta característica para “afinar” a cor emitida, podendo ser obtida uma emissão branca mais ou

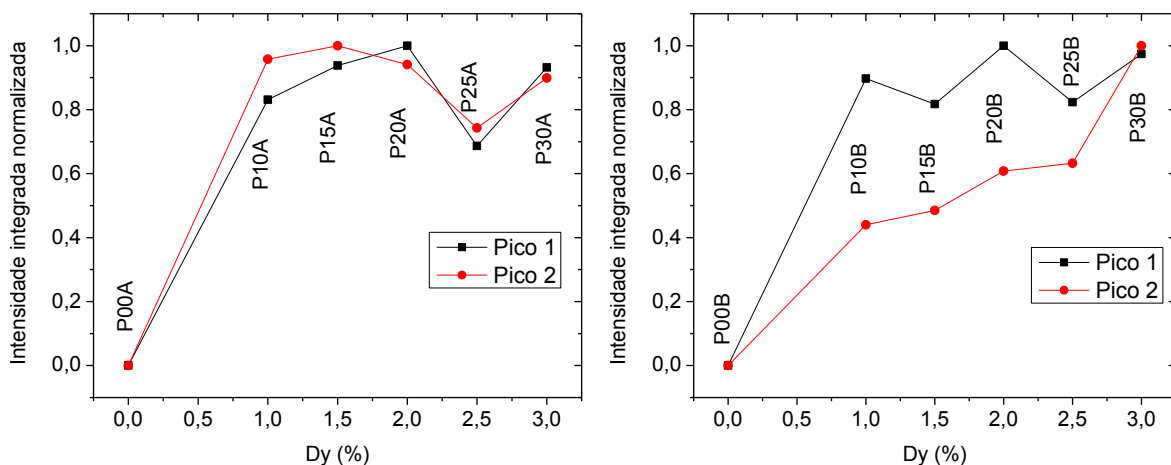
menos quente, com pequenas variações da concentração de Dy sem alterar a eficiência da emissão.



**Figura 43 – Gráfico da razão das intensidades integradas da banda de emissão amarela (pico 2) e a banda de emissão azul (pico 1) em função da concentração de Dy para as amostras da parte A e B obtidas pelo método da placa de aquecimento.**

Quanto à parte B das amostras e tal como esperado não se observam os sinais característicos da incorporação do ião  $Dy^{3+}$  mas sim algumas das bandas identificadas com o nitrato de disprósio sobrepostas às bandas devidas aos referidos defeitos estruturais da matriz de YAG.

Nas figuras seguintes apresentam-se os resultados do estudo da emissão dos fósforos em função da concentração de dopante. Os valores obtidos para as amostras da parte A e parte B encontram-se na Figura 44.



**Figura 44 - Gráfico da intensidade integrada normalizada em função da concentração de disprósio (Dy) para a parte A (esquerda) e a parte B (direita) das amostras da placa de aquecimento. Faz-se a discriminação do Pico 1 e do Pico 2.**

Pela Figura 44 (parte A) verifica-se que a intensidade de emissão é superior para as dopagens entre 1,5% e 2,0% de disprósio. O comportamento observado para concentrações superiores parece indicar uma certa estabilização que, extrapolando pelos dados da Figura 39, deverá ser seguido pela diminuição acentuada da emissão.

Para as amostras da parte B observa-se um comportamento que indica, mais para o pico 2 do que para o pico 1, um aumento da intensidade de emissão com o aumento da quantidade de disprósio

presente na amostra. Este facto é compatível com a hipótese previamente avançada, de que nestas amostras o disprósio está presente como nitrato de disprósio e seus produtos da reação pois quanto maior a quantidade mais intensa é a sua emissão pelo que não foi incorporado na matriz hospedeira.

#### 4.4 - Estudo da amostra de YAG dopada com 2% disprósio

Pelo estudo realizado nas secções anteriores verificou-se que a amostra com melhores características estruturais e óticas era a aquela que foi dopada com 2% de disprósio e sintetizada utilizando a placa de aquecimento. Considerando as vantagens tecnológicas da utilização de um processo síntese que evite os dispendiosos tratamentos térmicos posteriores foi-se estudar qual o efeito destes tratamentos para se poder concluir sobre a necessidade dos mesmos em função das características pretendidas para os nano-pós, nomeadamente: elevada área superficial (nano partículas de tamanho reduzido), estrutura cristalina pura da fase YAG e elevada emissão após excitação ótica no azul-UV.

Assim no que se segue apresenta-se uma comparação entre as amostras, dopadas com 2% de Dy, sintetizadas na placa de aquecimento antes e depois do tratamento térmico a que foram submetidas. Em algumas situações os resultados referentes à parte B destas amostras e referentes as amostras não dopadas são igualmente apresentados como comparação.

##### 4.4.1 - Caracterização estrutural e ótica

###### Espetroscopia de Raman

Na Figura 45 mostra-se numa escala ampliada a comparação dos resultados obtidos por espectroscopia de Raman para as duas partes da amostra dopada com 2% de Dy antes e depois do tratamento térmico.

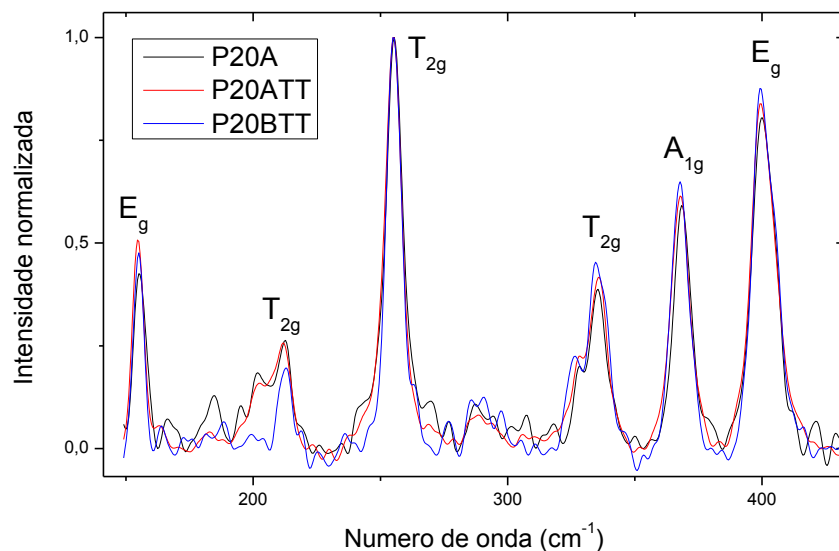


Figura 45 - Espectros de Raman das amostras P20A, P20ATT e P00BTT com a identificação dos modos vibracionais relativos à estrutura do YAG.

Para a parte A da amostra não se observam alterações significativas na forma ou intensidades relativas dos máximos identificativos da presença de YAG, mostrando que, pelo menos baseado

nestes resultados, o tratamento térmico não influencia a estrutura vibracional na matriz hospedeira. Em relação à parte B tal comparação não é possível efetuar uma vez que devido à luminescência da amostra P20B não foi possível obter o espectro com os máximos típicos da estrutura do YAG.

### Difração de raios-X

Pela Figura 46 pode-se comprovar que os espectros das amostras de 2% de disprósio são idênticos ao espectros das amostras sem dopante assim como que o tratamento térmico não introduziu alterações na estrutura cristalina do YAG da parte A das amostras.

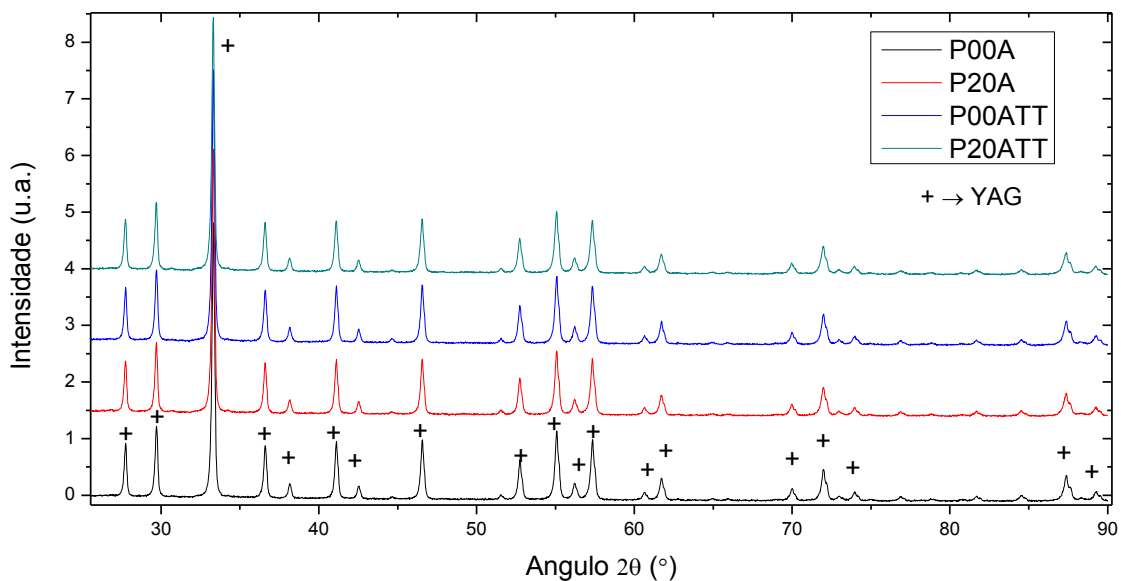


Figura 46 - Difração de raios-X das amostras P00A, P20A, P00ATT e P20ATT.

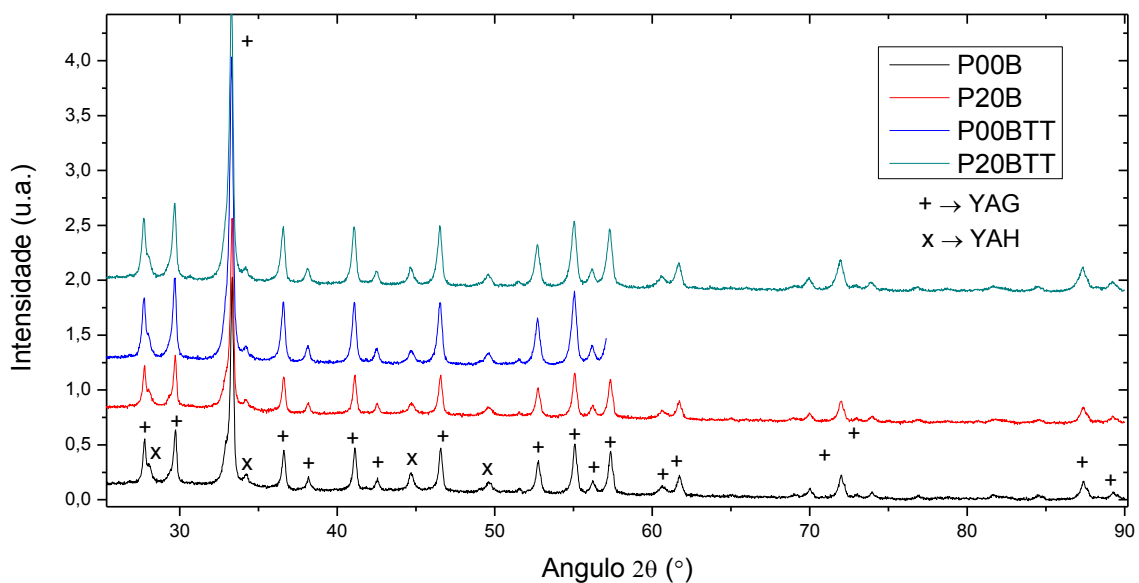


Figura 47 - Difração de raios-X das amostras P00B, P20B, P00BTT e P20BTT.

Isto mesmo é demonstrado pelo cálculo da razão entre as intensidades dos máximos da estrutura do YAH e do YAG ( $I_{YAH}/I_{YAG}$ ) que em média é de 0%, 0%, 18% e 12% para as amostras P20A,

P20ATT, P20B e P20BTT, respetivamente. Estes valores demonstram ainda que mesmo para estas amostras a parte B das mesmas ainda possui na sua constituição uma parte de YAH que é reduzida após o tratamento térmico.

Pelo método já descrito anteriormente foi-se determinar o tamanho da cristalite (Tabela 9) destas amostras, assim como os parâmetros de rede (Tabela 10) da estrutura cristalina.

**Tabela 9 - Tamanho da cristalite (em Å) obtido pela equação de Scherrer através dos máximos principais das amostras sintetizadas na placa de aquecimento e analisadas por raios-X.**

Amostra	$\beta$ (rad)	$2\theta$ ( $\pm 0,01^\circ$ )	$\tau$ (Å)	$\Delta\tau$ ( $\pm$ Å)
P00A	0,0036 $\pm$ 0,0002	33,31	399	17
P00ATT	0,0036 $\pm$ 0,0002	33,31	394	26
P20A	0,0037 $\pm$ 0,0002	33,31	386	17
P20ATT	0,0037 $\pm$ 0,0003	33,30	386	32
P00B	0,0039 $\pm$ 0,0001	33,32	367	12
P00BTT	0,0039 $\pm$ 0,0004	33,29	370	35
P20B	0,0040 $\pm$ 0,0003	33,31	364	28
P20BTT	0,0042 $\pm$ 0,0003	33,28	345	16

Pelos resultados apresentados não se observam alterações significativas no tamanho da cristalite quer entre amostras dopadas e não dopadas como entre amostras antes e depois do tratamento térmico, mesmo considerando as partes B de cada amostra.

Para todas as amostras foi efetuado o cálculo dos parâmetros de rede, pelo método descrito anteriormente, tendo em conta as duas fases cristalinas presentes; o YAP e o YAH. Os resultados apresentam-se na tabela seguinte.

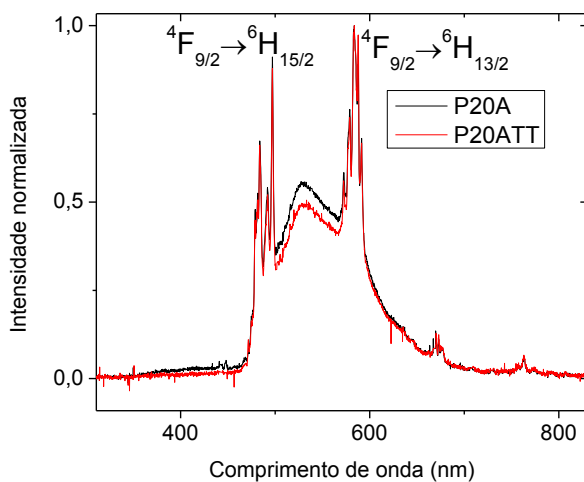
**Tabela 10 - Parâmetros de rede experimentais determinados pelo *software* celref.**

Amostra	Fase	Parâmetro de Rede (Å)
P00A	YAG	a=b=c=12.012 $\pm$ 0.002
P00ATT	YAG	a=b=c=12.012 $\pm$ 0.002
P20A	YAG	a=b=c=12.012 $\pm$ 0.002
P20ATT	YAG	a=b=c=12.013 $\pm$ 0.003
P00B	YAG	a=b=c=12.010 $\pm$ 0.001
	YAH	a=b=3,673 $\pm$ 0,008 c= 10,487 $\pm$ 0,008
P00BTT	YAG	a=b=c=12.017 $\pm$ 0.004
	YAH	a=b=3,673 $\pm$ 0,003 c= 10,525 $\pm$ 0,005
P20B	YAG	a=b=c=12.011 $\pm$ 0.002
	YAH	a=b=3,675 $\pm$ 0,001 c= 10,534 $\pm$ 0,001
P20BTT	YAG	a=b=c=12.017 $\pm$ 0.003
	YAH	a=b=3,672 $\pm$ 0,004 c= 10,457 $\pm$ 0,009

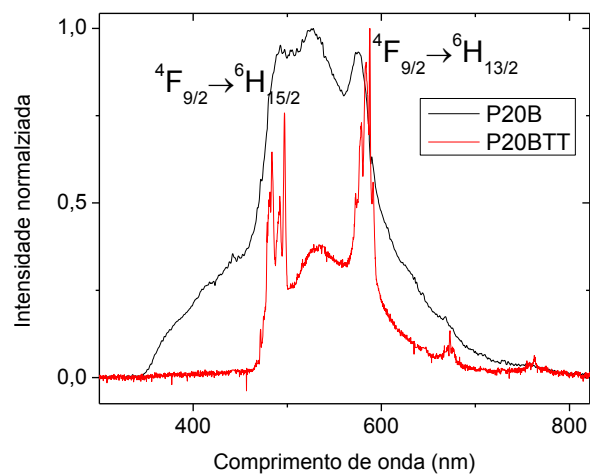
Em conclusão, nas amostras da parte A, existe uma elevada uniformidade nos valores do parâmetro de rede o que demonstra que a utilização de tratamentos térmicos nestas amostras em nada altera a estrutura cristalina das mesmas. Quanto às amostras da parte B, constituídas por mistura da fase YAG maioritária, com uma parte da fase YAH (entre 12% e 18%) observa-se alguma flutuação do parâmetro  $c$  da rede mas ainda assim de pequena magnitude.

### Fotoluminescência

Apresenta-se de seguida os espectros da amostra com 2% de disprósio, onde é possível verificar que em termos da emissão os espectros antes e depois do tratamento térmico, no que à parte A das amostras dizem respeito, não apresentam alterações significativas, mantendo-se a intensidade de emissão praticamente inalterada.



**Figura 48 - Fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras P20A e P20ATT.**



**Figura 49 - Fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras P20B e P20BTT.**

Quanto à parte B das amostras a diferença após o tratamento térmico é clara. Antes do tratamento térmico observam-se as bandas correspondentes ao nitrato de Dy que não foi consumido durante a síntese e depois do tratamento térmico essas bandas são substituídas pelos sinais característicos da emissão do íon  $Dy^{3+}$  que, devido à temperatura a que o tratamento térmico foi efetuado, se incorporou na rede hospedeira.

Em resumo podemos afirmar, relativamente à parte A das amostras, que a utilização de tratamentos térmicos para melhorar a qualidade cristalina da matriz de YAG, assim como para melhorar a incorporação do dopante nessa mesma matriz não são necessários. O tamanho das partículas sintetizadas (cerca de 40 nm) e os parâmetros de rede não são influenciados pelo dito tratamento e a distribuição espectral da emissão devida ao íon  $Dy^{3+}$  incorporado na matriz não é alterada.

Concluiu-se também que o tratamento térmico realizado assume importância apenas nas amostras da parte B, uma vez que permite eliminar substancialmente o composto amorfo e fazer com que a razão entre a quantidade de YAH e a quantidade de YAG diminua.

Outra conclusão importante é a possibilidade de obter emissão branca com uma tonalidade mais ou menos quente sem perder eficiência, ajustando as percentagens de Dy (entre 1,5% e 2%) usado como dopante durante a síntese destes nano-pós.



## Capítulo 5

# Conclusão

Neste projeto foi estudado e refinado um método de síntese de baixo custo e fácil implementação industrial para a produção de nano-fósforos de YAG dopado com Dy. Foi estudada a influência dos combustíveis, do tipo de reator e da percentagem de disprósio incorporado. A partir dos resultados obtidos ao longo deste trabalho é possível inferir as seguintes conclusões:

- A técnica utilizada, síntese por auto combustão em solução, usando como combustíveis a ureia e glicina permite a obtenção de uma fase pura de YAG, sem qualquer tipo de tratamento térmico posterior. A utilização dos combustíveis em separado leva à síntese de fases mistas de YAG, YAH e YAP;
- Através da técnica de SCS é possível sintetizar nano-pós da fase pura de YAG dopado com disprósio e obter emissão branca cujo tamanho máximo da cristalite é cerca de 40nm;
- A emissão mais intensa provém das amostras dopadas com uma percentagem de Dy entre os 1,5% e 2% e nestes níveis de dopagem não se observam diferenças estruturais significativas relativamente às amostras de YAG puro.
- Também nas amostras dopadas a utilização de tratamentos térmicos posteriores em nada melhora quer a pureza da estrutura cristalina quer a eficiência de emissão. Este resultado é particularmente importante dados os elevados custos associados a estes tratamentos a nível industrial;
- O reator utilizado assume importância preponderante na qualidade do material produzido. Essa influência está relacionada com a distribuição de temperaturas dentro do reator (mais concretamente no vaso de reação) e tem como resultado o surgimento de zonas de material que apresentam a fase de YAH juntamente com a fase YAG dominante.

Em resumo, desenvolveu-se um processo de síntese baseado na técnica de SCS para a produção de nano-fósforos de YAG:Dy com emissão branca, com custos que potencialmente serão muito inferiores aos dos processos habitualmente utilizados na indústria. Estes fósforos poderão vir a ser utilizados como material de conversão para emissores de luz branca em LEDs bombeados por radiação ultravioleta-azul (pc-WLEDs).

A nível de trabalhos futuros sugere-se:

- Otimização do reator para se obter uma distribuição de temperatura mais uniforme durante a síntese dos nano-pós.
- Estudo ótico mais aprofundado dos nano-fósforos produzidos por esta técnica, nomeadamente a sua resposta emissiva com a temperatura, comprimentos de onda de excitação e eficiência, de forma a concluir sobre a viabilidade da sua utilização em pc-WLEDs.



# Bibliografia

- [1] C. R. Thomas Justel, Hans Nikol, "New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays," *Angew. Chem Int. Ed.*, vol. 37, pp. 3084–3103, 1998.
- [2] P. Schlotter, R. Schmidt, and J. Schneider, "Rapid communication Luminescence conversion of blue light emitting diodes," *Applied Physics A*, vol. 64, pp. 417–418, 1997.
- [3] W. Shi, A. Feng, H. Tang, Z. Ding, Y. Ma, M. Wu, and G. Li, "Preparation, characterization, and luminescence of Eu<sup>3+</sup>-doped gadolinium tungstate, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce phosphor, and their mixtures," *Optical Materials*, vol. 35, pp. 609–616, Jan. 2013.
- [4] J. Lee, J. Lee, E. Woo, H. Ahn, J. Kim, and C. Lee, "Synthesis of Nanosized Ce<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>-Codoped YAG Phosphor in a Continuous Supercritical Water System," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, pp. 5994–6000, 2008.
- [5] Y. Zhou, Y. Yoshizawa, K. Hirao, Z. Lenčič, and P. Šajgalík, "Preparation of Eu-Doped  $\beta$ -SiAlON Phosphors by Combustion Synthesis," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, no. 9, pp. 3082–3085, Sep. 2008.
- [6] M. Klimczak, M. Malinowski, J. Sarnecki, and R. Piramidowicz, "Luminescence properties in the visible of Dy:YAG/YAG planar waveguides," *Journal of Luminescence*, vol. 129, no. 12, pp. 1869–1873, Dec. 2009.
- [7] G. Schmid, *Nanoparticles: From Theory to Application*. Wiley, 2004.
- [8] C. Rao, A. Muller, and A. Cheetham, *Nanomaterials Chemistry: Recent Developments and New Directions*. Wiley, 2007.
- [9] B. E. Yoldas, "Effect of ultrastructure on crystallization of mullite," *Journal of Materials Science*, vol. 27, no. 24, pp. 6667–6672, 1992.
- [10] M. C. A. Nono, "Compaction Behavior Study of Powder Composed by Nanoparticle Agglomerates and Aggregates," *Materials Science Forum*, vol. 530–531, pp. 461–466, 2006.
- [11] W. Luan, L. Gao, and J. Guo, "Study on drying stage of nanoscale powder preparation," *NanoStructured Materials*, vol. 10, no. 7, pp. 1119–1125, 1999.
- [12] J. McKittrick, L. E. Shea, C. F. Bacalski, and E. J. Bosze, "The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis," *Displays*, vol. 19, no. 4, pp. 169–172, Feb. 1999.
- [13] J. J. Moore and H. J. Feng, "Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters," *Progress in Materials Science*, vol. 39, no. 4–5, pp. 243–273, Jan. 1995.
- [14] J. J. Moore and H. J. Feng, "Combustion synthesis of advanced materials: Part II. Classification, applications and modelling," *Progress in Materials Science*, vol. 39, no. 4–5, pp. 275–316, Jan. 1995.
- [15] K. C. Patil, M. S. Hegde, T. Rattan, and S. T. Aruna, *Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials: Combustion Synthesis, Properties and Applications*. World Scientific, 2008, pp. 50–58, 74–77.
- [16] T. Mimani, "Fire Synthesis - Preparation of alumina Products," *Resonance*.
- [17] A. G. Merzhanov, "Combustion: New manifestation of an ancient process," in *Rao CNR (ed.), Chemistry of Advanced Materials, Blackwell Scientific, Oxford, pp. 19–39, 1993*.
- [18] J. Bang, M. Abboudi, B. Abrams, and P. H. Holloway, "Combustion synthesis of Eu-, Tb- and Tm-doped Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (Ln=Y, La, Gd) phosphors," *Journal of Luminescence*, vol. 106, no. 3–4, pp. 177–185, Apr. 2004.
- [19] S. Ekambaram, K. C. Patil, and M. Maaza, "Synthesis of lamp phosphors: facile combustion approach," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 393, no. 1–2, pp. 81–92, May 2005.

- [20] S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, "Synthesis and luminescence properties of YAG:Ce nanopowder prepared by the Pechini method," *Advanced Powder Technology*, vol. 23, no. 3, pp. 324–327, May 2012.
- [21] S. T. Aruna, *Solution Combustion Synthesis-An Overview, Combustion Synthesis: Novel Routes to Novel Materials*. 2010, pp. 206–221.
- [22] A. S. Mukasyan, P. Epstein, and P. Dinka, "Solution combustion synthesis of nanomaterials," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 31, no. 2, pp. 1789–1795, Jan. 2007.
- [23] L. R. Kingsley, J. J. Pederson, "Energetic materials in ceramics synthesis," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 296, pp. 361–366, 1993.
- [24] L. A. CHICK, L. R. PEDERSON, G. D. MAUPIN, J. L. BATES, L. E. BATES, and G. J. EXARHOS, "Glycine-Nitrate Combustion Synthesis of Oxide Ceramic Powders," *Mater. Lett.*, vol. 10, pp. 6–12, 1990.
- [25] L. R. Pederson, G. D. Maupin, and W. J. Weber, "Combustion Synthesis of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>," *Matter. Lett.*, vol. 10, pp. 437–443, 1991.
- [26] K. Laishram, R. Mann, and N. Malhan, "Single step synthesis of yttrium aluminum garnet (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) nanopowders by mixed fuel solution combustion approach," *Ceramics International*, vol. 37, no. 8, pp. 3743–3746, Dec. 2011.
- [27] S. R. Jain, K. C. Adiga, and V. R. Verneker, "A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures," *Combust Flame*, vol. 40, pp. 71–79, 1981.
- [28] L. E. Shea, J. McKittrick, and O. A. Lopez, "Synthesis of Red-Emitting, Small Particle Size Luminescent Oxides Using an Optimized Combustion Process," *J. Am. Ceramics Soc.*, vol. 79, no. 12, pp. 3257–65, 1996.
- [29] D. A. Fumo, M. R. Morelli, and A. M. Segadães, "Combustion synthesis of calcium aluminates," *Mater. Res. Bull.*, vol. 31, p. 1243, 1996.
- [30] S. L. González-Cortés and F. E. Imbert, "Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS)," *Applied Catalysis A: General*, vol. 452, pp. 117–131, Feb. 2013.
- [31] R. D. PUROHIT, "Nanocrystalline Thoria Powders via Glycine-nitrate Combustion," *J. Nucl. Mater.*, vol. 288, pp. 7–10, 2001.
- [32] L. R. Kingsley, J. J. Pederson, "Combustion synthesis of perovskite LnCrO<sub>3</sub> powders using ammonium dichromate," *Mater. Lett.*, vol. 18, pp. 89–96, 1993.
- [33] I. Ganesh, B. Srivinas, R. Johnson, B. P. Saha, and Y. R. MAHAJAN, "Effect of Fuel Type on Morphology and Reactivity of Combustion Synthesised MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders," *Br. Cer. Trans.* 101, pp. 247–254, 2002.
- [34] S. T. Aruna and A. S. Mukasyan, "Combustion synthesis and nanomaterials," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 12, no. 3–4, pp. 44–50, Jun. 2008.
- [35] H. M. H. Fadlalla and C. C. Tang, "Preparation of Tb<sup>3+</sup>-activated Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> monocrystalline nanoparticles using solution combustion technique," *Optical Materials*, vol. 31, no. 2, pp. 401–404, Oct. 2008.
- [36] L. E. Shea, J. McKittrick, O. A. Lopez, E. Sluzky, and M. L. Phillips, "No Title," *J. Soc. Inf. Display*, vol. 5, p. 117, 1997.
- [37] O. A. Lopez, J. McKittrick, and L. E. Shea, "Fluorescence properties of polycrystalline Tm<sup>3+</sup>-activated Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and Tm<sup>3+</sup>-Li<sup>+</sup> co-activated Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> in the visible and near IR ranges," *Journal of Luminescence*, vol. 71, pp. 1–11, 1997.
- [38] O. Fabrichnaya, H. J. Seifert, T. Ludwig, F. Aldinger, and A. Navrotsky, "The assessment of thermodynamic parameters in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system and phase relations in the Y-Al-O system," *Scandinavian Journal of Metallurgy*, vol. 30, no. 3, pp. 175–183, Jun. 2001.

- [39] A. S. Gandhi and C. G. Levi, "Phase selection in precursor-derived yttrium aluminum garnet and related  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  compositions," *Journal of Materials Research*, vol. 20, no. 04, pp. 1017–1025, Mar. 2011.
- [40] H. S. YODER and M. L. KEITH, "Complete substitution of aluminum for silicon: The system  $3\text{MnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - 3\text{Y}_2\text{O}_3 - 5\text{Al}_2\text{O}_3$ ," *American Mineralogist*, vol. 36, pp. 519–533, 1951.
- [41] S. Tanaka, Z. Kato, N. Uchida, and K. Uematsu, "Direct observation of aggregates and agglomerates in alumina granules," *Powder Technology*, vol. 129, no. 1–3, pp. 153–155, Jan. 2003.
- [42] S. Geller and E. a. Wood, "Crystallographic studies of perovskite-like compounds. I. Rare earth orthoferrites and  $\text{YFeO}_3$ ,  $\text{YCrO}_3$ ,  $\text{YAlO}_3$ ," *Acta Crystallographica*, vol. 9, no. 7, pp. 563–568, Jul. 1956.
- [43] K. Takeoka and A. Hayashida, "Formation of alkoxy-derived  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ," *J. of Materials Science Letters*, vol. 10, pp. 101–103, 1990.
- [44] S. Carlos, "Desenvolvimento de metodologia para produção de nanopartículas de  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( YAG ) de tamanhos médios diferenciados . Desenvolvimento de metodologia para a produção de nanopartículas de  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( YAG ) de tamanhos médios diferenciados .," Univerisdade de São Paulo, 2011.
- [45] Y. Xu and W. Y. Ching, "Electronic structure of yttrium aluminum garnet „  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ..., " *Physical Review B*, vol. 59, no. 16, pp. 530–535, 1999.
- [46] H. Su, J. Zhang, L. Liu, and H. Fu, "Processing, microstructure, and properties of laser remelted," *Trans. Nonferrous Met. SOC. China*, vol. 17, pp. 1259–64, 2007.
- [47] T. Xiao, "Crystal-field analysis of  $\text{Eu}^{3+}$  doped yttrium aluminum garnet by site-selective polarized spectroscopy," *Physical Review B*, vol. 48, no. 13, pp. 9264–72, 1993.
- [48] G. Mace, G. Schaack, T. Ng, and J. a. Koningstein, "Optical phonons f terbium-, dysprosium-, and ytterbium-garnet," *Zeitschrift for Physik*, vol. 230, no. 5, pp. 391–402, Oct. 1970.
- [49] J. Kumar, F. D. Gnanam, and C. Growth, "Vibrational spectra of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  crystals grown from Ba- and Pb-based flux systems," *Infrared Phys*, vol. 26, no. 2, pp. 101–103, 1986.
- [50] K. Papagelis, G. Kanellis, S. Ves, and G. A. Kourouklis, "Lattice Dynamical Properties of the Rare Earth Aluminum Garnets (  $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  )," *Phys. Sta. Sol.*, vol. 233, no. 1, pp. 134–150, 2002.
- [51] J. P. Hurrel, "Optical Phonons of Yttrium Aluminum Garnet," *Physical Review*, vol. 173, no. 3, pp. 851–856, 1968.
- [52] D. Chiriu, P. C. Ricci, C. M. Carbonaro, A. Anedda, M. Aburish-Hmidat, A. Grosu, P. G. Lorrai, and E. Fortin, "Vibrational properties of mixed  $(\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12})_x\text{-(Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12})_{1-x}$  crystals," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, no. 3, p. 033101, 2006.
- [53] R. Vali, "Vibrational, dielectric and scintillation properties of  $\text{YAlO}_3$ ," *Journal of Luminescence*, vol. 127, no. 2, pp. 727–730, Dec. 2007.
- [54] M. N. Iliev, H.-G. Lee, V. N. Popov, Y. Y. Sun, C. Thomsen, R. L. Meng, and C. W. Chu, "Raman spectroscopy of orthorhombic perovskitelike  $\text{YMnO}_3$  and  $\text{LaMnO}_3$ ," *Physical Review B*, vol. 57, no. 5, pp. 2872–2877, Feb. 1998.
- [55] M. Udagawa, K. Kohn, N. Koshizuka, T. Tsushima, and K. Tsushima, "Influence of magnetic ordering on the phonon raman spectra in  $\text{YCrO}_3$  and  $\text{GdCrO}_3$ ," *Solid State Communications*, vol. 16, pp. 779–783, 1975.
- [56] A. Casu, P. C. Ricci, and A. Anedda, "Structural characterization of  $\text{Lu}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{AlO}_3$  single crystal by Raman spectroscopy," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 40, no. 9, pp. 1224–1228, Sep. 2009.
- [57] S. Saxena, "Sol-gel preparation and optical characterization of  $\text{TbxY}_3\text{-xAl}_5\text{O}_{12}$ ," *Materials Letters*, vol. 60, no. 11, pp. 1315–1318, May 2006.

- [58] H. Lin, E. Y. Pun, X. Wang, and X. Liu, "Intense visible fluorescence and energy transfer in Dy<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> doped rare-earth borate glasses," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 390, pp. 197–201, 2005.
- [59] I. Terra, "Investigação espectrocópica e estudo dos processos de conversão de energia em vidros e nano-cristais co-dopados com íons Tb<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>," Universidade de São Paulo, 2013.
- [60] R. Praveena, R. Vijaya, and C. K. Jayasankar, "Photoluminescence and energy transfer studies of Dy(3+)-doped fluorophosphate glasses.," *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, vol. 70, no. 3, pp. 577–86, Aug. 2008.
- [61] A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, A. Ikesue, and M. Enculescu, "Spectroscopic characteristics of Dy<sup>3+</sup>-doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> transparent ceramics," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 8, p. 083120, 2011.
- [62] H. Choi, C. Kim, C. Pyun, and S.-J. Kim, "Luminescence of (Ca, La)S:Dy," *Journal of Luminescence*, vol. 82, no. 1, pp. 25–32, Jul. 1999.
- [63] LMGP-SuiteSuite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments, by Jean laugier and Bernard Bochu, ENSP/Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, BP 46. 38042 Saint Martin d'Hères, France. WWW: <http://www.inpg.fr/LMGP> e <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/> Acesso em:11-12-2013.
- [64] G. Li, Q. Cao, Z. Li, Y. Huang, Y. Wei, and J. Shi, "Photoluminescence properties of YAG:Tb nano-powders under vacuum ultraviolet excitation," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 485, no. 1–2, pp. 561–564, Oct. 2009.
- [65] K. Guo, M. Huang, H. Chen, X. Yang, and J. Zhao, "Comparative study on photoluminescence of amorphous and nano-crystalline YAG:Tb phosphors prepared by a combustion method," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, no. 1, pp. 88–92, Jan. 2012.
- [66] N. J. Hess, G. D. Maupin, L. A. Chick, D. S. Sunberg, D. E. McCreedy, and T. R. Armstrong, "Synthesis and crystallization of yttrium-aluminium garnet and related compounds," *Journal of Materials Science*, vol. 29, no. 7, pp. 1873–1878, 1994.
- [67] A. Monshi, "Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD," *World Journal of Nano Science and Engineering*, vol. 02, no. 03, pp. 154–160, 2012.