



**José Filipe  
Correia Carreira**

**Caracterização de nano-pós de YAG:Dy sintetizados por  
SCS**





**José Filipe  
Correia Carreira**

## **Caracterização de nano-pós de YAG:Dy sintetizados por SCS**

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.



Apoio financeiro da FCT no âmbito do projeto REC/FIS-NAN/0183/2012 (FCOMP-01-0124-FEDER-027494).





Às duas pessoas que me são mais próximas. À minha mãe por todo o carinho, força e exemplo de coragem. E à minha avó, que sempre será a minha segunda mãe.



## **o júri**

Presidente

Prof. Doutora Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro  
Professora associada com Agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Vogal – Arguente

Prof. Doutora Regina da Conceição Corredeira Monteiro  
Professora associada da Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Vogal – Orientador

Prof. Doutor Luís Miguel Rino Cerveira da Silva  
Professor auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro





## agradecimentos

O trabalho desenvolvido durante este ano não seria possível sem a ajuda de algumas pessoas, às quais gostava de deixar uma nota de agradecimento.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao Professor Luís Rino pela orientação neste trabalho. Desde dos problemas mais simples aos mais complicados, dos mais pessoais aos mais profissionais sempre se mostrou disponível a ajudar. Muito obrigado e espero que tenhamos a oportunidade de voltar a trabalhar no futuro.

Não posso deixar de agradecer às Professoras Rosário Correia e Teresa Monteiro, por me terem permitido dedicar por completo à escrita deste documento. Muito obrigado!

À Professora Florinda Costa pela ajuda e comentários ao documento.

À Doutora Marta Ferro, pelas imagens de microscopia eletrónica e disponibilidade.

À Doutora Rosário Soares pelas medidas de DRX e ao Professor Leonel pela ajuda na análise dos dados.

Também gostava de agradecer ao Paulo Forte, à Rosa, à Teresa e à Nabiha pela ajuda na síntese dos fósforos e no laboratório de espectroscopia. Sem esquecer a Joana e o Cláudio, cujas discussões foram mais úteis que certos livros.

Ao Senhor Reis, pelo apoio informático que foi, infelizmente, necessário.

Ao Miguel por continuar o nosso trabalho, sempre com espírito positivo.

Gostava de agradecer a todos os meus amigos. Em especial, aos que sempre fizeram parte da minha vida académica (Renato, Carlos, Roberto, Rita, Fábio) e aos que se juntaram a meio, como do início se tratasse (Maria e Sílvia). Muito obrigado e que não acabe aqui!

À Jennifer, por toda a companhia e carinho, nos maus e nos bons momentos. Como também o olhar astuto e objetivo com que leste este documento. Obrigado, Berlim espera-nos.

Por último, à minha família por todo o apoio e amor ao longo destes anos. A quem este trabalho significa, ao mesmo tempo, tanto e tão pouco.



## palavras-chave

LED, YAG, Disprósio, SCS, DRX, PL, PLE, CIE 1931, QY

## resumo

Nesta dissertação sintetizaram-se fósforos de granada de ítrio e alumínio dopados com disprósio (YAG:Dy) e estudou-se o efeito da concentração de disprósio e da temperatura de recozimento nas suas propriedades estruturais e óticas, visando a sua aplicabilidade em iluminação de estado sólido.

Os fósforos foram sintetizados por uma técnica de autocombustão em solução (SCS), na qual foram empregues dois combustíveis. Verificou-se, por difração de raios-x (DRX) e espectroscopia Raman, que se obteve, sem tratamento térmico, YAG sem a presença de outras fases. Obtiveram-se fósforos com cristalites nanométricas, variando entre 28 e 82 (amostras recozidas) nm. Por microscopia eletrónica de transmissão verificou-se que os fósforos eram constituídos por partículas também nanométricas, com uma ampla distribuição de tamanhos, entre os 20 e os 500 (amostras recozidas) nm. Estes resultados mostram que o recozimento promove um crescimento da partícula.

Os resultados de fotoluminescência (PL) mostraram uma intensidade máxima de luminescência para a amostra de 2 %mol de Dy recozida a 1400°C. Os canais de excitação foram estudados por PL de excitação, demonstrando duas excitações preferenciais do Dy<sup>3+</sup> na matriz de YAG, aos 352 e aos 366 nm. Em PL com variação da temperatura observou-se um mecanismo de relaxação cruzada ativado com a temperatura. Obteve-se um rendimento quântico máximo de 6% para a transição mais intensa da amostra dopada com 1 %mol de disprósio e recozida a 1400 °C. Estudou-se a transferência de energia com o aumento da concentração, por modelos baseados no decaimento da emissão com o tempo, e com o aumento da temperatura de recozimento pelos modelos de Van Uitert e Huang. Correlacionou-se o aumento da intensidade de emissão observado com o aumento do tamanho da cristalite.

As coordenadas de cor CIE 1931 situam-se na zona do branco, para todas as concentrações de dopante e temperaturas de recozimento.

Os resultados obtidos mostram que a técnica de SCS permite a síntese de fósforos de YAG:Dy de elevada qualidade cristalina. As suas propriedades luminescentes viabilizam a aplicação em iluminação se o seu rendimento quântico for aumentado.



**keywords**

LED, YAG, Dysprosium, SCS, XRD, PL, PLE, CIE 1931, QY

**abstract**

In this work, yttrium aluminium garnet doped with dysprosium (YAG:Dy) phosphors were synthesized, and the effect of dopant concentration and calcination temperature in its structural and optical properties was studied. This essay, also assesses the phosphor potentiality in solid state lighting applications.

The phosphors were produced by a solution combustion synthesis (SCS) using two different fuels. X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy show that it is possible to obtain single phase YAG without annealing. The crystallite size, calculated by the XRD, varies between 28 and 82 (calcinated samples) nm. The particle size, viewed by transmission electron microscopy (TEM), has a large size distribution, between 20 and 500 (calcinated samples) nm. This results, show that the annealing promotes particle growth.

The photoluminescence (PL) measurements showed a maximum intensity for the 2 mol% Dy sample calcinated at 1400 °C. The  $^4F_{9/2}$  level excitation channels were studied by photoluminescence showing that it is preferable excited with 352 and 366 wavelength radiation. The highest obtained quantum yield was of 6% for the most intense transition of the 1 %mol doped sample calcinated a 1400 °C. The influence of Dy concentration and annealing temperature on interionic energy transfer was studied, using lifetime models (for the concentration) and Van Uitert and Huang models (for the annealing temperature).

The CIE 1931 colour coordinates were found to be in the near white region, independently of the dopant concentration and calcination temperature.

The obtained results show the SCS technique allows the synthesis of YAG:Dy phosphor with high crystalline quality. Their luminescence properties show its potential in lighting applications, if their quantum yield could be increased.



# Índice

Lista de Siglas e Acrónimos .....	III
Lista de Figuras.....	IV
Lista de Tabelas .....	VII
1 Introdução.....	1
1.1 Motivação.....	1
1.2 Objetivos e estrutura .....	2
2 Fundamentos teóricos .....	3
2.1 Centros oticamente ativos .....	3
2.1.1 Processos radiativos .....	3
2.1.2 Processos não radiativos.....	4
2.2 Iões terras raras inseridos em matrizes cristalinas .....	8
2.2.1 A matriz de granada de ítrio e alumínio.....	10
2.2.2 O ião trivalente de disprósio .....	12
3 Preparação de amostras .....	13
3.1 Autocombustão em solução.....	13
3.1.1 Síntese de YAG por SCS .....	13
3.2 Síntese dos fósforos por SCS .....	14
3.3 Pastilhas .....	15
3.4 Tratamento térmico .....	15
3.5 Nomenclatura.....	15
4 Resultados e Discussão .....	16
4.1 Caracterização estrutural .....	16
4.1.1 Difração de raios-X .....	16
4.1.2 Espectroscopia Raman .....	21
4.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão .....	23
4.2 Caracterização ótica.....	24
4.2.1 Fotoluminescência absoluta.....	24
4.2.2 Fotoluminescência e Fotoluminescência de excitação .....	27
4.2.3 Fotoluminescência com variação da temperatura.....	28
4.2.4 Fotoluminescência resolvida no tempo .....	31
4.2.5 Rendimento quântico.....	33
4.3 Transferência de energia.....	36
4.3.1 Dependência da concentração.....	37

4.3.2	Dependência da temperatura de recozimento.....	41
4.4	Importância tecnológica.....	44
4.4.1	Razão amarelo/azul.....	44
4.4.2	Coordenadas de cor .....	44
5	Conclusão e trabalho futuro.....	47
6	Bibliografia .....	49



## Lista de Siglas e Acrónimos

- CCT – Temperatura da cor correlacionada (*Correlated Color Temperature*)
- CIE – Comissão internacional de iluminação (*Commission Internationale de l'Eclairage*)
- CRI – Índice de reprodução de cor (*Color Rendering Index*)
- dd – dipolo-dipolo (*dipole-dipole*)
- dq – dipolo-quadripolo (*dipole-quadripole*)
- DRX – Difração de raios-x (*XRD – X-Rays Diffraction*)
- Dy – Disprósio (*Dysprosium*)
- He-Cd – Hélio-Cádmio
- FWHM – Largura a meia altura (*Full Width at Half Maximum*)
- IH – Inokuti Hirayama
- JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*
- LED – Díodo emissor de luz (*Light Emitting Diode*)
- LFZ – Fusão de zona com *laser* (*Laser Floating Zone*)
- Ln - Lantanídeo
- pc-WLED – Díodo emissor de luz branca usando um fósforo conversor (*phosphor-converted WLED*)
- PL – Fotoluminescência (*Photoluminescence*)
- PLE – Fotoluminescência de excitação (*Photoluminescence Excitation*)
- PMT – Tubo fotomultiplicador (*Photomultiplier Tube*)
- qq – quadripolo-quadriplo (*quadripole-quadripole*)
- QY – Rendimento quântico (*Quantum Yield*)
- RGB – Vermelho, Verde, Azul (*Red, Green, Blue*)
- SCS – Autocombustão em solução (*Solution Combustion Synthesis*)
- SHS – Síntese auto-propagante a elevada temperatura (*Self-propagating High-temperature Synthesis*)
- SSL – Iluminação de estado sólido (*Solid State Lighting*)
- TEM – Microscopia eletrónica de transmissão (*Transmission Electron Microscopy*)
- TRPL – Fotoluminescência resolvida no tempo (*Time Resolved PL*)
- WLED – Díodo emissor de luz branca (*White Light-Emitting Diode*)
- Y/B – Razão amarelo/azul (*Yellow/Blue ratio*)
- YAG – Granada de ítrio e alumínio (*Yttrium Aluminium Garnet*)
- YAH – Matriz de ítrio-alumínio hexagonal (*Yttrium Aluminium Hexagonal*)
- YAM – Matriz de ítrio-alumínio monoclinico (*Yttrium Aluminium Monoclinic*)
- YAP – Matriz de ítrio-alumínio perovskite (*Yttrium Aluminium Perovskite*)

## Lista de Figuras

- Figura 1 - Esquema a) do centro ótico dador e do centro ótico aceitador separados por uma distância  $R$ ; b) dos níveis energéticos dos centros óticos e da interação (representada pelo Hamiltoniano de interação  $H_{DA}$ ) entre eles. Adaptado de [12]..... 5
- Figura 2 – Esquema de mecanismos de extinção por concentração: a) relaxação cruzada entre dois centros, a emissão radiativa do centro isolado seria, por exemplo, de  $3 \rightarrow 0$  mas verifica-se transferência de energia para outro centro, extinguindo assim a emissão  $3 \rightarrow 0$ ; b) migração de energia entre centros (círculos brancos) até um centro de extinção (círculo preto). Adaptado de [13]. ..... 8
- Figura 3 – Diagrama de níveis energéticos de Dieke. A espessura de cada nível representa o desdobramento por campo cristalino, enquanto o semicírculo indica quais os níveis emissores observados experimentalmente. O retângulo azul assinala a maior diferença de energia entre níveis. Adaptado de [29]. ..... 9
- Figura 4 – a) Diagrama de fases do sistema binário  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$ , adaptado de [37]. b) Representação da estrutura cristalina do YAG com a respetiva coordenação dos iões  $Al^{3+}$  e  $Y^{3+}$  [38]. ..... 10
- Figura 5 – Pormenor da célula unitária, onde se podem observar as posições ocupadas pelos iões [38]. ..... 11
- Figura 6 – Espectro de Raman de um cristal de YAG crescido pelo método de Czochralski. Medidas obtidas numa geometria de retrodispersão, utilizando um comprimento de onda de 514,5 nm. Adaptado de [39]. ..... 11
- Figura 7 – Possíveis canais de despovoamento do nível  $^4F_{9/2}$ , por relaxação cruzada, do ião  $Dy^{3+}$  no YAG [40]..... 12
- Figura 8 – Esquema do processo de síntese pelo método de SCS de fósforos de YAG:Dy. Adaptado de [43, 49]. ..... 14
- Figura 9 – a) Padrão de referência JCPDS 33-0040 e difractogramas obtidos para a amostra ADyTT0, com  $A = 0, 1, 1,5, 2, 2,5, 3$  e  $5$ , à temperatura ambiente; b) Pormenor do máximo de difração localizado em  $2\theta \sim 36,6^\circ$ . ..... 16
- Figura 10 – a) Padrão de referência JCPDS 33-0040 e difractogramas obtidos para a amostra ODyTTB, com  $B = 0, 900, 1000, 1100, 1200, 1300$  e  $1400$ , à temperatura ambiente; b) Pormenor do máximo de difração localizado em  $2\theta \sim 36,6^\circ$ . ..... 17
- Figura 11 – a) Padrão de referência JCPDS 33-0040 e difractogramas obtidos para a amostra 2DyTTB, com  $B = 0, 900, 1000, 1100, 1200, 1300$  e  $1400$ , à temperatura ambiente. b) Pormenor do máximo de difração localizado em  $2\theta \sim 36,6^\circ$ . ..... 17
- Figura 12 – a) Padrão de referência JCPDS 33-0040 e difractogramas obtidos para a amostra 5DyTTB, com  $B = 0, 900, 1000, 1100, 1200, 1300$  e  $1400$ , à temperatura ambiente. b) Pormenor do máximo de difração localizado em  $2\theta \sim 36,6^\circ$ . ..... 17
- Figura 13 – Variação do tamanho da cristalite (a preto) e do parâmetro de rede (a azul) com a concentração molar de disprósio para todas as temperaturas de recozimento. Erros do tamanho da cristalite representados pelas barras verticais. Erros relativos do parâmetro de rede inferiores a 0,1%..... 20
- Figura 14 - Espectros de Raman à temperatura ambiente das amostras ODyTT0 (a azul) e ODyTT1400 (a vermelho), excitando com 532 nm. Aos espectros foi retirada uma linha de base e efetuada uma normalização ao máximo..... 22

Figura 15 - Micrografias de TEM das amostras CDyTT0 e CDyTT1400, com C= 0, 1, 2 e 5 %mol. ...	23
Figura 16 - Esquema do aparato experimental das medidas de fotoluminescência a) absoluta b) relativa com variação de temperatura. Legenda da imagem encontra-se no texto abaixo. ....	25
Figura 17 – Espectros de fotoluminescência obtidos à temperatura ambiente para a amostra ADyTT0, excitando com $\lambda = 355$ nm. ....	26
Figura 18 – Área integrada da emissão a) aos 495 nm e b) aos 581 nm em função da concentração molar de disprósio e da temperatura de recozimento. Os pontos pretos correspondem aos valores obtidos, enquanto a superfície funciona apenas como guia visual. Erros relativos inferiores a 10% não representados. ....	27
Figura 19 – Espectros de PLE ( $\lambda_{em}=495$ nm a vermelho, $\lambda_{em}=581$ nm a verde) e espectro de PL ( $\lambda_{exc}=355$ nm a azul) da amostra 2DyTT1400 com identificação das transições envolvidas. A seta identifica um sinal característico do aparato experimental e não da amostra. Ao lado, esquema de níveis energéticos do Dy <sup>3+</sup> na matriz de YAG obtido neste trabalho. ....	28
Figura 20 – Espectros de fotoluminescência ( $\lambda = 325$ nm) da amostra 2DyTT1400 com a variação da temperatura. ....	29
Figura 21 – Espectros da emissão aos 581 nm, excitando com 325 nm, a) à temperatura de 14 K (a vermelho este trabalho e a preto e azul [64]) e b) à temperatura de 290 K (a vermelho este trabalho e a preto [64]). ....	30
Figura 22 – Área integrada das emissões centradas aos 581, 495 e 675 nm com variação da temperatura, excitando com 325 nm. A escala de temperaturas é apenas indicativa (ver texto acima). ....	31
Figura 23 – Dados de tempos de vida das amostras 1DyTT1400 a), 2DyTT1200 b), 2DyTT1400 c) e 5DyTT1400 d) monitorizando a emissão amarela (581 nm). A vermelho apresenta-se o ajuste exponencial simples, a verde e a azul (amostra 2DyTT1200) o ajuste biexponencial. ....	32
Figura 24 – a) Espectros de excitação b) espectros de emissão para a amostra 2DyTT1400 e para a referência. Excitando com $\lambda = 355$ nm. São também indicados os limites de integração utilizados (retângulos amarelos). ....	34
Figura 25 a) QY das emissões aos 495 e aos 581 nm, excitando com $\lambda = 355$ nm; b) área integrada de absorção e de emissão das amostras ADyTT1400, normalizada à amostra 1DyTT1400. A linha em a) é uma guia visual da evolução do QY da emissão aos 581 nm e em b) a linha a tracejado é a reta $y=x$ e as linhas a cheio são ajustes lineares. O ponto a verde identifica os dados experimentais relativos à amostra 2DyTT1400, que foram excluídos da análise (ver texto). ....	35
Figura 26 – a) Intensidade normalizada e b) tamanho da cristalite normalizado das amostras ADyTTB, excetuando A = 0, em função da concentração de dopante. ....	37
Figura 27 – Ajuste da Equação 21 aos dados de tempo de vida para amostras 2DyTT1400 e 5DyTT1400. ....	38
Figura 28 – Logaritmo neperiano da intensidade no ponto $t = \alpha\tau_0$ em função de $C/C_{TC}$ com a) $\alpha=1$ e b) $\alpha=6$ . ....	39
Figura 29 – Ajuste do modelo IH (interação dd) para as amostras 1DyTT1400, 2DyTT1400 e 5DyTT1400. ....	40
Figura 30 – Ajuste do decaimento da emissão da amostra 5DyTT1400 a um modelo biexponencial. ....	41

Figura 31 – Exemplo dos ajustes realizados nas amostras ADyTT900 e ADyTT1400 para a determinação do parâmetro de interação a) segundo o modelo de Van Uitert b) Segundo o modelo de Huang. ....	41
Figura 32 – Variação da distância crítica ( <b>Rc</b> ), do parâmetro <i>s</i> e da área integrada máxima e tamanho da cristalite das amostras EDyTTB, com E = 1,5, 1,5, 1,5, 1,5, 1,5, 2 e 2, e com B = 0, 900, 1000, 1100, 1200, 1300 e 1400 com a temperatura de recozimento. ....	42
Figura 33 – a) Intensidade normalizada e b) tamanho da cristalite normalizado das amostras ADyTTB, excetuando as amostras ODyTTB, em função da temperatura de recozimento. ....	43
Figura 34 – Variação da razão Y/B com o comprimento de onda de excitação, à temperatura ambiente, da amostra 2DyTT1400. ....	44
Figura 35 – Diagramas de cor CIE 1931 para as amostras a) 1DyTTB; b) 1,5DyTTB; c) 2DyTTB; d) 2,5DyTTB; e) 3DyTTB; f) 5DyTTB, excitando com 355 nm. ....	45
Figura 36 – Diagrama de cor CIE 1931 e locus <i>planckiano</i> da amostra 2DyTT1400 e um pc-WLED de YAG:Ce [72]. ....	46

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Dimensão dos mecanismos de interação dos iões de terras raras em cristais [27].....	9
Tabela 2 – Desdobramentos para $J$ semi-inteiro [26].....	9
Tabela 3 – Propriedades físicas do YAG reportadas na literatura.....	10
Tabela 4 – Distâncias interatómicas no YAG reportadas na literatura. ....	11
Tabela 5 – Carácter cristalino dos fósforos de YAG, obtidos por SCS, em função do combustível reportado na literatura. ....	14
Tabela 6 – Quantidades de reagentes utilizados na síntese dos fósforos de YAG:Dy. ....	15
Tabela 7 – Posição e FWHM do máximo localizado em $2\theta \sim 36,6^\circ$ para todas as concentrações de disprósio e temperaturas de recozimento.....	18
Tabela 8 – Variação do tamanho da cristalite de fósforos de YAG com o método de síntese utilizado.....	21
Tabela 9 – Posição dos modos observados neste trabalho, os modos observados noutros trabalhos [35, 39, 59], a simetria dos modos e a fase a que pertencem. ....	22
Tabela 10 – Distribuição do tamanho da partícula, em nm, das amostras CDyTT0 e CDyTT1400, com C= 0, 1, 2 e 5 %mol. ....	24
Tabela 11 – Rendimento quântico de granadas dopadas com disprósio e do fósforo YAG:Ce.....	36
Tabela 12 – Intervalo de confiança de $c/c_c$ para as concentrações de 1, 2 e 5 %mol.....	40



# 1 Introdução

## 1.1 Motivação

Em Portugal, no ano de 2010, só em iluminação das vias públicas foram consumidos mais de mil milhões de kWh de energia elétrica [1]. Enquanto nos Estados Unidos da América, no ano de 1999, dos 3 biliões de kWh de energia consumida cerca de 21% corresponde a gastos em iluminação, sendo as lâmpadas incandescentes e as lâmpadas fluorescentes as fontes de luz utilizadas [2]. Todavia, a emissão infravermelha dominante e o desvio de Stokes resultam em eficiências na ordem dos 17 lm/W\* e dos 90 lm/W no caso das lâmpadas incandescentes e fluorescentes, respetivamente. A iluminação de estado sólido (SSL) surge como uma alternativa, apresentando vantagens como: baixo consumo energético, redução nas emissões de gases de efeito estufa (CO<sub>2</sub>)<sup>†</sup>, elevado tempo de vida, possibilidade de iluminação inteligente<sup>‡</sup>, bem como uma eficiência de 200 lm/W prevista para o ano de 2020 [5, 6].

O díodo emissor de luz (LED) é a principal fonte de iluminação de estado sólido, consistindo numa junção *p-n*, que quando polarizada diretamente (terminal negativo na camada-*n* e terminal positivo na camada-*p*), emite fotões resultantes da recombinação radiativa de eletrões e buracos [7]. Os díodos emissores de luz branca (WLED) têm sido desenvolvidos em torno de três abordagens gerais. A primeira consiste na mistura de luz de três LEDs monocromáticos com emissão na região espectral do vermelho, do verde e do azul (RGB). A segunda consiste na utilização de um LED emissor no azul para excitar um fósforo<sup>§</sup> depositado no encapsulamento e é denominada de pc-WLED (*phosphor-converted* WLED). A terceira é uma variante do pc-WLED na qual se utiliza um LED emissor no ultravioleta (UV) para excitar um fósforo RGB [2].

A segunda abordagem, a mais comum, explora a emissão azul do LED de nitreto de gálio (GaN) para excitar um fósforo de granada de ítrio e alumínio (YAG) dopado com cério (Ce). O dispositivo é construído de tal forma que uma certa percentagem da luz azul do LED atravessa o mesmo, e ao misturar-se com a emissão amarela\*\* do fósforo de YAG:Ce resulta na emissão de luz branca. No entanto, estes dispositivos apresentam um reduzido (75) índice de reprodução da cor (CRI), devido à falta de emissão na zona espectral do vermelho, baixa eficiência (23,5 lm/W) quando comparados com as lâmpadas fluorescentes, e dependência da cor emitida com a corrente de alimentação do LED [2, 6].

Recentemente, os pc-WLEDs, com excitação no UV de um fósforo RGB, apresentam-se como uma alternativa de destaque, visto que possuem um elevado CRI e uma elevada estabilidade da cor com variação da corrente de alimentação [6]. Os primeiros pc-WLEDs excitados no UV eram baseados na excitação simultânea de dois, ou mesmo três, fósforos diferentes. No entanto, estes apresentavam numa baixa eficiência (10 lm/W) devido a fenómenos de reabsorção [10]. A solução avançada por *Kim et al.* colmatava esta falha utilizando apenas um fósforo de Ba<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>. Fazendo uso de três bandas de emissão centradas aos 442, 505 e 620 nm foi possível obter luz branca com um CRI = 85 [11].

A investigação nesta área evoluiu na procura de fósforos mais eficientes, que permitam rivalizar com as fontes de luz comuns, como também pela otimização dos métodos de síntese,

---

\* O lúmen é a unidade fotométrica do fluxo luminoso. É equivalente à potência irradiada, mas tem em conta a resposta espectral do olho humano [3].

† Estima-se que seja responsável pela emissão de 1900 Mt de CO<sub>2</sub> por ano [4].

‡ Possibilidade de controlar o ritmo circadiano através da temperatura da cor.

§ No sentido lato, fósforo designa um material sólido luminescente, no entanto, é geralmente utilizada para designar pós inorgânicos, sintetizados com uma finalidade prática – fontes de luz, sistemas de deteção, entre outros [8].

\*\* Emissão observada pela primeira vez por G. Blasse e A. Bril [9].

pois as propriedades luminescentes dos fósforos dependem do método de síntese dos mesmos. O método de síntese mais convencional é a reação em estado sólido (*solid-state reaction*) dos reagentes a temperaturas superiores a 1000 °C. Todavia, os materiais obtidos por este método são pouco homogêneos, necessitam de recozimento a elevadas temperaturas, apresentam um tamanho de grão nas dezenas de micrómetros e a introdução de impurezas durante o processo de síntese reduz as suas propriedades luminescentes. O método de autocombustão em solução (SCS) surge como uma alternativa mais económica, visto que este método é caracterizado por temperaturas reduzidas e processos rápidos. Este método permite ainda a síntese de fósforos de dimensões nanométricas de elevada qualidade cristalina sem a necessidade de posteriores tratamentos térmicos [6].

## 1.2 Objetivos e estrutura

Os objetivos desta dissertação podem ser divididos em:

- Síntese simples e económica de fósforos de YAG:Dy;
- Estudo do efeito da concentração de dopante e da temperatura de recozimento nas propriedades estruturais e óticas;
- Estabelecer uma correlação entre as propriedades estruturais e as propriedades óticas;
- Estudo do potencial dos fósforos de YAG:Dy em aplicações de iluminação.

O documento encontra-se dividido nos seguintes capítulos:

- Fundamentos teóricos – onde se introduzem conceitos genéricos sobre centros óticamente ativos (processos radiativos, processos não radiativos e iões terras raras) e sobre o material estudado (YAG:Dy);
- Preparação de amostras – onde se introduz a técnica de SCS (no geral e no caso específico do YAG) e se descrevem as técnicas utilizadas na síntese das amostras (síntese por SCS, compactação em pastilhas e tratamentos térmicos);
- Resultados e discussão – este capítulo encontra-se dividido nos seguintes subcapítulos: caracterização estrutural - onde se apresenta os resultados de difração de raios-x (DRX), espectroscopia de Raman, à temperatura ambiente, e de microscopia eletrónica de transmissão (TEM); caracterização ótica – onde se apresenta os resultados de fotoluminescência (PL) absoluta e relativa, fotoluminescência de excitação (PLE), fotoluminescência com variação da temperatura, fotoluminescência resolvida no tempo (TRPL) e de rendimento quântico (QY); transferência de energia– onde se discute a questão da transferência de energia entre centros em função da concentração de Dy e da temperatura de recozimento, e se correlaciona as propriedades estruturais e luminescentes dos fósforos de YAG:Dy; Importância tecnológica – onde se discute a viabilidade da aplicabilidade dos fósforos de YAG:Dy em pc-WLEDs, com base na razão amarelo/azul e coordenadas de cor CIE 1931.
- Conclusão e trabalho futuro – onde se apresenta as principais conclusões do trabalho desenvolvido e propostas de trabalho futuro.



## 2 Fundamentos teóricos

### 2.1 Centros oticamente ativos

A introdução de impurezas num cristal durante o seu processo de crescimento, ou mesmo, os próprios defeitos da rede cristalina resultam na criação dos denominados centros<sup>\*</sup>. Se o centro em questão tiver bandas óticas (absorção e/ou emissão<sup>†</sup>) denomina-se de centro oticamente ativo. Estes tipos de centros localizados permitem a criação de níveis energéticos dentro do hiato de um material hospedeiro, tornando possíveis transições óticas a energias inferiores à sua energia de hiato [13].

#### 2.1.1 Processos radiativos

As bandas de absorção e de emissão podem ser determinadas experimentalmente ou teoricamente. Teoricamente, os níveis energéticos ( $E_i$ ) do centro são calculados através da equação de Schrödinger – Equação 1 [13]:

$$H\psi_i = E_i\psi_i \quad \text{Equação 1}$$

em que  $H$  é o Hamiltoniano que inclui as diferentes interações dos eletrões de valência no centro, enquanto  $\psi_i$  representa as funções próprias do centro. Ao introduzir um ião numa matriz cristalina é importante ter em conta, que os seus níveis energéticos serão alterados devido ao campo elétrico criado pelos iões vizinhos. Este efeito, denominado de campo cristalino deve ser contabilizado no Hamiltoniano do sistema, assim o Hamiltoniano pode ser reescrito como - Equação 2 [13]:

$$H = H_{IL} + H_{CC} \quad \text{Equação 2}$$

em que  $H_{IL}$  é o Hamiltoniano do ião livre<sup>‡</sup> e  $H_{CC}$  é o Hamiltoniano de campo cristalino, que engloba as interações dos eletrões de valência do ião dopante com o campo cristalino eletrostático criado pelos iões vizinhos. O Hamiltoniano do ião livre e o Hamiltoniano de campo cristalino podem ser escritos como – Equação 3 e Equação 4, respetivamente [13]:

$$H_{IL} = H_0 + H_{ee} + H_{SO} \quad \text{Equação 3} \quad H_{CC} = \sum_{i=1}^N eV(r_i, \theta_i, \varphi_i) \quad \text{Equação 4}$$

em que  $H_0$  é o Hamiltoniano de campo central (reflete o campo elétrico sentido pelos eletrões de valência, provocado pelo núcleo e eletrões das orbitais interiores),  $H_{ee}$  representa as interações entre os eletrões de valência,  $H_{SO}$  representa a interação *spin*-órbita<sup>§</sup> e  $eV(r_i, \theta_i, \varphi_i)$  é a energia potencial criada pelos iões vizinhos na posição do  $i$ -ésimo eletrão de valência do ião dopante. Comparando o termo do campo cristalino com os termos do ião livre é possível estabelecer três regimes: regime de campo cristalino fraco onde  $H_{CC} \ll H_{SO}, H_{ee}, H_0$ , regime de campo cristalino intermédio onde  $H_{SO} \ll H_{CC} < H_{ee}$  e regime de campo cristalino forte onde  $H_{SO} < H_{ee} < H_{CC}$ . No regime de campo cristalino fraco o  $H_{CC}$  pode ser entendido como uma perturbação aos estados  $^{2S+1}L_J$  do ião livre<sup>\*\*</sup>. Assim, os níveis energéticos do ião livre serão pouco perturbados (deslocados e desdobrados) pelo efeito de campo cristalino [13].

\* Considerando a introdução de uma impureza na rede, o centro é definido como o ião dopante e os iões vizinhos.

† Os centros óticos podem absorver e emitir energia, como podem também absorver energia e a transferir para outro centro ótico [12].

‡ Situação ideal do ião isolado, semelhante à fase gasosa do mesmo.

§ Acoplamento entre o momento angular orbital e o momento de *spin*.

\*\* Onde  $L$  ( $S$ ) é momento angular orbital (de *spin*) total e  $J = L + S$ .

As transições eletrônicas entre os níveis de energia, determinados pela aplicação do operador de interação apropriado ao Hamiltoniano, resultam nos espectros de absorção e emissão do centro. Transições induzidas pela interação do momento dipolar com o campo elétrico da radiação são denominadas de transições por dipolo elétrico. No entanto, apenas transições entre estados de diferente paridade são permitidas, sendo que a paridade de um estado é dada por  $(-1)^l$ , em que  $l$  é o número quântico orbital – regra de Laporte. Uma transição proibida por dipolo elétrico pode ser permitida por dipolo magnético, todavia, estas transições são mais fracas que as permitidas por dipolo elétrico ( $\sim 10^{-5}$ ). Contudo, ao colocar o íon livre numa matriz a simetria local imposta pelos íons vizinhos de rede pode causar a relaxação da regra de Laporte. Esta relaxação da regra de Laporte depende da simetria local do íon. Caso não tenha simetria de inversão, o Hamiltoniano de campo cristalino provoca uma mistura de estados pertencentes a diferentes configurações eletrônicas, o que resulta em funções próprias sem paridade bem definida, sendo que a regra de Laporte perde a sua validade. Assim, as transições por dipolo elétrico deixam de ser totalmente proibidas e são denominadas de transições de dipolo elétrico forçado. Sendo que algumas transições,  $\Delta J = 0, \pm 2$ , são hipersensíveis a este efeito, apresentando-se como dominantes no espectro [13].

Na teoria de campo cristalino assume-se um campo elétrico estático, o que implica que a distância dos íons da rede ao íon dopante não varia, ou seja, que a rede não vibra. Na realidade, o íon pode participar nos modos de vibração coletivos da rede - fonões. Assim, diz-se que o íon se encontra acoplado às vibrações da rede. Isto significa que os íons da rede ao vibrarem, em torno da sua posição de equilíbrio, afetam os estados eletrônicos do íon dopante. Quando o campo cristalino é fraco este acoplamento é também fraco, sendo o movimento dos elétrons praticamente independente do movimento dos íons. Este é o caso dos íons de terras raras em que a constante de Huang-Rhys ( $S$ )<sup>\*</sup> é aproximadamente zero [12, 13].

### 2.1.2 Processos não radiativos

Os processos não radiativos apresentam-se como processos competitivos à emissão, visto que permitem a relaxação de um estado excitado, do centro ótico, sem a emissão de fótons. Os principais processos de relaxação não radiativa, envolvem a de-excitação do estado excitado por vários fonões da rede<sup>†</sup> ou a transferência de energia entre centros óticos [13]. Este último é discutido, abaixo, em pormenor.

#### 2.1.2.1 Transferência de energia

Considerem-se dois centros óticos, o centro ótico dador (D) e o centro ótico aceitador (A), separados por uma distância  $R$  - Figura 1a). O centro D é promovido por excitação ótica a um estado excitado  $D^*$ , este centro volta ao seu estado fundamental D transferindo a sua energia para o centro A que é então excitado para o estado  $A^*$  (Figura 1b)), este posteriormente, relaxa radiativamente ou não radiativamente [12].

---

\* Quantifica o acoplamento entre as transições eletrônicas e as vibracionais.

† Um processo, geralmente, denominado de emissão de múltiplos fonões, uma vez que, dependendo da diferença de energia entre o estado excitado e o fundamental, pode envolver quatro a cinco fonões

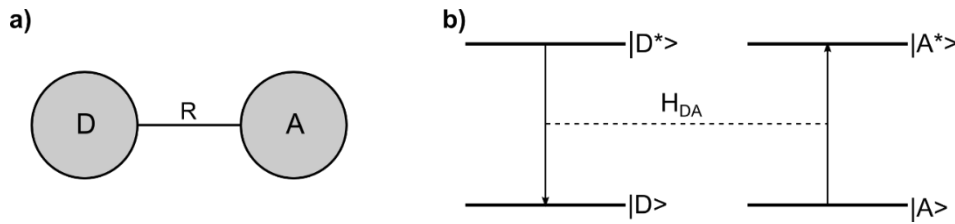


Figura 1 - Esquema a) do centro ótico dador e do centro ótico aceitador separados por uma distância  $R$ ; b) dos níveis energéticos dos centros óticos e da interação (representada pelo Hamiltoniano de interação  $H_{DA}$ ) entre eles. Adaptado de [12].

A probabilidade de transferência de um dador para um aceitador,  $P_{DA}$ , foi descrita por Dexter [14], como sendo igual a - Equação 5:

$$P_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_D \psi_{A^*} | H_{DA} | \psi_{D^*} \psi_A \rangle|^2 \int g_D(E) g_A(E) dE \quad \text{Equação 5}$$

onde  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida,  $\psi_D$  ( $\psi_{D^*}$ ) representa a função de onda do centro dador no estado fundamental (excitado),  $\psi_A$  ( $\psi_{A^*}$ ) representa a função de onda do centro aceitador no estado fundamental (excitado),  $H_{DA}$  é o hamiltoniano de interação entre os centros óticos e o integral representa a sobreposição entre a forma espectral normalizada da emissão do dador,  $g_D(E)$ , e a forma espectral normalizada da absorção do aceitador,  $g_A(E)$  [12, 13].

O hamiltoniano de interação pode englobar diferentes tipos de interação, nomeadamente: interações multipolares (elétricas ou magnéticas) e/ou interação de troca (*quantum mechanical exchange interaction*). O tipo de interação dominante depende da distância  $R$  entre os centros óticos [12, 13].

As interações multipolares elétricas podem ser classificadas de acordo com o carácter da transição no centro dador e no centro aceitador. Assim, no caso de uma interação em que a transição do dador é dipolar e a transição do aceitador é também dipolar denomina-se de interação dipolo-dipolo (dd). O raciocínio é o mesmo no caso das interações dipolo-quadrípolo (dq) e quadrípolo-quadrípolo (qq). A probabilidade de transferência por interações multipolares elétricas, que depende da distância entre centros ( $R$ ), pode ser escrita como - Equação 6:

$$P_{DA} = \frac{\alpha_{dd}}{R^6} + \frac{\alpha_{dq}}{R^8} + \frac{\alpha_{qq}}{R^{10}} \dots \quad \text{Equação 6}$$

em que  $\alpha_{dd}$ ,  $\alpha_{dq}$ , e  $\alpha_{qq}$  são fatores de peso dos diferentes tipos de interação. As interações multipolares magnéticas comportam-se de maneira semelhante às interações multipolares elétricas. No entanto, são muito menos intensas que as interações elétricas, sendo o seu efeito desprezável.

A interação de troca só ocorre se existir sobreposição das funções de onda dos centros envolvidos. Assim sendo, exige que os centros óticos se encontrem muito próximos (vizinhos próximos), o que se traduz num decaimento exponencial da probabilidade de transferência com a distância  $R$  [13].

De seguida apresentam-se alguns modelos (modelo do tempo de vida e da concentração de dopante), que permitem determinar o tipo de interação entre centro ótico dador e aceitador.

#### 2.1.2.1.1 Modelo do tempo de vida

Ao excitar um centro com um pulso\* de radiação eletromagnética promove-se uma população inicial  $n_0$  para um estado excitado. Posteriormente, esta população decairá, numa

\* Idealmente uma função de Dirac, mas na prática é um pulso gaussiano com reduzida largura a meia altura (FWHM).

situação ideal, de forma exponencial com o tempo de acordo com  $n(t) = n_0 \exp(-t/\tau)$ . Todavia, em fluorescência o que se observa é a intensidade da emissão, que por sua vez é proporcional a  $n(t)$ , podendo-se escrever - Equação 7 [15]:

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau) \quad \text{Equação 7}$$

em que  $I_0$  corresponde à intensidade no instante inicial e  $\tau = (k_r + k_{nr})^{-1}$  é o tempo de vida da transição, que corresponde ao inverso da soma da taxa de despovoamento radiativo  $k_r$  com a taxa de despovoamento não radiativo  $k_{nr}$ . Caso o íon dopante ocupe diferentes posições na rede, que conduzam à formação de  $n$  centros, a intensidade de luminescência em função do tempo é dada pela Equação 8:

$$I(t) = \sum_{i=1}^n \alpha_i \exp(-t/\tau_i) \quad \text{Equação 8}$$

em que  $\alpha_i$  representa a fração do centro  $i$ , com  $\sum \alpha_i = 1$ , e  $\tau_i$  representa o tempo de vida do centro  $i$  [15]. O tempo de vida de uma transição pode também indicar se é, ou não, permitida por dipolo elétrico. Uma transição permitida por dipolo elétrico apresenta um tempo de vida curto ( $10^{-7}$  a  $10^{-8}$  s), enquanto uma transição proibida apresenta um tempo de vida mais elevado ( $10^{-3}$  s) [12]. No caso mais geral, o inverso do tempo de vida é a soma de todas as taxas de despovoamento do estado excitado [15]. Assim, deve-se incluir um termo que contabilize a transferência de energia entre centros na expressão do tempo de vida do centro dador, obtendo-se a Equação 9 [13]:

$$\frac{1}{\tau} = k_r + k_{nr} + P_{DA} \quad \text{Equação 9}$$

em que  $P_{DA}$  é a probabilidade de transferência de energia entre um dador e um aceitador vista anteriormente. Neste caso, o decaimento da emissão com o tempo não é uma exponencial simples. Assumindo que as distâncias entre os centros aceitadores e dadores se encontram distribuídas aleatoriamente, o decaimento da emissão pode ser ajustado ao modelo de Inokuti e Hirayama (IH) - Equação 10 [13, 16]:

$$I(t) = \exp \left[ -\frac{t}{\tau_0} - \Gamma \left( 1 - \frac{3}{s} \right) \frac{c}{c_c} \left( \frac{t}{\tau_0} \right)^{3/s} \right] \quad \text{Equação 10}$$

em que  $\Gamma$  representa a função *gamma*,  $c$  a concentração de aceitadores,  $\tau_0$  é denominado de tempo de vida intrínseco e corresponde ao tempo de vida do dador na ausência de aceitadores,  $c_c$  é a concentração crítica de aceitadores (a definição desta concentração será abordada na secção 2.1.2.1.3) e  $s$  toma o valor 6, 8 ou 10 no caso de interação dd, dq e qq, respetivamente [16].

#### 2.1.2.1.2 Modelo da concentração de dopante

O modelo proposto por Van Uitert [17], relaciona a razão entre a intensidade da luminescência ( $I$ ) por íon dador (na presença de interação) e a intensidade da luminescência ( $I_0$ ) por íon dador (quando a concentração,  $C_0$ , de dopantes é suficientemente baixa para não existir interação D-A), com a concentração de dopante. Na prática este modelo pode ser expresso pela Equação 11 [18]:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{k}{1 + \beta C^{s/3}} \quad \text{Equação 11}$$

em que  $C$  é a concentração de dopante,  $k$  e  $\beta$  são constantes. À semelhança do modelo IH o modelo de Van Uitert apenas considera interações multipolares elétricas [18].

Por outro lado, Huang *et al.* [19] desenvolveram outro modelo teórico, posteriormente confirmado experimentalmente por Ouyang [20], que relaciona o logaritmo da intensidade com o logaritmo da concentração de dopante e é descrito pela Equação 12:

$$\log\left(\frac{I}{C}\right) = -\frac{s_H}{d}\log C + \log f \quad \text{Equação 12}$$

em que  $d = 3$  para cristais tridimensionais,  $f$  é uma constante independente da concentração de dopante e  $s_H = 3, 6, 8$  ou  $10$  no caso de interações de troca quântica, dd, dq ou qq, respetivamente [19].

#### 2.1.2.1.3 Distância crítica

A distância crítica,  $R_c$ , é definida como a distância à qual a probabilidade do centro dador relaxar radiativamente ( $P_D$ ) é igual á probabilidade de transferência ( $P_{DA}$ ) – nesta análise despreza-se a probabilidade do centro dador relaxar não radiativamente. Assim, para valores de  $R > R_c$  a probabilidade de emissão do dador é superior, enquanto para valores  $R < R_c$  a probabilidade de transferência de energia é superior. Esta distância crítica pode ser calculada pela Equação 13 [12, 21]:

$$R_c = 2\left(\frac{3V}{4\pi c_c n}\right)^{1/3} \quad \text{Equação 13}$$

onde  $V$  é o volume da célula unitária e  $n$  corresponde ao número de posições da célula unitária que podem ser ocupadas pelo ião aceitador [12, 21]. O parâmetro  $c_c$  é denominado de concentração crítica e encontra-se definido na literatura de duas formas distintas. Ou como a concentração a partir da qual se verifica um decréscimo da luminescência [22, 23], ou como a concentração a partir da qual, a intensidade da luminescência do centro dador, na presença do aceitador, é metade da intensidade da luminescência do dador, sem aceitador [24, 25].

#### 2.1.2.1.4 Diminuição da intensidade por concentração

A transferência de energia entre centros pode ser tão eficiente que cause a diminuição da luminescência. Esta transferência de energia é mais eficiente à medida que se reduz a distância entre centros, ou seja, à medida que se aumenta a concentração, sendo designada de extinção por concentração (*concentration quenching*) [13].

A extinção por concentração pode ser causada por [8, 13]:

1. Perda de energia do estado emissor devido a relaxação cruzada (*cross relaxation*) entre iões. Este mecanismo de relaxação ocorre por transferência ressonante (ou quase ressonante e neste caso será necessário o envolvimento de fonões) de energia entre dois centros adjacentes e idênticos -Figura 2a);
2. Migração da energia de excitação entre iões até transferência para um centro de extinção (*quenching center*) – este centro pode relaxar para o estado fundamental através de emissão radiativa (resultando em novas bandas de emissão a energias inferiores) ou não radiativa - Figura 2b);
3. Formação de novos centros por agregação dos centros individuais. Estes novos centros podem ter níveis energéticos diferentes, o que conduz a novas bandas de absorção e de emissão.

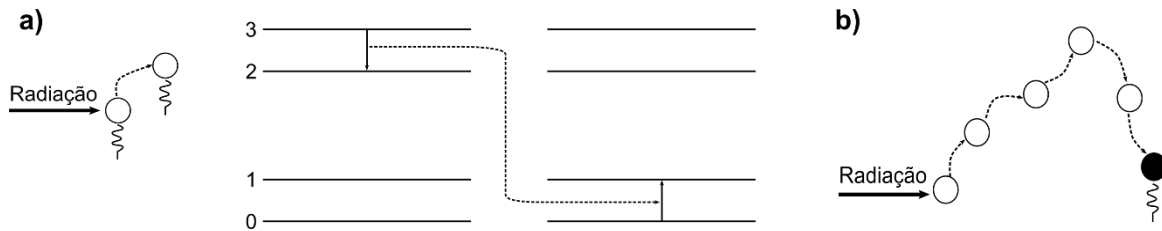


Figura 2 – Esquema de mecanismos de extinção por concentração: a) relaxação cruzada entre dois centros, a emissão radiativa do centro isolado seria, por exemplo, de 3→0 mas verifica-se transferência de energia para outro centro, extinguindo assim a emissão 3→0; b) migração de energia entre centros (círculos brancos) até um centro de extinção (círculo preto). Adaptado de [13].

### 2.1.2.2 Rendimento quântico

O rendimento quântico (QY) é definido como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos. Sendo também definido como a razão entre a taxa de despovoamento radiativo a dividir pela soma da taxa de despovoamento radiativo e não radiativo - Equação 14:

$$\varphi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad \text{Equação 14}$$

em que  $\varphi$  representa o rendimento quântico. O rendimento quântico é próximo da unidade se a taxa de decaimento não radiativo for muito menor que a taxa de emissão. Determinando o rendimento quântico e o tempo de vida de uma determinada transição é possível calcular as taxas de despovoamento radiativo e não radiativo da mesma [15].

## 2.2 Iões terras raras inseridos em matrizes cristalinas

Os elementos terras raras podem ser divididos em dois grupos: os lantanídeos (Cério a Lutécio) e os actínídeos (Tório a Laurêncio). Os lantanídeos (Ln) podem ser ionizados pela remoção sucessiva de eletrões, sendo o  $\text{Ln}^{3+}$  o ião mais estável. Os iões  $\text{Ln}^{3+}$  apresentam a configuração eletrónica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 4f^N$ , ou de forma abreviada  $[\text{Xe}] 4f^N$ , com  $N=1, \dots, 14$ . Uma das características dos  $\text{Ln}^{3+}$  é a denominada contração lantanídea, que se refere a uma contração espacial das funções próprias dos eletrões que ocupam a orbital  $4f$ . Este efeito não se verifica nas orbitais  $s$ ,  $p$  e  $d$ . Assim, a orbital semipreenchida  $4f$  comporta-se como uma orbital interior, encontrando-se protegida pelas orbitais preenchidas  $5s^2 5p^6$ , prevenindo assim que os eletrões da orbital  $f$  interajam fortemente com o meio que rodeia o ião [26].

O ião livre  $\text{Ln}^{3+}$  tem simetria esférica, no entanto, ao ser colocado numa matriz cristalina a sua simetria esférica é quebrada pelos iões da rede. Como consequência os seus níveis energéticos são perturbados pelo campo cristalino da rede. Todavia, devido à proteção das orbitais  $5s^2 5p^6$  este efeito é pouco intenso, correspondendo a uma situação de campo cristalino fraco. A Tabela 1 apresenta a dimensão em termos energéticos dos diferentes mecanismos de interações eletrónicas. Pode verificar-se que o desdobramento de campo cristalino é mais fraco que as restantes interações, sendo que os níveis desdobrados encontram-se distanciados, no máximo, de  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Assim, é previsto que os estados energéticos do ião livre sofram, apenas, um pequeno desvio e desdobramento, quando este é inserido numa matriz cristalina.

Tabela 1 – Dimensão dos mecanismos de interação dos iões de terras raras em cristais [27].

Mecanismo de interação	Energia (cm <sup>-1</sup> )
Desdobramento configuracional (4f <sup>N</sup> - 4f <sup>N-1</sup> 5d)	10 <sup>5</sup>
Desdobramento intra configuracional 4f <sup>N</sup>	
• Campo eletroestático não central	10 <sup>4</sup>
• Interação <i>spin</i> -órbita	10 <sup>3</sup>
• Campo cristalino	10 <sup>2</sup>

O número de desdobramentos máximo é dado pela degenerescência máxima do estado, sendo (2J + 1), para J inteiro e (J + 1/2), para J semi-inteiro\*. No entanto, o número de desdobramentos depende da simetria pontual do local onde o ião onde se encontra. A Tabela 2 apresenta o número de desdobramentos esperados para J semi-inteiro em função da simetria local do ião [13, 26].

Tabela 2 – Desdobramentos para J semi-inteiro [26].

J	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2
Cúbica	1	1	2	3	3	4	5	5
Restantes simetrias	1	2	3	4	5	6	7	8

As transições entre níveis da configuração 4f<sup>N</sup> são proibidas por dipolo elétrico devido à regra de Laporte. No entanto, estas podem ser permitidas por dipolo elétrico forçado<sup>†</sup> ou por dipolo magnético (ver secção 2.1), tornando possível a observação de luminescência [13]. O trabalho de Dieke [28] com os iões lantanídeos permitiu criar o diagrama de níveis energéticos, também conhecido como diagrama de Dieke - Figura 3.

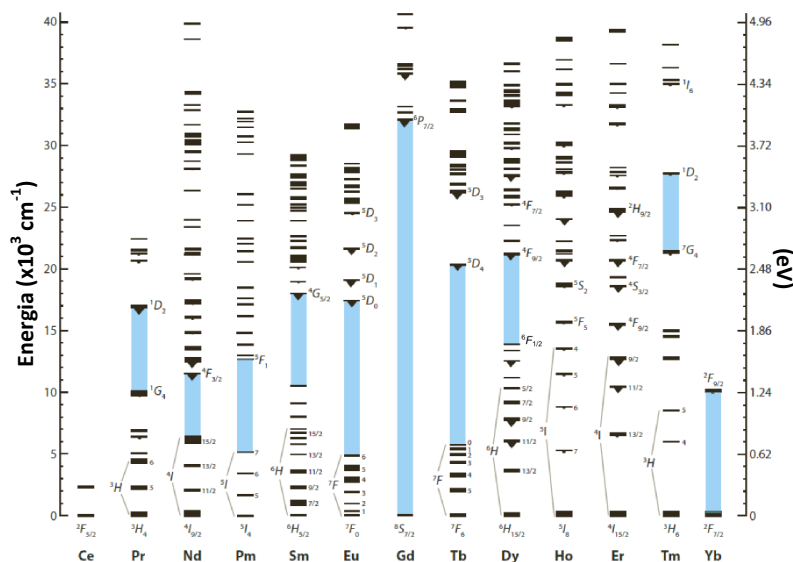


Figura 3 – Diagrama de níveis energéticos de Dieke. A espessura de cada nível representa o desdobramento por campo cristalino, enquanto o semicírculo indica quais os níveis emissores observados experimentalmente. O retângulo azul assinala a maior diferença de energia entre níveis. Adaptado de [29].

Este diagrama foi construído com base em resultados experimentais obtidos com um cristal de LaCl<sub>3</sub> dopado com os iões Ln<sup>3+</sup>. No entanto, no regime de campo cristalino fraco, os resultados

\* Teorema de Kramers.

† Quando o ião é inserido num material hospedeiro.

obtidos por Dieke são, de forma geral, semelhantes aos obtidos com outras matrizes cristalinas. Como se pode observar na Figura 3 os íons lantanídeos apresentam emissões desde do ultravioleta ( $Gd^{3+}$ ) ao infravermelho ( $Pr^{3+}$ ) [13, 28].

### 2.2.1 A matriz de granada de ítrio e alumínio

A granada de ítrio e alumínio (YAG) é um material que se destaca pelas suas aplicações em *lasers* de estado sólido\* devido a características como: reduzido coeficiente de expansão térmica, elevada transparência ótica, elevado limiar de dano ótico e estabilidade química e mecânica. As suas propriedades mecânicas, como elevada resistência à deformação permitem a sua aplicação em cerâmicos de elevada temperatura [30]. A Tabela 3 apresenta algumas propriedades físicas do YAG.

Tabela 3 – Propriedades físicas do YAG reportadas na literatura.

Propriedade física	Valor	Referência
Energia de hiato ( $E_g$ - eV)	4,71 (teór.)	[30]
	6,5 (exp.)	
Parâmetro de rede ( $a$ - Å)	$12,000 \pm 0,002$	[31]
Índice de refração ( $n$ para $\lambda = 400$ nm)	1,8650	[32]
Coefficiente de expansão térmica ( $\alpha - 10^{-6}/^{\circ}C$ )	7,70	
Janela de transmissão ( $\mu m$ )	0,18 – 6,0	[33]
Densidade ( $\rho - gcm^{-3}$ )	4,3	[34]
Ponto de fusão ( $T_f - K$ )	2243	
Fonão mais energético ( $cm^{-1}$ )	857	[35]

O YAG, com a fórmula química  $Y_3Al_5O_{12}$ , é uma das fases do complexo sistema binário  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$  (Figura 4a)). Sendo que este binário apresenta mais três fases: a fase monoclinica, denominada de YAM com a fórmula química  $Y_4Al_2O_9$ , e os polimorfos YAH e YAP que cristalizam nas fases hexagonal e perovskite, respetivamente, com a fórmula  $YAlO_3$  [36].

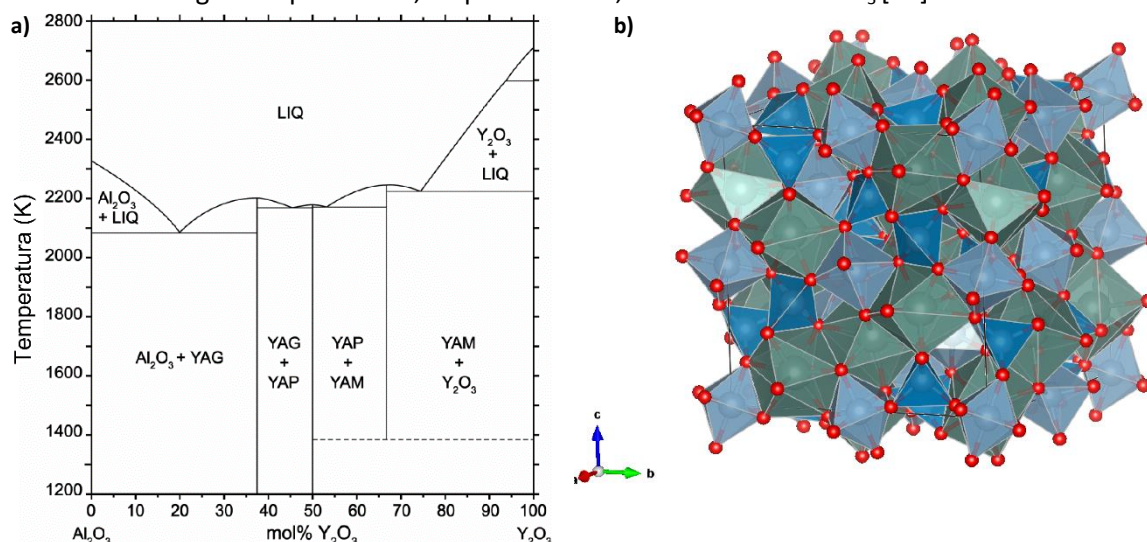


Figura 4 – a) Diagrama de fases do sistema binário  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$ , adaptado de [37]. b) Representação da estrutura cristalina do YAG com a respetiva coordenação dos íons  $Al^{3+}$  e  $Y^{3+}$  [38].

\* Por exemplo, o *laser* de Nd:YAG é amplamente utilizado em aplicações no ramo da indústria e da medicina, desde 1964.



A estrutura de granada (Figura 4b)) pertence ao grupo espacial  $Ia\bar{3}d$  ( $O_h^{10}$ ), onde os cátions ( $Y^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ) ocupam as posições denominadas de  $a$ ,  $c$ , e  $d$ , respetivamente, enquanto os átomos de oxigénio (O) ocupam 96(h) posições. O ítrio ocupa 24(c) posições coordenadas dodecaedricamente por 8 átomos de oxigénio (simetria pontual  $D_2$ ), enquanto o alumínio ocupa 16(a) posições coordenadas octaédricamente por 6 átomos de oxigénio (simetria pontual  $C_{3i}$ ) e 24(d) posições coordenadas tetraédricamente por 4 átomos de oxigénio (simetria pontual  $S_4$ ) - Figura 5. A estrutura de granada pode ser vista como dodecaedros, octaedros e tetraedros conectados pelos vértices (Figura 4b)). Assim, cada oxigénio é partilhado entre dois dodecaedros, um octaedro e um tetraedro [30, 31]. A Tabela 4 resume as distâncias interatómicas na célula unitária do YAG.

Tabela 4 – Distâncias interatómicas no YAG reportadas na literatura.

Átomos envolvidos	Distância entre átomos (Å)
Al(d) – O	1,76 [31]; 1,761 [30]
Al(a) – O	1,94 [31]; 1,937 [30]
Y – O	2,303
	2,432
O – O	2,865
	2,927
	3,168
Y – Al(d)	2,99 [31]; 3,000 [30]
Y – Al(a)	3,354
Y – Y	3,67
Al(d) – Al(d)	
Al(a) – Al(a)	5,19

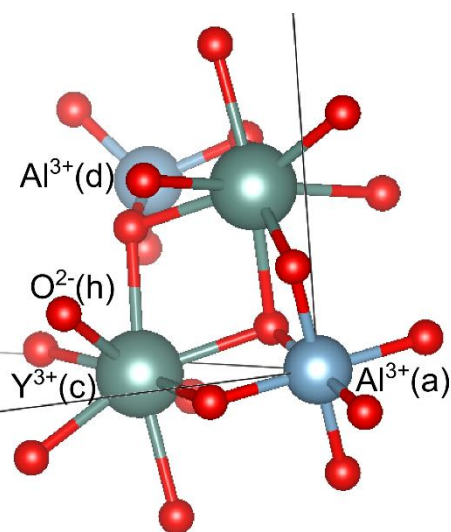


Figura 5 – Pormenor da célula unitária, onde se podem observar as posições ocupadas pelos íões [38].

Pertencendo ao grupo espacial  $O_h^{10}$  a estrutura de granada apresenta 98 modos vibracionais, sendo que apenas os modos com simetria  $A_{1g}$ ,  $E_g$  e  $T_{2g}$  são ativos em Raman (25 modos) [35]. A Figura 6 apresenta o espectro de Raman reportado na literatura, para um cristal de YAG crescido pelo método de Czochralski [39]. Pode-se observar o fonão mais energético localizado aos  $857\text{ cm}^{-1}$ , como mencionado na Tabela 3, e que o fonão mais intenso se localiza aos  $370\text{ cm}^{-1}$ .

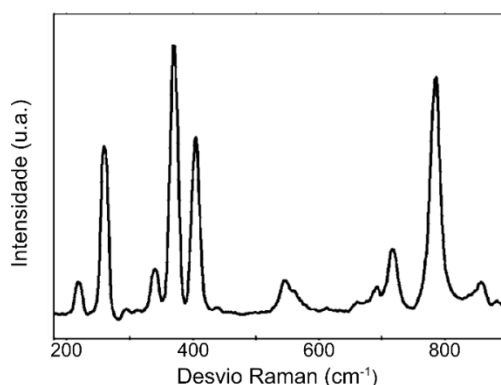


Figura 6 – Espectro de Raman de um cristal de YAG crescido pelo método de Czochralski. Medidas obtidas numa geometria de retrodispersão, utilizando um comprimento de onda de 514,5 nm. Adaptado de [39].

Dos restantes 73 modos vibracionais, os modos com simetria  $T_{1u}$  são visíveis em infravermelho, enquanto os outros são silenciosos [35].

## 2.2.2 O íon trivalente de disprósio

O íon de disprósio no estado trivalente,  $Dy^{3+}$ , tem atraído muito interesse devido às suas potenciais aplicações como: fósforo de luz branca [40], fósforo termométrico [29] e *laser* de estado sólido a operar na região espectral do visível (380 - 780 nm) [41].

O íon  $Dy^{3+}$  tem a configuração eletrónica  $[Xe]4f^9$ . O seu esquema de níveis energético é constituído por um denso grupo de multipletos energéticos  ${}^6H_J$  (em que J varia entre  $15/2^*$  e  $5/2$ ) e de  ${}^6F_J$  (em que J varia entre  $11/2$  e  $1/2$ ) até aos  $14000\text{ cm}^{-1}$ , ao que se segue um hiato energético até aos  $\sim 21000\text{ cm}^{-1}$ . Acima deste hiato segue-se de novo um denso grupo de multipletos energéticos dos termos espectrais  ${}^4F$ ,  ${}^4I$ ,  ${}^4G$ ,  ${}^4M$ ,  ${}^4K$ ,  ${}^4D$  até ao ultravioleta, sendo o  ${}^4F_{9/2}$  o nível menos energético. As emissões, na região espectral do visível, do íon  $Dy^{3+}$  têm origem no nível  ${}^4F_{9/2}$ , sendo que, as emissões dominantes são deste nível para os níveis  ${}^6H_{15/2}$  ( $\sim 470\text{ nm}$  - azul) e  ${}^6H_{13/2}$  ( $\sim 570\text{ nm}$  - amarela). Esta última é hipersensível, apresentando-se geralmente como dominante no espectro (dependendo da simetria local do íon). Ainda na região espectral do visível, é possível identificar mais duas emissões, resultante das transições do nível  ${}^4F_{9/2}$  para os níveis  ${}^6H_{11/2}$  e  ${}^6H_{9/2}$ , que, no entanto, são mais fracas [12, 41].

Devido à semelhança do raio iónico médio do  $Dy^{3+}$  (0,103 nm) e do  $Y^{3+}$  (0,102 nm) é previsto que o  $Dy^{3+}$  substitua o  $Y^{3+}$ , sem ocupar outras posições na estrutura cristalina do YAG. Como também, que a sua inclusão não provoque distorções na rede. Assim, quando inserido no YAG o íon  $Dy^{3+}$  é coordenado dodecaedricamente por 8 átomos de oxigénio (simetria local  $D_2$ ) [41]. Pela regra de Kramers é previsto, para a simetria local  $D_2$ , um desdobramento dos níveis  ${}^4F_{9/2}$ ,  ${}^6H_{15/2}$  e  ${}^6H_{13/2}$  em 5, 8, e 7 estados de Stark, respetivamente.

O elevado hiato energético ( $\sim 7000\text{ cm}^{-1}$  – ver Figura 3) entre o nível  ${}^4F_{9/2}$  e o nível  ${}^6F_{1/2}$  inibe a relaxação do nível emissor por múltiplos fonões (fonão mais energético do YAG aos  $857\text{ cm}^{-1}$ ). Assim, o tempo de vida deste nível aproxima-se do seu tempo de vida radiativo<sup>†</sup>. No entanto, o seu esquema de níveis energéticos favorece a extinção da luminescência por relaxação cruzada [41], em que o centro dador é igual ao centro aceitador, e consiste no íon  $Dy^{3+}$  coordenado pelos oito átomos de oxigénio. A Figura 7 apresenta os possíveis canais de despovoamento do nível emissor, por relaxação cruzada. Inicialmente, o centro dador (a azul) encontra-se no nível  ${}^4F_{9/2}$ , enquanto o centro aceitador (a vermelho) encontra-se no nível  ${}^6H_{15/2}$ . Posteriormente, o centro dador relaxa não radiativamente, por exemplo, para o nível  ${}^6F_{3/2}$ , transferindo essa diferença de energia para o centro aceitador que é promovido para o nível  ${}^6H_{9/2}$ . Por fim, estes níveis excitados decaem, com emissão de radiação a uma energia inferior às emissões no visível do nível  ${}^4F_{9/2}$ .

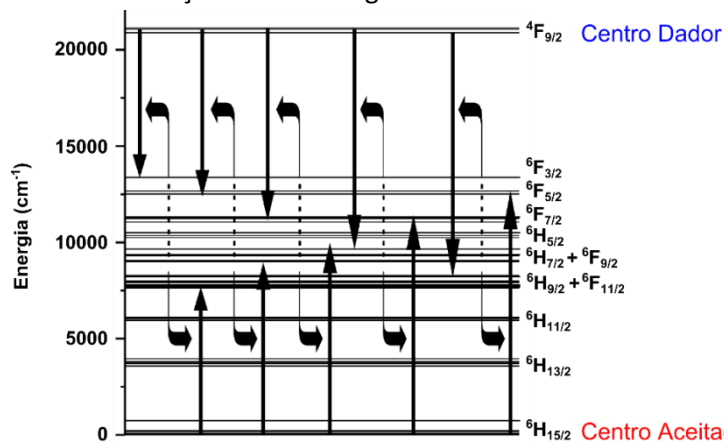


Figura 7 – Possíveis canais de despovoamento do nível  ${}^4F_{9/2}$ , por relaxação cruzada, do íon  $Dy^{3+}$  no YAG [40].

\* Estado fundamental.

† Da ordem dos milissegundos (ms).

## 3 Preparação de amostras

### 3.1 Autocombustão em solução

O processo de síntese por combustão, também conhecido por síntese auto-propagante a elevada temperatura (SHS), foi desenvolvido em 1967. Este método aproveita as rápidas e autossustentáveis reações exotérmicas entre os oxidantes e os combustíveis (redutores), para produzir uma vasta gama de materiais de forma simples e económica. A sua principal característica é a autossustentabilidade que advém do calor libertado pela reação exotérmica, tornando-se apenas necessário fornecer calor até ser atingida a temperatura de ignição. No entanto, sendo uma reação de estado sólido os produtos resultantes apresentam pouca homogeneidade [42, 43].

O processo de autocombustão em solução é um método de SHS alternativo que permite a síntese de materiais nanocristalinos com elevada homogeneidade e com menos impurezas. Neste processo, os oxidantes\* e os combustíveis são solubilizados, formando uma solução aquosa *redox*. Esta solução é posteriormente aquecida a temperaturas moderadas (150 – 200 °C) até entrar em autocombustão formando um material sólido, geralmente designado de cinzas ou espuma devido ao seu aspeto, o qual é posteriormente moído em pós finos [6, 42-44].

A estrutura e/ou as propriedades superficiais do produto final dependem tanto do combustível utilizado como da razão oxidante/combustível ( $\phi_e$ ), definida por Jain *et al.* [45] como - Equação 15:

$$\phi_e = \frac{\sum(\text{Quantidade molar de oxidante} \times \text{valência})}{(-1) \sum(\text{Quantidade molar de redutor} \times \text{valência})}. \quad \text{Equação 15}$$

Nas combustões em solução a valência dos oxidantes é negativa e a dos redutores positiva. A valência dos iões metálicos corresponde ao seu estado de carga<sup>†</sup>, e a valência de elementos como C, H, N e O é +4, +1, 0 e -2, respetivamente. Quando  $\phi_e = 1$  a solução diz-se estequiométrica e resulta no máximo de energia produzida [43].

Características como: mistura dos reagentes a nível molecular, elevada temperatura da reação, formação de gases (H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>) e o facto do processo de síntese demorar apenas alguns minutos permitem a síntese de pós de dimensões nanométricas de elevada pureza e qualidade cristalina, sem a necessidade de posteriores tratamentos térmicos [44]. Além de que, permite a introdução de iões terras raras de forma uniforme num único passo [46].

#### 3.1.1 Síntese de YAG por SCS

A reação em estado sólido é a técnica mais generalizada de obter fósforos de YAG. Todavia, a técnica de SCS, ou mesmo adaptações da mesma<sup>‡</sup>, têm sido aplicadas com sucesso na síntese destes fósforos sendo que, a obtenção de materiais de elevada qualidade cristalina continua dependente do combustível utilizado na reação [47]. A Tabela 5 apresenta os resultados reportados na literatura em função do combustível utilizado.

\* Geralmente nitratos devido ao seu carácter oxidante e elevada solubilidade em água.

<sup>†</sup> Por exemplo, Al<sup>3+</sup> tem valência +3.

<sup>‡</sup> Por exemplo, o processo de gel-combustão.

Tabela 5 – Carácter cristalino dos fósforos de YAG, obtidos por SCS, em função do combustível reportado na literatura.

Combustível utilizado	Carácter cristalino
Glicina	Amorfo [48]
Ureia	YAG + YAP [48]
Glicina + Ureia	YAG [33, 48]
<i>Carbohydrazide</i>	YAG [43, 47]

Pode-se verificar que é possível obter YAG, sem a presença de outras fases, utilizando *carbohydrazide* ou uma mistura de glicina e ureia como combustíveis. No entanto, o *carbohydrazide* não se encontra disponível comercialmente, sendo o seu processo de síntese bastante complexo [43]. Por sua vez, a ureia e a glicina podem ser facilmente adquiridos, sendo que a ureia apresenta excelente reatividade com compostos de alumínio\* e a glicina com compostos de ítrio [48].

### 3.2 Síntese dos fósforos por SCS

Obtiveram-se fósforos de YAG dopados com disprosio ( $Y_{3-x}Al_5O_{12}:Dy_x$ ), com  $x = 0, 0,01, 0,015, 0,02, 0,025, 0,03, 0,05$ , em que  $x$  representa a concentração molar de disprosio. Os fósforos de YAG:Dy foram produzidos por um método de SCS em que foram utilizados como oxidantes nitrato de alumínio [ $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (Merck,  $\leq 100\%$ )], nitrato de ítrio [ $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (Aldrich, 99,9%)] e nitrato de disprosio [ $Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  (Aldrich, 99,9%)]. Os combustíveis utilizados foram ureia [ $NH_2CONH_2$  (Aldrich, 98%)] e glicina [ $NH_2CH_2COOH$  (ReagentPlus, 99,5%)]. O esquema do processo de síntese pode ser consultado na Figura 8.

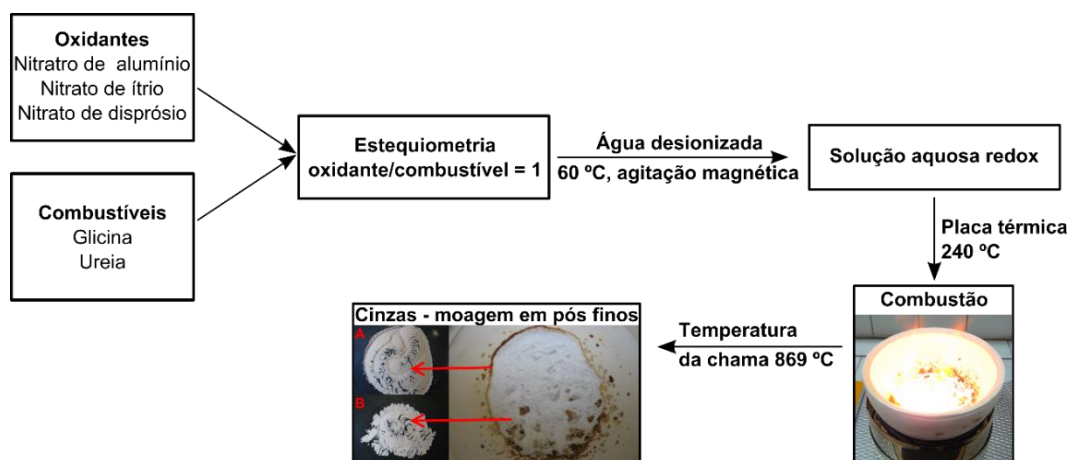


Figura 8 – Esquema do processo de síntese pelo método de SCS de fósforos de YAG:Dy. Adaptado de [43, 49].

A valência, ou poder oxidante/redutor<sup>†</sup>, dos reagentes é determinada aplicando as regras apresentadas anteriormente (ver secção 3.1). Assim, o poder oxidante dos nitratos utilizados é -15 e o poder redutor da ureia é +6 e da glicina é +9. Tendo em conta a valência dos reagentes determinaram-se as massas dos mesmos, de modo a respeitar um coeficiente estequiométrico oxidante/combustível ( $\phi_e$ ) igual a 1. Posteriormente, acrescentou-se 4 ml de água desionizada por cada grama de produto final a obter. Após este passo a solução foi homogeneizada numa placa térmica a 60 °C, com agitação magnética, obtendo-se uma solução aquosa *redox*. De seguida, esta solução foi colocada num cadinho sobre uma placa térmica (Gerhardt ki2) até se

\* Amplamente utilizada na síntese de alumina [43].

† Oxidante no caso dos nitratos e redutor no caso dos combustíveis.

atingir a temperatura de ignição. Da ignição resultaram dois produtos: cinzas amareladas nas paredes do cadinho (parte A) e cinzas brancas no centro do cadinho (parte B). Ao que se seguiu um processo de separação física. O material formado nas paredes do cadinho foi descartado e o material que se formou no centro foi moído em pós finos. A Tabela 6 apresenta as quantidades de reagentes utilizados para a síntese dos fósforos de YAG:Dy.

Tabela 6 – Quantidades de reagentes utilizados na síntese dos fósforos de YAG:Dy.

Concentração de Dy (%mol)	Nitrato de ítrio (g) <sup>1</sup>	Nitrato de Alumínio (g) <sup>1</sup>	Nitrato de disprosio (g) <sup>1</sup>	Ureia (g) <sup>1</sup>	Glicina (g) <sup>1</sup>
0	5,7759	9,4795	0	3,7948	1,8975
1	5,6968	9,4421	0,0664	3,7839	1,8902
1,5	5,6584	9,4274	0,0998	3,7779	1,8867
2	5,6192	9,4085	0,133	3,769	1,8832
2,5	2,7893	4,6954	0,0821	1,8819	0,9414
3	2,7716	4,6863	0,0977	1,8757	0,9384
5	2,6949	4,6535	0,1649	1,8661	0,9357

<sup>1</sup>Erro associado de 0,0001 g.

### 3.3 Pastilhas

As pastilhas foram obtidas compactando  $0,1870 \pm 0,0001$  g de pó fino num diâmetro de 13 mm, aplicando uma força de 5 toneladas (prensa Graseby Specac 15.011) durante 4 minutos. As condições experimentais foram mantidas constantes de amostra para amostra de forma a garantir que todas as pastilhas possuíam a mesma densidade, tornando assim possível a comparação dos resultados de fotoluminescência para as várias amostras, como se explica na secção 4.2.1.

### 3.4 Tratamento térmico

As amostras (pós e pastilhas) foram sujeitas a tratamentos térmicos às temperaturas de 900, 1000, 1100, 1200, 1300 e 1400 °C durante uma hora, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min. Este tratamento térmico foi realizado numa atmosfera de ar e em cadinhos de alumina. O forno utilizado é do fabricante Termolab modelo MLR e permite atingir uma temperatura máxima de 1800 °C.

De referir que alguns dos cadinhos de alumina utilizados teriam sido, anteriormente, contaminados com óxido de térbio. Situação que apenas foi detetada posteriormente, sendo tarde demais, para reiniciar todo o processo de separação e tratamento térmico de novas amostras. Como consequência desta contaminação observaram-se sinais de fotoluminescência típicos da existência de Tb<sup>3+</sup>, devidamente identificados nos resultados apresentados na secção 4.2.3.

### 3.5 Nomenclatura

Ao longo deste documento as amostras de YAG:Dy vão ser identificadas de acordo com a sua concentração de dopante e temperatura de recozimento. De forma genérica vai se utilizar a representação ADyTTB, em que A é a concentração molar de Dy (variando entre 0, 1, 1,5, 2, 2,5, 3 e 5 %mol) e B a temperatura de recozimento em graus Celsius (variando entre 0, 900, 1000, 1100, 1200, 1300 e 1400 °C). A título de exemplo, a amostra de YAG não dopado e sem tratamento térmico é representada por ODyTT0.

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Caracterização estrutural

#### 4.1.1 Difração de raios-X

As medidas de DRX foram efetuadas num difractor PANalytical X'Pert Pro (45 kV, 40 mA) no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro. Foi utilizada a radiação  $K_{\alpha}$  de um ânodo de cobre ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ) e uma variação de ângulo  $2\theta$  entre os  $25$  e os  $90^{\circ}$  com um passo de  $0,02^{\circ}$ .

A Figura 9a) apresenta os difractogramas obtidos para a amostra ADyTT0, ou seja as amostras sem tratamento térmico após a síntese, bem como o padrão de referência JCPDS 33-0040 do YAG [50]. A Figura 9b) apresenta em pormenor o máximo de difração localizado em  $2\theta \sim 36,6^{\circ}$ \*

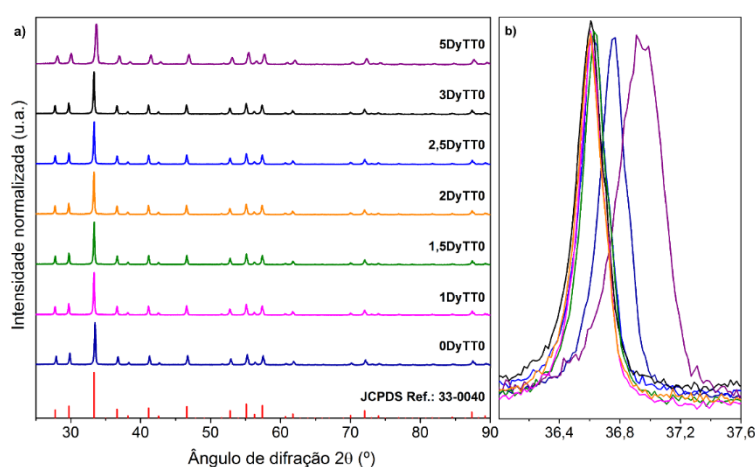


Figura 9 – a) Padrão de referência JCPDS 33-0040 e difractogramas obtidos para a amostra ADyTT0, com  $A = 0, 1, 1,5, 2, 2,5, 3$  e  $5$ , à temperatura ambiente; b) Pormenor do máximo de difração localizado em  $2\theta \sim 36,6^{\circ}$ .

Pode-se observar na Figura 9a) que se obteve YAG, sem a presença de outras fases, para todas as concentrações de disprósio, sem necessidade de qualquer tratamento térmico. Na Figura 9b) pode-se verificar que, para a amostra 5DyTT0, o pico é mais largo e desviado para ângulos mais elevados, sugerindo que para a concentração de 5 %mol a incorporação do dopante na rede causa alguma distorção na mesma. Embora menos pronunciado, também se verifica que o máximo de difração da amostra 0DyTT0 encontra-se, também, desviado para ângulos mais elevados. Pode-se também observar que para as concentrações intermédias a posição do máximo de difração oscila em torno de uma posição média.

A influência do tratamento térmico nas amostras 0DyTTB, 2DyTTB e 5DyTTB com  $B = 0, 900, 1000, 1100, 1200, 1300$  e  $1400$ , pode ser observada na Figura 10a), Figura 11a) e Figura 12a), respetivamente. Também nestas figuras (parte b)) é apresentado em pormenor o máximo de difração localizado em  $2\theta \sim 36,6^{\circ}$ .

\* Único máximo de difração que pode ser indexado inequivocamente à fase YAG, sem qualquer contribuição das outras fases que estejam eventualmente presentes [50].

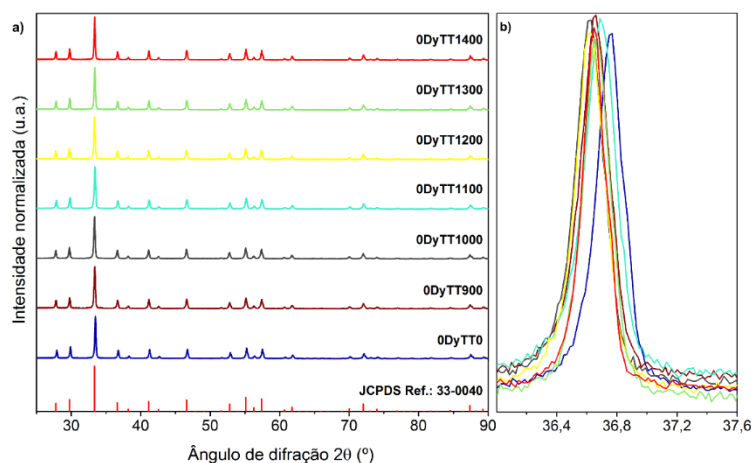


Figura 10 – a) Padrão de referência JCPDS 33-0040 e difractogramas obtidos para a amostra 0DyTTB, com B = 0, 900, 1000, 1100, 1200, 1300 e 1400, à temperatura ambiente; b) Pormenor do máximo de difração localizado em  $2\theta \sim 36,6^\circ$ .

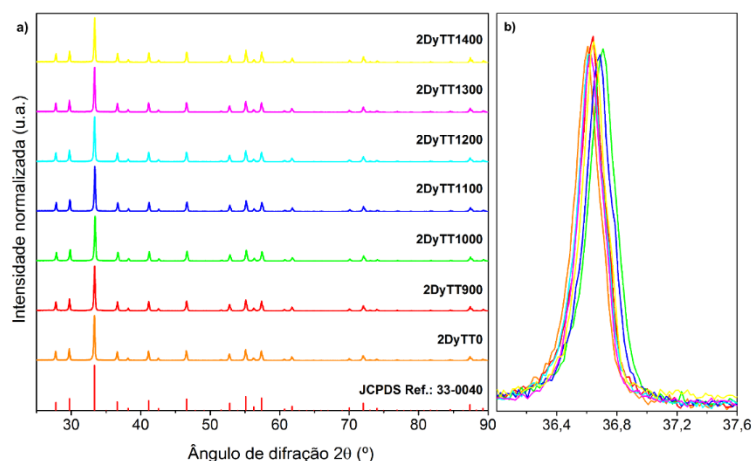


Figura 11 – a) Padrão de referência JCPDS 33-0040 e difractogramas obtidos para a amostra 2DyTTB, com B = 0, 900, 1000, 1100, 1200, 1300 e 1400, à temperatura ambiente. b) Pormenor do máximo de difração localizado em  $2\theta \sim 36,6^\circ$ .

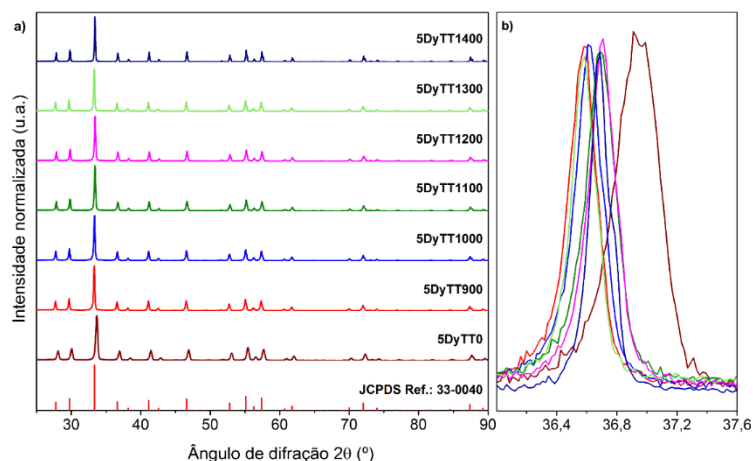


Figura 12 – a) Padrão de referência JCPDS 33-0040 e difractogramas obtidos para a amostra 5DyTTB, com B = 0, 900, 1000, 1100, 1200, 1300 e 1400, à temperatura ambiente. b) Pormenor do máximo de difração localizado em  $2\theta \sim 36,6^\circ$ .

Pode-se observar que o tratamento térmico não induz o aparecimento de nenhuma outra fase do binário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  nas amostras não dopadas, dopadas com 2 %mol e com 5 %mol. Verificando-se o mesmo comportamento para todas as amostras produzidas, ainda que aqui apenas se apresentem os difractogramas de algumas amostras significativas. A Tabela 7 apresenta a posição e a largura a meia altura (FWHM) do máximo de difração localizado em  $2\theta \sim 36,6^\circ$ , para todas as amostras estudadas.

Tabela 7 – Posição e FWHM do máximo localizado em  $2\theta \sim 36,6^\circ$  para todas as concentrações de disprósio e temperaturas de recozimento.

			Concentração de Dy (%mol)						
			0	1	1,5	2	2,5	3	5
Temperatura de recozimento (°C)	0	$(2\theta \pm 0,02)^\circ$	36,73	36,58	36,61	36,58	36,60	36,60	36,91
		$(FWHM \pm 0,02)^\circ$	0,18	0,16	0,16	0,17	0,17	0,17	0,31
	900	$(2\theta \pm 0,02)^\circ$	36,63	36,64	36,56	36,61	36,64	36,59	36,55
		$(FWHM \pm 0,02)^\circ$	0,19	0,18	0,18	0,17	0,19	0,20	0,19
	1000	$(2\theta \pm 0,02)^\circ$	36,59	36,61	36,65	36,67	36,59	36,63	36,59
		$(FWHM \pm 0,02)^\circ$	0,20	0,17	0,19	0,18	0,19	0,19	0,19
	1100	$(2\theta \pm 0,02)^\circ$	36,66	36,70	36,67	36,65	36,62	36,66	36,66
		$(FWHM \pm 0,02)^\circ$	0,21	0,18	0,17	0,18	0,19	0,19	0,20
	1200	$(2\theta \pm 0,02)^\circ$	36,59	36,61	36,72	36,60	36,58	36,65	36,67
		$(FWHM \pm 0,02)^\circ$	0,19	0,19	0,17	0,18	0,18	0,19	0,19
	1300	$(2\theta \pm 0,02)^\circ$	36,63	36,70	36,69	36,60	36,69	36,72	36,58
		$(FWHM \pm 0,02)^\circ$	0,18	0,16	0,16	0,16	0,17	0,16	0,16
	1400	$(2\theta \pm 0,02)^\circ$	36,62	36,67	36,64	36,62	36,67	36,72	36,67
		$(FWHM \pm 0,02)^\circ$	0,15	0,13	0,14	0,15	0,13	0,13	0,13

De forma geral pode-se também verificar que o tratamento térmico não resulta em nenhum aumento da razão sinal/ruído, o que leva a concluir que não conduz a um aumento da qualidade cristalina. Por outro lado, verifica-se, também de forma geral, uma redução da largura a meia altura com o aumento da temperatura de recozimento. Da análise das Figura 10b), Figura 11b) e Figura 12b) verifica-se:

- O máximo de difração da amostra 0DyTT0, que se encontra desviado para maiores ângulos, tende para um valor médio com o tratamento térmico, sugerindo uma recuperação da rede;
- Para a concentração de 2 %mol, a posição do máximo de difração não varia significativamente com o tratamento térmico, sugerindo uma boa incorporação do íon na rede, mesmo sem recozimento;
- Ao contrário da amostra de 2 %mol, nas amostras 5DyTTB verifica-se uma diferença significativa da posição do máximo de difração antes e depois do tratamento térmico. Sugerindo que a temperatura atingida durante a síntese, ou mesmo a duração do próprio processo, não foi suficiente para a boa incorporação do íon, para esta concentração.



Foi também avaliado o efeito do tratamento térmico e da concentração de dopante no parâmetro de rede e no tamanho da cristalite ( $L$ ). O parâmetro de rede foi calculado através da equação de Bragg\* (Equação 16) e da Equação 17 (que exprime a relação entre a distância interplanar ( $d$ ), o parâmetro de rede e os índices de Miller ( $hkl$ ) para um cristal com estrutura cúbica [51]):

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Equação 16

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}.$$

Equação 17

O tamanho da cristalite foi calculado pela fórmula de Scherrer† (Equação 18), que traduz a relação de proporcionalidade inversa entre o tamanho da cristalite e o alargamento dos máximos de difração [54]:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Equação 18

em que  $K$  é o fator de forma das cristalites, e é igual a 0,9 para cristalites esféricas [54]. Assumindo que as contribuições experimentais e da amostra são descritas por funções gaussianas, pode escrever-se  $\beta^2 = \beta_{med}^2 - \beta_{exp}^2$ , em que  $\beta_{med}$  corresponde à FWHM medida e  $\beta_{exp}$  corresponde à FWHM experimental, ambas em radianos [51]. A contribuição experimental pode ser determinada recorrendo a amostras de calibração, que não contribuam para o alargamento dos máximos de difração. No cálculo da cristalite, considerou-se  $\beta_{med}$  como a FWHM do máximo de difração localizado em  $2\theta \sim 36,6^\circ$  e  $\beta_{exp}$  como a FWHM do máximo de difração, da amostra de calibração (boreto de lantânio LaB<sub>6</sub> [55]), localizado em  $2\theta \sim 37,4^\circ$ . A Figura 13 apresenta a variação do parâmetro de rede e do tamanho da cristalite com a concentração molar de disprósio, para as temperaturas de recozimento a) 0; b) 900; c) 1000; d) 1100; e) 1200; f) 1300 e g) 1400 °C.

---

\* O formalismo de W. L. Bragg considera que um cristal é constituído por planos paralelos de iões, separados por uma distância  $d$  (distância interplanar). Neste, os máximos de intensidade de radiação difratada só podem ser observados se a radiação for reflectida especularmente (ângulo de incidência igual ao ângulo de reflexão) e se os raios reflectidos, dos planos sucessivos, interferirem construtivamente. A diferença de percurso entre dois raios é dada por  $2d \sin \theta$ , sendo que para se verificar interferência construtiva esta diferença de percurso tem que ser igual a múltiplos inteiros ( $n$ ) do comprimento de onda da radiação ( $\lambda$ ) [51], [52].

† Scherrer relacionou o alargamento dos máximos de difração com o tamanho da cristalite [53]. No entanto, este alargamento resulta também de uma forte contribuição instrumental e de micro-tensões da rede.

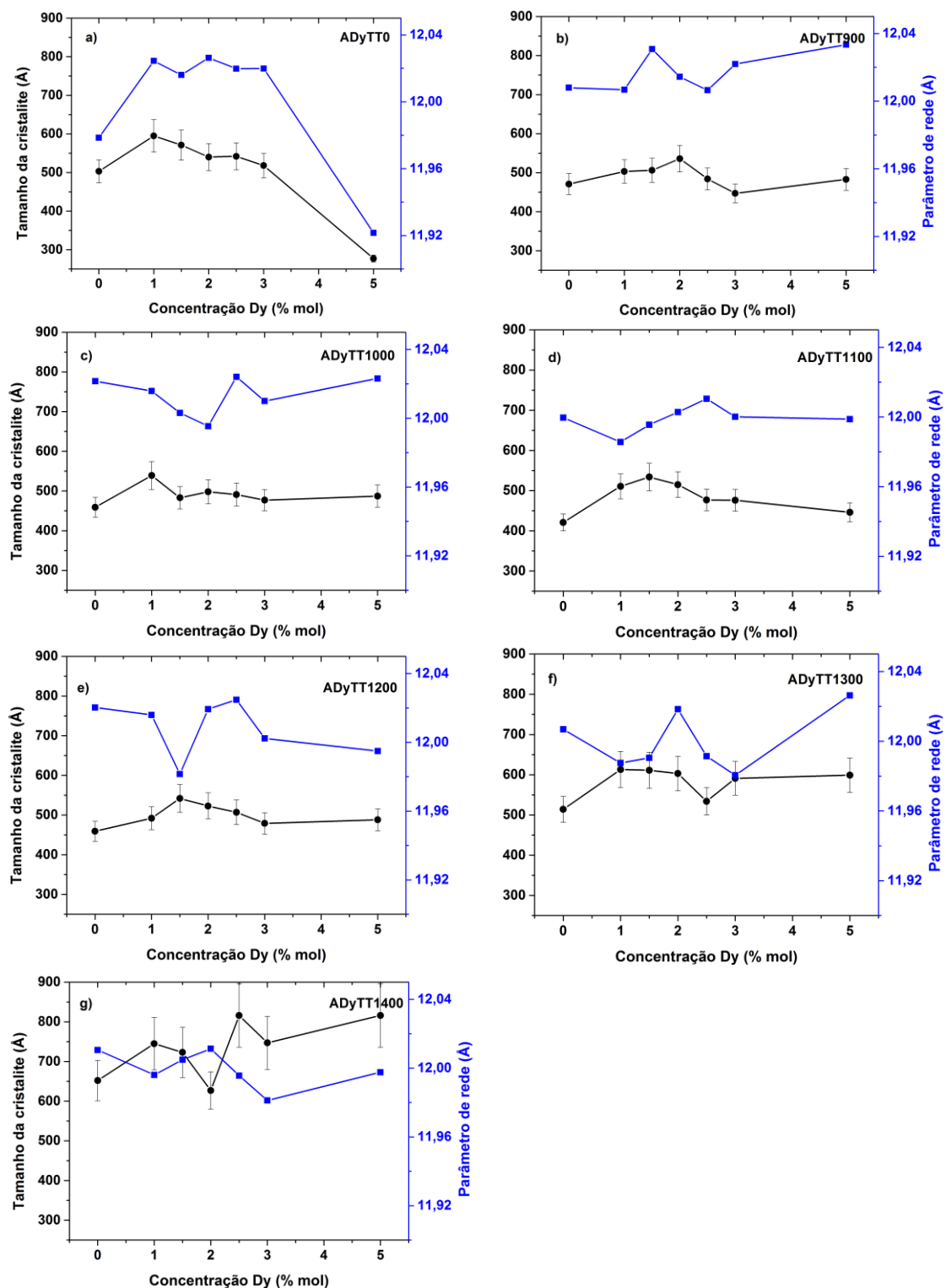


Figura 13 – Variação do tamanho da cristalite (a preto) e do parâmetro de rede (a azul) com a concentração molar de disprósio para todas as temperaturas de recozimento. Erros do tamanho da cristalite representados pelas barras verticais. Erros relativos do parâmetro de rede inferiores a 0,1%.

Da análise da Figura 13 pode-se verificar que:

- O parâmetro de rede das amostras ADyTT0, ou seja após a síntese e antes do tratamento térmico, varia entre os  $11,922 \pm 0,006$  e os  $12,033 \pm 0,006$  Å, o que se encontra de acordo com o valor, reportado na literatura [31], para o YAG de  $12,000 \pm 0,002$  Å;
- As amostras ADyTT0 (Figura 13a)) apresentam a maior variação do parâmetro de rede, quando comparadas com as diferentes temperaturas de recozimento. Esta variação confirma o que foi discutido anteriormente sobre a amostra 5DyTT0 e a distorção da rede causada pela introdução dos iões de Dy<sup>3+</sup>;
- O tratamento térmico, mesmo à temperatura de 900 °C recupera a rede, sendo que o parâmetro de rede oscila entre os 11,98 e os 12,03 Å independentemente da concentração de disprósio e da temperatura de recozimento;
- O tamanho da cristalite não varia de forma constante com a concentração molar de disprósio. Para as amostras ADyTT0 verifica-se que o tamanho da cristalite aumenta da amostra 0DyTT0 para a 1DyTT0, mantendo-se praticamente constante até que diminui abruptamente para a amostra 5DyTT0 – Figura 13a). Enquanto, para as amostras recozidas a temperaturas inferiores a 1400 °C, o tamanho da cristalite varia com a concentração molar de disprósio sem seguir nenhuma tendência. Para as amostras recozidas a 1400 °C observa-se uma tendência identificável para o aumento do tamanho da cristalite com a concentração de disprósio. Verifica-se que independentemente da concentração molar de disprósio o tamanho da cristalite aumentou com o aumento da temperatura de recozimento, como também observado por Raju *et al.* [56].

Pode-se ainda constatar, que se sintetizaram materiais com cristalites de dimensões nanométricas que variam entre os  $\sim 28 \pm 1$  (amostra 5DyTT0) e os  $\sim 82 \pm 8$  nm (amostra 2,5DyTT1400). A Tabela 8 compara os valores obtidos, para o tamanho da cristalite, neste trabalho, com valores reportados na literatura para fósforos de YAG, produzidos pelo método de SCS e por outros (combustão sol-gel (CSG), hidrotérmico (HT) e solvotérmico (ST)).

**Tabela 8 – Variação do tamanho da cristalite de fósforos de YAG com o método de síntese utilizado.**

Tamanho da cristalite <sup>1</sup> (nm)	Material	Método de síntese	Referência
28 - 82	YAG:Dy	SCS	Este trabalho
38,6	YAG:Dy	SCS	[49]
35-78	YAG:Dy	ST	[56]
30	YAG	CSG	[48]
19-34	YAG:Tb	CSG	[57]
21	YAG:Tb	HT	[58]

<sup>1</sup>Calculado aplicando a equação de Scherrer.

#### 4.1.2 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram efetuadas numa geometria de retrodispersão num sistema Jobin Yvon HR800, excitando com um laser de estado sólido Ventus ( $\lambda = 532$  nm), no Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Na Figura 14 apresentam-se os espectros de Raman das amostras 0DyTT0 e 0DyTT1400, na forma de pastilhas. Comparando as amostras, pode-se observar que o espectro da amostra 0DyTT1400 apresenta máximos de intensidade mais estreitos e uma maior razão sinal ruído, que o espectro da amostra 0DyTT0. Considerando que as condições experimentais (distância amostra-objetiva, distância focal da objetiva, parâmetros de aquisição, potência do laser de excitação e

compactação da pastilha) foram mantidas constantes, esta observação indica uma melhoria da qualidade cristalina promovida pelo tratamento térmico, na amostra de YAG não dopado.

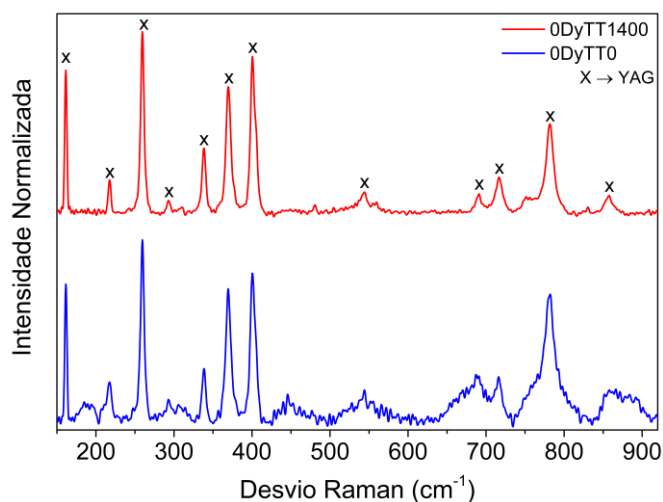


Figura 14 - Espectros de Raman à temperatura ambiente das amostras 0DyTT0 (a azul) e 0DyTT1400 (a vermelho), excitando com 532 nm. Aos espectros foi retirada uma linha de base e efetuada uma normalização ao máximo.

A Tabela 9 apresenta a posição e a simetria dos modos observados neste trabalho, em comparação com os dados experimentais reportados na literatura para o YAG [35, 39] e para o YAP [59].

Tabela 9 – Posição dos modos observados neste trabalho, os modos observados noutros trabalhos [35, 39, 59], a simetria dos modos e a fase a que pertencem.

Modos observados ( $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ )		Modos observados em [35, 39, 59] ( $\text{cm}^{-1}$ )	Simetria	Fase
0DyTT0	0DyTT1400			
161	161	161	$E_g$	YAG
190				
217	217	219\219	$T_{2g}\backslash B_{2g}$	YAG\YAP
259	259	261	$T_{2g}$	YAG
293	293	296	$T_{2g}$	YAG
339	338	339	$E_g$	YAG
369	369	372	$A_{1g}$	YAG
400	400	403\403	$E_g\backslash B_{3g}$	YAG\YAP
446				
544	544	545\540	$T_{2g}\backslash B_{1g}$	YAG\YAP
690	690	690	$T_{2g}$	YAG
716	716	719	$T_{2g}$	YAG
755	756	758	$E_g$	YAG
782	782	785	$A_{1g}$	YAG
859	858	857	$T_{2g}$	YAG

Os modos observados neste trabalho encontram-se de acordo com o observado para a fase YAG na literatura [35, 39]. Também se verificou a eventual existência de modos de vibração da fase YAP em posições coincidentes com modos de vibração da fase YAG. No entanto, caso a fase YAP estivesse presente seria observado um modo de vibração aos  $\sim 182 \text{ cm}^{-1}$  (modo de vibração mais intenso). A ausência deste modo leva a concluir que os modos de vibração observados a 217, 400 e a  $544 \text{ cm}^{-1}$  pertencem unicamente à fase YAG.

Em resumo, pode-se afirmar que os resultados de espectroscopia de Raman são coerentes com os resultados de DRX, confirmando o carácter monofásico das amostras. No entanto, por espectroscopia de Raman foi possível inferir a existência de melhoria da qualidade cristalina com o tratamento térmico, pelo menos para as amostras de YAG não dopada.

#### 4.1.3 Microscopia eletrónica de transmissão

As medidas de TEM foram efetuadas num equipamento Hitachi H9000, utilizando uma tensão de aceleração de 300 kV, no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro. As amostras estudadas foram dispersadas numa solução de álcool etílico, ao que se seguiu um banho ultrassónico de 10 minutos. Posteriormente, foi colocada uma gota sobre a grelha de TEM, e deixou-se o dispersante evaporar ao ar livre.

A Figura 15 apresenta micrografias representativas\*, obtidas por TEM, das amostras CDyTT0 e CDyTT1400, com C = 0, 1, 2 e 5 %mol.

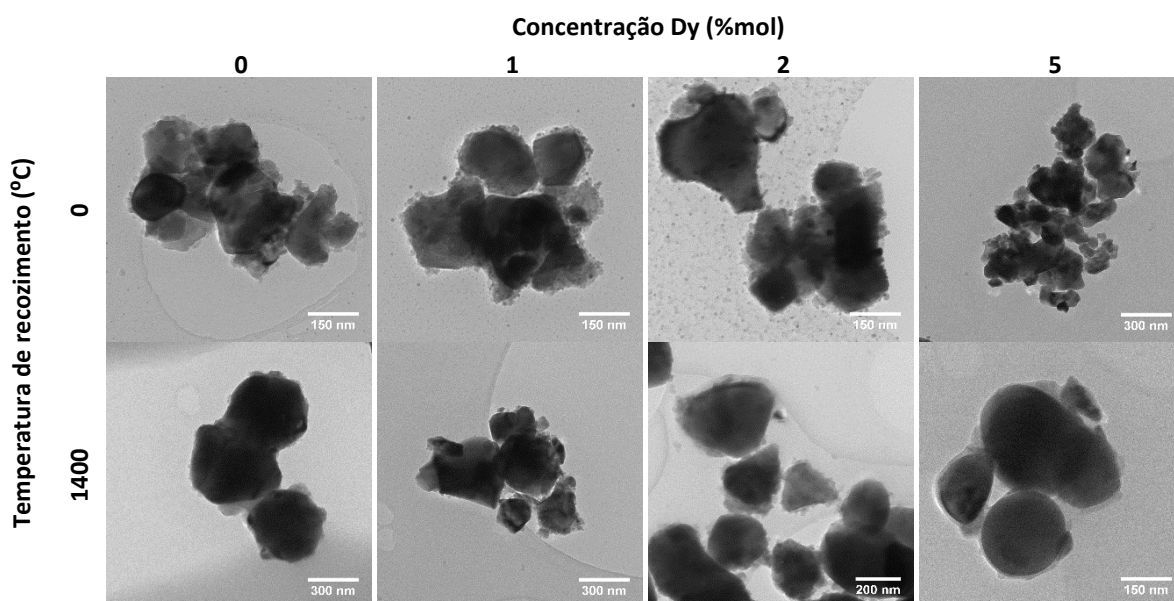


Figura 15 - Micrografias de TEM das amostras CDyTT0 e CDyTT1400, com C = 0, 1, 2 e 5 %mol.

As micrografias de TEM mostram que as partículas se encontram fortemente aglomeradas<sup>†</sup>, impossibilitando uma análise estatística do tamanho de partícula. Assim, determinou-se um intervalo de valores de tamanho da partícula para as várias concentrações e temperaturas de recozimento. Estes resultados encontram-se na Tabela 10.

\* Seleccionadas de forma a representarem a distribuição de tamanhos de partículas observadas nas restantes micrografias.

<sup>†</sup> A forte aglomeração e até agregação das partículas é característica da técnica de síntese, encontrando-se também reportada em [43].

Tabela 10 – Distribuição do tamanho da partícula, em nm, das amostras CDyTT0 e CDyTT1400, com C= 0, 1, 2 e 5 %mol.

		Concentração Dy (%mol)			
		0	1	2	5
Temperatura de recozimento (°C)	0	16 – 170	13 – 247	13 – 252	22 – 143
	1400	16 – 450	20 – 346	22 – 334	20 – 250

Devido à subjetividade inerente ao método de determinação do tamanho da partícula, não é possível estabelecer uma relação do tamanho da partícula com a concentração de dopante. No entanto, é possível observar que o tratamento térmico promove um aumento do tamanho da partícula, sendo coerente com os resultados obtidos por DRX para o tamanho da cristalite. Todavia, é ainda possível encontrar uma ampla distribuição de tamanhos da partícula, sugerindo que o tratamento térmico conduziu a uma coalescência das partículas pequenas, resultando na formação das partículas maiores.

Não é esperado que o tamanho da cristalite determinado por DRX seja superior ao valor mínimo do tamanho da partícula observada em TEM. A explicação para o facto de tal ser observado nestes resultados está na diferente amostragem estatística dos dois processos. Em DRX todo um volume de cerca de 0,1 mm<sup>3</sup> contribui para o sinal, que será dominado pelas cristalites cujos tamanhos se encontrem em maior número. Em TEM o volume de amostragem é muito menor (cerca de 0,18 µm<sup>3</sup>), como também o método de análise utilizado implica uma seleção de partículas de determinados tamanhos, não sendo necessariamente aquelas cujos tamanhos se encontravam em maior quantidade. Para se realizar uma comparação entre os dois resultados seria necessário preparar amostras com uma maior dispersão das partículas (o que não foi conseguido) e ainda obter micrografias de elevado contraste que permitam um tratamento estatístico.

## 4.2 Caracterização ótica

### 4.2.1 Fotoluminescência absoluta

Com o objetivo de quantificar a intensidade da emissão das amostras de YAG:Dy em função da concentração e da temperatura de recozimento, permitindo uma comparação quantitativa entre diferentes amostras, realizaram-se medidas de fotoluminescência absoluta. Para tal recorreu-se a uma esfera integradora, de forma a garantir que a fração de luz que atinge o espectrómetro é representativa de toda a luz emitida pela amostra, como também foram tomadas as necessárias precauções, tais como:

- Na preparação das amostras, sob a forma de pastilhas, garantiu-se que eram o mais idênticas possível, a nível de tamanho e densidade;
- Todo o sistema foi alinhado de forma que o feixe *laser* de excitação incidisse sempre na mesma posição e com o mesmo diâmetro, no centro da pastilha;
- Como o *laser* de excitação era pulsado (com pulsos de 10 ns a 10 Hz) e o sistema de aquisição não se encontrava sincronizado com o “disparo” do *laser*, foi utilizado um tempo de aquisição tal, que eventuais diferenças do número de pulsos (no máximo de 1

por tempo de aquisição) fossem minimizadas, de forma a garantir a mesma intensidade de excitação em todas as amostras;

- Como as amostras tinham dimensão menor que o porta amostras da esfera, garantiu-se a colocação da amostra no centro do mesmo. Ainda assim, e de forma a controlar a variação da intensidade de emissão com a posição da amostra na esfera, foram realizados três espectros por amostra (em que a amostra é retirada e colocada de volta na esfera) e consideradas as intensidades médias;
- Para se contabilizarem eventuais variações da intensidade do *laser* ao longo do tempo, logo de amostra para amostra, e como consequência variações da intensidade de emissão, realizou-se uma medida da potência média (valor médio de 100 medidas de potência) entre cada amostra. A intensidade de emissão foi posteriormente corrigida em função destes dados.

As medidas foram realizadas, à temperatura ambiente, nas amostras ADyTTB, com A = 0, 1, 1,5, 2, 2,5, 3 e 5 %mol e B = 0, 900, 1000, 1100, 1200, 1300 e 1400 °C, compactadas em pastilhas. O aparato experimental utilizado encontra-se esquematizado na Figura 16a).

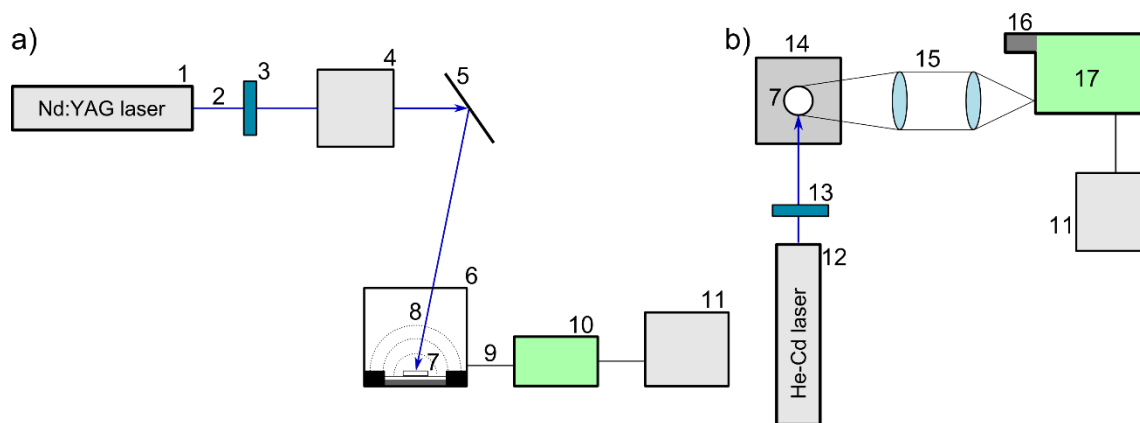


Figura 16 - Esquema do aparato experimental das medidas de fotoluminescência a) absoluta b) relativa com variação de temperatura. Legenda da imagem encontra-se no texto abaixo.

1. Laser pulsado Surelite II/10 Nd:YAG ( $\lambda = 1064$  nm, taxa de repetição de 10 Hz);
2. Emissão *laser* do terceiro harmônico ( $\lambda = 355$  nm);
3. Filtro passa banda centrado nos 355 nm;
4. Medidor de potência modelo S310C da Thorlabs;
5. Espelho plano de UV;
6. Esfera integradora modelo Avasphere-50-REFL da Avantes;
7. Amostra;
8. Emissão da amostra;
9. Fibra ótica modelo FC-UV600-1 da Avantes;
10. Espectrômetro modelo USB4H01290 da Ocean Optics com os parâmetros de aquisição: tempo de integração = 500 ms e número de aquisições = 1000;
11. Computador;
12. Laser gasoso de Hélio-Cádmio (He-Cd),  $\lambda = 325$  nm, modelo IK3452R-F da Kimmon;
13. Filtro da linha do laser, "HC laser clean up filter" modelo F94-325 da AHF Analysentechnik;
14. Crióstato de ponta fria da Oxford Cryogenics;
15. Lentes;
16. Tubo Fotomultiplicador (PMT) Hamamatsu R928;
17. Monocromador Spex 1704.

Em todos os espectros obtidos foi observada uma emissão centrada aos  $\sim 612$  nm, que não pertence às amostras em estudo e que foi associada a uma contaminação prévia das paredes da esfera integradora com óxido de európio. Este sinal foi identificado como a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  do íon trivalente de európio ( $\text{Eu}^{3+}$ ) [60] e em todos os cálculos posteriores foi retirada dos espectros.

A Figura 17 apresenta como exemplo os espectros de fotoluminescência, da região espectral onde se observaram emissões excitando com 355 nm, das amostras ADyTT0.

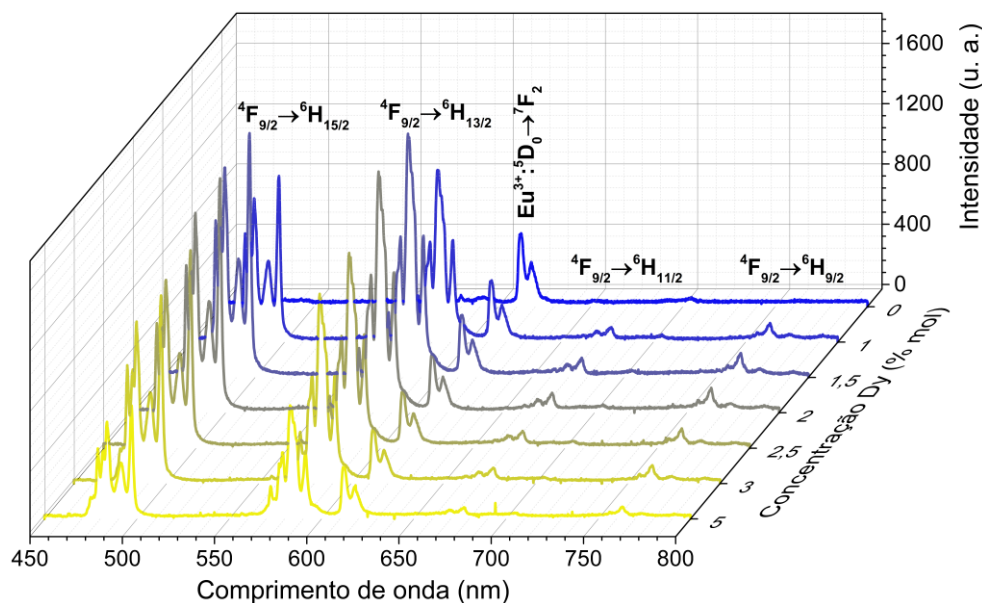


Figura 17 – Espectros de fotoluminescência obtidos à temperatura ambiente para a amostra ADyTT0, excitando com  $\lambda = 355$  nm.

O desdobramento de Stark observado (parcial, devido à baixa resolução espectral do equipamento utilizado nestas medidas) nas emissões do  $\text{Dy}^{3+}$  confirma a introdução do íon e respetiva ativação ótica na matriz cristalina, para todas as concentrações molares de disprósio, excetuando a amostra não dopada. Nesta última, apenas é visível a contaminação da esfera integradora, referida anteriormente. A Figura 17 apresenta, também, a indexação das emissões observadas, às transições entre os níveis do íon trivalente de disprósio. As emissões localizadas aos 495, 581, 675 e aos 763 nm foram indexadas às transições  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_J$  (com  $J = 15/2, 13/2, 11/2$  e  $9/2$ ), respetivamente [61].

De forma a quantificar a intensidade da emissão, calculou-se a área integrada das bandas de emissão centradas aos 495 nm (azul) e aos 581 nm (amarela), utilizando uma rotina de Matlab®, na qual é subtraída uma linha de base aos espectros, seguindo-se o cálculo da área integrada pelo método trapezoidal. Este cálculo foi realizado para todas as concentrações molares de disprósio e repetido para todas as temperaturas de recozimento, sendo que foi realizado para os três espectros adquiridos por amostra. Assim, o valor de área obtido, é o valor médio dos valores obtidos para os três espectros e o erro corresponde ao maior desvio à média. Posteriormente, estes valores foram corrigidos pela potência da fonte de excitação. Esta correção permite comparar os resultados obtidos para as diferentes concentrações (visto, que se verificou uma tendência de diminuição da potência do *laser* ao longo do dia), como também permite comparar os resultados obtidos para as diferentes temperaturas de recozimento (verificou-se também uma diminuição do valor máximo da potência do *laser* entre os diferentes dias de medidas). O erro desta correção foi contabilizado no erro da área integrada.



A Figura 18 apresenta os valores de área integrada da emissão a) aos 495 nm (transição  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ ) e b) aos 581 nm (transição  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ ), em função da concentração molar de disprósio e da temperatura de recozimento. O erro relativo dos resultados obtidos é inferior a 10%, sendo que não é apresentado para não sobrecarregar a imagem.

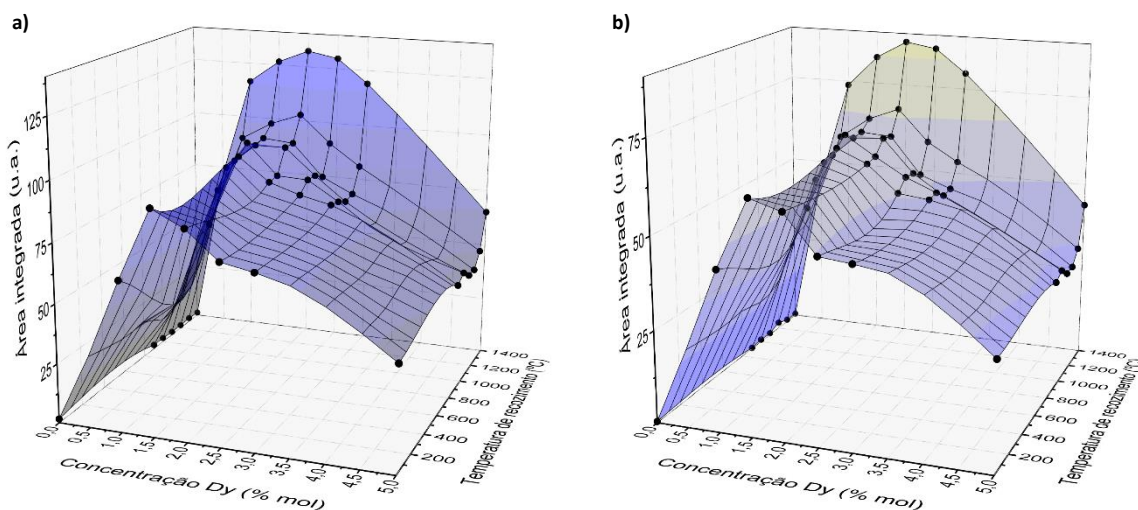


Figura 18 – Área integrada da emissão a) aos 495 nm e b) aos 581 nm em função da concentração molar de disprósio e da temperatura de recozimento. Os pontos pretos correspondem aos valores obtidos, enquanto a superfície funciona apenas como guia visual. Erros relativos inferiores a 10% não representados.

Na Figura 18 a) e b) observa-se a diminuição da intensidade de luminescência com a concentração molar de disprósio, a partir de uma concentração “crítica” que varia entre 1,5 %mol (amostras ATT0, ATT900, ATT1000, ATT1100 e ATT1200) e 2 %mol (amostras ATT1300 e ATT1400). Pode-se também observar, um aumento genérico da área integrada de emissão com o aumento da temperatura de recozimento, independentemente da concentração de dopante. A amostra 2DyTT1400 é a que apresenta emissão mais intensa, em ambas as transições.

Pode-se então deduzir que o tratamento térmico resulta numa melhoria das propriedades luminescentes do material, também observado por Raju *et al.* [56] e que o aumento da concentração de dopante, além dos 1,5 – 2 %mol implica uma redução da emissão. Os mecanismos envolvidos neste fenómeno de extinção da luminescência serão discutidos na secção 4.3.

#### 4.2.2 Fotoluminescência e Fotoluminescência de excitação

As medidas de PL e de PLE, à temperatura ambiente, foram realizadas na amostra 2DyTT1400 (amostra com maior intensidade de luminescência). Os espectros de PLE foram adquiridos recorrendo a um espectrofluorímetro de excitação e a um monocromador de emissão HR 550 (Fluorolog-3, Horiba Scientific), acoplado a um PMT Hamamatsu R928P. As medidas foram adquiridas no modo de aquisição frontal, e como fonte de excitação foi utilizada uma lâmpada de arco de Xénon de 450 W. Os espectros de emissão foram corrigidos para a resposta ótica e de deteção do sistema. Enquanto, os espectros de excitação foram, também, corrigidos pela distribuição espectral da intensidade da lâmpada, tendo sido utilizado um detetor (fotodíodo) de referência.

A Figura 19 apresenta os espectros, normalizados, de PLE ( $\lambda_{em}=495$  e 581 nm) e de PL ( $\lambda_{exc}=355$  nm) da amostra 2DyTT1400 à temperatura ambiente, bem como o diagrama de níveis energéticos do ião de Dy<sup>3+</sup> na matriz de YAG obtido neste trabalho.

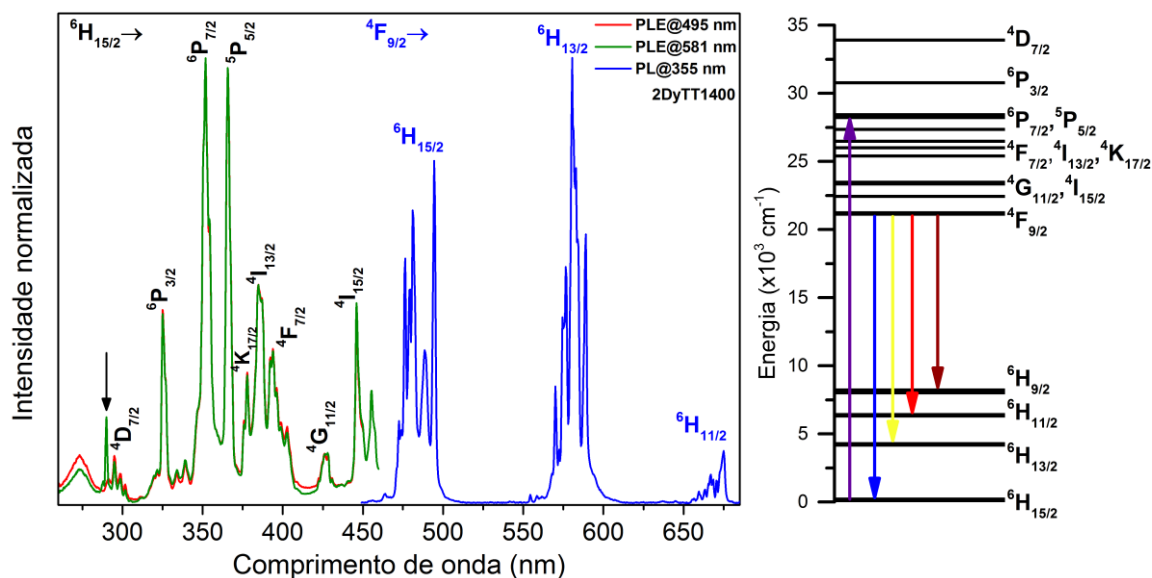


Figura 19 – Espectros de PLE ( $\lambda_{em}=495$  nm a vermelho,  $\lambda_{em}=581$  nm a verde) e espectro de PL ( $\lambda_{exc}=355$  nm a azul) da amostra 2DyTT1400 com identificação das transições envolvidas. A seta identifica um sinal característico do aparato experimental e não da amostra. Ao lado, esquema de níveis energéticos do  $Dy^{3+}$  na matriz de YAG obtido neste trabalho.

Os espectros de PLE apresentados na Figura 19 mostram que as duas emissões monitorizadas são promovidas pelas mesmas absorções. Assim, as absorções observadas aos 295, 325, 351,8, 365,8, 377,8, 384,8, 393,8, 426 e 446 nm correspondem às transições  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4D_{7/2}$ ,  ${}^6P_{3/2}$ ,  ${}^6P_{7/2}$ ,  ${}^6P_{5/2}$ ,  ${}^4K_{17/2}$ ,  ${}^4I_{13/2}$ ,  ${}^4F_{7/2}$ ,  ${}^4G_{11/2}$  e  ${}^4I_{15/2}$ , respetivamente [61]. Ao excitar com um comprimento de onda de 355 nm promove-se a transição  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$  correspondente a um dos máximos de PLE registados para as emissões aos 495 e aos 581 nm. A análise, dos espectros de PLE e de PL, permitiu construir o diagrama de níveis energéticos apresentado na Figura 19, onde se encontra identificada a transição promovida pela excitação a 355 nm, e as emissões observadas, no visível, do nível  ${}^4F_{9/2}$ . Pode-se portanto concluir, que a excitação do  $Dy^{3+}$  não envolve transferência de energia da rede para o íon mas que a absorção é feita nos estados energéticos superiores do  $Dy^{3+}$ .

Verificou-se ainda por PL (resultados não apresentados) a não existência de sinais associados a defeitos intrínsecos da matriz de YAG, como por exemplo, os centros F usualmente observados a 400, 428, 496 e 520 nm, quando excitados no UV [62]. Este facto sugere, em conjunto com os resultados de caracterização estrutural, uma boa incorporação do Dy na rede do YAG, seguindo a estequiometria da reação utilizada.

#### 4.2.3 Fotoluminescência com variação da temperatura

As medidas de fotoluminescência relativa com variação da temperatura foram realizadas na amostra de 2DyTT1400, excitando com um laser de He-Cd ( $\lambda = 325$  nm). A luz foi dispersa por um monocromador Spex 1704 (1 m de distância focal, rede de difração  $1200 \text{ mm}^{-1}$ ) e detetada por um PMT Hamamatsu R928. O aparato experimental utilizado encontra-se esquematizado na Figura 16b).

A Figura 20 apresenta os espectros de fotoluminescência da amostra 2DyTT1400 com a variação da temperatura. Os espectros foram adquiridos entre os 450 e os 800 nm, com um passo de 0,5 nm, um tempo de integração de 1 s e foram posteriormente corrigidos em função da resposta do PMT.

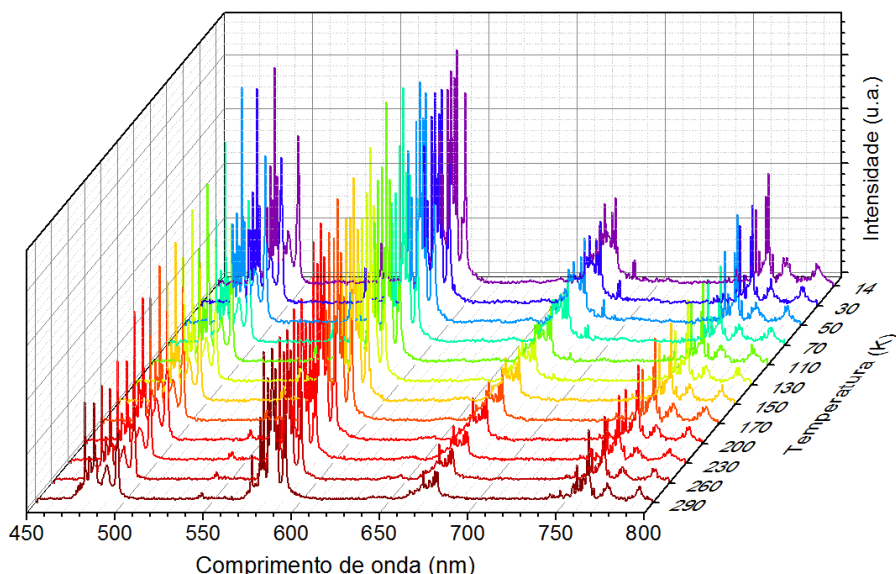


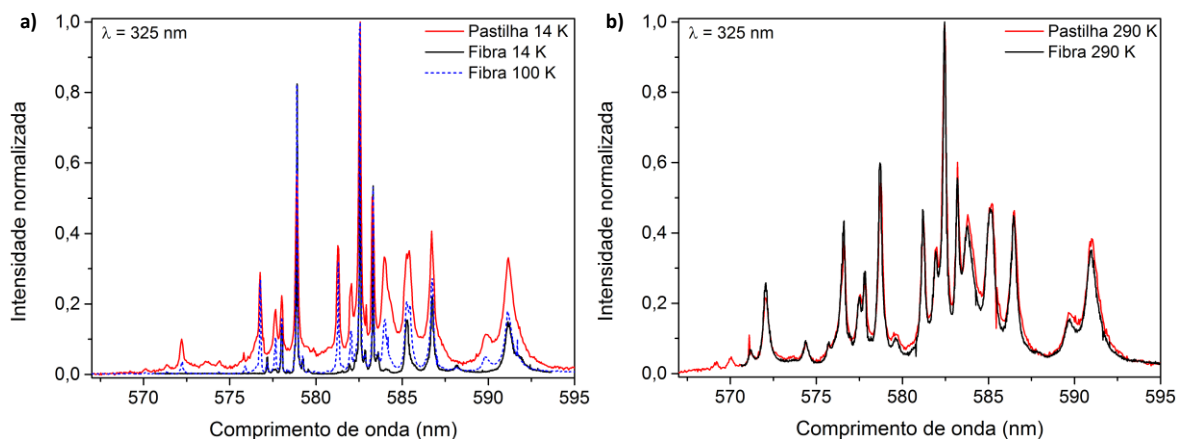
Figura 20 – Espectros de fotoluminescência ( $\lambda = 325$  nm) da amostra 2DyTT1400 com a variação da temperatura.

Na Figura 20 é possível identificar as emissões características do  $Dy^{3+}$ , identificadas na Figura 17. Do mesmo modo, pode-se observar uma emissão localizada aos 544 nm, que foi identificada como sendo a transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  do íon trivalente do térbio ( $Tb^{3+}$ ) [63] que, como referido anteriormente, se deve a uma provável contaminação do cadinho utilizado na síntese.

O número de desdobramentos de Stark pode indicar a simetria local da posição ocupada pelo íon de  $Dy^{3+}$ . Como visto na secção 2.2, o número de desdobramentos previstos para o nível  $^6H_{13/2}$  é de sete. No entanto, como a emissão observada se trata de uma transição do nível  $^4F_{9/2}$  para o  $^6H_{13/2}$ , à temperatura ambiente, podem-se observar até trinta e cinco desdobramentos de Stark. A baixa temperatura (14 K), apenas o nível de Stark de menor energia do nível  $^4F_{9/2}$  está povoado\* [41], e assim é esperado que se observem os sete desdobramentos† de Stark do nível  $^6H_{13/2}$ . A Figura 21 apresenta os espectros da emissão resultante da transição  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$  realizados com um passo de 0,05 nm, à temperatura de 14 K (Figura 21a) e à temperatura de 290 K (Figura 21b)) da amostra 2DyTT1400. É também apresentado na Figura 21 os espectros de emissão da referida transição numa fibra de YAG:Dy crescida por fusão de zona com *laser* (LFZ) [64], para as temperaturas de 14 e 100 K (Figura 21a)) e de 290 K (Figura 21b)).

\* Separação entre o nível inferior e o consecutivo é de  $37 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto a energia térmica a 14 K é de  $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$  [41].

† Isto se o íon  $Dy^{3+}$  ocupar apenas a posição do  $Y^{3+}$  na rede. Caso ocupe mais do que uma, o que se observa é uma sobreposição dos desdobramentos de Stark característicos da simetria local da posição ocupada pelo íon.



**Figura 21 – Espectros da emissão aos 581 nm, excitando com 325 nm, a) à temperatura de 14 K (a vermelho este trabalho e a preto e azul [64]) e b) à temperatura de 290 K (a vermelho este trabalho e a preto [64]).**

O número de desdobramentos de Stark observados a baixa temperatura (Figura 21a)) é superior ao previsto. Pode-se também observar que, à temperatura ambiente (Figura 21b)), o número de componentes de Stark aumenta, devido às transições induzidas pelo povoamento térmico de estados de Stark de energia superior dentro do nível emissor. O facto do número de componentes de Stark, a baixa temperatura, ser superior a sete pode indicar, como dito anteriormente, que o íon ocupa mais que uma posição na estrutura. No entanto, e comparando os resultados obtidos nesta amostra com os obtidos numa fibra de YAG:Dy [64], onde se sabe ter existido uma excelente incorporação do Dy na rede do YAG, verifica-se que várias das transições observadas a  $T=14$  K neste trabalho se devem já ao povoamento térmico dos referidos estados de Stark de energia superior dentro do nível emissor, apenas possível para temperaturas mais elevadas. Considerando que a separação entre o estado de Stark inferior e o seguinte é de  $37\text{ cm}^{-1}$  [41], a temperatura local da amostra deveria ser de cerca de 53 K, para que este estado pudesse ser povoado termicamente e consequentemente observado. Por comparação com os resultados citados [64] estima-se que a temperatura real esteja entre os 70 K e os 100 K. Uma análise mais detalhada das condições experimentais que foram utilizadas para obter a PL com variação da temperatura permitiu identificar um problema com o controlador de temperatura, assim como, um possível mau contacto térmico entre a ponta fria do criostato e o suporte onde a amostra foi colocada.

Assim, a explicação mais provável para o elevado número de linhas observadas a baixa temperatura é que a temperatura medida pelo termopar não seja a temperatura local da amostra. Também todos os resultados apresentados deverão sofrer, ainda que não de forma tão pronunciada como a baixa temperatura, de um elevado erro por defeito nos valores das temperaturas apresentados. Infelizmente, este problema apenas foi detetado na fase final da escrita desta dissertação pelo que não houve hipótese de, em tempo útil, repetir a experiência. Optou-se então por apenas fazer uma análise qualitativa dos efeitos da temperatura da amostra na emissão do íon, que se apresenta de seguida.

Na Figura 22 observa-se a variação da área integrada das três emissões mais intensas com a temperatura. É possível verificar que existe uma diminuição na intensidade da emissão com o aumento da temperatura. Esta diminuição de intensidade é mais pronunciada na emissão vermelha, sendo que verifica-se uma diminuição para cerca de um terço da intensidade inicial. Para as outras bandas verifica-se uma redução de 30% da intensidade inicial.

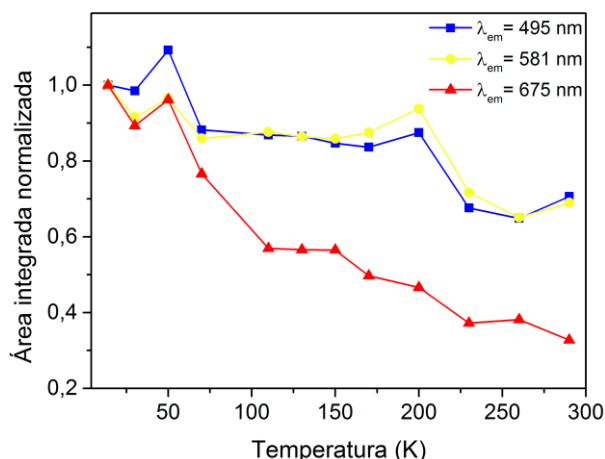


Figura 22 – Área integrada das emissões centradas aos 581, 495 e 675 nm com variação da temperatura, excitando com 325 nm. A escala de temperaturas é apenas indicativa (ver texto acima).

O efeito do povoamento térmico combinado com uma sobreposição dos estados eletrônicos, que permitiria uma relaxação do sistema por meios não radiativos, é pouco intenso nos íons trivalentes de terras raras, devido ao fraco acoplamento entre as transições eletrônicas e vibracionais [12, 13]. Por conseguinte, a diminuição da intensidade de emissão com a temperatura, deverá estar relacionada com um processo de transferência de energia por relaxamento cruzado ressonante, ativado pelo aumento da temperatura. Para que estes processos ressonantes ocorram, é necessário que a diferença de energia entre os níveis eletrônicos dos dois centros envolvidos seja muito semelhante. Esta situação torna-se possível com o povoamento térmico dos respectivos estados vibracionais, aumentando assim a probabilidade de transferência de energia por relaxamento cruzado e diminuindo, como observado, a intensidade de emissão.

#### 4.2.4 Fotoluminescência resolvida no tempo

Com o objetivo de estudar a dinâmica dos processos de despovoamento do estado emissor, foram realizadas medidas de TRPL excitando o estado  ${}^6P_{7/2}$  (comprimento de onda de 355 nm) e monitorizando no máximo de emissão da banda amarela ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ ) aos 581 nm. As medidas foram efetuadas no domínio do tempo utilizando uma janela de 5 ms, um atraso máximo de 10 ms, um incremento de 0,05 ms e um atraso inicial 0,05 ms (este atraso inicial permite evitar o pulso da excitação). Os espectros foram adquiridos recorrendo a um espectrofluorímetro de excitação e a um monocromador de emissão HR 550 (Fluorolog-3, Horiba Scientific) acoplado a um PMT Hamamatsu R928P. As medidas foram adquiridas no modo de aquisição frontal e como fonte de excitação foi utilizada uma lâmpada pulsada de Xénon.

A Figura 23 apresenta os resultados das medidas de tempos de vida da emissão das amostras 1DyTT1400 a), 2DyTT1200 b), 2DyTT1400 c) e 5DyTT1400 d), e os respetivos ajustes a um decaimento exponencial simples (linha a vermelho). Estas amostras foram escolhidas por dois motivos: 1) permitir comparar o efeito da temperatura de recozimento nos tempos de vida das amostras dopadas com 2 %mol (intensidade de emissão máxima). Sendo que as temperaturas foram escolhidas em conformidade com resultados preliminares (modelo de Van Uitert, apresentado na Figura 32), que indicaram uma possível alteração do tipo de interação entre centros, de dq para dd; 2) permitir comparar o efeito da concentração no tempo de vida e por conseguinte na eficiência quântica em função da concentração (discutido na secção 4.3), tendo sido escolhida uma amostra, onde se assume que a concentração é suficientemente baixa para se

poder desprezar o referido efeito de transferência de energia (1DyTT1400), uma segunda amostra que apresentava a máxima intensidade de emissão (2DyTT1400), e uma última com a máxima concentração de dopante utilizada (5DyTT1400). Selecionaram-se as amostras da temperatura de recozimento mais elevada, visto que apresentavam a maior intensidade de emissão.

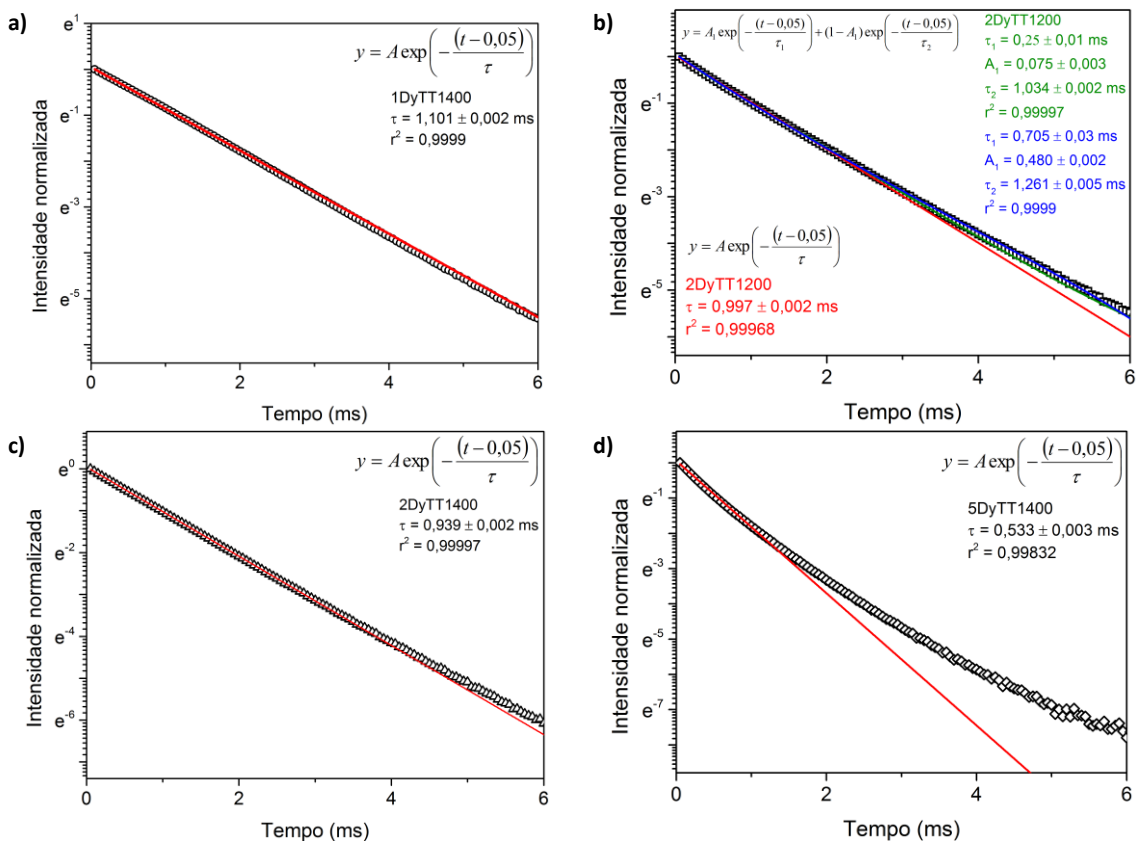


Figura 23 – Dados de tempos de vida das amostras 1DyTT1400 a), 2DyTT1200 b), 2DyTT1400 c) e 5DyTT1400 d) monitorizando a emissão amarela (581 nm). A vermelho apresenta-se o ajuste exponencial simples, a verde e a azul (amostra 2DyTT1200) o ajuste biexponencial.

Comparando os resultados em função da concentração de Dy verifica-se que, com o aumento desta o decaimento afasta-se de um comportamento exponencial simples, evidenciando um aumento da relevância dos processos não radiativos de de-excitação, do estado emissor dependentes da concentração.

Verifica-se também que o decaimento da emissão da amostra 1DyTT1400 segue claramente uma exponencial simples ( $r^2 = 0,9999$ ), o que indicaria que, para esta concentração, os processos não radiativos ainda não seriam relevantes. De referir que os resultados de rendimento quântico, apresentados na secção seguinte, contrariam esta hipótese, pelo que se regressará posteriormente a este assunto. O tempo de vida desta amostra, determinado pelo decaimento exponencial simples, é de  $1,101 \pm 0,002$  ms.

Comparando os resultados das amostras 2DyTT1200 (Figura 23b)) e 2DyTT1400 (Figura 23c)) verifica-se em ambos os casos um desvio do modelo da exponencial simples, particularmente para o caso da amostra recozida a menor temperatura. Este desvio estará relacionado, por um lado, com o exposto no parágrafo anterior e, por outro lado, pode indicar que para a temperatura de 1200 °C nem todo o  $Dy^{3+}$  foi incorporado em posições idênticas da rede. Neste caso, o ião poderá ocupar posições de diferente simetria, mas com o tratamento térmico a 1400 °C os



mecanismos de relaxação da rede e de difusão do íon permitiram um rearranjo tal que o  $Dy^{3+}$  passou a ocupar apenas uma posição. Nesta situação, espera-se que o decaimento da intensidade de emissão tenha um comportamento descrito pela soma dos respetivos comportamentos exponenciais, pesada pela densidade relativa de centros. Na Figura 23b) apresenta-se o resultado deste modelo, considerando a situação mais simples em que o  $Dy^{3+}$  se encontra em duas posições diferentes. De referir que o ajuste dos dados experimentais ao modelo biexponencial, permite a sua reprodução com uma vasta gama de parâmetros, dos quais se apresentam duas situações limite na Figura 23b). De facto, tanto densidades relativas muito diferentes (p. ex.  $A = 0,92$ ;  $A = 0,08$ ) com os respetivos tempos de vida, também, muito diferentes (1 ms; 0,3 ms), como densidades relativas similares ( $A = 0,48$ ;  $A = 0,52$ ) com tempos de vida próximos (0,7 ms; 1,3 ms) permitem obter excelentes ajustes ( $r^2 > 0,9999$ ). Perante tais resultados é inconclusiva, em função dos dados experimentais apresentados, a existência ou não, de íons de  $Dy^{3+}$  em mais que uma posição na rede cristalina do YAG para a amostra 2DyTT1200.

Por outro lado, e como referido anteriormente, o desvio de uma exponencial simples pode também indicar a existência mecanismos não radiativos de despovoamento do estado excitado. Como por exemplo, a ocorrência de transferência de energia entre centros, o que é coerente com o observado em PL. Este assunto será abordado mais à frente (secção 4.3), de uma forma integrada com os resultados obtidos por outras técnicas.

Todos os valores de tempo de vida obtidos encontram-se na gama do esperado para transições proibidas por dipolo elétrico, assim como de acordo com os valores reportados na literatura\* que variam entre os 0,911 e os 0,648 ms.

#### 4.2.5 Rendimento quântico

As medidas de rendimento quântico (QY) foram realizadas nas amostras ADyTT1400, com  $A = 1, 1,5, 2, 2,5, 3$  e 5 %mol. Os espectros foram obtidos com recurso a um espectrofluorímetro de excitação e a um monocromador de emissão HR 550 (Fluorolog-3, Horiba Scientific) acoplado a um PMT Hamamatsu R928P e a uma esfera integradora Quanta- $\phi$  F-3029. A radiação é guiada até ao interior da esfera por fibra ótica, sendo a emissão da amostra coletada por outra fibra ótica que guia o sinal até ao monocromador de emissão. Como fonte excitação foi utilizada uma lâmpada de arco de Xénon de 450 W. Os espectros de emissão e de excitação foram corrigidos em função da resposta ótica e de deteção do sistema.

De forma a evitar a segunda ordem da excitação, calculou-se apenas o rendimento quântico das transições  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  e  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  (495 e 581 nm). Os espectros (amostra e referência) de excitação foram obtidos com um tempo de integração de 0,1 s, enquanto os espectros de emissão (amostra e referência) foram obtidos com um tempo de integração de 1 s, sendo que foi posteriormente introduzido um fator de correção de 10 no cálculo do rendimento quântico. A referência consiste num suporte vazio. A Figura 24a) apresenta os espectros de excitação, enquanto a Figura 24b) apresenta os espectros de emissão da banda aos 495 nm da amostra 2DyTT1400.

---

\* YAG:Dy produzido por um método de epitaxia em fase líquida [40].

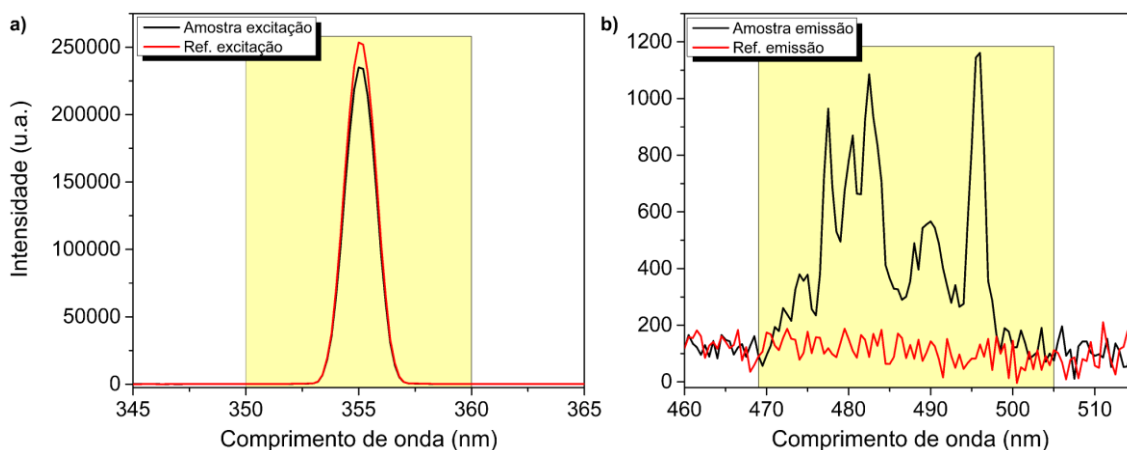


Figura 24 – a) Espectros de excitação b) espectros de emissão para a amostra 2DyTT1400 e para a referência. Excitando com  $\lambda = 355$  nm. São também indicados os limites de integração utilizados (retângulos amarelos).

São também apresentados na Figura 24 os limites de integração considerados durante todas as medidas. Para a emissão aos 581 nm a área integrada foi calculada dos 565 aos 605 nm. Para o cálculo das áreas integradas das outras amostras foi empregue o mesmo método. O QY é calculado posteriormente através da Equação 19:

$$\varphi = \frac{(Em_a - Em_r)/10}{Ex_r - Ex_a} \times 100\% \quad \text{Equação 19}$$

em que  $Em_a$  ( $Em_r$ ) é a área integrada da emissão da amostra (referência),  $Ex_a$  ( $Ex_r$ ) é a área integrada da excitação da amostra (referência) e o fator de 10 é o fator de correção dos diferentes tempos de integração utilizados na medição dos espectros de excitação e de emissão.

A Figura 25a) apresenta os resultados obtidos para o QY das emissões aos 495 e aos 581 nm das amostras ADyTT1400, para  $A > 0$ , excitando com 355 nm para o estado  ${}^6P_{7/2}$ . A Figura 25b) apresenta a área integrada normalizada de absorção (a preto) e de emissão (a verde) em função da concentração de disprósio, utilizados para o cálculo do QY. O valor apresentado é o valor médio obtido em dois ensaios realizados nas mesmas condições, enquanto o erro consiste no desvio à média. Apesar de serem apresentados na Figura 25 os resultados referentes à amostra 2DyTT1400 não foram considerados em todas as análises relativas ao QY, tendo-se extrapolado um QY = 2,7% a partir do comportamento do QY com a concentração. Esta amostra foi excluída devido às alterações criadas na superfície da amostra no decorrer das medidas de PL com temperatura (realizadas anteriormente). Esta modificação da superfície da amostra altera particularmente as suas propriedades de absorção, conduzindo a um artificial baixo valor de QY, como pode ser inferido dos resultados apresentados na Figura 25b).



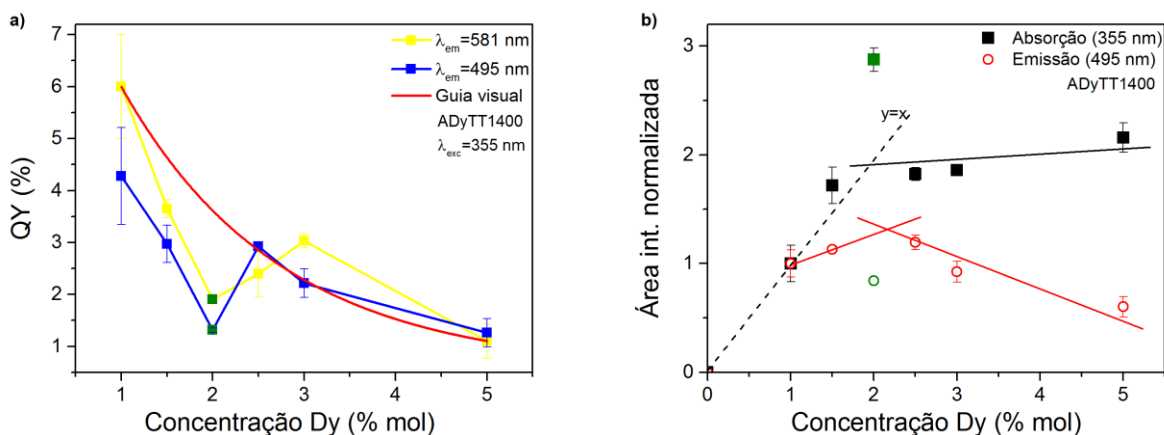


Figura 25 a) QY das emissões aos 495 e aos 581 nm, excitando com  $\lambda = 355$  nm; b) área integrada de absorção e de emissão das amostras ADyTT1400, normalizada à amostra 1DyTT1400. A linha em a) é uma guia visual da evolução do QY da emissão aos 581 nm e em b) a linha a tracejado é a reta  $y=x$  e as linhas a cheio são ajustes lineares. O ponto a verde identifica os dados experimentais relativos à amostra 2DyTT1400, que foram excluídos da análise (ver texto).

Pode-se observar que, no geral, o QY da emissão aos 581 nm é superior ao QY da emissão aos 495 nm, o que é coerente com a diferença entre os números quânticos do momento angular  $J$ , pois transições permitidas por dipolo forçado com  $\Delta J = 0, \pm 2$  (como no caso da banda amarela  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ ) são hipersensíveis [12]. Na Figura 25a) é possível observar que a amostra 1DyTT1400 é a que apresenta um rendimento quântico superior ( $6 \pm 1$  %). A partir desta concentração verifica-se uma diminuição constante do rendimento quântico\*, até ao valor mais baixo observado para a amostra 5DyTT1400 ( $1,1 \pm 0,5$  %). De forma geral, pode-se observar na Figura 25b) uma diminuição da intensidade de emissão para concentrações superiores a cerca de 2 %mol, o que, tendo em conta os erros apresentados, é coerente com o observado anteriormente em PL (Figura 18).

A Figura 25b) sugere que a absorção é o fator preponderante no rendimento quântico. A absorção é mais eficiente para as concentrações de 1 e 1,5 %mol, o que pode ser observado pelo declive de  $1,10 \pm 0,07$  %mol<sup>-1</sup> da reta a tracejado. Isto indica, que para estas concentrações o incremento da absorção, segue aproximadamente o incremento da concentração numa relação de um para um (ao longo da linha a tracejado). Para as concentrações mais elevadas o ajuste linear (linha contínua a preto) mostra uma quase estabilização ( $m \sim 0,05$  %mol<sup>-1</sup>) da absorção com a concentração de Dy. A observação destes dois regimes de absorção sugere que existem outros fenómenos, dependentes da concentração, que não permitem uma absorção eficiente. Por outro lado, observa-se uma diminuição da emissão com declive  $m = -0,13 \pm 0,02$  %mol<sup>-1</sup> a partir dos 2 %mol indicativo da existência de fenómenos que despovoam o centro emissor. Pode-se então inferir que a redução da emissão se deve não só a fenómenos que despovoam o estado emissor, mas também à estabilização da absorção com o aumento da concentração de Dy.

Comparando o regime crescente da absorção e da emissão (linha a tracejado e linha contínua com declive positivo), observa-se que o declive do ajuste linear da absorção é cerca de cinco vezes superior ao declive do ajuste linear da emissão. Isto indica que deve existir um despovoamento não radiativo mesmo para baixas concentrações, o que vai de encontro dos resultados de TRPL apresentados e discutidos na secção 4.3. Com o aumento da concentração a taxa de despovoamento não radiativo torna-se superior à taxa de despovoamento radiativo, observando-se um decréscimo na intensidade da emissão a partir de 1,5 – 2,5 %mol.

\* Também observado por Bachmann *et al.* [65] em fósforos de YAG:Ce.

A Tabela 11 compara o rendimento quântico obtido para os fósforos de YAG:Dy com o reportado na literatura para a granada de gadolínio e gálio (*Gadolinium Gallium Garnet* - GGG) dopada com disprósio (transição  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ ). É também apresentado o rendimento quântico do fósforo de YAG:Ce.

**Tabela 11 – Rendimento quântico de granadas dopadas com disprósio e do fósforo YAG:Ce.**

Material	QY (%)	$\lambda_{exc}$ (nm)	Referência
$Y_{2,99}Al_5O_{12}:Dy_{0,01}$	$6 \pm 1$	355	Este trabalho
$Gd_{2,94}Ga_5O_{12}:Dy_{0,06}$	71,4	353	[66]
$Y_{2,99}Al_5O_{12}:Ce_{0,01}$	89	450	[65]

Pode-se observar que o rendimento quântico determinado neste trabalho é muito inferior ao apresentado pelo mesmo íon numa matriz de GGG. Sugerindo que, na matriz de GGG, a taxa de despovoamento não radiativo é inferior à taxa de despovoamento radiativo. Os fósforos de YAG:Ce apresentam um QY máximo de 89%, no entanto, para as concentrações de Cério utilizadas comercialmente em pc-WLEDs o QY é aproximadamente de 81% [65]. Que no entanto, continua a ser um valor bastante elevado, quando comparado com o QY máximo obtido.

### 4.3 Transferência de energia

Da secção 2.1.2 sabe-se que é mais provável que o centro dador transfira a sua energia para um centro aceitador, em detrimento da sua emissão, se a distância entre centro dador e aceitador for inferior à distância crítica. Este parâmetro foi calculado Equação 13 (apresentada na secção 2.1.2.1.3). O volume da célula cristalográfica foi calculado a partir do parâmetro de rede determinado por DRX e considerou-se que o íon  $Dy^{3+}$  podia ocupar qualquer uma das 24 posições do  $Y^{3+}$  na rede. Assumiu-se a concentração crítica como: a concentração a partir da qual, a intensidade da luminescência do centro dador, na presença do aceitador, é metade da intensidade da luminescência do dador, sem aceitador. Assim, assumindo a intensidade máxima da luminescência, como sendo a intensidade da luminescência do centro dador sem aceitador, verifica-se que essa intensidade cai para metade para a concentração de 5 %mol de dopante. A concentração de 5 %mol foi considerada como a concentração crítica para todas as temperaturas de recozimento. Tendo-se obtido uma distância crítica constante com a temperatura de recozimento e de aproximadamente  $14 \text{ \AA} \pm 0,05\%$  (uma representação gráfica pode ser consultada na Figura 32).

Considerando as concentrações de dopagem utilizadas (de 1 %mol a 5 %mol), que o raio iónico do íon  $Dy^{3+}$  é idêntico ao raio iónico do íon  $Y^{3+}$  e uma distribuição uniforme de íons  $Dy^{3+}$  incorporados no cristal de YAG ocupando as posições do ítrio, pode-se estimar que os íons  $Dy^{3+}$  se encontrarão separados por distâncias entre quatro e uma vez o parâmetro de rede, isto é, cerca de  $48 \text{ \AA}$  e  $12 \text{ \AA}$ , respetivamente para a concentração de 1 %mol e de 5 %mol. Assim, e comparando estes valores com a distância crítica obtida pode-se concluir que para a concentração mais elevada, onde nitidamente a distância entre os  $Dy^{3+}$  é inferior à distância crítica, a probabilidade de transferência é superior à probabilidade de emissão. Também se verifica que a distância crítica determinada, é superior à distância crítica necessária, para que a transferência de energia ocorra por troca quântica ( $5 \text{ a } 8 \text{ \AA}$ ) [12], confirmando que a transferência de energia se dá por interações multipolares elétricas.

### 4.3.1 Dependência da concentração

A Figura 26 apresenta em a) a intensidade de emissão e em b) o tamanho da cristalite das amostras ADyTTB, excetuando a amostra ODyTTB (ambos normalizados à concentração de 1 %mol) em função da concentração de dopante.

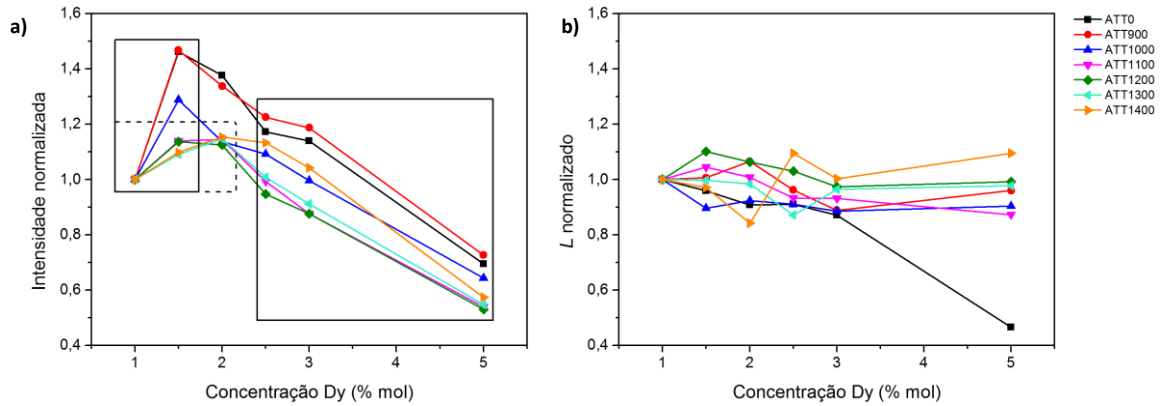


Figura 26 – a) Intensidade normalizada e b) tamanho da cristalite normalizado das amostras ADyTTB, excetuando A = 0, em função da concentração de dopante.

Observou-se a diminuição da intensidade da luminescência com a concentração de disprósio, referida na secção 4.2.1, a partir de uma concentração “crítica”. É possível identificar três comportamentos distintos: um para baixas temperaturas de recozimento (até 1000 °C) em que a emissão aumenta até aos 1,5 %mol; um intermédio (temperaturas entre 1000 °C e 1200 °C) onde, a emissão, para as concentrações de 1,5 e 2 %mol, estabiliza e um outro para as temperaturas de 1300 e 1400 °C, onde a emissão aumenta sempre até a concentração de 2 %mol de Dy. Estes resultados indicam a existência de um processo que, com temperaturas de recozimento elevadas, permite compensar o efeito negativo do aumento da concentração a partir de 1,5 %mol. No entanto, tal compensação apenas permite acomodar mais 0,5 %mol de Dy, a partir dos quais o processo inicial de extinção da emissão com a concentração domina novamente.

Na Figura 26b) pode-se observar que o tamanho da cristalite não varia significativamente com a concentração de disprósio para todas as temperaturas de recozimento (no total as variações são inferiores a 10%), exceto para as amostras não recozidas. Correlacionando os resultados pode-se afirmar que a diminuição de intensidade é independente do tamanho da cristalite. A diminuição de intensidade com o aumento da concentração do ião de Dy<sup>3+</sup> tem sido explicada, na literatura [40, 41], como resultado de relaxação cruzada. Este mecanismo permite um despovoamento do nível <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> por transferência de energia para um centro adjacente, neste caso outro ião de Dy<sup>3+</sup> a uma certa distância, extinguindo as transições estudadas. Um esquema do mecanismo de relaxação cruzada do ião de Dy<sup>3+</sup> no YAG pode ser consultado na Figura 7.

A dependência da probabilidade de transferência com a concentração de disprósio é abordada nas seguintes subsecções, para as amostras ADyTT1400, com A = 1, 2 e 5 %mol.

#### 4.3.1.1 Tempo de vida e rendimento quântico

Como discutido anteriormente (secção 2.1.2) determinando o tempo de vida de uma transição e o seu rendimento quântico é possível calcular as taxas de despovoamento de um nível energético. Reescrevendo a Equação 14 obtém-se a Equação 20:

$$\tau_R = \frac{\tau}{\phi} \quad \text{Equação 20}$$

em que  $\tau_R$  é o tempo de vida radiativo (equivalente ao inverso de  $k_R$ ). Aplicando a Equação 20 aos dados de rendimento quântico e de tempo de vida\* da amostra 1DyTT1400 determinou-se um tempo de vida radiativo de  $20 \pm 4$  ms. Assumindo que para a concentração de 1 %mol não existe transferência de energia, o tempo de vida determinado experimentalmente corresponde a  $\tau_0$ , que é independente da concentração de disprósio. Considerando que para as restantes concentrações existe transferência de energia, o decaimento da intensidade da emissão ao longo do tempo pode ser ajustado à Equação 21:

$$I(t) = cte + I_0 e^{-(t-t_0) \times \left(\frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_{DA}}\right)} \quad \text{Equação 21}$$

em que  $\tau_{DA}$  é o inverso da probabilidade de transferência,  $t_0$  o atraso temporal inicial e  $cte$  é uma correção à intensidade de fundo do PMT. Realizando o ajuste em simultâneo dos dados de tempo de vida das duas amostras, em que o parâmetro  $\tau_0$  é fixo e partilhado entre ambas, pode-se determinar o parâmetro  $\tau_{DA}$  em função da concentração de dopante (Figura 27).

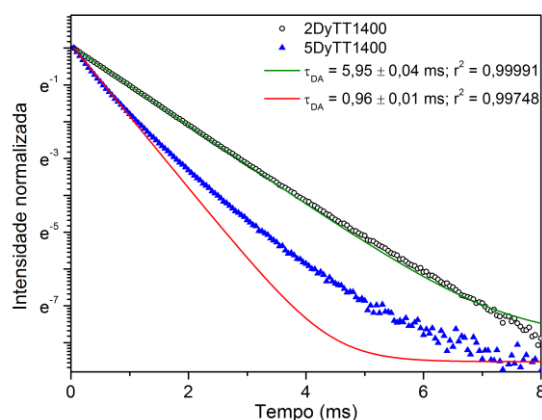


Figura 27 – Ajuste da Equação 21 aos dados de tempo de vida para amostras 2DyTT1400 e 5DyTT1400.

Pode-se observar que este modelo simples ajusta bem ( $r^2 = 0,99991$ ) o decaimento da emissão da amostra de 2 %mol, enquanto o decaimento da emissão da amostra dopada com 5 %mol só é ajustado até aos 1,5 ms. Sugerindo que para esta concentração existem diferentes mecanismos de despovoamento dos presentes para a amostra de 2 %mol, sendo esta ideia explorada mais à frente. Comparando as duas amostras pode-se observar uma diminuição do tempo de vida associado à transferência de energia, ou seja, um aumento da probabilidade de transferência, o que é coerente com a diminuição do rendimento quântico também observada. Este facto pode ser explicado por uma redução da distância entre iões, o que torna o processo de transferência mais eficiente e consequentemente uma diminuição do número de fótons emitidos.

Os dados da secção 4.2.4 para a amostra 1DyTT1400 são coerentes com a inexistência de processos não radiativos (comportamento exponencial simples da emissão) de despovoamento do nível emissor, o que implicaria um QY mais elevado. Esta discrepância pode ser explicada, tendo em conta que:

- a migração de energia entre centros é um processo de transferência de energia que envolve os estados excitados de iões adjacentes [67], e que assim sendo, não afeta o despovoamento do nível emissor. Por outro lado, é plausível que afete o povoamento do nível  $^4F_{9/2}$ , visto que permite a transferência de energia para centros de extinção (com emissão fora da região de comprimentos de onda estudada), como também devido à rapidez destes processos (na ordem dos nanossegundos). Quando comparados com as

\* Determinado pelo ajuste a uma exponencial simples.

transições entre níveis da orbital  $4f$  dos iões  $\text{Ln}^{3+}$ , que são processos lentos, é plausível que este povoamento do estado excitado por migração de energia, conduza a uma fraca absorção, resultando num baixo rendimento quântico. No entanto, a migração de energia necessita que a distância entre iões seja muito reduzida, ou seja, que a concentração de iões seja muito elevada, o que não é o caso.

- o tempo de vida intrínseco é diferente do tempo de vida radiativo, o que implica a existência fenómenos não radiativos que não afetam o carácter exponencial simples do despovoamento do nível emissor.

#### 4.3.1.2 Modelo IH

Como visto anteriormente (secção 2.1.2.1) o modelo IH traduz o decaimento da emissão do centro dador na presença de uma concentração  $c$  de aceitadores, no caso em que existe uma interação multipolar elétrica entre centros. Reescrevendo e calculando a Equação 10 no ponto  $t = \alpha\tau_0$  (seleccionado por uma questão de simplicidade matemática) para uma interação dd (escolhida em função dos resultados apresentados na secção 4.3.2) obtém-se a Equação 22:

$$-\ln(I(\alpha\tau_0)) = \alpha + \Gamma(1/2) \times \frac{c}{c_c} \alpha^{1/2} \quad \text{Equação 22}$$

em que  $\alpha$  é um número inteiro. Considerando que  $c/c_c = k C/C_{TC}$ , ou seja, que a razão entre concentração de aceitadores e concentração crítica de aceitadores é proporcional à razão entre a concentração dopante\* e a concentração crítica total†, e substituindo na Equação 22, obtém-se uma equação linear em  $C/C_{TC}$  com  $y = -\ln(I(\alpha\tau_0))$ ,  $x = C/C_{TC}$  e  $m = k \times \Gamma(1/2)\alpha^{1/2}$ . A Figura 28 apresenta o ajuste linear realizado, bem como a constante de proporcionalidade  $k$ , determinada a partir do declive da reta. De forma a obter um intervalo de confiança para  $k$  consideraram-se duas situações extremas, uma em que  $\alpha = 1$ , e outra em que  $\alpha = 6$ .

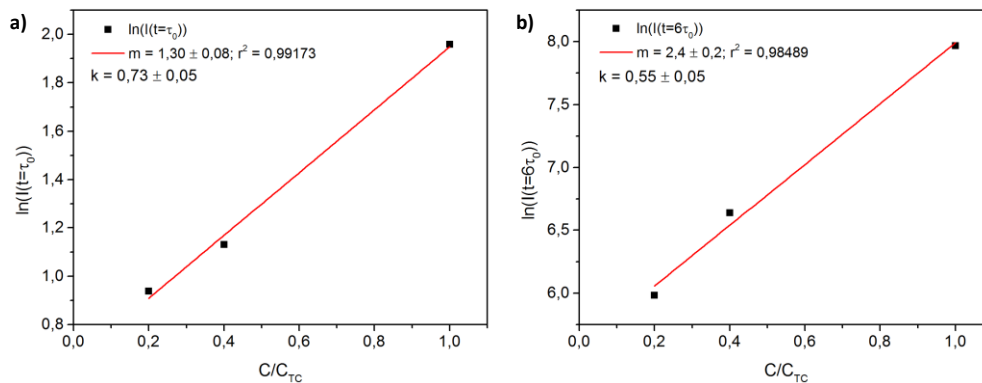


Figura 28 – Logaritmo neperiano da intensidade no ponto  $t = \alpha\tau_0$  em função de  $C/C_{TC}$  com a)  $\alpha=1$  e b)  $\alpha=6$ .

Pode-se observar que os dados apresentam um comportamento linear, sendo possível obter o intervalo [0,55; 0,73] para o valor de  $k$ . Conhecendo o intervalo de confiança de  $k$  pode-se calcular um intervalo para a variável  $c/c_c$ , em função da razão  $C/C_{TC}$ , para as amostras 1DyTT1400, 2DyTT1400 e 5DyTT1400 - Tabela 12.

\* Concentração de Dy das amostras estudadas, neste caso, 1, 2 e 5 %mol.

† Considerada como 5 %mol, justificação na secção 4.3.2.

Tabela 12 – Intervalo de confiança de  $c/c_c$  para as concentrações de 1, 2 e 5 %mol.

Concentração de Dy (%mol)	Intervalo de $c/c_c$
1	[0,11; 0,15]
2	[0,22; 0,29]
5	[0,55; 0,73]

Utilizando o tempo de vida intrínseco determinado anteriormente ( $\tau_0 = 1,101 \pm 0,002$  ms), verificou-se que não foi possível ajustar o modelo IH (dd) aos dados de tempo de vida das amostras 1DyTT1400, 2DyTT1400 e 5DyTT1400 (resultados não apresentados). A explicação para este facto é simples. O tempo de vida intrínseco determinado anteriormente teve em conta que não existe transferência de energia na amostra de 1 %mol, o que é equivalente a não existirem centros aceitadores. Da Equação 22 determinou-se uma concentração de aceitadores não nula para a amostra 1DyTT1400, daí que o modelo IH (dd) falhe para esse valor de  $\tau_0$  determinado. Assim, optou-se por se libertar este parâmetro no ajuste da amostra 1DyTT1400, obtendo-se um  $\tau_0 = 1,18$  ms. Posteriormente, utilizando este valor de tempo de vida intrínseco para todas as amostras efetuaram-se os ajustes apresentados na Figura 29.

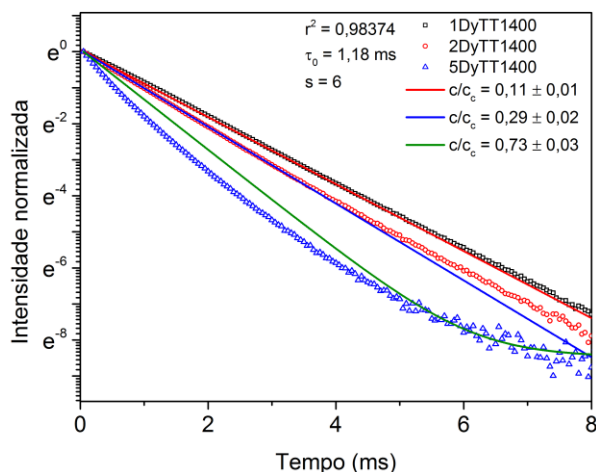


Figura 29 – Ajuste do modelo IH (interação dd) para as amostras 1DyTT1400, 2DyTT1400 e 5DyTT1400.

O modelo IH (dd) permite o ajuste das amostras dopadas com menor concentração, enquanto falha ao ajustar o decaimento da emissão da amostra mais dopada. Evidenciando que para esta concentração o processo de despovoamento do nível emissor é mais complexo do que uma interação multipolar elétrica entre iões vizinhos. Para além da interação dd tentou-se ajustar os resultados para outras interações (dq, qq) verificando-se não ser possível o ajuste (resultados não apresentados).

Em resumo pode-se afirmar que o decaimento da emissão da amostra 5DyTT1400 não é bem ajustado a uma exponencial simples (secção 4.2.4), nem a um modelo simples de despovoamento com probabilidade de transferência não nula e nem pelo modelo IH. Este desvio pode indicar a existência de:

- processos de despovoamento não radiativos dependentes da concentração, o que contradiz a premissa de um tempo de vida intrínseco não dependente da concentração, pela qual se guiam os modelos aplicados, explicando a não convergência do ajuste;
- processos de transferência de energia entre iões não contemplados neste trabalho, como por exemplo, modelos que assumam uma distribuição não uniforme dos centros, em que devido às diferentes distâncias entre eles, poderiam existir vários tipos de interação;
- ião  $Dy^{3+}$  em diferentes posições da rede, e por conseguinte, diferentes ambientes locais;

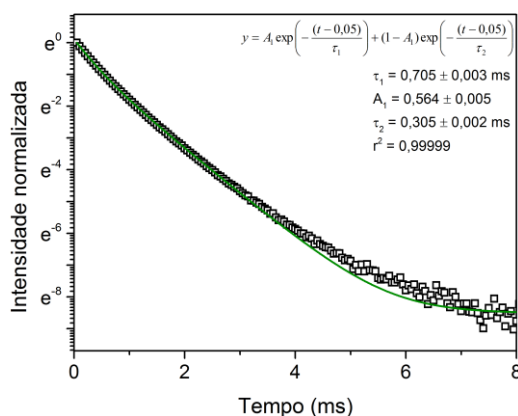


Figura 30 – Ajuste do decaimento da emissão da amostra 5DyTT1400 a um modelo biexponencial.

Observa-se na Figura 30 que o modelo biexponencial é o que melhor ajusta o decaimento da emissão ( $r^2 = 0,99999$ ).

- uma combinação dos três processos mencionados anteriormente.

### 4.3.2 Dependência da temperatura de recozimento

#### 4.3.2.1 Modelo de Van Uitert e modelo de Huang

Por não ser possível estabelecer uma relação entre o parâmetro de interação e a temperatura de recozimento pelo modelo IH, optou-se pelos modelos da concentração de dopante: o modelo de Van Uitert [17] e o modelo de Huang [19] apresentados na secção 2.1.2.1.2. Nestes, o tipo de interação é definido pelo parâmetro  $s$  (ou  $s_H$ ) das respetivas equações (Equação 11 e Equação 12).

A Figura 31a) apresenta, como exemplo explicativo do método utilizado em todas as amostras, a parametrização dos resultados experimentais das amostras ADyTT900 e ADyTT1400 ao modelo de Van Uitert. Em cada amostra os ajustes foram realizados para os vários tipos de interação, sendo que foi escolhido o ajuste com um maior coeficiente de correlação ( $r^2$ ) como aquele que melhor parametriza a amostra, obtendo-se assim o parâmetro  $s$ . Foi também realizado, para verificação do método utilizado, um ajuste livre em que o parâmetro  $s$  não foi fixo. Verificou-se em todas as amostras que o parâmetro  $s$  desse ajuste livre, se aproxima bastante do valor determinado pelo melhor  $r^2$ .

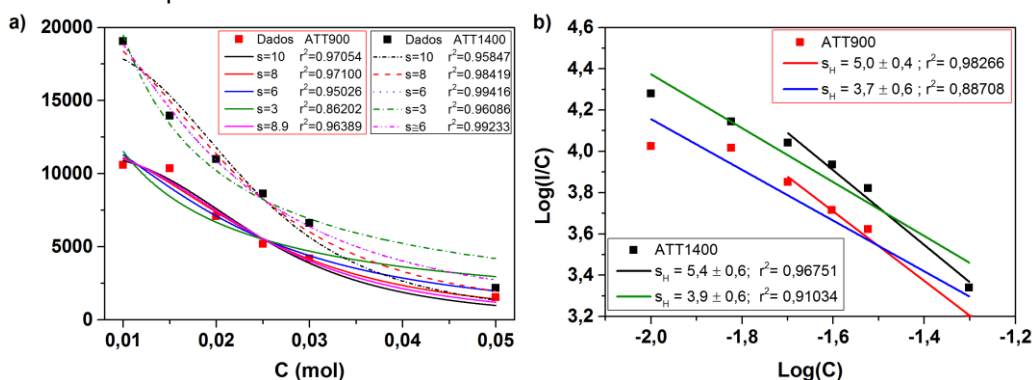


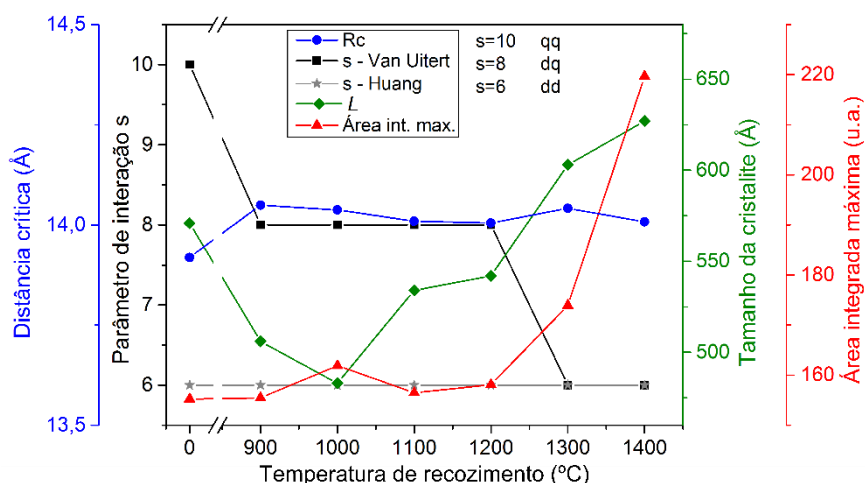
Figura 31 – Exemplo dos ajustes realizados nas amostras ADyTT900 e ADyTT1400 para a determinação do parâmetro de interação a) segundo o modelo de Van Uitert b) segundo o modelo de Huang.

Na Figura 31b) apresentam-se, também como exemplo do que foi feito para todas as amostras, as parametrizações realizadas nas mesmas amostras (ADyTT900 e ADyTT1400) seguindo o modelo de Huang. Estas parametrizações foram realizadas considerando dois domínios. No primeiro domínio realizaram-se ajustes considerando todas as concentrações de disprósio (a verde e a



azul) conforme a referência [20]. Enquanto, no segundo domínio apenas se consideraram as concentrações mais elevadas (2 %mol a 5 %mol), conforme a referência [68]. A mesma metodologia foi aplicada às restantes amostras. Verificou-se (pelo valor de  $r^2$ ) que para todas as amostras o modelo que melhor se ajusta aos resultados experimentais é o que considera o segundo domínio, logo escolheu-se este como representativo da parametrização das amostras para obter os valores de  $s_H$  que definem o tipo de interação.

Na Figura 32 mostram-se, em função da temperatura de recozimento, os resultados obtidos por estes dois modelos, em conjunto com o parâmetro da distância crítica. Encontra-se também representado o valor máximo de área integrada de emissão registado para cada temperatura e o respetivo tamanho da cristalite desse conjunto de amostras\*.



**Figura 32 – Variação da distância crítica ( $R_c$ ), do parâmetro  $s$  e da área integrada máxima e tamanho da cristalite das amostras EDyTTB, com  $E = 1,5, 1,5, 1,5, 1,5, 1,5, 2$  e  $2$ , e com  $B = 0, 900, 1000, 1100, 1200, 1300$  e  $1400$  com a temperatura de recozimento.**

O parâmetro de interação foi calculado aplicando o modelo de Van Uitert e modelo de Huang das concentrações mais elevadas. Refira-se que utilizando o modelo de Huang aplicado a todas as concentrações, obteve-se um parâmetro de interação típico de transferência de energia por interação de troca, o que, tendo em conta o valor de distância crítica obtido não é plausível. Pode-se observar que os resultados obtidos pelo modelo de Van Uitert indicam uma dependência do parâmetro de interação com a temperatura de recozimento, evoluindo de uma interação dq dominante para uma interação dd dominante para as temperaturas de recozimento mais elevadas. O que indica que para temperaturas de recozimento menores que  $1200$  °C, a razão  $\alpha_{dq}/R^8$  é superior à razão  $\alpha_{dd}/R^6$ , o que é coerente com o facto das transições estudadas serem proibidas por dipolo elétrico. Assumindo que o fator de peso  $\alpha_{dd}$  não depende da temperatura de recozimento, a interação dd só se torna dominante se a distância entre centros aumentar.

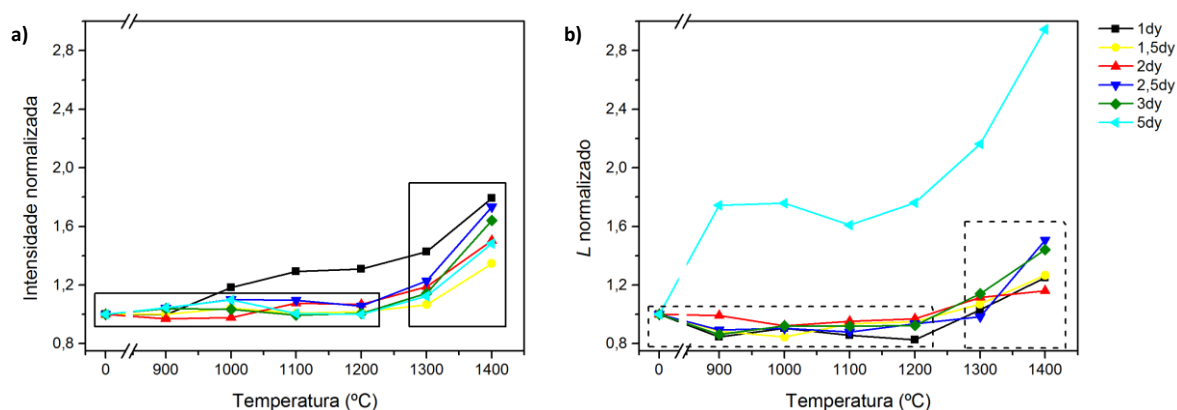
Pelo modelo de Huang determinou-se uma interação dd dominante, independente da temperatura de recozimento. O facto da interação dd ser dominante, implica que a distância entre centro dador e aceitador seja suficientemente elevada, para que a interação dq seja desprezável, pois para transições proibidas por dipolo elétrico é previsto que o fator  $\alpha_{dq}$  seja superior a  $\alpha_{dd}$ . Esta hipótese é suportada pelos dados de DRX, que mostraram que o parâmetro de rede não varia com a temperatura de recozimento.

Pode-se também observar na Figura 32 que a área integrada de emissão e o tamanho da cristalite aumentam com a temperatura. Esta tendência foi também observada em nanopartículas

\* Amostras EDyTTB, com E igual a 1,5, 1,5, 1,5, 1,5, 1,5, 2 e 2 %mol e  $B = 0, 900, 1000, 1100, 1200, 1300$  e  $1400$  °C.



de ítria ( $Y_2O_3$ ) dopadas com  $Eu^{3+}$  [69], em que o aumento da intensidade de emissão se encontra relacionado com uma redução relativa de centros de extinção de luminescência localizados na superfície da nanopartícula, devido a uma diminuição da razão área de superfície/volume. Foi-se então verificar, aplicando ao caso em estudo, a referida correlação, a qual poderia indicar a existência de centros de extinção nas fronteiras de grão do cristal, logo na periferia da cristalite. Para tal considerou-se que as nanopartículas eram esferas de diâmetro igual ao tamanho  $L$  da cristalite e por conseguinte a razão área de superfície/volume  $A/V$  será proporcional a  $1/L$ , logo um aumento de  $L$  implicaria um aumento da intensidade de emissão se os centros de extinção estiverem localizados na periferia da cristalite. A Figura 33 apresenta a variação a) da intensidade de emissão normalizada e b) do tamanho da cristalite normalizado das amostras ADyTTB, excetuando 0DyTTB, com a temperatura de recozimento.



**Figura 33 – a) Intensidade normalizada e b) tamanho da cristalite normalizado das amostras ADyTTB, excetuando as amostras 0DyTTB, em função da temperatura de recozimento.**

A intensidade de emissão mantém-se praticamente constante até à temperatura de 1200 °C para todas as concentrações excetuando, a amostra dopada com 1 %mol, para à qual se verifica um aumento da intensidade de emissão a partir da temperatura de 900 °C. Verifica-se também que a partir da temperatura de 1200 °C, se regista um aumento da intensidade de emissão para todas as amostras sendo a amostra 1DyTTB a que apresenta o maior aumento de intensidade de emissão, cerca de 1,8 vezes, com a temperatura. Na Figura 33b) observa-se que o tamanho da cristalite é praticamente constante dos 900 aos 1200 °C e que aumenta para todas as concentrações, a partir dos 1200 °C.

Correlacionando a intensidade de emissão com o tamanho da cristalite, pode-se afirmar que apresentam comportamentos semelhantes, sendo a temperatura de 1200 °C, a temperatura a partir da qual se verifica um aumento dos dois parâmetros. No entanto, a amostra 1DyTTB desvia-se desta tendência, visto que o aumento de intensidade, registado até aos 1200 °C encontra-se associado a uma redução do tamanho da cristalite. Sugerindo que, pelo menos para esta amostra o aumento de intensidade de emissão não pode ser explicado por uma diminuição dos defeitos de superfície como resultado do aumento do tamanho da cristalite. Para as restantes amostras, a intensidade de emissão e o tamanho da cristalite apresentam o mesmo comportamento com a temperatura, sendo que o modelo avançado por Krishna *et al.* [69] é uma hipótese viável para explicar o aumento da intensidade de emissão com a temperatura de recozimento.

Em fósforos de YAG:Ce o aumento da intensidade de emissão, com a temperatura de recozimento, foi atribuído a uma melhoria da qualidade cristalina, e a uma incorporação perfeita do ião  $Ce^{3+}$  nos locais ocupados pelo ião  $Y^{3+}$  [70]. No entanto, este não deve ser o caso, visto que os autores observaram que o tratamento térmico eliminava uma fase de óxido de cério que impedia a sua incorporação no YAG. Neste trabalho, tal não se verificou com o disprósio, sendo essa teoria descartada.

## 4.4 Importância tecnológica

Um bom emissor de luz branca deve possuir, além de uma elevada eficiência interna e elétrica, uma cor de emissão tal que reproduza a luz ambiente a que olho humano está habituado. Tal característica pode ser aferida pela razão amarelo/azul (Y/B) e pelas coordenadas de cor. Assim de seguida apresentam-se os resultados do estudo da razão Y/B com a variação do comprimento de onda de excitação e das coordenadas de cor CIE 1931 com a variação da concentração de disprósio e temperatura de recozimento.

### 4.4.1 Razão amarelo/azul

A razão amarelo/azul (Y/B) é definida como a razão entre a área integrada da emissão aos 581 nm (amarelo) e a área integrada da emissão aos 495 nm (azul), isto depois de subtraída uma linha de base aos espectros. A Figura 34 apresenta a variação da razão amarelo/azul, da amostra 2DyTT1400 com o comprimento de onda de excitação.

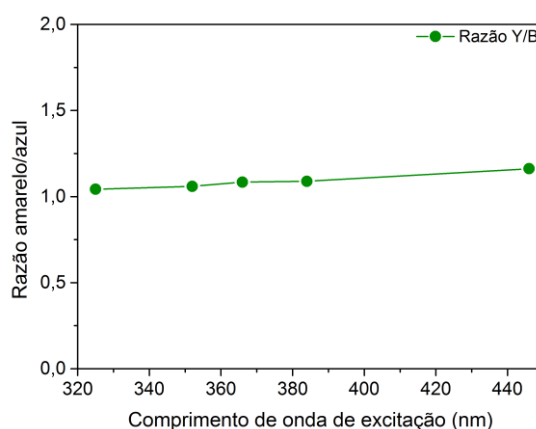


Figura 34 – Variação da razão Y/B com o comprimento de onda de excitação, à temperatura ambiente, da amostra 2DyTT1400.

Observa-se que a razão é praticamente constante em função do comprimento de onda de excitação, apresentado apenas algumas flutuações, que podem ser explicadas por pequenas diferenças nas linhas de base subtraídas aos espectros. Este facto é tecnologicamente relevante, visto que permite a utilização de LEDs de diferente comprimento de onda de emissão, sem alteração significativa da razão Y/B, ou seja, das coordenadas de cor da luz do fósforo. No entanto, é de notar que a eficiência da emissão seria diferente, devido a variações na densidade de excitação dos diferentes LEDs, como também devido às diferenças de intensidade de absorção observadas em PLE (Figura 19). Observa-se também que a razão Y/B é superior a 1 para todos os comprimentos de onda de excitação, evidenciando a hipersensibilidade da transição  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ , também já discutida na secção 4.2.5.

### 4.4.2 Coordenadas de cor

A cor pode ser quantificada através de sistemas de cores, sendo o CIE 1931 o mais utilizado. Este sistema foi criado pela *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE) em 1931 e baseia-se na resposta do olho humano à luz visível. Sendo frequente a representação das coordenadas de cor ou cromaticidade ( $x, y$ ) num diagrama de cores [71], como o que é apresentado na Figura 35.

As coordenadas de cor foram calculadas para as amostras ADyTTB, com A = 1, 1,5, 2, 2,5, 3 e 5 e B = 0, 900, 1000, 1100, 1200, 1300 e 1400, excitando com 355 nm. Os espectros de PL foram integrados no intervalo dos 380 aos 780 nm, excetuando as emissões do európio (contaminação da esfera integradora já referida) aos 612 e aos 705 nm,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2, {}^7F_4$ , respetivamente. A

coordenada de cor apresentada para cada amostra é o valor médio, da coordenada de cor calculada para os três espectros adquiridos por amostra.

A Figura 35 apresenta os diagramas de cor CIE 1931 para as amostras a) 1DyTTB, b) 1,5DyTTB, c) 2DyTTB, d) 2,5DyTTB, e) 3DyTTB e f) 5DyTTB. As inserções apresentadas em cada figura permitem observar a variação da coordenada de cor com a temperatura de recozimento. Assim, a cada temperatura de recozimento foi atribuída uma cor: preto, vermelho, verde, azul, ciano, magenta e amarelo, correspondem a uma temperatura de recozimento de 0, 900, 1000, 1100, 1200, 1300 e 1400 °C, respectivamente.

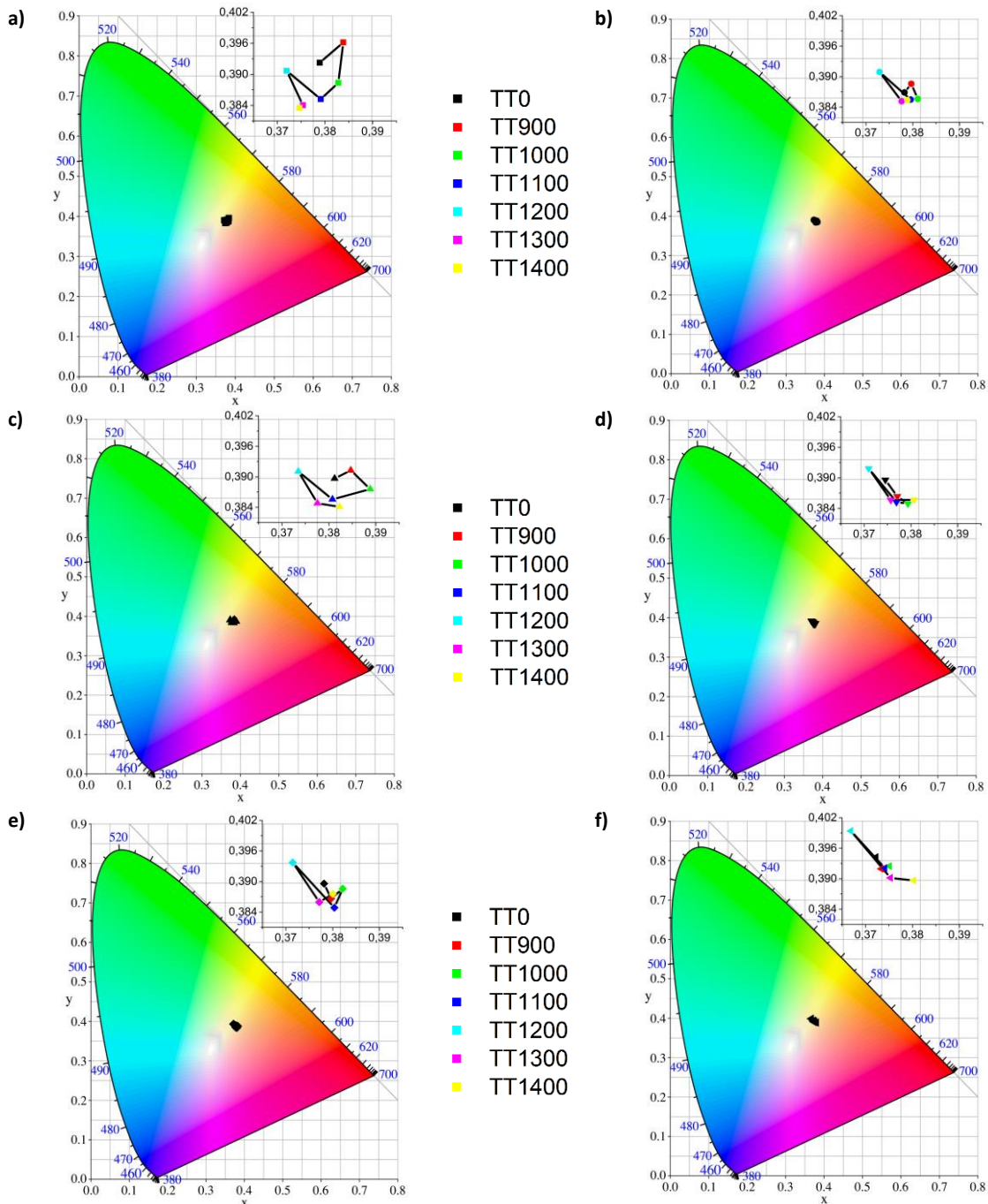


Figura 35 – Diagramas de cor CIE 1931 para as amostras a) 1DyTTB; b) 1,5DyTTB; c) 2DyTTB; d) 2,5DyTTB; e) 3DyTTB; f) 5DyTTB, excitando com 355 nm.

Pode-se observar que as coordenadas de cor de todas as amostras, independentemente da concentração ou temperatura de recozimento, se situam na zona do branco. Independentemente da concentração de dopante observa-se que a coordenada  $y$  é a mais afetada pela temperatura de recozimento. Verifica-se que as coordenadas de cor da amostra dopada com 1 %mol são as mais suscetíveis à temperatura de recozimento, mostrando que o simples controlo deste parâmetro permite a obtenção de vários tons.

Focando a análise nas amostras com mais intensidade de emissão (1,5DyTTB e 2DyTTB, Figura 35b) e Figura 35c), respetivamente) verifica-se que a variação das coordenadas de cor com a temperatura de recozimento é mais acentuada na amostra 2DyTTB. Este facto é tecnologicamente importante, visto que é esperado que existam variações locais da temperatura durante o processo de recozimento.

Comparando as amostras que foram recozidas à temperatura de 1400 °C, observa-se que a coordenada de cor  $x$  da amostra dopada com 1 %mol é a que se encontra mais distante da coordenada de cor  $x$  das restantes amostras. No entanto, é esta amostra que se encontra mais próxima do branco espectral (0,33; 0,33). No geral, observam-se as mesmas coordenadas de cor para as várias concentrações, excetuando para as concentrações de 1 e 5 %mol.

A Figura 36 compara as coordenadas de cor da amostra 2DyTT1400 ( $\lambda_{exc} = 355$  nm) com um pc-WLED de YAG:Ce ( $\lambda_{exc} = 460$  nm,  $I = 20$  mA) [72]. Também se encontra representado o locus Planckiano\* [71], no qual estão assinaladas algumas temperaturas em Kelvin.

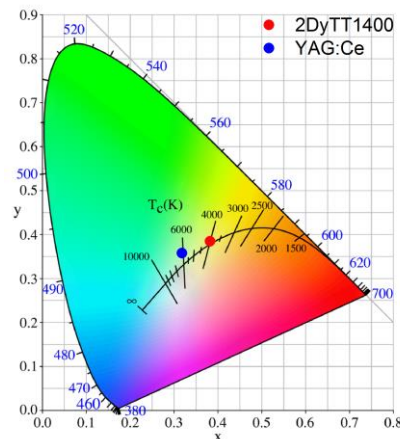


Figura 36 – Diagrama de cor CIE 1931 e locus *planckiano* da amostra 2DyTT1400 e um pc-WLED de YAG:Ce [72].

Pode-se observar que as coordenadas de cor do pc-WLED de YAG:Ce se encontram mais próximas das coordenadas de cor do branco espectral que as coordenadas de cor da amostra 2DyTT1400. Uma das figuras de mérito mais utilizada em iluminação é a temperatura da cor<sup>†</sup> (CCT). É possível observar na Figura 36 que a amostra 2DyTT1400 tem um CCT = 4000 K, enquanto o pc-WLED de YAG:Ce tem um CCT ~ 6000 K<sup>‡</sup> (o que confirma a falta de emissão na zona espectral do vermelho, mencionada anteriormente - ver secção 1.1) [72]. Comparando com a fonte de luz padrão D<sub>65</sub><sup>§</sup> (CCT = 6500 K) [71], verifica-se que a cor fria da luz emitida pelo pc-WLED tem um CCT mais próximo do padrão, do que a amostra 2DyTT1400. No entanto, este facto pode ser até vantajoso, visto que grande parte da população prefere uma luz mais quente [4]. Por exemplo, as lâmpadas incandescentes amplamente utilizadas têm um CCT que varia entre os 2700 e os 3300 K [4].

\* Curva no diagrama de cor que representa as coordenadas de cor de um corpo negro a diferentes temperaturas.

<sup>†</sup> Temperatura a que se encontraria um corpo negro cujas coordenadas de cor fossem iguais às do material em estudo.

<sup>‡</sup> Encontrando-se também reportado na literatura um CCT = 8000 K [73].

<sup>§</sup> Reproduz a distribuição espectral solar.

## 5 Conclusão e trabalho futuro

Nesta dissertação produziram-se fósforos de YAG:Dy pela técnica de autocombustão em solução, utilizando dois combustíveis (ureia e glicina). Estudou-se a influência da concentração de disprósio e da temperatura de recozimento nas suas propriedades estruturais e óticas.

Os resultados de DRX e espectroscopia de Raman demonstraram que é possível obter fósforos com cristalites de dimensões nanométricas, de YAG, sem a presença de outras fases, pela técnica de autocombustão em solução, sem necessidade de tratamentos térmicos. Observou-se, no geral, que o tratamento térmico promove o aumento do tamanho da partícula (determinado por TEM).

Os desdobramentos de Stark observados em PL confirmaram a boa incorporação do ião  $Dy^{3+}$  na matriz de YAG. De forma geral observou-se um decréscimo da intensidade de emissão a partir de uma concentração “crítica” de 1,5 - 2 %mol, uma diminuição da intensidade com o aumento da temperatura local da amostra e um aumento da intensidade de emissão com o aumento da temperatura de recozimento.

O decréscimo da intensidade de emissão com a concentração, encontra-se amplamente reportado na literatura como um mecanismo de relaxação cruzada entre centros equivalentes. Neste trabalho verificou-se que tanto um modelo simples de transferência de energia, como o modelo IH (para interações dipolo-dipolo e dipolo-quadrípolo) não permitiram modelar o decaimento da emissão da amostra mais dopada. Conclui-se assim que, para esta concentração, existem processos de despovoamento não radiativos e/ou de transferência de energia não contemplados nos modelos utilizados e/ou a existência de dois ambientes diferentes para o ião de  $Dy^{3+}$ . Determinou-se que a distância crítica para a activação destes processos de relaxação cruzada era inferior à distância interiónica da amostra mais dopada o que justifica, em parte, a acentuada diminuição da intensidade de emissão desta amostra. Também a diminuição da intensidade observada com o aumento da temperatura local é compatível com a activação dum processo de relaxação cruzada assistido por povoamento térmico.

O aumento da intensidade de emissão com a temperatura de recozimento pôde ser relacionado com o aumento do tamanho da cristalite, quando se admite a existência de centros de extinção na periferia da cristalite. Os modelos utilizados não permitiram uma definição cabal da existência, ou não, de alteração do mecanismo (dipolo-dipolo ou dipolo-quadrípolo) responsável pela relaxação cruzada observada. No entanto, são coerentes com o facto da interação dominante a altas temperaturas ser dd.

Por fim, avaliou-se a viabilidade dos fósforos de YAG:Dy como fontes de luz de branca, tendo-se obtido, de forma geral, uma razão Y/B constante com o comprimento de onda de excitação e coordenadas de cor na região do branco e um QY máximo de  $6 \pm 1\%$  para a transição  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ .

Resumindo:

- Os processos de de-excitação do centro emissor de  $Dy^{3+}$  não possuem carácter único, envolvendo vários mecanismos que são activados tanto em função da concentração, como em função da temperatura de recozimento;
- O baixo rendimento quântico observado mostra que este material, sintetizado por SCS, não apresenta as condições necessárias para a sua utilização como fósforo emissor de luz branca em pc-WLED.

Como trabalho futuro, numa perspectiva mais académica, sugere-se o estudo dos mecanismos de transferência de energia entre iões em amostras com menor concentração. Do ponto de vista tecnológico propõe-se:

- Explorar a codopagem dos fósforos de YAG:Dy. Encontra-se reportado na literatura [24] um aumento da intensidade da luminescência de fósforos de YAG:Dy, quando dopados com iões trivalentes de bismuto ( $\text{Bi}^{3+}$ );
- Utilizar outra técnica de crescimento que não resulte na ampla distribuição de tamanhos das cristalites/partículas observada neste trabalho.

## 6 Bibliografia

- 1 (04/10/2014), *Consumo de energia elétrica: total e por tipo de consumo*, retirado de [www.pordata.pt](http://www.pordata.pt).
- 2 D. A. Steigerwald, et al., *Selected Topics in Quantum Electronics*, IEEE Journal of **8**, 310 (2002).
- 3 E. F. Zalewski, em *Handbook of Optics - Devices, Measurement, and Properties* (McGraw-Hill, Inc., 1995), Vol. II, p. 24.12.
- 4 I. L. Azevedo, et al., *Proceedings of the IEEE* **97**, 481 (2009).
- 5 E. F. Schubert e J. K. Kim, *Science* **308**, 1274 (2005).
- 6 S. Ye, et al., *Materials Science and Engineering: R: Reports* **71**, 1 (2010).
- 7 S. M. Sze e K. K. Ng, em *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons, 2007), p. 601.
- 8 W. M. Yen, et al., *Phosphor handbook - 2ª ed* (CRC Press, 2007).
- 9 G. Blasse e A. Brill, *Applied Physics Letters* **11**, 53 (1967).
- 10 J. K. Sheu, et al., *Photonics Technology Letters*, IEEE **15**, 18 (2003).
- 11 J. S. Kim, et al., *Applied Physics Letters* **84**, 2931 (2004).
- 12 G. Blasse e B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials* (Springer, 1994).
- 13 J. G. Solé, et al., *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (John Wiley & Sons, Ltd, 2005).
- 14 D. L. Dexter, *The Journal of Chemical Physics* **21**, 836 (1953).
- 15 J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopic* (Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999).
- 16 M. Inokuti e F. Hirayama, *The Journal of Chemical Physics* **43**, 1978 (1965).
- 17 L. G. V. Uitert, *Journal of the Electrochemical Society* **114**, 1048 (1967).
- 18 L. Zhang, et al., *Ceramics International* **38**, 4737 (2012).
- 19 H. Shihua e L. Liren, *Chinese Journal of Luminescence* **11**, 1 (1990).
- 20 O. Fangping e T. Bo, *Rare Earth Mater. Eng.* **32**, 522 (2003).
- 21 G. Blasse, *Physics Letters A* **28**, 444 (1968).
- 22 S. K. Gupta, et al., *Journal of Materials Chemistry C* **1**, 7054 (2013).
- 23 S.-s. Yao, et al., *Current Applied Physics* **11**, 639 (2011).
- 24 Z. Mu, et al., *Journal of Luminescence* **131**, 1687 (2011).
- 25 C.-K. Chang e T.-M. Chen, *Applied Physics Letters* **91** (2007).
- 26 B. G. Wybourne, (John Wiley & Sons, Inc., 1965).
- 27 G. Liu e B. Jacquier, em *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials* (Springer, 2005).
- 28 G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* (Interscience Publishers, 1968).
- 29 M. D. Chambers e D. R. Clarke, *Annual Review of Materials Research* **39**, 325 (2009).
- 30 Y.-N. Xu e W. Y. Ching, *Physical Review B* **59**, 10530 (1999).
- 31 M. M. Kuklja e R. Pandey, *Journal of the American Ceramic Society* **82**, 2881 (1999).
- 32 G. Ghosh, *Handbook of Thermo-Optic Coefficients of Optical Materials with Applications* (Academic Press, 1998).
- 33 P. Yadav, et al., *Int. J Self-Propag. High-Temp. Synth.* **21**, 124 (2012).
- 34 S. Brandon e J. J. Derby, *Journal of Crystal Growth* **121**, 473 (1992).
- 35 J. P. Hurrell, et al., *Physical Review* **173**, 851 (1968).
- 36 N. J. Hess, et al., *Journal of Materials Science* **29**, 1873 (1994).



- 37 A. S. Gandhi e C. G. Levi, *Journal of Materials Research* **20**, 1017 (2005).
- 38 K. Momma e F. Izumi, *Journal of Applied Crystallography* **44**, 1272 (2011).
- 39 D. Chiriu, et al., *Journal of Applied Physics* **100** (2006).
- 40 M. Klimczak, et al., *Journal of Luminescence* **129**, 1869 (2009).
- 41 A. Lupei, et al., *Journal of Applied Physics* **110** (2011).
- 42 S. L. González-Cortés e F. E. Imbert, *Applied Catalysis A: General* **452**, 117 (2013).
- 43 K. C. Patil, et al., *Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials - Combustion Synthesis, Properties and Applications* (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2008).
- 44 A. S. Mukasyan e P. Dinka, *Int. J Self-Propag. High-Temp. Synth.* **16**, 23 (2007).
- 45 S. R. Jain, et al., *Combustion and Flame* **40**, 71 (1981).
- 46 S. T. Aruna e A. S. Mukasyan, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **12**, 44 (2008).
- 47 Y.-P. Fu, et al., *Journal of Alloys and Compounds* **458**, 318 (2008).
- 48 K. Laishram, et al., *Ceramics International* **37**, 3743 (2011).
- 49 P. M. F. Forte, Universidade de Aveiro, 2013.
- 50 National Bureau of Standards (U. S.) Monogr. 25, **19**, 11 (1982).
- 51 B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction* (Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1956).
- 52 N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, em *Solid State Physics* (Harcourt College, 1976), p. 96.
- 53 P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **26**, 98 (1918).
- 54 J. I. Langford e A. J. C. Wilson, *Journal of Applied Crystallography* **11**, 102 (1978).
- 55 C. T. Chantler, et al., *Physical Review A* **69**, 042101 (2004).
- 56 G. S. R. Raju, et al., *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **12** (2010).
- 57 H. M. H. Fadlalla, et al., *Journal of Luminescence* **129**, 401 (2009).
- 58 Y. Hakuta, et al., *Materials Research Bulletin* **38**, 1257 (2003).
- 59 H. C. Gupta e P. Ashdhir, *Journal of Solid State Chemistry* **146**, 287 (1999).
- 60 W. T. Carnall, et al., *The Journal of Chemical Physics* **49**, 4450 (1968).
- 61 W. T. Carnall, et al., *The Journal of Chemical Physics* **49**, 4424 (1968).
- 62 Y. Zorenko, et al., *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **15**, 012060 (2010).
- 63 Z. Mu, et al., *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 6476 (2011).
- 64 N. F. d. Santos, Relatório Interno (2013).
- 65 V. Bachmann, et al., *Chemistry of Materials* **21**, 2077 (2009).
- 66 W. Yan, et al., *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**, 075402 (2010).
- 67 W. Lenth, et al., *Physical Review B* **23**, 3877 (1981).
- 68 Q. Meng, et al., *Journal of Applied Physics* **102**, 093505 (2007).
- 69 R. H. Krishna, et al., *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 1915 (2012).
- 70 H. Yang, et al., *Materials Letters* **63**, 2271 (2009).
- 71 J. Schanda, em *Colorimetry - Understanding the CIE system* (Jonh Wiley & Sons, Inc., 2007), p. 25.
- 72 H. Shi, et al., *Opt. Mater. Express* **4**, 649 (2014).
- 73 H. S. Jang, et al., *Journal of Luminescence* **126**, 371 (2007).