

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

AKIRA YAMASHIRO

Vidros compósitos cintiladores baseados em YAG/YAP:Ce<sup>3+</sup>

São Carlos  
2023

AKIRA YAMASHIRO

Vidros compósitos cintiladores baseados em YAG/YAP:Ce<sup>3+</sup>

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Andréa Simone Stucchi de Camargo, Friedrich-Schiller University Jena, Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM), Alemanha.

Coorientador: Dr. Leonnam Gotardo Merízio, Universidade de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos.

São Carlos  
2023

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

## RESUMO

O desenvolvimento de materiais com baixo impacto ambiental para a captura, conversão e armazenamento de energia desempenha um papel fundamental no avanço tecnológico de sociedades modernas. Em particular, os materiais cerâmicos luminescentes ocupam uma posição de destaque devido à sua ampla gama de aplicações em campos como medicina, física, química e engenharia. A incorporação desses compostos luminescentes em matrizes vítreas resulta na criação de vidros compósitos opticamente ativos. Essa combinação reúne as características fotoluminescentes dos materiais cerâmicos policristalinos com a estabilidade físico-química dos vidros amorfos, ao mesmo tempo em que oferece um baixo custo de produção em comparação com os monocristais análogos. Neste trabalho, exploramos a obtenção de um material cintilador policristalino composto por duas fases policristalinas majoritárias, YAG ( $Y_3Al_5O_{12}$  - Granada de ítrio e alumínio) e YAP (YAlO<sub>3</sub> - Perovskita de ítrio e alumínio), ambas conhecidas por sua eficiência no processo de cintilação<sup>1,2</sup>. As bandas de emissão dessas fases estão centradas em  $\lambda = 540$  nm e  $\lambda = 370$  nm, relacionadas às transições  $4f^1 \leftarrow 5d^1$  do íon  $Ce^{3+}$  quando associadas às fases YAG e YAP, respectivamente. A obtenção desse material policristalino foi realizada por meio de uma rota de síntese ambientalmente amigável, o método do estado sólido assistido por micro-ondas (MASS – do inglês, *Microwave-assisted solid-state synthesis*). Esse método se baseia na absorção direta da energia de radiação de micro-ondas pelos precursores, de forma a viabilizar o aquecimento rápido, direcionado e uniforme, que resulta em uma síntese de alto rendimento. A partir desse processo de síntese, foram obtidas várias amostras ao variar a proporção dos reagentes e condições de tratamentos por micro-ondas. As amostras foram caracterizadas através da quantificação das fases YAP e YAG pelo método de refinamento Rietveld aplicado aos padrões de difratometria de raios-X, por medidas de espectros de fotoluminescência, bem como pela determinação dos tempos de decaimento radiativo do  $Ce^{3+}$ . Além disso, o material YAG: $Ce^{3+}1\%$  obtido via MASS foi incorporado à matriz vítrea  $80NaPO_3 - 20Al_2O_3$ , resultando na formação de compósitos vítreos cintiladores. Essa incorporação foi realizada de duas maneiras: através da técnica de fusão e resfriamento, (*melt-quenching*) e do método de prensagem de pastilha. Os compósitos resultantes foram caracterizados em comparação com o material cintilador original.

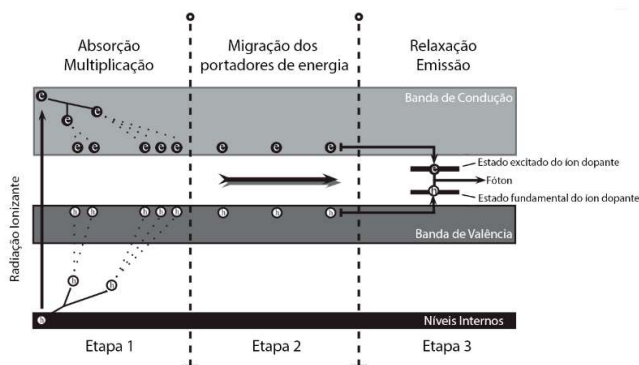
**Palavras-chave:** Vidros. Cintiladores. YAG. YAP. Cério. Compósitos. Luminescência. Micro-ondas.

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 O fenômeno da cintilação

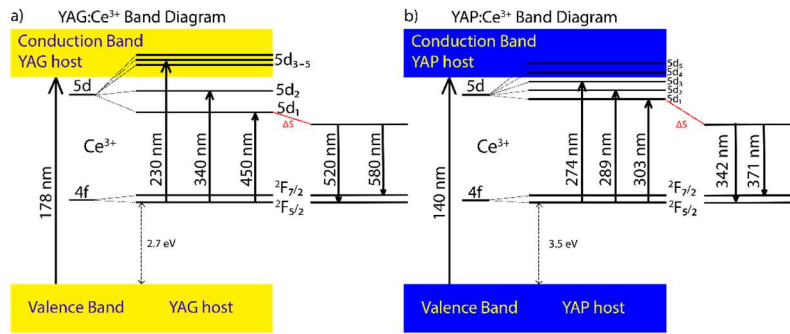
A cintilação é um fenômeno de luminescência que ocorre quando certos materiais são expostos à radiação ionizante. Apesar de ser bastante complexo, o mecanismo de cintilação pode ser compreendido em três etapas fundamentais, que estão apresentadas na Figura 1.

Na primeira etapa do processo de cintilação, a radiação ionizante incide na superfície do material, onde é absorvida ao excitar seus átomos constituintes, dando origem a pares elétrons-buracos, os quais são multiplicados através de efeito cascata nas bandas de condução e de valência, respectivamente. À medida que a energia do elétron diminui para valores abaixo do limiar de ionização, os pares elétron-buraco termalizam e são conduzidos para a base da banda de condução e topo da banda de valência, respectivamente. Na segunda etapa, esses pares portadores de energia migram pelo material em direção aos centros de recombinação, onde se encontram íons dopantes emissores (no caso de cintiladores extrínsecos). Por fim, esses pares se recombinam, na terceira etapa, resultando na ocorrência da luminescência dos dopantes<sup>3-6</sup>.



**Figura 1:** Etapas do fenômeno da cintilação. Adaptado de<sup>6</sup>.

Para os materiais  $\text{YAG:Ce}^{3+}$  e  $\text{YAP:Ce}^{3+}$ , a cintilação é atribuída à transição  $4f^1 \leftarrow 5d^1$  do íon  $\text{Ce}^{3+}$ , que desempenha o papel de centro de emissão. Esse processo ocorre conforme o diagrama dos níveis de energia que está apresentado na Figura 2. As diferenças entre as regiões de absorção e emissão para cada material são consequências de deslocamentos dos níveis de energia do íon  $\text{Ce}^{3+}$ , o qual é intimamente relacionado ao ambiente químico em que se está inserido.



**Figura 2:** Diagrama dos níveis de energia do  $\text{Ce}^{3+}$  quando associado aos sítios do material **a)** YAG. Adaptado de <sup>7,8</sup>. **b)** YAP. Adaptado de <sup>9-11</sup>. Onde  $\Delta S$  é o deslocamento de Stokes.

## 1.2 Método de síntese de estado sólido assistida por micro-ondas (MASS)

O Método de síntese de estado sólido assistida por micro-ondas (MASS) corresponde a uma abordagem inovadora na síntese de materiais, que consiste em promover reações químicas através do aquecimento dielétrico, utilizando radiação micro-ondas.

Quando materiais dielétricos são submetidos a um campo elétrico oscilante, surge geração de atrito nas moléculas desses materiais, uma vez que os dipolos elétricos das mesmas tentam constantemente se alinhar na direção do campo elétrico. Esse atrito resulta em dissipação energética, conhecida como perda dielétrica<sup>12</sup>. No entanto, em condições normais de temperatura ambiente, materiais cerâmicos geralmente apresentam baixa perda dielétrica, resultando em uma absorção mínima de radiação de micro-ondas e, conseqüentemente, dificuldade na obtenção da energia necessária para conduzir reações químicas.

A solução desse problema é o emprego de materiais com alta perda dielétrica, que atuam como susceptores de micro-ondas. Entre estes materiais, destaca-se o carvão ativado que é capaz de atingir temperaturas de 900 °C em poucos minutos, mesmo em forno de micro-ondas doméstico<sup>13</sup>.

A perda dielétrica de um material é uma propriedade influenciada por diversos fatores, tais como a frequência da radiação incidente, sua temperatura inicial e composição química. Nesse contexto, o susceptor desempenha o papel de fornecer o aquecimento inicial aos precursores, proporcionando uma alteração em sua constante dielétrica. Essa alteração, por sua vez, permite que os reagentes absorvam diretamente a radiação de micro-ondas.

A absorção direta de energia pelos materiais proporciona um aquecimento seletivo e uniforme, levando a um menor consumo energético e a uma síntese mais rápida<sup>14</sup>. Esta é a característica que distingue o aquecimento por micro-ondas do aquecimento convencional, veja a comparação dos gradientes de temperatura apresentado na Figura 3.



**Figura 3:** Comparação qualitativa dos gradientes de temperatura para amostras aquecidas em forno micro-ondas e em forno resistivo. Adaptado de <sup>15,16</sup>.

### 1.3 Compósitos vítreos luminescentes

Os Compósitos Vítreos Luminescentes (PiG – do inglês, *Phosphor-in-Glass*), são materiais que unem as propriedades fotoluminescentes de materiais policristalinos à estabilidade físico-química dos vidros amorfos. Existem diversas técnicas para a fabricação desses compósitos, como por exemplo sol-gel, fusão e resfriamento (*melt-quenching*), método de pastilhamento, sinterização sem pressão e crescimento via tratamento térmico<sup>17-21</sup>. Neste trabalho, foram empregados o método de fusão e resfriamento, e o de pastilhamento.

No método de fusão e resfriamento, a mistura física do material luminescente com o vidro moído é exposta a altas temperaturas em um forno resistivo. Durante essa etapa, é necessário que o tempo de exposição seja rigorosamente controlado a fim de garantir a fusão adequada do vidro, ao mesmo tempo que se busca evitar a degradação do material luminescente. Na metade desse tempo, o material fundido é homogeneizado e levado novamente ao forno. Após a conclusão desse período, o material é vertido em um molde de metal pré-aquecido e sujeito a um tratamento térmico para eliminar estresses residuais presentes no vidro.

Em contraste, no método da pastilha, a mistura física entre o vidro moído e o material luminescente é compactada sob uma elevada pressão, em prensa hidráulica. Seguido disso, o

material compactado é sinterizado através da exposição de temperatura e tempo adequados, apenas para promover a formação de ligações entre as partículas de vidro.

Em ambos os métodos, ao longo do processo, as partículas de vidro moído fundem e se unem para formar um corpo sólido, no qual, é possível que bolhas acabem ficando presas no material final, devido a viscosidade do vidro<sup>22</sup>.

#### 1.4 Refinamento Rietveld

A técnica de difratometria de raios-X desempenha um papel fundamental na investigação de estruturas cristalinas. Isso ocorre porque, para cada material, esse fenômeno produz um padrão de difração característico, o que possibilita a sua identificação e caracterização. Contudo, o método de refinamento Rietveld permite uma caracterização que vai além da identificação qualitativa, de forma a proporcionar uma análise profunda da estrutura cristalina, incluindo uma descrição precisa da disposição dos átomos e quantificação de fases.

O método de refinamento Rietveld consiste na modelagem de um modelo estrutural teórico de difração, levando em consideração diversos parâmetros, tais como posições atômicas, simetria, estrutura cristalina, presença de impurezas e fatores instrumentais<sup>23</sup>. Desde a criação do método por Hugo Rietveld em 1969, diversos softwares foram desenvolvidos com o propósito de realizar o refinamento, entre eles o GSAS-II, o qual foi utilizado neste trabalho.

O GSAS-II é um projeto em Python de código aberto que se dedica à caracterização de estruturas cristalinas por meio da análise de padrões de difração, incluindo raios-X, nêutrons, radiação síncrotron, entre outros, em materiais cristalinos. Este software permite que o ajuste dos parâmetros do modelo matemático seja feito de maneira individual ou simultânea, por meio de iterações fundamentadas no método dos mínimos quadrados.

O processo de refinamento é considerado concluído quando o padrão calculado se alinha satisfatoriamente com os dados experimentais. Por convenção, busca-se alcançar um erro residual  $wR$  inferior a 12%, e o parâmetro GOF (*goodness-of-fit*) deve ser o menor possível, indicando um bom ajuste aos dados experimentais. Entretanto, é relevante mencionar que, em algumas situações, pode ser difícil atingir um erro residual inferior a 12%, já que esse valor depende da qualidade dos

dados coletados. Para uma compreensão mais aprofundada do refinamento Rietveld, recomenda-se explorar a matemática subjacente a essa técnica, a qual pode ser encontrada no manual oficial do GSAS em <sup>24</sup>.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Reagentes

Os reagentes químicos utilizados ao longo deste trabalho estão listados na Tabela 1, juntamente com informações sobre sua origem e pureza.

**Tabela 1:** Reagentes utilizados no preparo dos compósitos vítreos cintiladores. Elaborado pelo autor.

Produto Químico	Fórmula	Procedência
Carvão Ativado (gran. 1-2 mm)	C	Synth P.A.
Hexametáfosfato de Sódio	(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	Sigma-Aldrich, 65-70% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Basis
Óxido de Alumínio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Almatis, 99%
Óxido de Cério	CeO <sub>2</sub>	CSTARM, 99.99%
Óxido de Ítrio	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CSTARM, 99.99%

### 2.2 Elaboração dos materiais

#### 2.2.1 Preparação da matriz vítrea

O processo de preparação do vidro alumino-fosfato (NaPAIO) iniciou-se com a mistura física dos precursores (NaPO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, na proporção 80:20. Essa mistura foi introduzida em um cadinho de platina e submetida à fusão em um forno resistivo a uma temperatura de 1100 °C por um período de 30 minutos, sendo devidamente homogeneizada após a primeira metade desse tempo, ou seja, após 15 minutos de fusão. Em seguida, o material fundido foi despejado em um molde de metal previamente aquecido a 250 °C. Por fim, o vidro resultante foi moído e posteriormente empregado na preparação dos compósitos.

## 2.2.2 Preparação do material cintilador policristalino

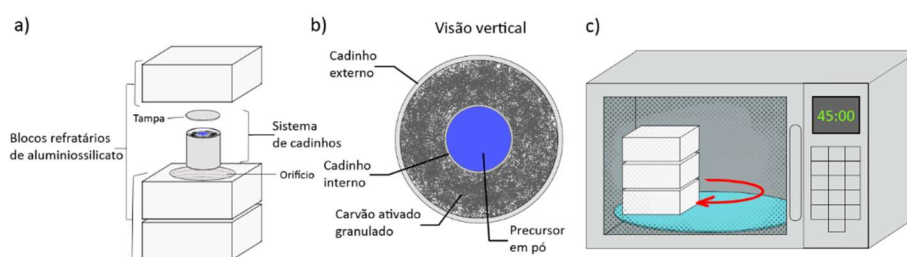
A síntese dos materiais cintiladores, que contém as fases polimorfas YAG e YAP, foram realizadas pelo método MASS partindo da mistura física dos reagentes óxidos  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  e  $CeO_2$ , inicialmente na proporção estequiométrica necessária para obter uma dopagem de 1%  $Ce^{3+}$ . Essa dopagem ocorre através da substituição dos íons  $Y^{3+}$  por íons  $Ce^{3+}$ , devido à similaridade de raios iônicos. A seguir, são apresentadas as reações para o sistema  $Y_2O_3$ -  $Al_2O_3$  conforme a Tabela 2.

**Tabela 2:** Principais reações químicas exibidas no sistema  $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$  através de síntese convencional em forno resistivo. Adaptado de <sup>25,26</sup>.

Temperatura	Reação Química
900 – 1000 °C	$2Y_2O_3 + Al_2O_3 \rightarrow Y_4Al_2O_9$ (YAM)
1100 – 1400 °C	$Y_2O_3 + Al_2O_3 \rightarrow 2YAlO_3$ (YAP)
1300/1400 – 1600 °C	$3YAlO_3 + Al_2O_3 \rightarrow Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)
	$Y_4Al_2O_9 + Y_2O_3 + 4Al_2O_3 \rightarrow 2Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)
1600 °C	$3Y_2O_3 + 5 Al_2O_3 \rightarrow 2Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)

YAM ( $Y_4Al_2O_9$  - *Yttrium Aluminum Monoclinic*)

A rota de síntese pelo método MASS foi executada utilizando o sistema ilustrado na Figura 4. Nesse sistema, são empregados dois cadinhos: o cadinho interno é destinado à inserção de 300 mg da mistura física dos precursores da síntese, enquanto o cadinho externo é preenchido com 9 g de carvão ativado, desempenhando o papel de suscepter. Em seguida, esses cadinhos são colocados dentro de blocos de aluminossilicato, que são posicionados sobre uma manta cerâmica. A finalidade dessa configuração é proporcionar isolamento térmico ao sistema que se encontra no interior do forno de micro-ondas. Isso é feito para evitar a ativação dos sistemas de segurança de desligamento automático presentes no próprio equipamento doméstico.



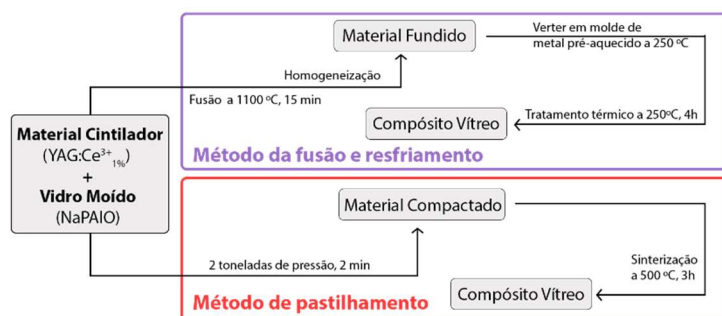
**Figura 4:** Esquema do método do estado sólido assistido por micro-ondas (MASS). **a)** Sistema que será disposto dentro do forno micro-ondas. **b)** Visão vertical do sistema de cadinhos. **c)** Disposição do sistema dentro do forno micro-ondas. Adaptado de <sup>27</sup>.

Cada tratamento MASS consistiu em expor o sistema descrito à radiação de micro-ondas, por um período de 45 minutos, em um forno de micro-ondas doméstico (Electrolux MEF41, 1000 W) operando em potência máxima. Além da síntese pelo método MASS, também foi preparada uma amostra de YAG:Ce<sup>3+</sup><sub>1%</sub> pela síntese convencional em forno resistivo a 1600 °C, pelo período de 6h e com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

### 2.2.3 Preparação dos compósitos vítreos

A preparação dos compósitos vítreos começou com a mistura física do pó cintilador com a matriz vítrea NaPAIO 80:20. O preparo foi realizado através de duas técnicas distintas, que estão esquematizadas no fluxograma da Figura 5. No caso da obtenção do compósito através do método de fusão e resfriamento, a mistura física foi realizada com proporções variando entre 1 a 7% em massa do cintilador YAG:Ce<sup>3+</sup><sub>1%</sub>. O processo de incorporação ocorreu a 1100 °C ao longo de 15 minutos. O material fundido foi homogeneizado após metade do período e, em seguida, retornado ao forno, onde permaneceu até o término dos 15 minutos. Sequencialmente, o material foi vertido em um molde metálico pré-aquecido a 250 °C, retirado do molde e submetido a um tratamento térmico adicional de 4 horas, também a 250 °C.

No método de pastilhamento, a proporção entre o vidro e o cintilador YAG:Ce<sup>3+</sup><sub>1%</sub> variou entre 5 a 15%. Nestes casos, as misturas físicas dos materiais precursores foram conformadas em uma prensa uniaxial com pressão de duas toneladas em um molde de 10 mm e o período de prensagem aplicado foi de 2 minutos, seguido pelo processo de sinterização a 500°C, com duração de 3 horas.



**Figura 5:** Fluxograma dos processos de preparação de um compósito vítreo, incluindo o método de fusão e resfriamento, e o método de pastilhamento. Elaborado pelo autor.

## 2.3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

### 2.3.1 Difratometria de Raios-X (DRX) e Refinamento Rietveld

As medidas dos padrões de difração de raios-X foram feitas utilizando um difratômetro da marca Rigaku modelo Ultima IV, disponível no grupo de cristalografia (GC – IFSC/USP). Foi empregada uma varredura normal no intervalo entre 5-80° (2 $\theta$ ), com passos de 0,02°, velocidade de 5°/min, tensão de 40 kV e corrente de 20 mA, utilizando tubo selado de cobre.

Os padrões de difração assim obtidos foram analisados e suas fases cristalinas foram quantificadas através do método de refinamento Rietveld utilizando o software GSAS-II (*General Structure Analysis System*). As informações cristalográficas necessárias para o processo de refinamento foram obtidas no banco de dados COD (*Crystallography Open Database*). Essas informações podem ser facilmente encontradas utilizando as identificações fornecidas na Tabela 3.

**Tabela 3:** Fases cristalinas que foram utilizadas no processo de quantificação do refinamento Rietveld dos padrões de difração das amostras resultantes do sistema químico Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>, juntamente com seus respectivos grupos espaciais e identificações. Elaborado pelo autor.

	Fase cristalina	Grupo espacial	COD ID
<b>Precursores</b>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ia $\bar{3}$	1009013
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R $\bar{3}c$	1000032
	CeO <sub>2</sub>	Fm $\bar{3}m$	1562989
<b>Produtos</b>	YAG	Ia $\bar{3}d$	4312143
	YAP	Pbnm	1533069
	YAM	P2 <sub>1</sub> /c	1559450
	AlCeO <sub>3</sub>	P4/mmm	1525370

### 2.3.2 Espectroscopia de fotoluminescência (PL)

Para avaliar as regiões de excitação/emissão dos materiais cintadores produzidos pelo método MASS e compará-los com o material obtido pelo método convencional, bem como para avaliar o sucesso dos compósitos vítreos que foram obtidos pelos métodos de pastilhamento e de fusão e resfriamento, foram conduzidas medidas dos espectros de fotoluminescência.

O objetivo dessas medidas foi o de investigar as transições  $4f^1 \leftarrow 5d^1 (^2F_{5/2} \text{ e } ^2F_{7/2})$  do íon  $\text{Ce}^{3+}$  associadas às fases polimorfas YAG e YAP. As regiões de emissão/excitação utilizadas para a análise estão descritas na tabela 4.

**Tabela 4:** Regiões de emissão/excitação adotados para os espectros de fotoluminescência. Elaborado pelo autor.

Íon dopante	Tipo de espectro	Excitação (nm)	Emissão (nm)
$\text{Ce}^{3+}$ - YAG	Emissão	450	460 – 700
	Excitação	300 – 520	540
$\text{Ce}^{3+}$ - YAP	Emissão	303	320 – 600
	Excitação	240 – 350	370

As medidas foram realizadas no equipamento Horiba Jobin Yvon - Fluorolog 3, com uma lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação e um detector fotodiodo de modelo PPD-850, disponível no Laboratório de Espectroscopia de Materiais Funcionais (LEMAF - IFSC/USP).

### 2.3.3 Tempo de vida

A fim de determinar o tempo de decaimento radiativo das transições observadas na espectroscopia de fotoluminescência, foram conduzidas medidas utilizando um espectrofluorímetro da marca Horiba Jobin Yvon – modelo Fluorolog 3. Para isto, utilizou-se fontes de excitação por pulsos de curta duração do tipo nanoled e deltadiode, juntamente com um detector fotodiodo modelo PPD-850, disponíveis no Laboratório de Espectroscopia de Materiais Funcionais (LEMAF). Os parâmetros das fontes utilizadas estão descritos na Tabela 5.

**Tabela 5:** Parâmetros das fontes utilizadas para monitorar o tempo de decaimento da transição  $4f^1 \leftarrow 5d^1$  do íon cério associados ao YAG e ao YAP, no qual o deltadiode foi empregado no monitoramento do decaimento do íon  $\text{Ce}^{3+}$  associado ao YAG e o nanoled, do íon  $\text{Ce}^{3+}$  associado ao YAP. Elaborado pelo autor.

Fonte	$\lambda_{\text{ex}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	Duração do pulso (ns)	Intervalo entre pulsos (ns)
Deltadiode	441	540	~3ns	800
Nanoled	289	370	~5ns	400

$\lambda_{\text{ex}}$  – Comprimento de onda de excitação.

$\lambda_{\text{em}}$  – Comprimento de onda de emissão.

As curvas experimentais de decaimento radiativo foram ajustadas a curva de decaimento exponencial do tipo  $I(t) = \sum I_0 e^{-t/\tau}$  onde  $I(t)$  representa a intensidade da transição radiativa,  $I_0$  é a intensidade da transição em  $t = 0$  e  $\tau$  é o tempo de vida do estado excitado. Em nosso caso, a transição do íon cério  $4f^1 \leftarrow 5d^1$  foi ajustada com dois tempos de vida, representados por  $\tau_1$  e  $\tau_2$ .

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 Análise da composição dos cintiladores policristalinos baseados em YAG/YAP:Ce<sup>3+</sup>

O estudo foi iniciado com o propósito de comparar a pureza das amostras obtidas por meio do método MASS e do método cerâmico. Para atingir essa finalidade, foram preparadas amostras de YAG:Ce<sup>3+</sup>(1%) tanto pelo método cerâmico como por meio de tratamentos do método MASS, o qual variou entre 1 a 4 tratamentos.

A avaliação da pureza das amostras foi conduzida por meio da quantificação das fases cristalinas utilizando o método de refinamento Rietveld. Ao analisar os padrões de difração relacionados às amostras resultantes, conforme a Figura 6a e Tabelas 6 e 7, observou-se que o método cerâmico produz amostras com maior pureza de YAG:Ce<sup>3+</sup>(1%). No entanto, existe uma relação entre a pureza e a quantidade de tratamentos do método MASS que são aplicados. À medida que aumentamos a quantidade de tratamentos, o percentual em massa de YAG:Ce<sup>3+</sup> tende a crescer e se aproximar do percentual obtido pelo método cerâmico.

**Tabela 6:** Quantificação das fases cristalinas nas amostras de YAG:Ce<sup>3+</sup>(1%) sintetizadas pelo método MASS com variação de tratamentos de micro-ondas vs. método cerâmico a 1600°C. Elaborado pelo autor.

YAG:Ce <sup>3+</sup> 1%		Proporção em massa (%)								
		Produtos				Reagentes				
M A S S	Nº de tratamentos	YAG	YAP	YAM	CeAlO <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	GOF	wR (%)
	1	54.9	30.7	5.4	0.3	0.8	7.8	-	5.46	9.854
	2	54.9	31.4	4.9	0.4	0.7	7.7	-	6.26	11.562
	3	56.0	32.0	4.1	0.2	0.4	7.3	-	7.18	11.592
	4	73.7	19.8	2.6	0.3	-	3.6	-	6.80	12.889
<b>Método Cerâmico</b>		77.5	18.0	0.7	-	-	3.9	-	8.14	13.381

Além da quantificação das fases, o refinamento Rietveld nos fornece informações sobre os parâmetros de rede da estrutura cristalina, os quais foram utilizados para o cálculo dos volumes de cada célula unitária, e esses resultados estão apresentados na Tabela 7. Embora não tenha sido

identificada uma correlação direta entre a quantidade de tratamentos de micro-ondas e o volume das células unitárias, é notável que o volume das células unitárias das fases YAG e YAP tende a ser maior quando a síntese é realizada pelo método MASS. Em contrapartida, na fase YAM, observa-se uma redução no volume.

**Tabela 7:** Volume da célula unitária das fases YAG, YAP e YAM calculado a partir dos parâmetros de rede que foram obtidos partir do refinamento Rietveld. Elaborado pelo autor.

YAG:Ce <sup>3+</sup>		Volume (Å <sup>3</sup> )		
	Número de tratamentos	YAG	YAP	YAM
M	1	1731.665	203.441	812.489
A	2	1731.152	203.384	811.605
S	3	1731.441	203.435	812.169
S	4	1732.422	203.561	810.332
<b>Método Cerâmico</b>		1731.014	203.421	815.799

Em uma investigação subsequente, de forma semelhante à anterior, foi realizada a quantificação das fases cristalinas formadas por meio de um único tratamento MASS para diversas proporções dos reagentes Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CeO<sub>2</sub>. Isso abrangeu a análise de amostras como YAG:Ce<sup>3+</sup><sub>(1%)</sub> com um excesso de 10% de alumina, YAG:Ce<sup>3+</sup><sub>(10%)</sub>, e também quando os reagentes foram dispostos de modo estequiométrico para a formação de YAP:Ce<sup>3+</sup><sub>(x%)</sub>; x = 0.5, 1 e 10. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 6b e nas Tabelas 8 e 9.

Foi observado que a inclusão de CeO<sub>2</sub> não contribuiu para a formação das fases desejadas, resultando em uma maior proporção de fases remanescentes e na formação de YAM. Além disso, foi observada uma pureza excepcionalmente alta na amostra de YAG:Ce<sup>3+</sup><sub>(1%)</sub> com um excesso de 10% em massa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, superando a obtida pelo método cerâmico.

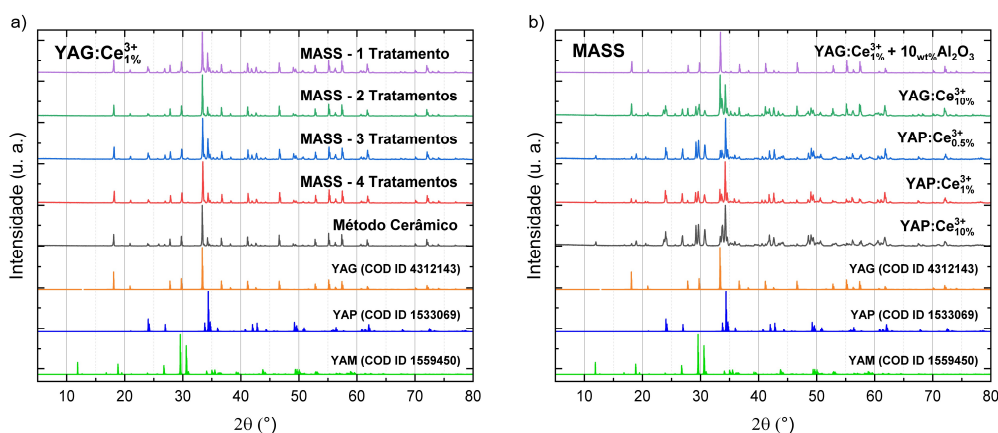
**Tabela 8:** Quantificação das fases cristalinas para amostras resultantes do sistema químico Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> sintetizadas por um único tratamento do método MASS. Elaborado pelo autor.

Amostra	Proporção em massa (%)							GOF	wR (%)
	Produtos			Reagentes					
	YAG	YAP	YAM	CeAlO <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>		
YAG:Ce <sup>3+</sup> <sub>(1%)</sub> +10wt%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	84.0	2.9	3.1	-	-	10.0	-	8.5	13.515
YAG:Ce <sup>3+</sup> <sub>(1%)</sub>	54.9	30.7	5.4	0.3	0.8	7.8	-	5.46	9.854
YAG:Ce <sup>3+</sup> <sub>(10%)</sub>	34.7	32.5	9.2	5.9	4.4	13.1	0.2	5.50	10.653
YAP:Ce <sup>3+</sup> <sub>(0.5%)</sub>	9.0	45.3	30.9	-	8.9	5.8	-	7.55	11.920
YAP:Ce <sup>3+</sup> <sub>(1%)</sub>	15.3	54.0	20.7	0.3	6.1	3.7	-	5.17	9.266
YAP:Ce <sup>3+</sup> <sub>(10%)</sub>	6.9	42.6	28.1	6.9	9.2	5.9	0.4	4.79	9.397

Na análise dos volumes das células unitárias, conforme apresentado na Tabela 9, observou-se que o aumento na concentração de  $\text{CeO}_2$  está relacionado com o aumento do volume das células unitárias. Isso sugere que os íons  $\text{Y}^{3+}$  nas redes cristalinas YAG/YAP/YAM estão sendo substituídos por íons maiores, como o  $\text{Ce}^{3+}$ . Indicando assim, a influência da dopagem com Cério na estrutura cristalina dessas amostras. Esse fenômeno também é identificado no método cerâmico<sup>28</sup>.

**Tabela 9:** Volume da célula unitária das fases YAG, YAP e YAM calculado a partir dos parâmetros de rede que foram obtidos partir do refinamento Rietveld. Elaborado pelo autor.

Amostra	Volume ( $\text{\AA}^3$ )		
	YAG	YAP	YAM
YAG: $\text{Ce}^{3+}$ (1%) + 10wt% $\text{Al}_2\text{O}_3$	1731.625	203.566	810.413
YAG: $\text{Ce}^{3+}$ (1%)	1731.665	203.441	812.489
YAG: $\text{Ce}^{3+}$ (10%)	1733.185	203.819	813.892
YAP: $\text{Ce}^{3+}$ (0.5%)	1731.261	203.387	813.881
YAP: $\text{Ce}^{3+}$ (1%)	1732.253	203.535	814.250
YAP: $\text{Ce}^{3+}$ (10%)	1732.267	203.994	814.194



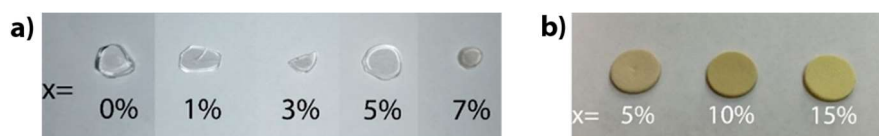
**Figura 6:** Padrões teóricos da difração de raios-X para as fases cristalinas YAG, YAP e YAM, juntamente com os padrões de difração de raios-X de: **a)** Amostras de  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}_{(1\%)}$  submetidas entre 1 a 4 tratamentos do método MASS e ao método cerâmico. **b)** Amostras que foram submetidas a um único tratamento do método MASS, entre elas  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}_{(1\%)}$  com excesso de 10% em massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}_{(10\%)}$  e  $\text{YAP}:\text{Ce}^{3+}_{(x\%)}$ ;  $x = 0.5, 1, 10$ . Elaborado pelo autor.

### 3.2 Caracterização das propriedades fotoluminescentes dos cintiladores policristalinos e dos compósitos vítreos baseados em YAG/YAP:Ce<sup>3+</sup>

Partindo do cintilador policristalino YAG:Ce<sup>3+</sup><sub>(1%)</sub> preparado via MASS, prosseguimos a fabricação dos compósitos, utilizando tanto a técnica de fusão e resfriamento quanto o método do pastilhamento. Os compósitos resultantes estão apresentados na Figura 7. Com os materiais policristalinos e os diversos compósitos à disposição, os tempos de vida da transição  $4f^1(^2F_{5/2} \leftarrow 5d^1 \leftarrow 2F_{7/2})$  do íon Ce<sup>3+</sup> na fase YAG e YAP foram determinados a partir das curvas de decaimento da luminescência, e são apresentados nas Tabelas 10 e 11, respectivamente. Além disso, os espectros de fotoluminescência dos compósitos e de seu material cintilador de origem YAG:Ce<sup>3+</sup><sub>(1%)</sub> podem ser visualizados nas Figura 8.

A curva de decaimento correspondente a fase YAG:Ce<sup>3+</sup>, foi melhor ajustada com duas exponenciais resultando em tempos de vida  $\tau_1$  (predominante ~85%) e  $\tau_2$  (não predominante ~15%), essas constantes se portaram de forma semelhante para as amostras obtidas via síntese MASS quanto no método cerâmico, e também para os compósitos obtidos pelo método de pastilhamento. Entretanto, devido baixa intensidade de luminescência do YAG:Ce<sup>3+</sup> no compósito obtido via fusão e resfriamento não foi possível mensurar os tempos de vida.

Para a fase YAP:Ce<sup>3+</sup>, determinou-se também dois valores de tempos de vida,  $\tau_1$  (~55%) e  $\tau_2$  (~45%). Novamente, esses tempos de vida se mostraram semelhantes entre si, exceto no compósito obtido via fusão e resfriamento, cuja curva de decaimento foi bem ajustada por uma função monoexponencial resultando em apenas um tempo de vida - mais longo do que nos outros materiais.



**Figura 7:** Fotografia dos compósitos vítreos (100-x)NaPAIO-xYAG:Ce<sup>3+</sup><sub>(1%)</sub> fabricados via **a)** Fusão e resfriamento. **b)** Método da pastilha. Elaborado pelo autor.

**Tabela 10:** Tempos de decaimento  $\tau_1$  e  $\tau_2$  das transições  $4f^1(^2F_{5/2} \text{ e } ^2F_{7/2}) \leftarrow 5d^1$  do íon cério dopado em YAG quando excitado por deltadiode com  $\lambda_{ex} = 441 \text{ nm}$  e monitorado em  $\lambda_{em} = 540 \text{ nm}$  para as amostras policristalinas que estão apresentadas nas Tabelas 6, além dos compósitos dispostos na Figura 7. Onde  $R^2$  é o coeficiente de determinação, que indica o grau de ajuste do modelo aos dados. Elaborado pelo autor.

Tempo de vida		$\lambda_{ex} = 441 \text{ nm}; \lambda_{em} = 540 \text{ nm}$	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$R^2$ ( <i>R-squared</i> )
Material Policristalino	YAG:Ce <sup>3+</sup> <sub>1%</sub> (Método Cerâmico)		58.45 ± 0.06	13.7 ± 0.2	0.99985
	YAG:Ce <sup>3+</sup> <sub>1%</sub> (MASS)	N° de tratamentos			
		1	62.13 ± 0.08	17.7 ± 0.3	0.99986
		2	61.40 ± 0.07	16.9 ± 0.3	0.99987
		3	62.74 ± 0.08	18.0 ± 0.3	0.99987
	4	60.32 ± 0.07	15.9 ± 0.2	0.99986	
Material Compósito	Técnica		Qtd (%) de YAG:Ce <sup>3+</sup> <sub>1%</sub>		
	Fusão e resfriamento	1, 3, 5 e 7%	-	-	-
		5%	60.03 ± 0.07	14.8 ± 0.3	0.99983
		10%	59.92 ± 0.08	15.2 ± 0.3	0.99982
		15%	61.31 ± 0.08	16.8 ± 0.3	0.99986
Método da pastilha					

**Tabela 11:** Tempos de decaimento  $\tau_1$  e  $\tau_2$  das transições  $4f^1(^2F_{5/2} \text{ e } ^2F_{7/2}) \leftarrow 5d^1$  do íon cério dopado em YAP quando excitado por nanoled com  $\lambda_{ex} = 289 \text{ nm}$  e monitorado em  $\lambda_{em} = 370 \text{ nm}$  para as amostras policristalinas que estão apresentadas nas Tabelas 8 e 9, além dos compósitos dispostos na Figura 7. Onde  $R^2$  é o coeficiente de determinação, que indica o grau de ajuste do modelo aos dados. Elaborado pelo autor.

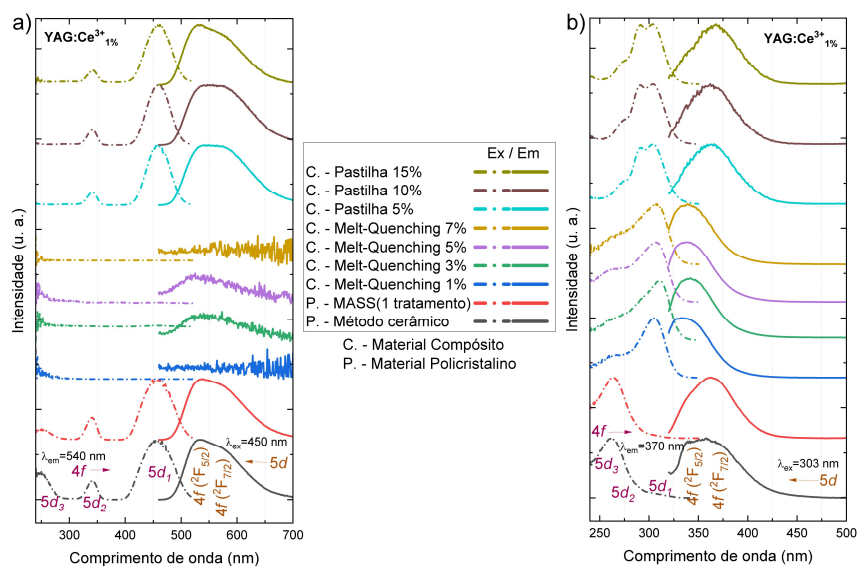
Tempo de vida		$\lambda_{ex} = 289 \text{ nm}; \lambda_{em} = 370 \text{ nm}$	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$R^2$ ( <i>R-squared</i> )
Material Policristalino	YAG:Ce <sup>3+</sup> <sub>1%</sub> (Método Cerâmico)		5.77 ± 0.05	16.3 ± 0.2	0.99868
	YAG:Ce <sup>3+</sup> <sub>1%</sub> (MASS)	N° de tratamentos			
		1	7.17 ± 0.08	17.8 ± 0.2	0.99921
		2	10.01 ± 0.09	22.5 ± 0.3	0.99939
		3	7.4 ± 0.1	17.2 ± 0.1	0.99953
	4	6.7 ± 0.1	16.19 ± 0.07	0.99966	
Material Compósito	Técnica		Qtd (%) YAG:Ce <sup>3+</sup> <sub>1%</sub>		
	Fusão e resfriamento	1%	32.29 ± 0.02	-	0.99946
		3%	33.48 ± 0.02	-	0.99964
		5%	35.85 ± 0.02	-	0.99967
		7%	36.88 ± 0.02	-	0.99961
	Método da pastilha	5%	7.75 ± 0.05	21.15 ± 0.09	0.99969
		10%	7.88 ± 0.07	19.68 ± 0.09	0.9997
15%		7.56 ± 0.05	18.85 ± 0.09	0.99973	

Quanto aos espectros de fotoluminescência dos materiais policristalinos YAG:Ce<sup>3+</sup><sub>1%</sub> fabricados tanto pelo método cerâmico quanto via MASS (1 tratamento), Figura 8a, é possível observar no espectro de excitação bandas associadas ao íon Ce<sup>3+</sup> características do material YAG, atribuídas às transições  $4f \rightarrow 5d_1$ ,  $5d_2$  e  $5d_3$  centradas em 459, 341 e 250 nm, respectivamente. Além disso, no espectro de emissão observa-se duas bandas convoluídas centradas em 532 e 568 nm

referentes às transições  $4f(^2F_{5/2} \text{ e } ^2F_{7/2}) \leftarrow 5d$ , respectivamente. Em sequência, no espectro de excitação para as bandas de emissão do íon  $\text{Ce}^{3+}$  associado ao YAP, conforme a Figura 8b, notamos as bandas de excitação centradas em 303, 291 e 274 nm referentes às transições  $4f \rightarrow 5d_1$ ,  $5d_2$  e  $5d_3$ , respectivamente. Além das bandas de emissão centradas 347 e 369 nm associadas às transições  $4f(^2F_{5/2} \text{ e } ^2F_{7/2}) \leftarrow 5d$ , respectivamente.

Ao comparar o comportamento fotoluminescente dos materiais policristalinos com os compósitos obtidos através dos dois métodos estudados, foi observado que os compósitos obtidos através da técnica de fusão e resfriamento apresentaram ausência ou baixa intensidade das bandas de fotoluminescência referentes às transições do íon  $\text{Ce}^{3+}$  dopado na matriz YAG. Para o  $\text{YAP}:\text{Ce}^{3+}$  as bandas de emissão apresentaram deslocamentos. Em contraste, os compósitos preparados pelo método de pastilhamento apresentaram bandas de emissão sem grandes alterações em ambas as fases.

Por fim, para ambos os métodos de obtenção dos compósitos, é observada uma diminuição das bandas de excitação próximas a 250 nm, tanto para as transições do  $\text{Ce}^{3+}$  dopado em YAG quanto em YAP. Esse fenômeno ocorre devido à absorção do vidro aluminofosfato nesses comprimentos de onda.



**Figura 8:** Espectros de fotoluminescência. Da parte superior para a inferior: compósitos fabricados pelo método de pastilhamento com proporções de 15, 10 e 5% de  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ , compósitos fabricados através da técnica de *melt-quenching* com proporções de 7, 5, 3 e 1% de  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ ; ambos utilizando a matriz vítrea  $\text{NaPAIO}$  80:20. Também inclui os materiais policristalinos obtidos através de um único tratamento do método MASS e pelo método cerâmico. Os espectros apresentam as bandas de fotoluminescência do íon cério associado ao a)

YAG com  $\lambda_{em} = 540$  nm e  $\lambda_{ex} = 450$  nm   **b)** YAP com  $\lambda_{em} = 370$  nm e  $\lambda_{ex} = 303$  nm. Elaborado pelo autor.

As observações (deslocamento de bandas de emissão e alterações dos tempos de vida de estado excitado) apresentadas para o compósito obtido pela técnica de fusão e resfriamento podem ser atribuídas às drásticas condições de temperatura durante a fabricação, que podem afetar o arranjo estrutural em torno do íon dopante. Por outro lado, a obtenção dos compostos pelo método de pastilhamento, em que as condições de fabricação são mais brandas, resultou em compostos com propriedades fotoluminescentes e tempos de vida muito similares ao material cintilador de origem. Essas diferenças de comportamento enfatizam a influência das condições de fabricação na estrutura cristalina e nas propriedades luminescentes dos materiais.

#### 4 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Obtivemos sucesso na síntese do material luminescente YAG:Ce<sup>3+</sup> em sua forma policristalina por meio do método MASS. Os resultados obtidos indicam que os materiais sintetizados possuem níveis de pureza comparáveis aos alcançados pelo método cerâmico convencional. Isso reforça a viabilidade e eficácia do método MASS na obtenção do YAG:Ce<sup>3+</sup> e destaca suas vantagens, tais como um processo de síntese mais rápido, economicamente mais barato e ecologicamente sustentável. Além disso, é importante ressaltar que, para a possibilidade de obtenção de YAG:Ce<sup>3+</sup> com um nível de pureza mais elevado, é desejável o uso de um forno micro-ondas dedicado, que permita ajustes e otimização na potência e frequência emitida pelo magnetron.

Seguido da síntese do YAG:Ce<sup>3+</sup>, este estudo também explorou a possibilidade de inserção desse material em matrizes vítreas usando as técnicas de *melt-quenching* e o método de pastilhamento. Observou-se que a alta temperatura empregada na primeira técnica é capaz de causar alterações nos materiais luminescentes, afetando as propriedades fotoluminescentes. Em contraste, o método de pastilhamento demonstrou ser eficaz em preservar as propriedades fotoluminescentes dos materiais cintiladores, devido a condições mais amenas de fabricação. Esses resultados reforçam a importância de considerar as condições de processamento para a fabricação de compostos vítreos eficientes.

## REFERÊNCIAS

- 1 BACCARO, S. et al. Scintillation properties of YAP: Ce. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 361, n. 1-2, p. 209-215, 1995.
- 2 MOSZYŃSKI, M. et al. Properties of the YAG: Ce scintillator. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 345, n. 3, p. 461-467, 1994.
- 3 MACHADO, Ian Pompermayer. **Size and optical versatility in rare earth oxysulfide photonic materials**. 2021. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- 4 KUMAR, Vineet; LUO, Zhiping. A review on x-ray excited emission decay dynamics in inorganic scintillator materials. In: **Photonics**. MDPI, 2021. p. 71.
- 5 JIN, Taiguang et al. Recent trends in elpasolite single crystal scintillators for radiation detection. **Crystals**, v. 12, n. 7, p. 887, 2022.
- 6 BIZARRI, G. Scintillation mechanisms of inorganic materials: From crystal characteristics to scintillation properties. **Journal of Crystal Growth**, v. 312, n. 8, p. 1213-1215, 2010.
- 7 LIN, Yuan-Chih; KARLSSON, Maths; BETTINELLI, Marco. Inorganic phosphor materials for lighting. **Photoluminescent Materials and Electroluminescent Devices**, p. 309-355, 2017.
- 8 HASSAN, Z. et al. Investigation of sintering temperature and Ce<sup>3+</sup> concentration in YAG: Ce phosphor powder prepared by microwave combustion for white-light-emitting diode luminance applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 229, p. 22-31, 2019.
- 9 WEBER, M. J. Optical spectra of Ce<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup>-sensitized fluorescence in YAlO<sub>3</sub>. **Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 7, p. 3205-3208, 1973.
- 10 BRIK, M. G. et al. Locating impurity and defect levels in the host band gap by first-principles calculations: Pure and Ce<sup>3+</sup>-doped YAlO<sub>3</sub>. **Optical Materials**, v. 113, p. 110843, 2021.
- 11 SONG, Zhen; LIU, Quanlin. Effect of polyhedron deformation on the 5d energy level of Ce<sup>3+</sup> in lanthanide aluminum perovskites. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, n. 5, p. 2372-2377, 2019.
- 12 KAPPE, C. Oliver; STADLER, Alexander; DALLINGER, Doris. **Microwaves in organic and medicinal chemistry**. John Wiley & Sons, 2012.
- 13 MENÉNDEZ, J. A. et al. Thermal treatment of active carbons: a comparison between microwave and electrical hating. **Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy**, v. 34, n. 3, p. 137-143, 1999.
- 14 MACHADO, Ian Pompermayer. **Luminescência persistente no visível e infravermelho em oxissulfetos de terras raras preparados por síntese no estado sólido assistida por micro-ondas**. 2016. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

- 15 KITCHEN, Helen J. et al. Modern microwave methods in solid-state inorganic materials chemistry: From fundamentals to manufacturing. **Chemical reviews**, v. 114, n. 2, p. 1170-1206, 2014.
- 16 FERNÁNDEZ DíEZ, Yolanda; ARENILLAS DE LA PUENTE, Ana; MENÉNDEZ DíAZ, José Ángel. **Microwave heating applied to pyrolysis**. InTech, 2011.
- 17 CHUNG, Woon Jin; NAM, Yoon Hee. A review on phosphor in glass as a high power LED color converter. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, v. 9, n. 1, p. 016010, 2020.
- 18 LIU, Hongmei et al. A Novel Preparation of Special-Shaped Phosphors-in-Glass by Gel Casting with Isobam for High-Power WLEDs Lighting. **Materials**, v. 15, n. 13, p. 4667, 2022.
- 19 PENG, Yang et al. Rapid and efficient preparation of phosphor-in-glass converter by induction heating for high-power white LEDs/LDs. **Materials Today Communications**, v. 29, p. 102839, 2021.
- 20 SEGAWA, Hiroyo et al. Fabrication of silica glass containing yellow oxynitride phosphor by the sol-gel process. **Science and Technology of Advanced Materials**, 2011.
- 21 ZHANG, Dao et al. Highly efficient phosphor-glass composites by pressureless sintering. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 2805, 2020.
- 22 YIE, Hoyong et al. Modifying optical properties of phosphor-in-glass by varying phosphor size and content. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 463, p. 19-24, 2017.
- 23 RUNCEVSKI, Tomce; BROWN, Craig M. The Rietveld refinement method: Half of a century anniversary. **Crystal Growth & Design**, v. 21, n. 9, p. 4821-4822, 2021.
- 24 LARSON, Allen C.; VON DREELE, Robert B. Gsas. **Report IAUR**, p. 86-748, 1994.
- 25 TUCUREANU, V.; MATEI, A.; AVRAM, A. M. Synthesis and characterization of YAG: Ce phosphors for white LEDs. **Opto-electronics review**, v. 23, n. 4, p. 239-251, 2015.
- 26 GUPTA, K. V. K. et al. Combustion synthesis of YAG: Ce and related phosphors. **Applied Physics B**, v. 105, p. 479-484, 2011.
- 27 MERIZIO, Leonnam Gotardo. **Design de materiais Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, TR<sup>3+</sup> com luminescência persistente eficiente: efeitos da estrutura eletrônica e metodologia de síntese**. 2019. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- 28 GEORGE, Nathan C. et al. Local environments of dilute activator ions in the solid-state lighting phosphor Y<sub>3-x</sub>Ce<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 20, p. 3979-3995, 2013.