

Síntese e propriedades fotoluminescentes do óxido de cério dopado com magnésio

(Synthesis and photoluminescent properties of cerium oxide doped with magnesium)

G. P. Casali^{1,4}, T. Mazzo^{2,4}, E. Longo^{3,4}, R. Muccillo^{1,4}

¹Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, S. Paulo, SP, Brazil

²Departamento de Química, Universidade Federal de S. Carlos - UFSCar, S. Carlos, SP, Brazil

³Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Araraquara, SP, Brazil

⁴Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais - CDMF

graziela@liec.ufscar.br

Resumo

Neste trabalho são investigadas as propriedades ópticas de fotoluminescência do óxido de cério dopado com magnésio na forma de pós para analisar a influência dos sais precursores dos íons de interesse sobre a morfologia e as propriedades ópticas e para avaliar as propriedades ópticas com excitação em diferentes comprimentos de onda na região do visível e ultravioleta. Os pós foram obtidos pelo método dos precursores poliméricos. A caracterização estrutural dos materiais obtidos foi feita por difração de raios X. A estrutura e a simetria dos materiais foram estudadas por espectrometria de espalhamento Raman. As curvas de transmissão foram avaliadas por espectroscopia eletrônica na região UV-Vis. As propriedades ópticas foram avaliadas por espectroscopia de fotoluminescência e a microestrutura por microscopia eletrônica de varredura.

Palavras-chave: cério, fotoluminescência, método dos precursores poliméricos.

Abstract

The optical properties of the photoluminescence of cerium oxide doped with magnesium in the form of powders were investigated. The influence of the precursor salts of the ions of interest on the morphology and optical properties and the optical properties with excitation at different wavelengths in the visible and ultraviolet region were evaluated. The powders were synthesized by the polymeric precursor method. The structural characterization of the materials was carried out by X-ray diffraction. The symmetry of the structure was studied by Raman spectrometry. The optical transmission curves were evaluated by electron spectroscopy in the UV-Vis region. The optical properties were evaluated by photoluminescence spectroscopy and the microstructure by scanning electron microscopy.

Keywords: cerium, photoluminescence, polymeric precursor.

INTRODUÇÃO

O óxido de cério (CeO₂) apresenta estrutura cúbica tipo fluorita e é considerado, comparativamente aos de terras raras como o mais importante, tendo sido extensivamente pesquisado produzindo-se muitas patentes de aplicações [1]. O óxido de cério é de grande importância por suas propriedades ópticas, alta estabilidade térmica, condutividade elétrica e difusividade, e a capacidade para armazenar e liberar oxigênio. Por estas propriedades, o CeO₂ pode ser utilizado como abrasivo [2], pigmento [3], material de catálise [4], eletrólito sólido de condução de íons oxigênio [5], e sensor de oxigênio [6]. Nos últimos anos foram realizadas algumas tentativas para a preparação de óxido de cério dopado com íons terras raras por várias técnicas, tais como pirólise [7], síntese solvotérmica [8, 9],

síntese sonoquímica [10], coprecipitação de dois estágios [11, 12], processo sol-gel [13, 14], reações de estado sólido [15], irradiação por micro-ondas [16], etc. [9-12, 15-19].

O desenvolvimento de materiais semicondutores com atividade em propriedades ópticas como fotoluminescência, eletroluminescência ou óptica não linear pode levar ao desenvolvimento de novos dispositivos óptico-eletrônicos com desempenho superior. A luminescência é o caso geral no qual um fóton de maior energia é absorvido e um fóton de menor energia é emitido, mas esse termo geralmente vem acompanhado de um prefixo que está relacionado à fonte de energia excitante. O fenômeno luminescente pode ser classificado de acordo com a fonte excitante de energia. A fonte excitante de energia da fotoluminescência é a radiação eletromagnética [20].

Um aumento no interesse por materiais que apresentam

propriedade fotoluminescente (FL) pode ser notado após ser reportada a emissão FL na região do visível em silício poroso à temperatura ambiente [21]. Esse trabalho é um marco no estudo da emissão FL em materiais, uma vez que anteriormente os estudos de emissão FL eram feitos a baixas temperaturas. O mais relevante nesse trabalho é o fato de ter-se observado emissão FL na região do visível à temperatura ambiente, pois favorece as aplicações tecnológicas. Em particular, nesse trabalho, o autor gerou defeitos estruturais em silício, tornando-o poroso, fazendo com que o material, que quando ordenado não apresentava emissão FL na região do visível à temperatura ambiente, passasse a apresentar essa emissão.

A fotoluminescência da céria foi reportada. Foi observado que a fotoluminescência em ~ 400 nm (3,10 eV) em filmes finos de CeO_2 depositados em substrato de Si (111) por ablação de laser pulsado, o que foi atribuído à Ce_6O_{11} [22]. Foi também observada uma emissão azul forte, com um pico a 425 nm (2,92 eV) em nanopartículas CeO_2 com tamanho médio de 1,8 nm, preparadas pelo método hidrotérmico. Picos de emissão de luz violeta/azul em 405, 389, 382, e 368 nm sob diferentes concentrações de nanopartículas de CeO_2 diluídos em água bidestilada foram também reportadas [23]. A dependência do deslocamento do pico azul da fotoluminescência com a concentração de partículas de CeO_2 também foi observada para as nanopartículas de CeO_2 sintetizadas pela rota de micelas inversa [24]. Este fenômeno foi explicado pela transição de carga a partir da banda 4f para a banda de valência do CeO_2 em ambas as nanopartículas e filmes finos [25, 26]. Nota-se também que nas amostras de CeO_2 as emissões azul e azul-esverdeadas fracas são possivelmente devido a defeitos de superfície nas nanopartículas de CeO_2 , e a baixa intensidade da emissão verde pode ser devida à baixa densidade de vacâncias de oxigênio na amostra de CeO_2 [27]. A banda centrada em 406 nm (3,06 eV) na amostra de CeO_2 origina-se do defeito existente entre o estado 4f Ce e 2p O da banda de valência [22]. Estes defeitos possivelmente atuam como centros de recombinação radiativa para elétron inicialmente excitados da banda de valência para a banda 4f do CeO_2 [25]. Um estudo das nanopartículas de CeO_2 exibiu uma notável fotoluminescência no ultravioleta próximo, o que é atribuído principalmente ao estado de defeito abundante entre as bandas 4f Ce e 2p O, melhor cristalinidade e maior concentração de íons Ce^{3+} nas nanopartículas. O mecanismo de síntese possível de nanoestruturas de CeO_2 com morfologia controlada foi discutido em termos da influência de cadeias de hidrocarbonetos, de constante dielétrica, e da viscosidade na solução em sistema de reação termodinâmica e cinética de nucleação [28].

A propriedade óptica de fotoluminescência é dependente do grau de organização estrutural, do método de preparação e das condições de tratamento térmico. Portanto, é importante compreender a influência de diferentes métodos de síntese no grau da organização estrutural e nas propriedades ópticas. Partindo deste pressuposto, relataremos a síntese de pós de CeO_2 dopado com magnésio pelo método dos precursores

poliméricos (MPP) e tratados termicamente a diferentes temperaturas.

EXPERIMENTAL

Inicialmente foi preparado o citrato metálico, sendo o ácido cítrico dissolvido em água destilada a 75 °C sob constante agitação. Em seguida, foi adicionado o nitrato de cério III a esta solução aquosa com o ácido cítrico. A relação estequiométrica foi de 1 mol de cério para 3 de ácido cítrico para garantir a completa quelatação dos cátions pelo ácido. Este sistema foi mantido a 90 °C sob agitação constante até que se obteve uma solução transparente. A porcentagem em massa de cério na solução foi determinada por gravimetria. Para isso, foram calcinadas quantidades em massa previamente pesadas da solução em cadinhos de alumina a 950 °C por 2 h. Em seguida, foram adicionados à solução de citrato de cério obtida os cátions de interesse para exercer a função de modificador de rede na estrutura do material a ser obtido, com íon magnésio utilizando o sal nitrato de magnésio e, em seguida, um polihidroxialcool, etileno glicol. A adição desse último reagente promove a poliesterificação e a formação da resina. Cada resina foi pré-calcinada a 200 °C por 5 h para que ocorresse o início da pirólise do poliéster. O material obtido foi desaglomerado com almofariz e pistilo, obtendo-se o pó. Em seguida, esses pós foram tratados termicamente em forno convencional em 3 etapas: a) elevação da temperatura a 320 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e permanência de 60 min para a eliminação de orgânicos, b) para a posterior cristalização, a temperatura de tratamento foi elevada para 500, 600, 700 e 800 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min por 120 min, e (c) resfriamento até a temperatura ambiente com taxa de 10 °C/min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 ilustra o difratograma de raios X obtido para as amostras de CeO_2 dopadas com magnésio tratadas termicamente de 500 a 800 °C. A cristalização da fase CeO_2 se inicia a 500 °C, na qual se observa os picos de difração, indicando que acima desta temperatura as amostras estão organizadas a longa distância. Todos os picos de difração podem ser indexados como uma estrutura cúbica tipo fluorita, segundo o arquivo JCPDF 09-0418.

Na Fig. 2 pode-se observar que a uma mesma temperatura a amostra dopada com 2% de magnésio apresentou maior cristalinidade.

A espectroscopia micro-Raman é uma técnica utilizada neste trabalho com a finalidade de avaliar o grau de organização estrutural dos pós de CeO_2 dopado com magnésio a curta distância. A Fig. 3 ilustra o espectro micro-Raman destes pós dopados com 1, 2 e 5% de magnésio, tratados termicamente a 800 °C. As amostras apresentam um modo Raman ativo, o que indica que está ocorrendo uma organização estrutural a curta distância. Este modo já foi reportado [29, 30], caracterizando uma estrutura ordenada a curta distância. Sabe-se que a estrutura fluorita CeO_2 tem

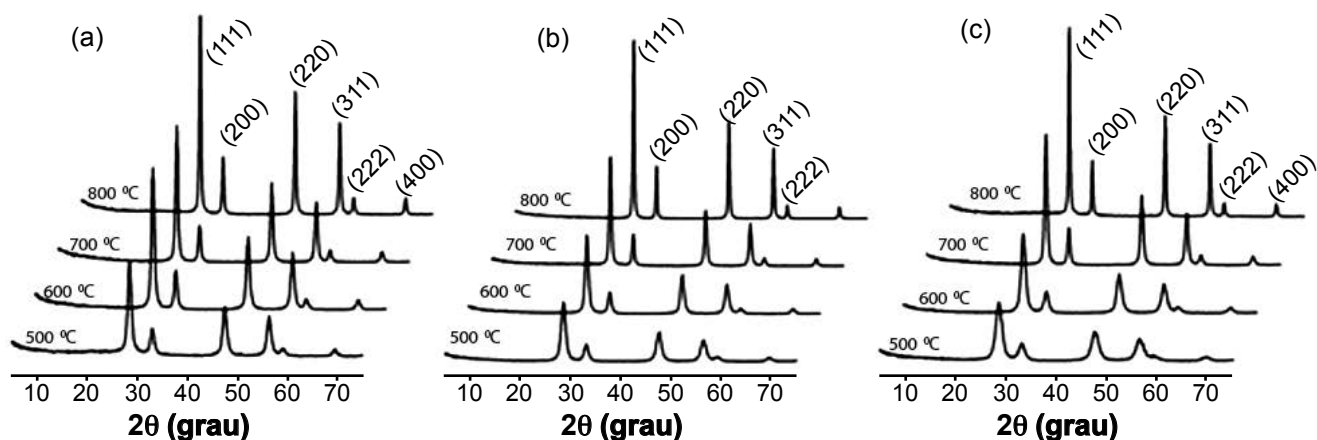


Figura 1: Difratoograma de raios X dos pós de CeO_2 dopados com (a) 1%, (b) 2% e (c) 5% de magnésio, obtidos pelo método dos precursores poliméricos.

[Figure 1: X-ray diffraction patterns of CeO_2 powders doped with (a) 1% (b) 2% and (c) 5% magnesium, obtained by the polymeric precursor method.]

apenas um único modo Raman permitido, com frequência 465 cm^{-1} , que pode ser assumido como modo simétrico “breathing” F2g dos átomos de O em torno de cada cátion.

Nos modelos que buscam explicar a emissão fotoluminescente em materiais, o principal evento ocorre após o processo de excitação. Um modelo para explicar a emissão fotoluminescência em materiais desordenados, baseado em eventos anteriores ao processo de excitação, chamado “modelo de banda larga” foi proposto, fundamentado em resultados experimentais e teóricos [31, 32]. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente com comprimento de onda de excitação fixo em $350,7\text{ nm}$ à temperatura ambiente. A banda larga de emissão fotoluminescência observada nos espectros em todas as amostras é característica do comportamento de um processo multifônico, ou seja, os

sistemas apresentam um processo de relaxação com várias etapas e estados localizados na banda de “gap” dos materiais que surgem devido aos defeitos ou distorções presentes na estrutura.

As curvas de fotoluminescência das amostras de CeO_2 dopadas com 1, 2 e 5% de magnésio e sintetizadas em diferentes temperaturas estão ilustradas na Fig. 4.

O perfil das bandas é de um espectro de banda larga em todo o espectro da luz visível, de 350 a 800 nm . É possível observar que as amostras obtidas em 800 °C apresentam maior intensidade fotoluminescente. Portanto, o aumento da temperatura de tratamento térmico favoreceu uma maior luminescência. Com o intuito de verificar o efeito do dopante magnésio na propriedade fotoluminescente do CeO_2 , foram comparados os espectros das amostras obtidas em 800 °C , pois foram os que apresentaram uma maior intensidade fotoluminescente.

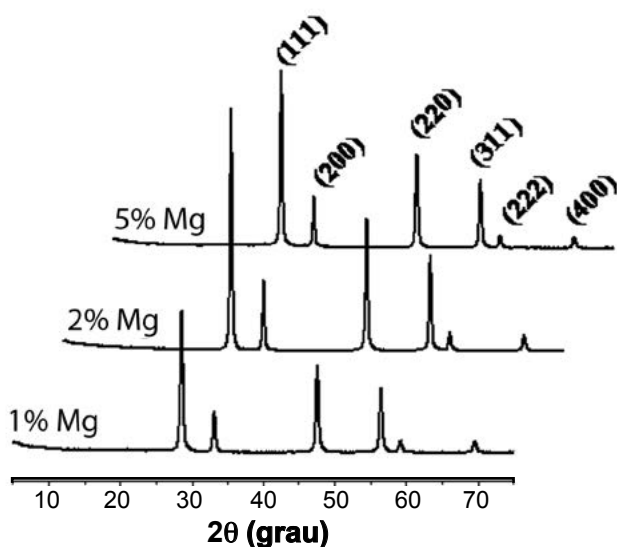


Figura 2: Difratoogramas de raios X dos pós de CeO_2 dopados com magnésio, obtidos pelo método dos precursores poliméricos a 800 °C .

[Figure 2: X-ray diffraction patterns of the CeO_2 powders doped with magnesium, obtained by the polymeric precursor method to 800 °C .]

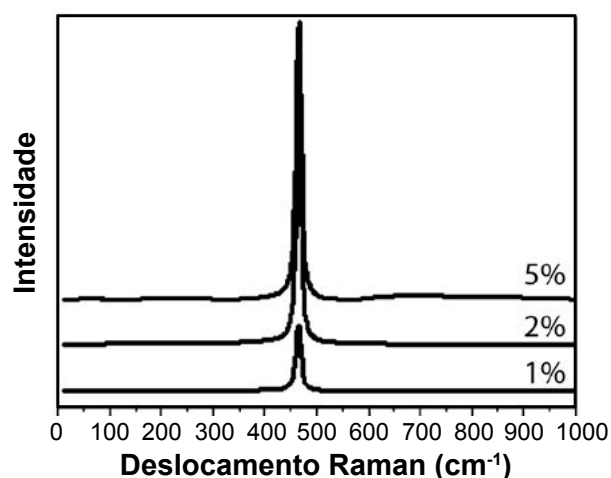


Figura 3: Espectros micro-Raman dos pós de CeO_2 dopados com 1%, 2% e 5% de magnésio, tratados termicamente a 800 °C .

[Figure 3: Micro-Raman spectra of CeO_2 powders doped with 1%, 2% and 5% magnesium, thermally treated at 800 °C .]

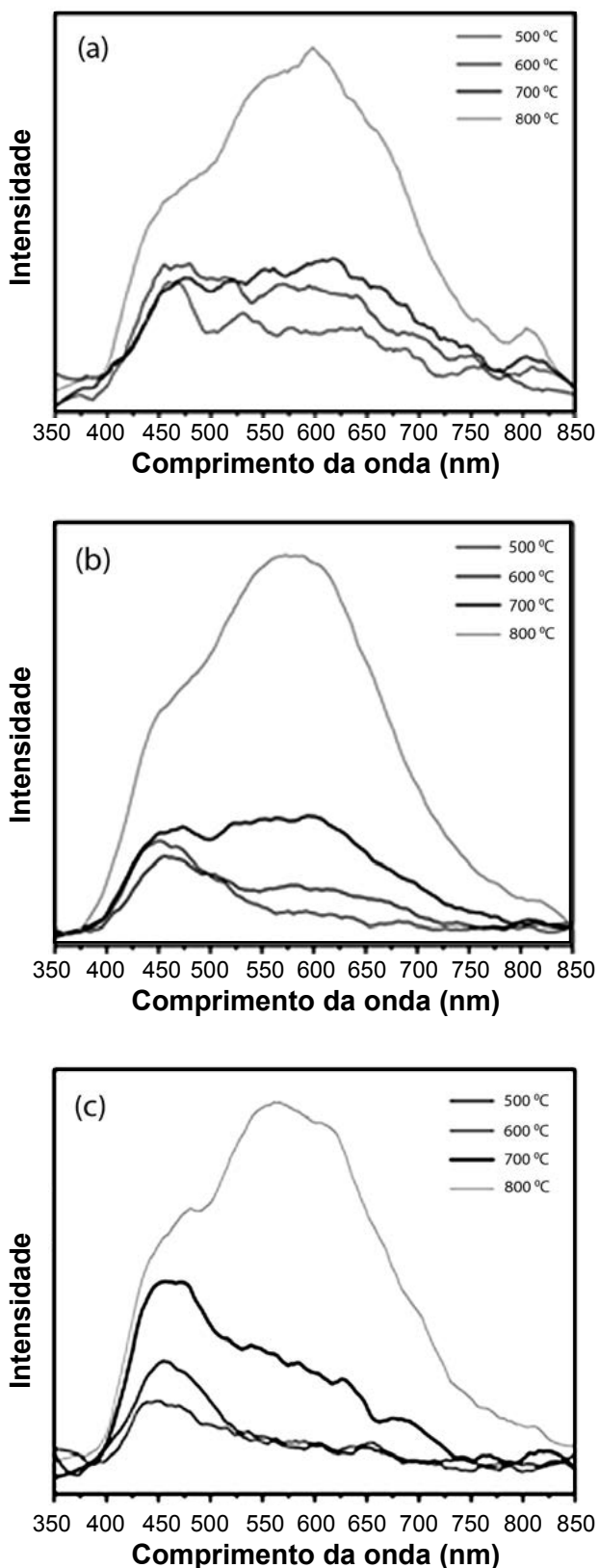


Figura 4: Espectros de fotoluminescência das amostras de CeO_2 dopadas com (a) 1%, (b) 2% e (c) 5% de magnésio e sintetizadas em diferentes temperaturas.

[Figure 4: Photoluminescence spectra of doped CeO_2 : (a) 1%, (b) 2% and (c) 5% magnesium, synthesized at different temperatures.]

A Fig. 5 ilustra os espectros das amostras de CeO_2 dopadas com 1, 2 e 5% de magnésio obtidas a 800 °C.

Observou-se a máxima intensidade de emissão fotoluminescência na amostra de CeO_2 dopada com 2% de magnésio. A diminuição da intensidade de emissão para a amostra CeO_2 dopada com 5% de magnésio pode ser atribuída ao “quenching” (supressão) de concentração. Ou seja, quando se introduz 5 mol% de íon magnésio na matriz de CeO_2 , parte da energia absorvida quando essa amostra é excitada pode ser perdida por transferência de energia não-radiativa devido às interações íon-íon ou íon-vacâncias (defeitos gerados pela inserção do dopante na matriz). Por esse motivo, a luminescência é suprimida.

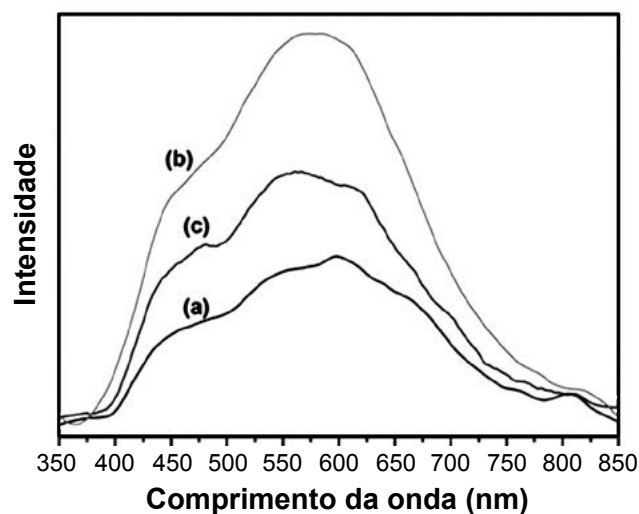


Figura 5: Espectros de fotoluminescência das amostras de CeO_2 dopadas com (a) 1%, (b) 2% e (c) 5% de magnésio, obtidas a 800 °C.

[Figure 5: Photoluminescence spectra of CeO_2 doped with (a) 1%, (b) 2% and (c) 5% magnesium at 800 °C.]

É conhecido que a fotoluminescência é dependente do grau de ordem-desordem do material; assim, essa propriedade acompanha a evolução estrutural do material. Foi observado por difração de raios X que a amostra CeO_2 dopada com 2% de magnésio apresenta uma maior cristalinidade, ou seja, organização estrutural a longa distância devido à maior intensidade do pico cristalográfico 100%. Pode-se atribuir que o aumento da concentração do dopante na matriz promova um aumento na densidade de defeitos que podem ser do tipo vacâncias de oxigênio. Assim sendo, essa maior densidade de defeitos provocaria a supressão da luminescência da amostra CeO_2 dopada com 5% de magnésio. Para melhor estudar o comportamento das emissões fotoluminescência observadas, os espectros de emissão fotoluminescente foram decompostos usando uma função Gaussiana. Esta decomposição foi realizada com o programa PeakFit (versão 4.05). A Fig. 6 ilustra o ajuste realizado para as curvas de fotoluminescência das amostras de CeO_2 com diferentes dopagens obtidas em 800 °C, para avaliar o efeito da dopagem sobre o comportamento fotoluminescente. A Fig. 7 ilustra o ajuste realizado para as curvas de fotoluminescência das amostras de CeO_2 dopadas

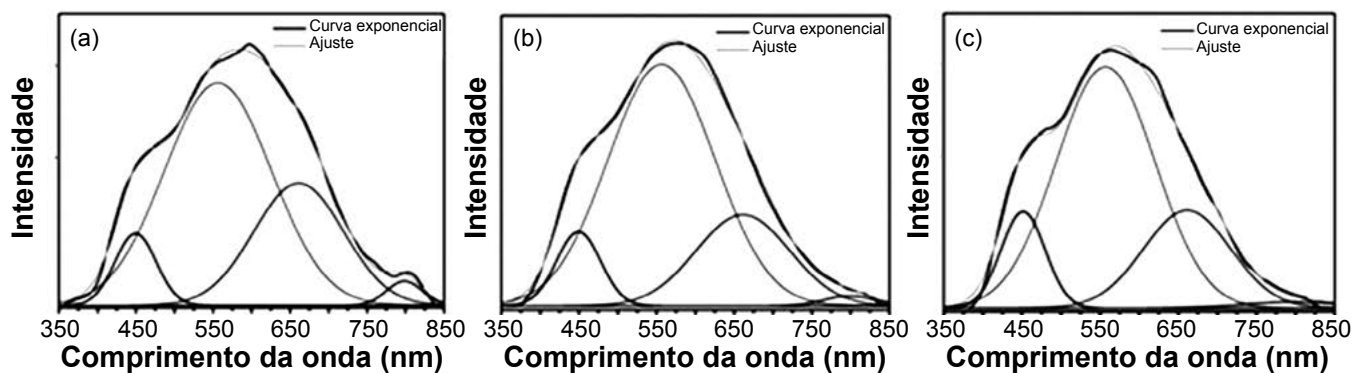


Figura 6: Decomposição dos espectros de emissão fotoluminescência da amostra de CeO_2 dopada com (a) 1%, (b) 2% e (c) 5% de magnésio obtida em 800 °C.

[Figure 6: Decomposition of the photoluminescence emission spectra of the sample CeO_2 doped with (a) 1%, (b) 2% and (c) 5% magnesium at 800 °C.]

com 2% magnésio obtidas em 500, 600, 700 e 800 °C, para avaliar o efeito da temperatura sobre o comportamento fotoluminescente. A função Gaussiana foi utilizada com sucesso para ajustar os picos de fotoluminescência e os parâmetros de ajuste, incluindo a posição dos picos e das áreas percentuais correspondentes, Tabelas I, para as amostras com diferentes dopagens obtidas em 800 °C, e na Tabela II para as amostras dopadas com 2% de magnésio obtidas em diferentes temperaturas.

Neste primeiro caso, a decomposição pode ser interpretada como sendo composta por quatro componentes. Essas componentes são aqui chamadas de azul (máximo de intensidade fotoluminescente menor que 500 nm), componente verde (máximo menor que 590 nm), componente vermelha (máximo menor que 740 nm) e componente infravermelha (valores acima de 740 nm). Cada cor representa um conjunto de transições eletrônicas diferentes e estão relacionadas a um arranjo estrutural específico.

Para todas as amostras obtidas em 800 °C a contribuição máxima de emissão fotoluminescente ocorre na faixa de luz verde e com o aumento da porcentagem de dopante é observado um ligeiro aumento da contribuição na faixa de luz azul do espectro eletromagnético.

A Fig. 7 ilustra o ajuste realizado para as curvas de fotoluminescência das amostras de CeO_2 dopadas com 2% de magnésio obtidas em 500, 600, 700 e 800 °C, para avaliar o efeito da temperatura sobre o comportamento fotoluminescência.

Neste segundo caso a decomposição pode ser interpretada como sendo composta por três componentes. Pode-se observar que para a amostra obtida em 500 °C a contribuição máxima de emissão fotoluminescente ocorre na faixa de luz azul e com o aumento da temperatura de tratamento térmico a contribuição máxima passa a ser na faixa de luz vermelha. Como a fotoluminescência está associada à ordem-desordem estrutural do composto, mesmo pequenas alterações estruturais podem provocar mudanças nas interações entre os estados eletrônicos, levando à formação de níveis que podem estar localizados mais próximos da banda de valência ou da banda de condução, acarretando diferentes comportamentos da fotoluminescência.

Com a finalidade de detectar e compreender o efeito das distorções estruturais na distribuição dos estados eletrônicos do material, foram realizadas análises de absorção de luz entre 200 a 800 nm, correspondente às regiões do ultravioleta e do visível. Este tipo de medida permite estimar o valor do *band gap* óptico de cerâmicas por medidas de refletância difusa total. Os espectros de absorção da Fig. 8 referem-se ao CeO_2 dopado com 2% magnésio tratado termicamente em mais baixa temperatura, 500 °C, o qual possui um *band gap* de 2,89 eV, e a 700 °C, em que o *band gap* é 3,06 eV. Os resultados obtidos pelos espectros e pelos cálculos de *band gap* indicam que ocorre um aumento nesses valores com o aumento da temperatura de tratamento, e isto está associado à redução dos níveis intermediários no *gap* óptico deste

Tabela I - Valores de centro de emissão e área percentual de picos obtidos da deconvolução das curvas de fotoluminescência das amostras de CeO_2 obtidas em 800 °C.

[Table I - Emission center and percentage area of the peak deconvolution obtained on the curves from photoluminescence of CeO_2 samples obtained at 800 °C.]

| Mg (%) | Pico A centro (nm) | Area do Pico A (%) | Pico B centro (nm) | Area do Pico B (%) | Pico C centro (nm) | Area do Pico C (%) | Pico D centro (nm) | Area do Pico D (%) |
|--------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 1 | 449 | 8 | 556 | 61 | 661 | 28 | 798 | 3 |
| 2 | 449 | 9 | 556 | 67 | 661 | 23 | 798 | 1 |
| 5 | 449 | 12 | 556 | 64 | 661 | 23 | 798 | 1 |

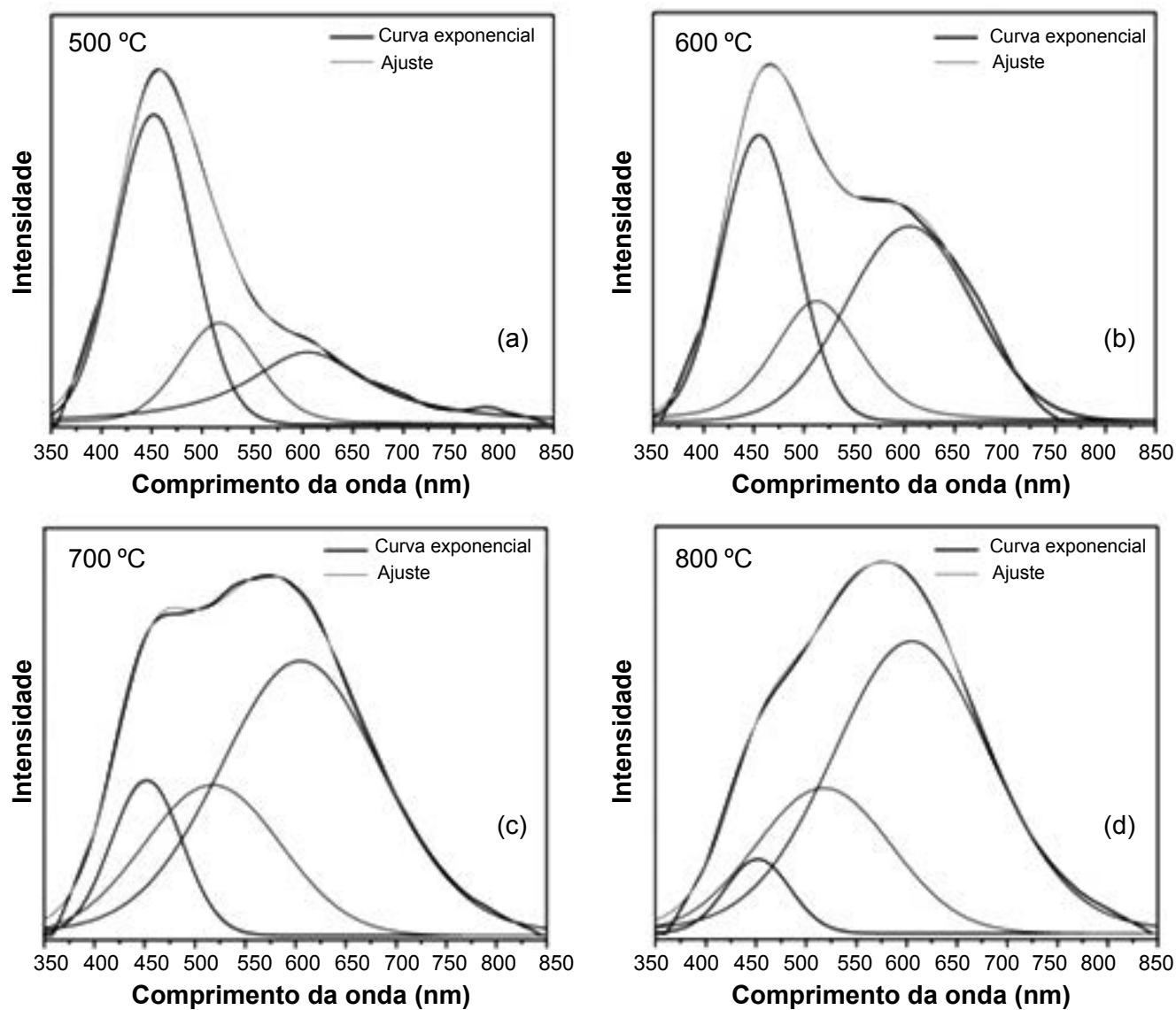


Figura 7: Decomposição dos espectros de emissão fotoluminescente das amostras de CeO_2 obtidas em 500, 600, 700 e 800 °C.

[Figure 7: Decomposition of the photoluminescence emission spectra of the CeO_2 samples obtained at 500, 600, 700 and 800 °C.]

Tabela II - Valores de centro de emissão e área percentual de picos obtidos da deconvolução das curvas de fotoluminescência das amostras de CeO_2 obtidas em 500, 600, 700 e 800 °C.

[Table II - Emission center and percentage area of the peak deconvolution obtained of the curves from photoluminescence of CeO_2 samples obtained at 500, 600, 700 and 800 °C.]

| T (°C) | Pico A centro (nm) | Area do Pico A (%) | Pico B centro (nm) | Area do Pico B (%) | Pico C centro (nm) | Area do Pico C (%) |
|-----------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 500 | 451 | 52 | 517 | 19 | 605 | 29 |
| 600 | 451 | 37 | 517 | 21 | 605 | 42 |
| 700 | 451 | 14 | 517 | 26 | 605 | 60 |
| 800 | 451 | 6 | 517 | 27 | 605 | 67 |

material devido ao aumento da organização estrutural. Estes valores estão bem próximos do reportado para este mesmo material, 2,94 eV [33].

Análises de microscopia eletrônica de varredura foram

realizadas com o intuito de monitorar o grau de aglomeração, forma e tamanho das partículas, bem como o efeito da temperatura de tratamento térmico para os pós cerâmicos de CeO_2 dopado com magnésio. A Fig. 9 apresenta as

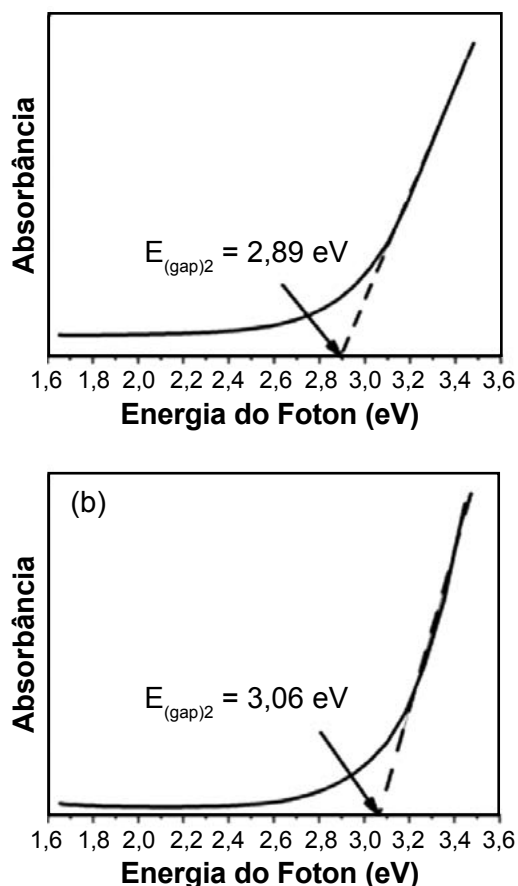


Figura 8: Espectros de absorvância para os pós das amostras CeO_2 dopados com 2% magnésio tratados termicamente de (a) 500 e (b) 800 °C.

[Figure 8: Absorbance spectra of powders samples of CeO_2 doped with 2% magnesium heat-treated of (a) 500 and (b) 800 °C.]

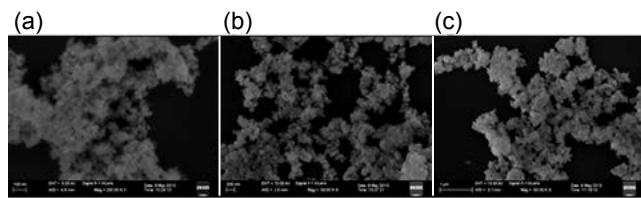


Figura 9: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós de CeO_2 dopado com (a) 1%, (b) 2% e (c) 5% de magnésio, tratados termicamente a 800 °C.

[Figure 9: SEM micrographs of the CeO_2 powders doped with (a) 1%, (b) 2% and (c) 5% magnesium, thermally treated at 800 °C.]

fotomicrografias obtidas para os pós tratados termicamente a 800 °C. As partículas possuem formas bastante irregulares e apresentam um elevado grau de aglomeração. Este problema poderá ser controlado possivelmente por um processo de moagem após as etapas de tratamento térmico, em que é possível obter um sistema menos aglomerado e com menor tamanho de partícula.

CONCLUSÕES

Os pós de estruturas ordenadas de CeO_2 dopado com magnésio foram obtidos com sucesso pelo método dos

precursores poliméricos. As amostras de CeO_2 dopada com 2% de magnésio apresentaram máxima intensidade de emissão fotoluminescente, enquanto que nas amostras de CeO_2 dopada com 5% de magnésio houve uma diminuição nessa intensidade. Esse fenômeno pode ser atribuído ao “quenching” (supressão) de concentração. Observou-se por difração de raios X que a amostra CeO_2 dopada com 2% de magnésio apresentou uma maior cristalinidade, ou seja, organização estrutural a longa distância. Atribuiu-se que com o aumento da concentração do dopante na matriz promoveu-se um aumento na densidade de defeitos, que podem ser do tipo vacâncias de oxigênio. Essa maior densidade de defeitos provocou a supressão da luminescência da amostra de CeO_2 dopada com 5% de magnésio.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP (CEPID Proc. 2013/07296-2). Um dos autores agradece ao CNPq (Proc. 161641/2011-3) pela bolsa PDJ.

REFERÊNCIAS

- [1] S. Gnanam, V. Rajendran, J. Sol-Gel Sci. Technol. **58** (2011) 62-69.
- [2] S. K. Kim, S. Lee, U. Paik, T. Katoh, J. G. Park, J. Mater. Res. **18** (2003) 2163-2169.
- [3] S. T. Aruna, S. Ghosh, K. C. Patil, Int. J. Inorg. Mater. **3** (2001) 387-392.
- [4] B. Feng, C. Y. Wang, B. Zhu, Electrochem. Solid State Lett. **9** (2006) A80-A81.
- [5] T. S. Zhang, J. Ma, L. B. Kong, S. H. Chan, J. A. Kilner, Solid State Ionics **170** (2004) 209-217.
- [6] P. Jasinski, T. Suzuki, H. U. Anderson, Sensors Actuators B, Chemical **95** (2003) 73-77.
- [7] S. Fujihara, M. Oikawa, J. Appl. Phys. **95** (2004) 8002-8006.
- [8] Z. Wang, Z. Quan, J. Lin, Inorg. Chem. **46** (2007) 5237-5242.
- [9] T. Karaca, T. G. Altınçekic, M. F. Oksuzomer, Ceram. Int. **36** (2010) 1101-1107.
- [10] E. C. C. Souza, H. F. Brito, E. N. S. Muccillo, J. Alloys Compnd. **491** (2010) 460-464.
- [11] E. C. C. Souza, E. N. S. Muccillo, J. Alloys Compnd. **473** (2009) 560-566.
- [12] M. Llusar, L. Vitaskova, P. Sulcova, M. A. Tena, J. A. Badenes, G. Monros, J. Eur. Ceram. Soc. **30** (2010) 37-52.
- [13] L. Li, H. K. Yang, B. K. Moon, Z. Fu, C. Guo, J. H. Jeong, S. S. Yi, K. Jang, H. S. Lee, J. Phys. Chem. **C113** (2009) 610-617.
- [14] A. A. Ansari, A. Kaushik, J. Semicond. **31** (2010) 033001-1-4.
- [15] P. S. Anjana, T. Joseph, M. T. Sebastian, J. Alloys Compnd. **490** (2010) 208-213.
- [16] Y. P. Fu, Ceram. Int. **35** (2009) 653-659.
- [17] S. Xinyuan, G. Mu, Z. Min, H. Shiming, J. Rare Earths **28** (2010) 340-344.

- [18] L. Zeng, D. Chen, L. Cui, F. Huang, Y. Wang, *Scripta Mater.* **63** (2010) 661-664.
- [19] S. Babu, A. Schulte, S. Seal, *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 123112.
- [20] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, 1^a Ed., Springer, Berlin, Alemanha (1994) 234.
- [21] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 1046.
- [22] A. H. Morhed, M. E. Moussa, S. M. Bedair, R. Leonard, S. X. Liu, N. A. El-Masry, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1997) 2389.
- [23] S.-H. Yu, H. Colfen, A. Fischer, *Colloids Surfaces A* **243** (2004) 49-52.
- [24] S. Sathyamurthy, K. J. Leonard, R. T. Dabestani, M. P. Paranthaman, *Nanotechnol.* **16** (2005) 1960-1964.
- [25] M. Y. Chen, X. T. Zu, X. Xiang, H. L. Zhang, *Physica B* **389** (2007) 263-268.
- [26] F. Gao, G. H. Li, J. H. Zhang, F. G. Qin, Z. Y. Yao, Z. K. Liu, Z. G. Wang, L. Y. Lin, *Chinese Phys. Lett.* **18** (2001) 443-444.
- [27] S. Phokaa, P. Laokula, E. Swatsitanga, V. Promarakb, S. Seraphinc, S. Maensiria, *Mater. Chem. Phys.* **115** (2009) 423-428.
- [28] F. Meng, L. Wanga, J. Cui, *J. Alloys Compnd.* **556** (2013) 102-108.
- [29] E. Yu. Pikalova, A. A. Murashkina, V. I. Maragou, A. K. Demin, V. N. Strekalovsky, P. E. Tsiakaras, *Int. J. Hydrogen Energy* **36** (2011) 6175-6183.
- [30] I. Kosacki, T. Suzuki, U. H. Anderson, P. Colomban, *Solid State Ionics* **149** (2002) 99-105.
- [31] V. M. Longo, L. S. Cavalcante, A. T. de Figueiredo, L. P. S. Santos, E. Longo, J. A. Varela, J. R. Sambrano, C. A. Paskocimas, F. S. De Vicente, A. C. Hernandez, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 091906-8.
- [32] M. L. Moreira, M. F. C. Gurgel, G. P. Mambrini, E. R. Leite, P. S. Pizani, J. A. Varela, E. Longo, *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 8938-8942.
- [33] J. M. Coronado, A. J. Maira, A. Martínez-Arias, J. C. Conesa, J. Soria, *J. Photochem. Photobiol. A* **150** (2002) 213-224.
- (Rec. 28/10/2013, Ac. 28/01/2014)