

## ÓXIDO MISTO DE ÍTRIO-ALUMÍNIO DOPADO COM Eu(III)

Eduardo J. Nassar\*, Lilian R. Avila, Paula F. S. Pereira, Omar J. de Lima, Lucas A. Rocha, Cesar Mello e Katia J. Ciuffi  
Universidade de Franca, Av. Dr. Armando Salles Oliveira, 201, 14404-600 Franca - SP

Luis D. Carlos

Departamento de Física, CICECO, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro - Portugal

Recebido em 12/3/04; aceito em 22/9/04; publicado na web em 28/1/05

Eu(III)-DOPED ALUMINIUM YTTRIUM OXIDE. In this work, we report the synthesis and the photoluminescence features of Eu(III)-doped yttrium-aluminium oxide obtained by non-hydrolytic sol-gel routes. After heating the powders above 600 °C the XRD patterns show the presence of the  $Y_4Al_2O_9$  (YAM) and  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) phases. At 800 and at 1500 °C the PL spectra display the Eu(III) lines characteristic of the YAM monoclinic phase. The  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  transition is favored relatively to the  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  lines. However, at 1100 °C the cubic YAG is the preferential phase and the  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  transition dominates the spectrum. The Eu(III) ions lie in a centrosymmetrical site. The different solvents used in the sol-gel synthesis also change the relative proportion between these two phases. This is monitored analyzing the modifications in the relative intensity between the  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  and the  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  transitions.

Keywords: YAG; Eu III; sol-gel.

## INTRODUÇÃO

Terras raras dopando vidro têm atraído a atenção da comunidade científica, devido às suas potenciais aplicações como dispositivos ópticos<sup>1</sup>. A química do sol-gel já é conhecida há bastante tempo, porém só nas últimas décadas tem sido explorada, principalmente pelo uso dos alcóxidos, os quais envolvem a produção de uma suspensão coloidal com subsequente transformação em um gel viscoso e, posteriormente, um sólido<sup>2</sup>. Existe uma série de vantagens para o uso do processo sol-gel tradicional, tais como baixas temperaturas, incorporação de espécies orgânicas, entre outras, mas algumas limitações podem interferir no produto final, principalmente a sensibilidade dos precursores e a umidade.

O processo sol-gel não-hidrolítico recentemente desenvolvido tem sido empregado como metodologia alternativa, devido à sua versatilidade como método de preparação de óxidos inorgânicos<sup>3</sup>. A rota sol-gel não-hidrolítica envolve a reação de um haleto metálico com um doador de oxigênio, tal como álcool ou éter, para formar um alcóxido na ausência de umidade, com posterior formação do óxido inorgânico<sup>4</sup>. A literatura sobre essa metodologia tem aumentado nos últimos anos. O processo tem sido usado para a obtenção de óxido de alumínio e silício contendo diferentes tipos de compostos<sup>3,5-9</sup>.

Óxido misto de ítrio e alumínio possui particular interesse quando dopado com terras raras, principalmente devido a suas propriedades ópticas em lasers no estado sólido e luminóforos<sup>10-12</sup>. Esses materiais são normalmente sintetizados a altas temperaturas através de reações no estado sólido entre os óxidos de ítrio e alumínio. Tais condições induzem a vários problemas tais como tamanho de partículas e formação de diferentes fases<sup>9,10</sup>. A versatilidade do método sol-gel tem motivado a preparação de óxidos dopados com terras raras para aplicações fotônicas<sup>13-15</sup>.

A rota sol-gel não-hidrolítica pode ser utilizada para preparar óxido de ítrio-alumínio dopado com íons de terras raras. O controle da reação dos cloretos de ítrio, alumínio e európio realizado em tubo

selado com temperatura e atmosfera controladas, utilizando álcoois e éteres como doadores de oxigênio para a formação *in situ* dos alcóxidos, e posterior tratamento térmico, conduz à formação dos óxidos mistos<sup>16</sup>, os quais tem despertado enorme interesse por apresentarem novas propriedades físico-químicas<sup>17</sup>.

Neste trabalho, reportamos a síntese e as propriedades luminescentes do íon Eu III dopando o óxido de ítrio e alumínio obtido pela rota sol-gel não-hidrolítica. A partir dos cloretos de ítrio e alumínio e éter diisopropílico ou etanol, como doadores de oxigênio, a mistura permaneceu em refluxo a uma temperatura constante em atmosfera de argônio. O cloreto de európio III foi utilizado como sonda estrutural. O gel formado foi tratado a 400, 800, 1100 e 1500 °C. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica e fotoluminescência.

## PARTE EXPERIMENTAL

## Preparação do óxido de ítrio-alumínio

O material foi sintetizado via modificação do método descrito por Acosta<sup>6</sup>. 1,0 g de cloreto de alumínio ( $AlCl_3$ ), 20 mL de cloreto de ítrio 0,10 mol/L e 20 mL de etanol (EtOH) ou éter diisopropílico (*i*-Pr<sub>2</sub>O) foram usados como doadores de oxigênio. A essa mistura foi adicionado 1% de  $EuCl_3$  em relação ao alumínio. A mistura permaneceu em refluxo por 3 h a 110 °C, em 50 mL de diclorometano (previamente destilado) sob atmosfera de argônio. O condensador foi acoplado a um banho termostático, e a temperatura foi mantida em -5 °C. Depois de 90 min formou-se o gel; o sólido foi obtido após a remoção do solvente sob vácuo. O sólido sofreu tratamento térmico em temperaturas de 400, 800, 1100 e 1500 °C durante 3 h.

## Análise termogravimétrica (TGA/DTA)

A análise termogravimétrica foi realizada em um Thermal Analyst 5000 - TA Instruments SDT Q 600 TGA-DTA, em atmosfera de nitrogênio, com vazão de 100 mL/min e razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, no intervalo de temperatura de 25 a 1500 °C.

\*e-mail: ejnassar@unifran.br

### Difração de raios-X (DRX)

As medidas de difração de raios-X foram realizadas à temperatura ambiente em um Rigaku Geigerflex D/max-c “diffractometer system” usando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ),  $2\theta$  entre 4 e  $80^\circ$ , com resolução de  $0,05^\circ$ . Utilizou-se como base de dados dos raios-X o ICDD-PDF-4.

### Fotoluminescência (FL)

Os espectros de emissão e excitação foram obtidos à temperatura ambiente em um espectrofluorímetro Jobin Yvon-Spex (HR 460), utilizando uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928. Utilizou-se como fonte de excitação uma lâmpada de Xe (150 mW) acoplada a um monocromador (TRIAX 180). Todos os espectros de excitação foram corrigidos, subtraindo-se o espectro da lâmpada.

### Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

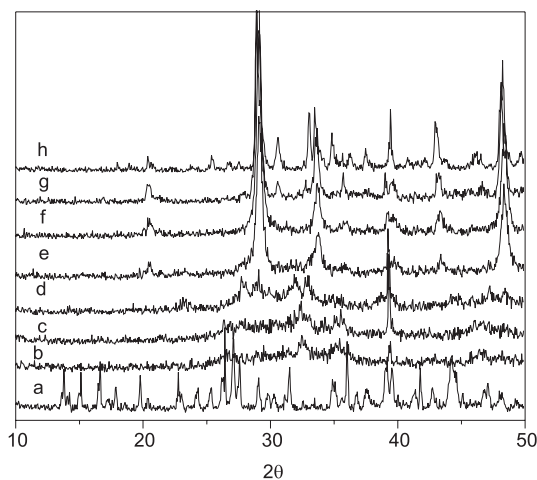
As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram registradas em um microscópio Hitachi S-4100, com potência de 25 kV. As amostras foram previamente cobertas com um filme de carbono.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

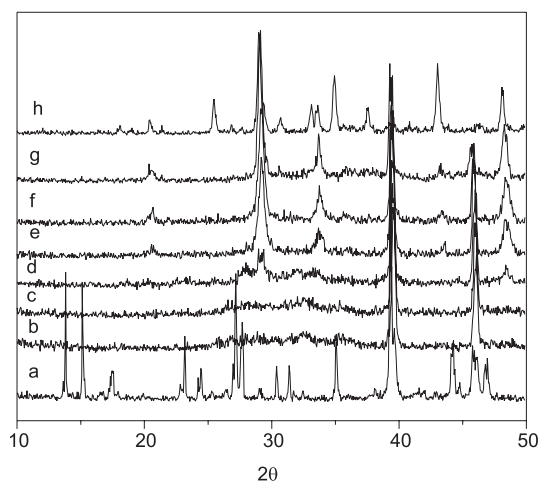
### Difração de raios-X (DRX)

As Figuras 1 e 2 apresentam o DRX do óxido misto preparado com éter e álcool, como doadores de oxigênio, respectivamente. Pode-se observar a presença de diferentes fases do óxido misto de ítrio e alumínio, independente do doador de oxigênio utilizado na preparação da amostra. Após a secagem a  $100^\circ\text{C}$ , o difratograma apresentou uma mistura de cloreto de ítrio e alumínio. O tratamento a  $400^\circ\text{C}$  apresentou estrutura amorfa; a  $700^\circ\text{C}$  o óxido começou a apresentar estrutura organizada e várias fases apareceram, tais como  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlEuO}_3$ ,  $\text{EuOCl}$ ,  $\text{YOCl}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Y}_{,95}\text{Eu}_{,05})\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$  e  $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ .

Em todos os DRX não foram observados picos referentes ao óxido de európio, indicando que o íon Eu III está fazendo parte da estrutura, provavelmente ocupando a posição do ítrio no material.



**Figura 1.** DRX para a amostra preparada com éter como doador de oxigênio em função da temperatura: a)  $100^\circ\text{C}$ , b)  $400^\circ\text{C}$ , c)  $500^\circ\text{C}$ , d)  $600^\circ\text{C}$ , e)  $700^\circ\text{C}$ , f)  $800^\circ\text{C}$ , g)  $1100^\circ\text{C}$  e h)  $1500^\circ\text{C}$



**Figura 2.** DRX para a amostra preparada com álcool como doador de oxigênio em função da temperatura: a)  $100^\circ\text{C}$ , b)  $400^\circ\text{C}$ , c)  $500^\circ\text{C}$ , d)  $600^\circ\text{C}$ , e)  $700^\circ\text{C}$ , f)  $800^\circ\text{C}$ , g)  $1100^\circ\text{C}$  e h)  $1500^\circ\text{C}$

Na temperatura de  $100^\circ\text{C}$  observou-se  $2\theta$  característicos dos cloretos de ítrio e alumínio; a partir de  $700^\circ\text{C}$  os picos aparecem em  $2\theta$  em torno de  $31^\circ$ , característico da fase  $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$  (YAM) e  $33^\circ$ , característico do  $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$  (YAG).

### TGA-DTA

As análises termogravimétricas das amostras apresentaram três transformações endotérmicas distintas a  $100$ ,  $200$  e  $400^\circ\text{C}$ , as quais podem ser atribuídas à perda de moléculas de água e do solvente, como se pode ver nas Figuras 3a, 3b, 4a e 4b. A amostra obtida utilizando EtOH como doador de oxigênio apresentou uma perda de massa de 58%, já para o  $i\text{-Pr}_2\text{O}$  a perda de massa é de 63%. A perda de massa ocorre principalmente entre  $120$  e  $300^\circ\text{C}$ . A análise térmica diferencial indica uma transformação exotérmica a  $870^\circ\text{C}$ , a qual foi atribuída a uma transição de fase, provavelmente dos óxidos de ítrio e alumínio em óxidos mistos, pois a partir de  $800^\circ\text{C}$  os picos em  $31^\circ$  e  $33^\circ$  são observados no DRX<sup>7</sup>.

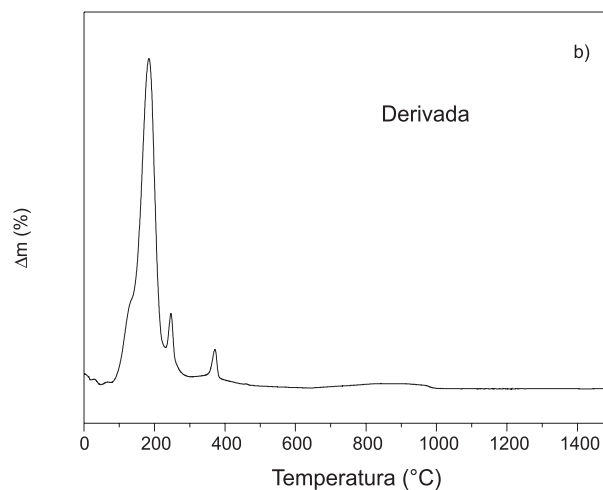
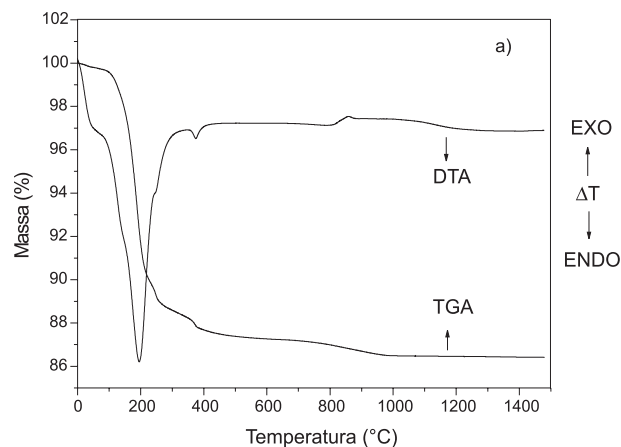
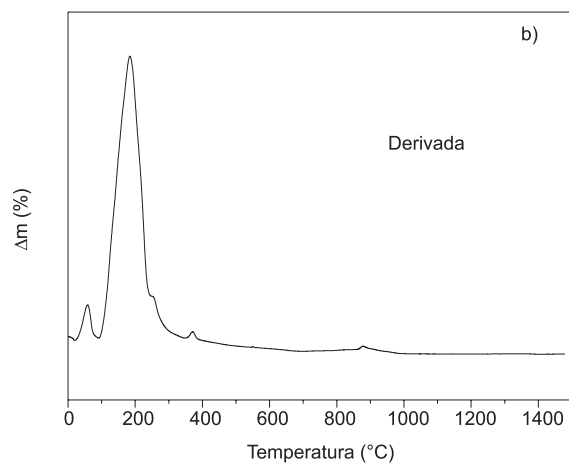
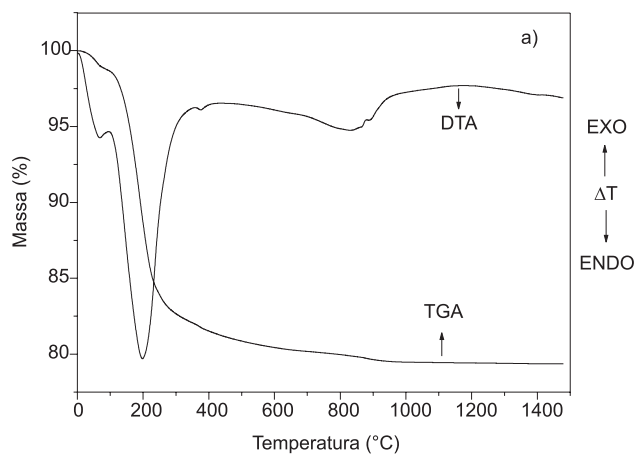
### Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 5 e 6 apresentam as imagens das amostras preparadas com os diferentes doadores de oxigênio, tratadas a  $1100$  e  $1500^\circ\text{C}$ . A Figura 5 apresenta o MEV da amostra preparada com etanol e a Figura 6, com éter.

As imagens da microscopia mostraram que as amostras preparadas com éter como doador estão mais densas que as preparadas com etanol como doador. A evaporação rápida do solvente conduz à densificação do material, levando à formação de uma estrutura irreversível, isto é observado na amostra preparada com éter como doador de oxigênio, tendo a estrutura do YAG como fase preferencial. A lenta evaporação do etanol conduziu à formação do YAG a  $1100^\circ\text{C}$  porém, quando tratada a  $1500^\circ\text{C}$ , a fase preferencial é a estrutura do YAM.

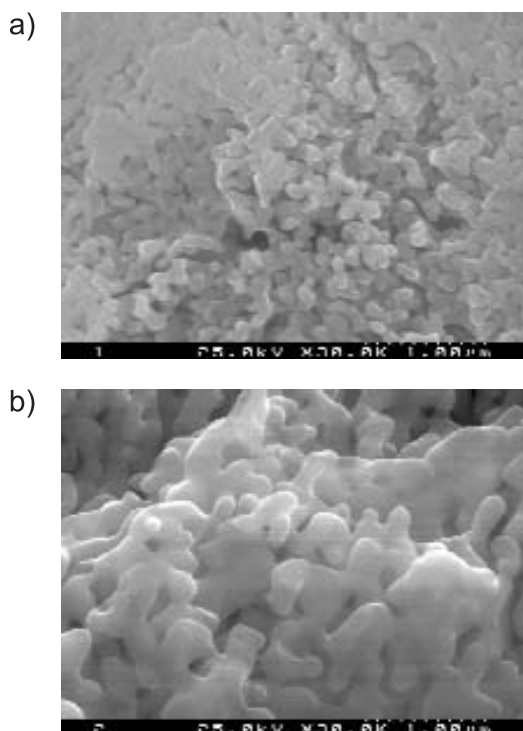
### Propriedades luminescentes

As Figuras 7 e 8 mostram os espectros do íon Eu III dopando o óxido de ítrio-alumínio, para as amostras preparadas a partir do EtOH e  $i\text{-Pr}_2\text{O}$  como doadores de oxigênio, respectivamente. O máximo de emissão foi fixado em  $611 \text{ nm}$  ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ). As linhas finas foram atribuídas às transições entre os níveis  ${}^7\text{F}_0$  e  ${}^5\text{L}_6$ ,  ${}^5\text{D}_{1-3}$ .

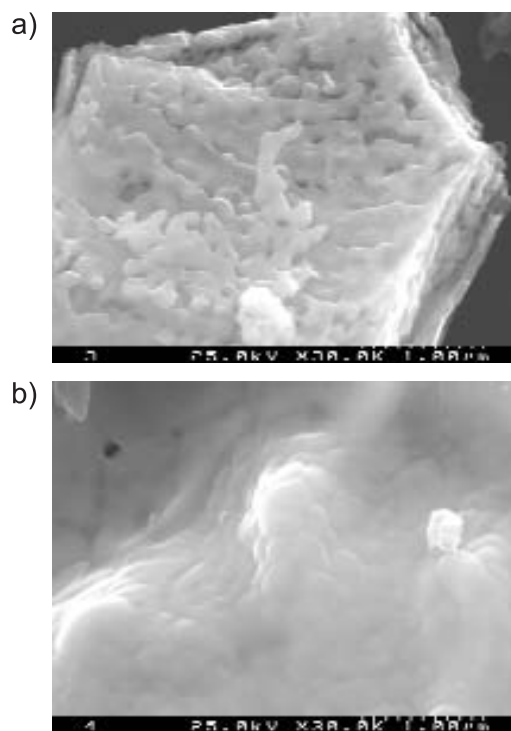


**Figura 3.** Curvas termogravimétricas da amostra preparada com éter como doador de oxigênio: a) TGA e DTA e b) Derivada

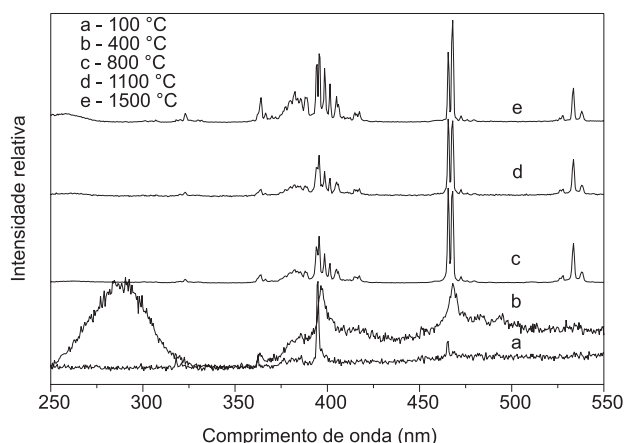
**Figura 4.** Curvas termogravimétricas da amostra preparada com álcool como doador de oxigênio: a) TGA e DTA e b) Derivada



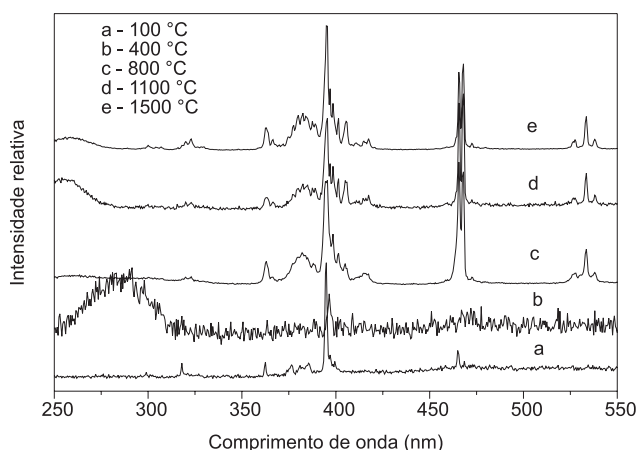
**Figura 5.** MEV da amostra preparada com álcool como doador de oxigênio tratada a: a) 1100 e b) 1500 °C



**Figura 6.** MEV da amostra preparada com éter como doador de oxigênio tratada a: a) 1100 e b) 1500 °C



**Figura 7.** Espectros de excitação das amostras preparadas com álcool como doador de oxigênio em diferentes temperaturas,  $\lambda_{em} = 611 \text{ nm}$  ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ )



**Figura 8.** Espectros de excitação das amostras preparadas com éter como doador de oxigênio em diferentes temperaturas,  $\lambda_{em} = 611 \text{ nm}$  ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ )

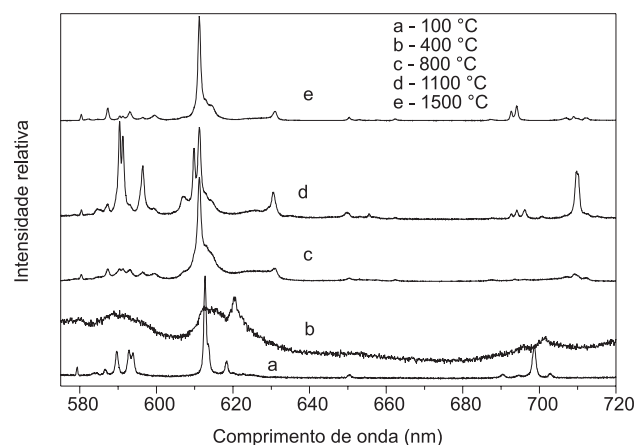
Os espectros de excitação para as amostras tratadas a 400 °C apresentam banda de transferência de carga (BTC) em 288 nm para o doador EtOH e 290 nm para o *i*-Pr<sub>2</sub>O. As amostras tratadas a 800 °C não apresentam a BTC. Para as amostras tratadas a 1100 e 1500 °C observa-se pequena banda na região de maior energia, ao redor de 260 nm, correspondente à matrix Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>18</sup>.

A amostra preparada com o álcool apresenta espectro favorecendo a transição  $^5D_2$  (466 nm), ao passo que o éter favorece a transição  $^5L_6$  (394 nm), como pode ser observado nas Figuras 7 e 8. Os espectros de emissão do íon Eu III na matriz ítrio-alumínio excitado em 395 nm, nível  $^5L_6$ , são mostrados nas Figuras 9 e 10, tendo como doadores de oxigênio álcool e éter, respectivamente.

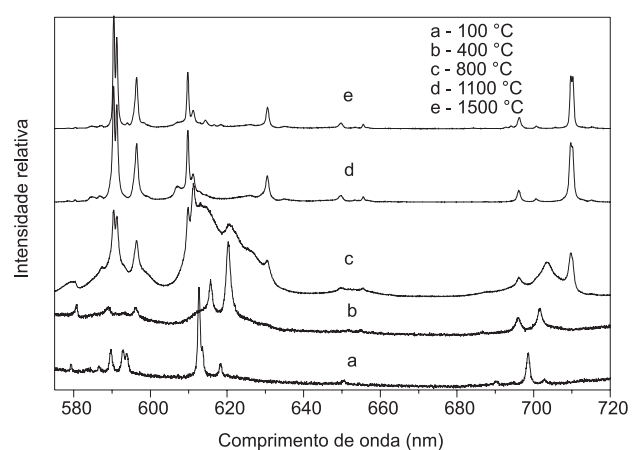
Na Figura 9, onde se utilizou álcool como doador de oxigênio, observaram-se semelhanças espectrais nas amostras tratadas a 800 e 1500 °C; já a tratada a 1100 °C apresenta uma nova fase. Na Figura 10 a fase favorecida é a mesma para as três temperaturas.

A Tabela 1 apresenta os comprimentos de onda de emissão para as amostras preparadas com etanol e éter.

As amostras obtidas utilizando álcool como doador de oxigênio apresentam três bandas na região da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ , uma fraca banda em 578,5 nm aparece na amostra tratada a 800 e 1100 °C e desaparecendo em 1500 °C. Um comportamento similar é observado para as bandas em 590,4, 591,1 e 596,4 nm, correspondente à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ . A transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  é a mais importante no espectro da amostra tratada a 1100 °C, indicando a fase cúbica como a prefe-



**Figura 9.** Espectros de emissão para as amostras preparadas com álcool como doador de oxigênio em diferentes temperaturas,  $\lambda_{exc} = 395 \text{ nm}$



**Figura 10.** Espectros de emissão para as amostras preparadas com éter como doador de oxigênio em diferentes temperaturas,  $\lambda_{exc} = 395 \text{ nm}$

rencial do YAG. A 1500 °C a fase preferencial é a monoclinica relativa ao YAM.

Para as amostras preparadas com éter como doador de oxigênio, a fase YAG é formada a 800 °C e permanece até 1500 °C.

A transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  ocorre através de um mecanismo de dipolo elétrico; ela é chamada de transição hipersensitiva, visto que a intensidade relativa é facilmente alterada quando ocorrem alterações estruturais no ambiente do íon. A transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  é de natureza dipolo magnético e é muito pouco afetada pelas mudanças estruturais. A razão das áreas das bandas relativas às transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  /  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  no espectro de emissão indica um sítio de simetria relativa, visto que a intensidade será zero quando o íon está em um centro de simetria, e pode ser largo em sítios distorcidos<sup>19</sup>. Isto é observado em nossos espectros de emissão na transição de fases entre YAG e YAM.

A fase cristalina Al<sub>2</sub>Y<sub>4</sub>O<sub>9</sub> monoclinica tem três sítios cristalográficos distintos, dois de baixa simetria, cada com o grupo pontual C<sub>s</sub><sup>20</sup>. O terceiro sítio pode ser descrito com um octaedro distorcido, com sete oxigênios a uma distância maior<sup>21</sup>. Este fato explica a maior intensidade da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  em relação a  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ .

A fase cúbica Al<sub>5</sub>Y<sub>3</sub>O<sub>12</sub> dopada com íons Eu III ocupa as posições do Y III. Nesta fase o Eu III ocupa dois diferentes sítios cristalográficos<sup>22</sup>, que são os sítios S<sub>6</sub> e C<sub>2</sub>. O sítio S<sub>6</sub> tem o nível  $^5D_0$  87 cm<sup>-1</sup> mais alto que o  $^5D_0$  do C<sub>2</sub><sup>23</sup>.

As Figuras 11 e 12 mostram os espectros de emissão do íon Eu

III na matriz de alumínio/ítrio quando excitado em 464 nm, preparadas em álcool e éter como doadores de oxigênio, respectivamente.

Observa-se a emissão preferencial do YAM quando excitado no

**Tabela 1.** Comprimento de onda das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 4$ ) para as amostras tratadas a 800, 1100 e 1500 °C, monitorado a 395 nm, para a matriz de ítrio-alumínio preparadas com etano (EtOH) e éter diisopropílico (*i*-Pr<sub>2</sub>O) como doadores de oxigênio

amostras	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$
800 °C	578,5	587,4	606,0	687,5
(EtOH)	580,5	590,2	611,2	693,3
	584,4	591,1	614,7	696,3
		593,1	625,2	707,2
		596,4	630,9	709,3
		599,4		712,2
1100 °C	578,6	587,2	607,1	692,7
(EtOH)	580,4	590,4	609,8	694,1
	584,5	591,2	611,3	696,1
		593,1	612,8	700,7
		596,4	614,5	709,7
		599,3	625,7	710,1
			630,5	712,7
				715,2
1500 °C	580,4	587,4	611,3	692,7
(EtOH)	582,2	590,5	612,8	694,1
	584,8	591,2	614,4	706,9
		593,2	631,0	709,0
		596,5		709,9
		599,6		712,3
800 °C	579,9 (larga)	587,4	609,9	696,1
( <i>i</i> -Pr <sub>2</sub> O)		590,4	611,2	703,6
		591,3	614,4	709,8
		593,0	620,7	
		596,4	626,2	
		598,9	630,4	
1100 °C	578,5	586,8	606,9	696,2
( <i>i</i> -Pr <sub>2</sub> O)	580,4	590,4	609,8	700,7
	584,6	591,2	611,2	709,8
		596,4	612,8	715,2
		599,3	626,0	
			630,5	
1500 °C	578,6	587,2	606,8	692,7
( <i>i</i> -Pr <sub>2</sub> O)	580,4	290,4	609,7	694,1
	584,7	291,3	611,2	696,3
		293,9	614,3	700,8
		596,4	616,7	705,7
		598,5	618,3	709,7
			625,9	710,2
			630,5	715,3

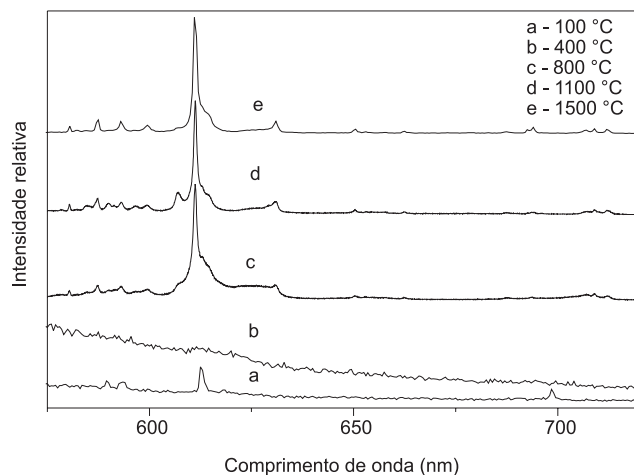
**Tabela 2.** Tempo de vida (ms) para as transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  do íon Eu III na matriz de alumínio/ítrio preparadas com diferentes doadores de oxigênio a diferentes temperaturas. Monitorado a 395 e 611 nm

Amostra/transição	EtOH			<i>i</i> -Pr <sub>2</sub> O		
	800 °C	1100 °C	1500 °C	800 °C	1100 °C	1500 °C
464 nm – 611 nm	1,81	1,67	0,98	1,48	1,65	1,12
395 nm – 611 nm	1,81	-	1,03	1,44	-	-
395 nm – 590 nm	-	4,92	-	-	4,55	3,53

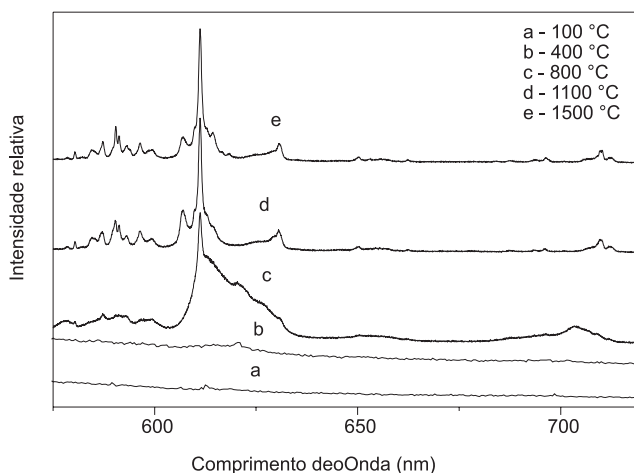
nível  $^5D_2$  para as amostras preparadas com álcool. Para as amostras preparadas com éter observou-se fraca emissão da fase YAG quando excitado em 464 nm.

Na Tabela 2 são apresentados os tempos de vida para as transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  do íon Eu III na matriz de alumínio/ítrio preparadas com diferentes doadores de oxigênio a diferentes temperaturas.

O tempo de vida acima de 1,00 ms sugere ambiente sem moléculas de água. O tempo de vida da transição em 611 nm, excitado em diferentes comprimentos de onda (395 e 464 nm) apresenta valores similares; isto se deve à contribuição apenas da fase YAM. O elevado



**Figura 11.** Espectros de emissão das amostras preparadas com álcool como doador de oxigênio em diferentes temperaturas de tratamento, excitado em 464 nm (nível  $^5D_2$ )



**Figura 12.** Espectros de emissão das amostras preparadas com éter como doador de oxigênio em diferentes temperaturas de tratamento, excitado em 464 nm (nível  $^5D_2$ )

tempo de vida da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  em 590 nm está relacionado somente com a fase YAG.

## CONCLUSÃO

A presente investigação demonstra a preparação de óxidos de alumínio/ítrio pela rota sol-gel não-hidrolítica. A fase formada depende do tipo de doador de oxigênio utilizado na preparação *in situ* do alcóxido de alumínio e ítrio.

A fase YAG pode ser obtida a baixas temperaturas, a 800 °C foi observada a formação da estrutura do YAG quando se utilizou éter diisopropílico como doador de oxigênio.

Os tempos de vida confirmaram a presença de diferentes fases estruturais.

A metodologia sol-gel não-hidrolítica é um processo eficiente na preparação de matrizes mistas contendo alumínio/ítrio bem como apresenta boas condições para obtenção do YAG a baixas temperaturas.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelas bolsas e auxílios concedidos. A Dra. R. A. Sá Ferreira, da Universidade de Aveiro pela ajuda nas medidas de fotoluminescência.

## REFERÊNCIAS

- Nogami, M.; Nagakura, T.; Hayakawa, T.; *J. Lumin.* **2000**, *86*, 117.
- Weight, J. D.; Sommerdijk, N. A. J. M. Em *Sol-Gel Materials Chemistry and Applications*; Eds. Taylor & Francis Books, 2003.
- Apperley, D.; Hay, J. N.; Raval, H. M.; *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 983.
- Hay, J. N.; Raval, H. M.; *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3396.
- Calléja, G.; Cerveau, G.; Corriu, R. J. P.; *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 46.
- Acosta, S.; Corriu, R. J. P.; Leclercq, D.; Lefèvre, P.; Mutin, P. H.; Vioux, A.; *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, *170*, 234.
- Janackovic, D.; Orlovic, A.; Skala, D.; Drmanic, S.; Kostic-Gvozdenovic, L.; Jokanovic, V.; Uskokovic, D.; *Nanostructured Materials* **1999**, *12*, 147.
- Ciuffi, K. J.; de Lima, O. J.; Sacco, H. C.; Nassar, E. J.; *J. Non-Cryst Solids* **2002**, *304*, 126.
- de Lima, O. J.; de Aguirre, D. P.; de Oliveira, D. C.; da Silva, M. A.; Mello, C.; Leite, C. A. P.; Sacco, H. C.; Ciuffi, K. J.; *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2476.
- Ruan, S.-K.; Zhou, J.-G.; Zhong, A.-M.; Duan, J.-F.; Yang, X.-B.; Su, M.-Z.; *J. Alloys Compd.* **1998**, *271-273*, 72.
- Florian, P.; Gervais, M.; Douy, A.; Massiot, D.; Coutures, J.-P.; *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 379.
- Lenus, A. J.; Rajan, K. G.; Yousuf, M.; Sornadurai, D.; Purniah, B.; *Mat. Lett.* **2002**, *54*, 70.
- Amano, T.; Isobe, H.; Sakai, N.; Shishido, T.; *J. Alloys Compd.* **2002**, *344*, 394.
- Hreniak, D.; Jasiorski, M.; Hreniak, A.; Dudzinski, W.; Maruszewski, K.; Strek, W.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, *26*, 971.
- Towata, A.; Hwang, H. J.; Yasuoka, M.; Sando, M.; K. Niihara, K.; *Composites: Part A* **2001**, *32*, 1127.
- Nassar, E. J.; Avila, L. R.; Pereira, P. S. F.; de Lima, O. J.; Ciuffi, K. J.; Mello, C.; Carlos, L. D.; *J. Lumin.* **2005**, *111*, 159.
- Airoldi, C.; de Farias, R. F.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 84.
- Dhanaraj, J.; Jagannathan, R.; Kutty, T. R. N.; Lu, C.-H.; *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 11098.
- Peacock, R. D.; *Structure and Bonding* **1975**, *22*.
- Rice, D. K.; DeShazer, L. G.; *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 172.
- Williams, D. K.; Yuan, H. B.; Tissue, B. M.; *J. Lumin.* **1999**, *75*, 83.
- Buijs, M.; Vree, J. L.; Blasse, G.; *Chem. Phys. Lett.* **1987**.
- Brittain, H. G.; Perry, D. L.; *J. Electrochem. Soc.* **1969**, *116*, 474.