



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

FRANCIELLE OLIVEIRA DOS SANTOS

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA DE
ÓXIDOS DE ALTA ENTROPIA DE TERRAS RARAS

SÃO CRISTÓVÃO

2025

FRANCIELLE OLIVEIRA DOS SANTOS

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA DE
ÓXIDOS DE ALTA ENTROPIA DE TERRAS RARAS**

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal de Sergipe, como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Física.

Orientador: Dr. Ronaldo Santos da Silva

Coorientador: Dr. Jerre Cristiano Alves dos Santos

SÃO CRISTÓVÃO

2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Física

**“Síntese, caracterização estrutural e óptica de óxidos de
alta entropia de terras raras”**

por

Francielle Oliveira dos Santos

Dissertação de mestrado **APROVADA** em sessão pública no dia treze de fevereiro do ano dois mil e vinte e cinco perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:


Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva
(DFI-UFS)


Prof. Dr. Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar
(DFI-UFS)


Prof. Dr. David Vieira Sampaio
(IF-UFAL)

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me deu forças para superar cada desafio acadêmico e pessoal.

À minha família, em especial aos meus pais, José Cláudio e Maria de Fátima, que sempre me motivaram a estudar e a ir em busca dos meus objetivos, por todo apoio e carinho, obrigada.

Ao meu esposo, Rian Rodrigo, agradeço por suas palavras positivas, de encorajamento e crença em mim, que foram cruciais em minha caminhada.

Ao meu orientador, Dr. Ronaldo Santos da Silva, obrigada pela oportunidade de realizar este trabalho, pela confiança e paciência, meu sincero obrigada. Agradeço também ao meu coorientador, Dr. Jerre Cristiano Alves dos Santos, que esteve comigo em todas as etapas deste trabalho, pelos ensinamentos, disponibilidade, paciência e empatia. Muito obrigada.

Aos professores do DFI que contribuíram para a minha formação.

Aos amigos do grupo de pesquisa: Amanda, Eliane, Jussara, Luiz Fernando, Monyse e Rafael, por toda ajuda e momentos de descontração. Bem como ao meu amigo Joélito, com quem estive junto desde a graduação. Foi bom tê-lo ao meu lado nesta etapa acadêmica.

Ao David e ao Messias, pelo auxílio com as medições na Universidade Federal de Alagoas.

A todos que contribuíram de alguma forma para a realização desse trabalho.

À Universidade Federal de Sergipe, pela oportunidade de vivência acadêmica.

Às agências de fomento: CNPq e Capes.

RESUMO

Os óxidos de alta entropia são uma classe de materiais que vem se destacando nos últimos anos por apresentarem uma solução monofásica, composta por cinco ou mais elementos em proporções equiatômicas incorporados à sub-rede catiônica ou aniônica. Eles têm se destacado por terem potencial aplicação em baterias de estado sólido, catalisadores, dispositivos magnéticos e ópticos, etc. Por outro lado, óxidos do tipo granada, como YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), são amplamente utilizados como cintiladores, meio ativos para lasers e diodos emissores de luz branca quando dopados com íons de terras raras. A incorporação de outros íons de terras raras no sítio Y é de grande interesse devido à alteração nas propriedades luminescentes deste material. Neste trabalho foram produzidos óxidos de alta entropia com estrutura tipo granada nas composições $(\text{Y}_{(1-x)/4}\text{Gd}_{(1-x)/4}\text{Lu}_{(1-x)/4}\text{La}_{(1-x)/4}\text{Ce}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ e $(\text{Y}_{(1-x)/4}\text{Gd}_{(1-x)/4}\text{Lu}_{(1-x)/4}\text{Tb}_{(1-x)/4}\text{Ce}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ em que $x = 0,004, 0,01, 0,05, 0,1$ e $0,2$, via síntese dos precursores poliméricos. O estudo de suas propriedades estruturais e ópticas, por fotoluminescência e radioluminescência, foi realizado. Por meio da difração de raios X foi possível acompanhar a evolução das fases cristalinas e determinar a condição ideal para obtenção de materiais com fase cristalina única. Os espectros de fotoluminescência (PL) e radioluminescência (RL) exibiram bandas características do Ce^{3+} e Tb^{3+} , porém com correlação direta com as fases cristalinas, temperatura de tratamento térmico e concentração de cério.

Palavras Chave: Fotoluminescência, radioluminescência, óxidos de alta entropia, YAG.

ABSTRACT

High entropy oxides are a class of materials that have stood out in recent years for presenting a single-phase solution, composed of five or more elements in equiatomic proportions incorporated into the cationic or anionic subnetwork. On the other hand, garnet-type oxides such as YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) are widely used as scintillators, active media for lasers and white light-emitting diodes when doped with rare earth ions. The incorporation of other rare earth ions into the site is of great interest due to the change in the luminescent properties of this material. In this work, high entropy oxides with a garnet-like structure were produced in the compositions $(\text{Y}_{(1-x)/4}\text{Gd}_{(1-x)/4}\text{Lu}_{(1-x)/4}\text{La}_{(1-x)/4}\text{Ce}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $(\text{Y}_{(1-x)/4}\text{Gd}_{(1-x)/4}\text{Lu}_{(1-x)/4}\text{Tb}_{(1-x)/4}\text{Ce}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ where $x = 0,004, 0,01, 0,05, 0,1$ and $0,2$, via synthesis of polymeric precursors. The study of its structural and optical properties, using photoluminescence and radioluminescence, was carried out. Using X-ray diffraction, it was possible to monitor the evolution of crystalline phases and determine the ideal condition for obtaining materials with a single crystalline phase. The photoluminescence (PL) and radioluminescence (RL) spectra exhibited characteristic bands of Ce^{3+} and Tb^{3+} , but with direct transfer with the crystalline phases, heat treatment temperature and cerium concentration.

Keywords: Photoluminescence, radioluminescence, high entropy oxides, YAG.

Sumário

Lista de Figuras	8
Lista de Tabelas	10
1 Introdução e Objetivos	12
1.1 Considerações Iniciais	12
1.2 Objetivos	13
2 Fundamentação Teórica	15
2.1 Luminescência.....	15
2.2 Radioluminescência	16
2.3 Elementos Terras Raras.....	17
2.4 Granadas de Ítrio e Alumínio - $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG).....	20
2.5 Materiais de Alta Entropia	22
3 Procedimento experimental.....	27
3.1 Sínteses das amostras	27
3.2 Difração de Raios X	29
3.3 Fotoluminescência.....	31
3.4 Radioluminescência	33
4 Resultados	35
4.1 Caracterização física do composto YAG-La.....	35
4.1.1 Síntese e caracterização estrutura do composto YAG-La....	35
4.1.2 Caracterização PL e RL do YAG-La	38
4.2 Caracterização física do composto YAG-Tb	46
4.2.1 Síntese e caracterização estrutural do composto YAG-Tb .	46
4.2.2 Caracterização PL e RL do YAG-Tb	48
5 Conclusões	58
Referências bibliográficas.....	60

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema básico dos estágios envolvidos no processo de cintilação [7].	17
Figura 2. Densidade de carga radial em função de r para os orbitais 4f, 5s, 5p e 6s do Gd^{3+} .	18
Figura 3. Diagramas de níveis de energia dos íons Tb^{3+} e Ce^{3+} [20]. A seta da esquerda para a direita indica o processo de transferência de energia entre esses íons.	20
Figura 4. Representação da estrutura cristalina do YAG [2].	21
Figura 5. Entropia configuracional ideal em função do número de constituintes, i , em proporções equiatômicas [3].	23
Figura 6. Classificação de materiais com base na entropia configuracional S_{conf} [4].	24
Figura 7. Fluxograma do processo de síntese dos compostos pelo método dos precursores poliméricos.	28
Figura 8. Variação da entropia configuracional em função da concentração de Ce.	29
Figura 9. Produção de raios X a nível atômico [5].	30
Figura 10. Representação do espectro de raios X discreto e contínuo [5].	30
Figura 11. Representação geométrica da Lei de Bragg [48].	31
Figura 12. Representação esquemática das medidas de fotoluminescência.	32
Figura 13. Esquema do arranjo experimental das medidas de radioluminescência.	33
Figura 14. Difratogramas de raios X dos pós de YAG-La sintetizados com diferentes concentrações de Ce e calcinados por 2h a (a) 800 °C, (b) 1000 °C e (c) 1200 °C.	36
Figura 15. Difratogramas de raios X dos pós de $(Y_{0,2475}La_{0,2475}Gd_{0,2475}Lu_{0,2475}Ce_{0,01})_3Al_5O_{12}$ calcinados em diferentes temperaturas.	38
Figura 16. Espectros de emissão, com excitação em 460 nm, das amostras de YAG-La calcinadas por 2h a (a) 800 °C, (b) 1000 °C e (c) 1200 °C.	39
Figura 17. Espectros de emissão, com excitação em 355 nm, do YAG-La calcinado por 2h a (a) 800 °C, (b) 1000 °C e (c) 1200 °C.	41
Figura 18. Comprimento de onda de máxima emissão PL em função da concentração de Ce no YAG-La, para a excitação a 460nm. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos.	42
Figura 19. Intensidade total integrada em função da concentração de Ce no YAG-La, para a excitação a 460nm. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos.	43
Figura 20. Espectros de excitação do YAG-La para diferentes concentrações de Ce^{3+} , calcinados por 2h a (a) 800 °C, (b) 1000 °C e (c) 1200 °C.	44

Figura 21. Emissão RL do YAG-La. (a) Espectro de emissão RL excitado com raios X; (b) Intensidade total integrada em função da concentração de Ce; e (c) Deslocamento de pico de emissão RL em função da concentração de Ce. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos.....	45
Figura 22. Difrátogramas de raios X dos pós de YAG-Tb sintetizados com diferentes concentrações de Ce e calcinados por 2h a (a) 800 °C, (b) 1000 °C e (c) 1200 °C.	47
Figura 23. Difrátogramas de raios X do $(Y_{0,2}Gd_{0,2}Lu_{0,2}Tb_{0,2}Ce_{0,2})_3Al_5O_{12}$ calcinado em diferentes temperaturas.....	48
Figura 24. Espectros de emissão, com excitação em 460 nm, dos pós de YAG-Tb calcinados por 2h a (a) 800 °C, (b) 1000 °C e (c) 1200 °C.	49
Figura 25. Comprimento de onda de máxima emissão PL em função da concentração de Ce no YAG-Tb, para a excitação a 460nm. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos.	50
Figura 26. Espectros de emissão, com excitação em 355 nm, do YAG-Tb calcinado por 2h a (a) 800 °C, (b) 1000 °C e (c) 1200 °C.	51
Figura 27. Espectros de excitação do YAG-Tb para diferentes concentrações de Ce, calcinados por 2h a (a) 800 °C, (b) 1000 °C e (c) 1200°C.	53
Figura 28. Espectros de emissão, com excitação em 273 nm, do YAG-Tb calcinado por 2h a (a) 800°C, (b) 1000°C e (c) 1200°C.	54
Figura 29. Intensidade total integrada em função da concentração de Ce no YAG-Tb sob excitação em (a) 273 nm, (b) 355 nm e (c) 460 nm. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos.	55
Figura 30. Emissão RL do YAG-Tb do pó calcinado a 1200 °C por 2h. (a) Espectro de emissão RL excitado com raios X; (b) Intensidade total integrada em função da concentração de Ce; As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos.....	56

Lista de Tabelas

Tabela 1. Configuração eletrônica dos lantanídeos no estado neutro e no estado trivalente [23].	18
Tabela 2. Termos espectroscópicos dos lantanídeos no estado neutro e no estado trivalente.	19
Tabela 3. Relação dos precursores utilizados para a síntese dos pós de alta entropia....	28

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

1 Introdução e Objetivos

1.1 Considerações Iniciais

Materiais de alta entropia ganharam destaque no início dos anos 2000 com o advento das ligas de alta entropia, também conhecidas como ligas multielementares, uma vez que, o elevado valor da entropia configuracional atua como um termo estabilizador de fase propiciando a formação de soluções sólidas monofásicas [1]. Estas ligas tem mostrado excelentes propriedades mecânicas e parecem promissoras como materiais estruturais [2].

O conceito de alta entropia foi estendido para óxidos por Rost *et al.* em 2015 com a composição $\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$ com estrutura do tipo sal-gema e solução sólida monofásica [2]. Várias composições foram continuamente desenvolvidas com diversas estruturas cristalinas, como fluorita, perovskita, espinélio, entre outras [3]. Esses óxidos de alta entropia são uma classe particularmente importante de materiais por possuírem propriedades como: conversão de energia, barreira térmica, propriedades magnéticas, elétricas e ópticas.

Os primeiros óxidos de alta entropia (HEO) com propriedades ópticas surgiram recentemente e mostraram que essas propriedades são multifuncionais quando são incorporados, a uma determinada rede hospedeira, elementos terras raras. A matriz do tipo sexquíóxido (X_2O_3) é uma forte candidata para essa incorporação, uma vez que apresenta uma excelente transmissão óptica, estabilidade química e ampla banda óptica [4]. As potencialidades de aplicações vinculadas a esse tipo de material abrangem o campo da emissão de conversão ascendente [5], bem como a produção de cerâmicas transparentes com emissão em multicomprimentos de ondas [3, 4]. Por exemplo, pode ser citado o trabalho desenvolvido por Zhang *et al.*, no qual os autores produziram cerâmicas transparentes do sexquíóxido de alta entropia $(\text{LuYbGdDy})_2\text{O}_3$ por meio da sinterização a vácuo. As cerâmicas apresentaram transmitância de 80%, na região do visível, permitindo que esse material, graças a alta entropia configuracional, possa ser estendido para a formação de sistemas ainda mais sofisticados [6].

A matriz hospedeira do tipo granada de ítrio e alumínio ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ - YAG) também é uma boa candidata para a introdução de íons terras raras, uma vez que é possível investigar propriedades luminescentes, como a cintilação, em virtude da alta resistência à radiação e densidade aceitável para a detecção de raios X [7]. O primeiro aluminato de terras raras de alta entropia $((\text{Y}_{0,2}\text{Yb}_{0,2}\text{Lu}_{0,2}\text{Eu}_{0,2}\text{Er}_{0,2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12})$ foi apresentado na literatura em 2020 [8], e se mostrou promissor para aplicações em barreira térmica, pois

apresentou baixa condutividade térmica, coeficiente de expansão térmica alto e boa estabilidade de fase, se comparado à granada de alumínio e itérbio ($\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). Desde então, novos materiais de alta entropia com essa matriz foram desenvolvidos. Em 2024, o desenvolvimento da granada de alta entropia ($\text{Gd}_{0,2}\text{Tb}_{0,2}\text{Y}_{0,2}\text{Lu}_{0,2}\text{Yb}_{0,2}$) $_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ revelou possibilidades de aplicações ópticas multifuncionais, uma vez que as cerâmicas sintetizadas por co-precipitação e sinterizadas pela técnica de sinterização por plasma de faísca (SPS) exibiram propriedades luminescentes com espectros de excitação e emissão em múltiplos comprimentos de onda, além de alta transmitância em linha tanto na faixa do visível quanto no infravermelho [9].

O estudo de HEO com propriedades luminescentes ainda está em estágio inicial e merece atenção dos pesquisadores devido as novas propriedades que esses sistemas podem exibir. Portanto, neste trabalho foi proposto a síntese de óxidos de alta entropia com estrutura isoestrutural aos minerais do tipo granadas. A partir daí realizaremos um estudo de suas estruturas e também de suas propriedades luminescentes.

1.2 Objetivos

Este trabalho teve como objetivo sintetizar, caracterizar estruturalmente e opticamente óxidos de alta entropia baseados em íons terras raras.

Especificamente,

- Sintetizar o composto ($\text{Y}_{(1-x)/4}\text{La}_{(1-x)/4}\text{Gd}_{(1-x)/4}\text{Lu}_{(1-x)/4}\text{Ce}_x$) $_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ e ($\text{Y}_{(1-x)/4}\text{Tb}_{(1-x)/4}\text{Gd}_{(1-x)/4}\text{Lu}_{(1-x)/4}\text{Ce}_x$) $_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ nos quais $x = 0,004; 0,01; 0,05; 0,1$ e $0,2$ pelo método dos precursores poliméricos;
- Efetuar a caracterização estrutural e óptica dos pós obtidos;
- Investigar os efeitos de diferentes concentrações de Ce nas propriedades ópticas.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2 Fundamentação Teórica

2.1 Luminescência

Em 1888, o físico e historiador da ciência Eilhardt Wiedmann introduziu pela primeira vez a palavra luminescência como *luminescentz* a fim de descrever os fenômenos da luz que não são condicionados pelo aumento da temperatura [10]. Um material luminescente emite radiação eletromagnética, geralmente na faixa do visível, podendo também estar em outras regiões espectrais, como ultravioleta ou infravermelho, somente quando a energia de excitação for absorvida [11].

O estudo de materiais luminescentes teve origem no século XIX, quando, em 1867, Becquerel observou a emissão da cor vermelho escuro pelo rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) após este ser exposto a luz solar. Estudos posteriores comprovaram que a emissão do rubi não se deve à rede hospedeira Al_2O_3 , mas sim ao íon Cr^{3+} , o qual é responsável pela absorção e emissão óptica nas regiões espectrais [11].

A luminescência consiste na emissão de radiação em um determinado comprimento de onda quando um composto é excitado por algum tipo de energia, gerando alterações em seu sistema eletrônico. Este fenômeno é explicado pela transferência de energia para os elétrons que constituem o sólido, de forma que quando excitados os elétrons saem do estado de menor energia, conhecido como estado fundamental, para um estado maior energia, conhecido como estado excitado, nesse estado excitado o elétron encontra-se instável e sua tendência é voltar para o estado fundamental e ao fazer isso, ele emite radiação. O comprimento de onda da radiação emitida é característica do composto considerado e independe da radiação incidente [11].

A luminescência pode ser classificada de acordo com o tipo de radiação incidente sobre um material, podendo ser fotoluminescência (excitado por fótons), radioluminescência (excitado por radiação ionizante, como raios X, α , β , γ), catodoluminescência (excitado por feixe de elétrons), eletroluminescência (excitado por campo elétrico), termoluminescência (processo em que há emissão de luz por um material previamente irradiado quando submetido a uma variação de temperatura), bioluminescência (excitado por processo bioquímico), quimioluminescência (quando excitado por processo químico), sonoluminescência (quando excitado por ultrassons) [10].

A luminescência pode ser dividida em dois casos particulares, a fluorescência e fosforescência, a diferença entre estes dois fenômenos reside no tempo de decaimento da luz após cessada a radiação incidente que depende diretamente das transições entre níveis

de energia. Na fluorescência as transições eletrônicas são permitidas por spin e o tempo de decaimento é menor que 10^{-8} s. Já na fosforescência, as transições eletrônicas são proibidas por spin, permanecendo o elétron em um nível de energia metaestável, ocasionando um tempo de decaimento maior que 10^{-8} s [11].

2.2 Radioluminescência

A radioluminescência (RL), também conhecida como cintilação, é o processo no qual um material emite luz visível enquanto está sendo irradiado por radiação ionizante (raios X, β , α e γ) [12]. Geralmente, é dividido em três etapas principais (Figura 1): absorção, migração dos portadores de carga e emissão. Na etapa de absorção, ocorre a interação entre fótons de alta energia e a rede cristalina do material, ocasionando a criação de pares elétron-buraco. Esses elétrons podem originar novos pares elétron-buraco através de decaimento radiativo (raios X secundários), decaimento não radiativo (processo Auger) e espalhamento inelástico [13]. Na migração, os elétrons e buracos se deslocam pelo material, e podem ser capturados por defeitos na rede cristalina ou perder energia por recombinação não radiativa. Na etapa final, os portadores de cargas são armadilhados, favorecendo a recombinação de elétrons e buracos, ocasionando a emissão de luz [14].

Nos materiais dopados, novas armadilhas podem ser criadas com níveis de energia intermediários entre as bandas de valência e condução. Logo, o íon dopante, chamado de ativador, e os sítios irão atrair os elétrons ou buracos gerados pela interação com a radiação ionizante, tornando-se ele próprio excitado [15].

A eficiência de um cintilador está relacionada às características intrínsecas e extrínsecas do material e pode ser determinada através do número de fótons produzidos (N_f) no processo, pela energia de excitação (E), conforme expressa a equação 1:

$$N_f = N_{e/h}SQ = \frac{E}{E_{e/h}}SQ = \frac{E}{\beta E_g}SQ \quad (1)$$

onde $N_{e/h}$ é o número de pares elétron-buraco criados, S é a eficiência do processo de transferência de energia para o íon luminescente, Q é a eficiência quântica do centro luminescente, E_g representa a lacuna proibida do material e $E_{e/h}$ é a necessidade de energia para criar um par elétron-buraco, estimada como βE_g (β varia entre 2 e 3 para muitos materiais) [13].

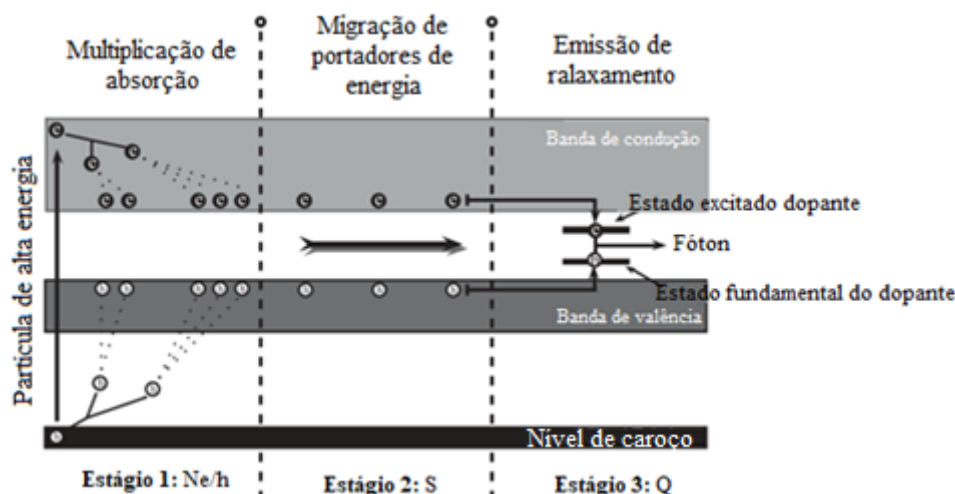


Figura 1. Esquema básico dos estágios envolvidos no processo de cintilação [7].

2.3 Elementos Terras Raras

Os elementos terras raras compõem o grupo de 17 elementos que incluem os lantanídeos (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), que apresentam números atômicos entre 57 e 71, juntamente com o ítrio (Y) e o escândio (Sc), que apresentam números atômicos 39 e 21, respectivamente [16].

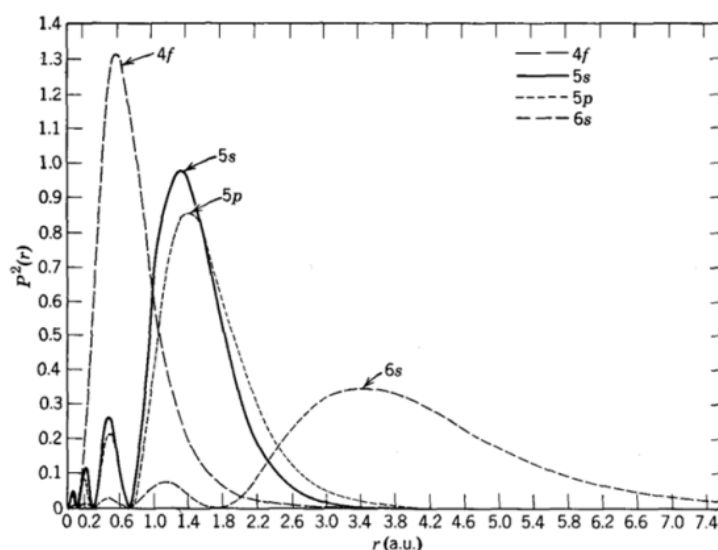
A expressão “terras raras” apresenta uma ideia errônea em relação ao seu significado, uma vez que, ao contrário do que se pensa esses elementos são abundantes na natureza e consistem de elementos de natureza metálica. Originalmente, o termo “terra” era utilizado, de forma geral, para se referir a óxidos metálicos. Já o termo “raras” deve-se a grande dificuldade de extrair os óxidos (terras) a partir dos minerais em que são encontrados [17].

A distribuição eletrônica desses elementos (Tabela 1), quando neutros e no estado fundamental, é da forma $[\text{Xe}] 6s^2, 4f^n, 5d^x$ com $0 \leq n \leq 14$ para o La, Ce, Gd e Lu e $x = 0$ para os demais elementos. Em relação ao estado de oxidação, maior estabilidade é garantida para elementos no estado trivalente. Para os elementos La, Ce, Gd e Lu, esta configuração eletrônica é obtida pela perda dos elétrons das camadas 5d, 6s da configuração $[\text{Xe}]4f^n, 5d^1, 6s^2$ e para os demais elementos que compõem esse grupo a formação do estado trivalente se dá pela perda de dois elétrons 6s e de um elétron 4f originando assim um cátion com configuração $[\text{Xe}] 4f^{n-1}$ [17].

Tabela 1. Configuração eletrônica dos lantanídeos no estado neutro e no estado trivalente [23].

Nº Atômico	Elemento	Ln	Ln ³⁺
57	Lantânio (La)	[Xe]6s ² 5d ¹	[Xe]4f ⁰
58	Cério (Ce)	[Xe]6s ² 4f ¹ 5d ¹	[Xe]4f ¹
59	Praseodímio (Pr)	[Xe]6s ² 4f ³	[Xe]4f ²
60	Neodímio (Nd)	[Xe]6s ² 4f ⁴	[Xe]4f ³
61	Promécio (Pm)	[Xe]6s ² 4f ⁵	[Xe]4f ⁴
62	Samário (Sm)	[Xe]6s ² 4f ⁶	[Xe]4f ⁵
63	Európio (Eu)	[Xe]6s ² 4f ⁷	[Xe]4f ⁶
64	Gadolínio (Gd)	[Xe]6s ² 4f ⁷ 5d ¹	[Xe]4f ⁷
65	Térbio (Tb)	[Xe]6s ² 4f ⁹	[Xe]4f ⁸
66	Disprósio (Dy)	[Xe]6s ² 4f ¹⁰	[Xe]4f ⁹
67	Hólmio (Ho)	[Xe]6s ² 4f ¹¹	[Xe]4f ¹⁰
68	Érbio (Er)	[Xe]6s ² 4f ¹²	[Xe]4f ¹¹
69	Túlio (Tm)	[Xe]6s ² 4f ¹³	[Xe]4f ¹²
70	Itérbio (Yb)	[Xe]6s ² 4f ¹⁴	[Xe]4f ¹³
71	Lutécio (Lu)	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹	[Xe]4f ¹⁴

Conforme o número atômico aumenta há uma diminuição no raio iônico dos elementos terras raras. Esse fenômeno é denominado contração lantanídica e está relacionado com a blindagem imperfeita realizada pelos elétrons da camada 4f à medida que a carga aumenta. Com o aumento da carga nuclear, os elétrons das camadas mais externas, 5s e 5p, sofrem uma maior interação do núcleo resultando na diminuição do raio dos lantanídeos (Figura 2) [18].

Figura 2. Densidade de carga radial em função de r para os orbitais 4f, 5s, 5p e 6s do Gd³⁺.

O fato de a distribuição radial das camadas 5s e 5p serem maiores que a distribuição radial dos elétrons da camada 4f desempenha um importante papel nos processos de emissão e absorção de radiação pelos íons lantanídeos. Essas camadas externas criam um efeito de blindagem que impede que o campo cristalino interaja fortemente com os elétrons da camada 4f. Dessa forma, as transições eletrônicas dentro dessa camada sofrem pouca influência do ambiente químico a qual os íons estão inseridos fazendo com que as transições eletrônicas sejam bastante estreitas e com importantes aplicações tecnológicas.

A configuração eletrônica de um átomo multieletrônico em seu estado fundamental ou excitado é representado pelo termo espectroscópico $^{2S+1}L_J$, no qual $2S+1$ é a multiplicidade de spin, S é o número quântico de spin total e L é o número quântico de momento angular total e é indicado pelas letras S, P, D, F, G, H, etc., de modo que $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5$, etc. J é o número quântico total de acoplamento spin-órbita ($J = L+S, \dots, |L-S|$) e é definido para elementos nos quais o acoplamento spin-órbita é válido, o que é o caso dos lantanídeos pesados. Na Tabela 2 podem ser observados os termos espectroscópicos do estado fundamental para os lantanídeos elementares[19].

Tabela 2. Termos espectroscópicos dos lantanídeos no estado neutro e no estado trivalente.

Elemento	Ln	Ln ³⁺
La	² D _{3/2}	¹ S ₀
Ce	³ H ₄	² F _{5/2}
Pr	⁴ I _{9/2}	³ H ₄
Nd	⁵ I ₄	⁴ I _{9/2}
Pm	⁶ H _{5/2}	⁵ I ₄
Sm	⁷ F ₀	⁶ H _{5/2}
Eu	⁸ S _{7/2}	⁷ F ₀
Gd	⁹ D ₂	⁸ S _{7/2}
Tb	⁶ H _{15/2}	⁷ F ₆
Dy	⁵ I ₈	⁶ H _{15/2}
Ho	⁴ I _{15/2}	⁵ I ₈
Er	³ H ₆	⁴ I _{15/2}
Tm	² F _{7/2}	³ H ₆
Yb	¹ S ₀	² F _{7/2}
Lu	² D _{5/2}	¹ S ₀

Alguns íons lantanídeos têm características espectrais únicas na região visível do espectro, o que lhes dá cores luminescentes distintas. O térbio (Tb), por exemplo, se

constitui como um lantanídeo promissor para fins de iluminação, uma vez que, apresenta emissão verde, que é uma característica atraente para a reprodução de cores. Esse terra rara apresenta transições, como verificado no diagrama da Figura 3, provenientes de transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$, com $J = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$. O pico de emissão principal corresponde à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, centrado em torno de 545 nm, o que lhe dá uma tonalidade verde. Três outros picos, de menor intensidade, a 490 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_6$), 590 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_4$) e 620 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_3$), também estão presentes e são bem equilibrados em torno do pico principal, podendo ser vistos como se adicionado um pouco de branco ao verde, deixando-o mais brilhante[19]. O cério (Ce), também é um bom candidato para fins de iluminação, pois ele apresenta largura ampla de linha de absorção e grandes seções transversais de absorção devido às suas transições permitidas do estado fundamental 4f para o estado excitado 5d, como pode ser observado na Figura 3. A banda de emissão do cério encontra-se centrada entre 500 nm e 700 nm, para um comprimento de onda de excitação de aproximadamente 455 nm [20].

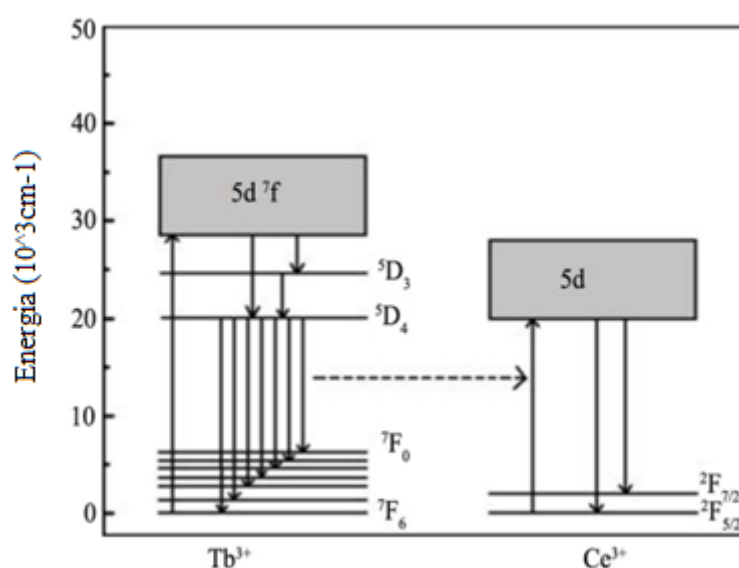


Figura 3. Diagramas de níveis de energia dos íons Tb^{3+} e Ce^{3+} [20]. A seta da esquerda para a direita indica o processo de transferência de energia entre esses íons.

2.4 Granadas de Ítrio e Alumínio - $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)

A partir da descoberta do ferrimagnetismo no $Y_3Fe_5O_{12}$, em 1956, compostos com fórmula geral $A_3B'_2B''_3O_{12}$, em que A, B' e B'' são íons metálicos que ocupam diferentes sítios de simetria, tem atraído atenção da comunidade científica[21]. Dentre os compostos com essa estrutura, a granada de ítrio e alumínio ($Y_3Al_5O_{12}$ – YAG) se destacou por suas propriedades luminescentes quando dopados com íons terras raras. O YAG pertence ao

grupo espacial Ia-3d (230) com célula unitária cúbica e parâmetros de rede igual a 12,000 Å (Figura 4b) [22].

A célula unitária do YAG contém 160 átomos, sendo 80 deles presentes na célula primitiva. Os íons de ítrio, Y(A) (representado pela esfera azul na Figura 4), ocupam 24 sítios, cada um coordenado com oito oxigênios formando dodecaedros. Os átomos de oxigênio, O (esfera vermelha), ocupam 96 sítios, cujas localizações dependem de três parâmetros estruturais, x, y e z, e são diferentes para diferentes óxidos de granada. Existem dois sítios diferentes para o átomo de alumínio, Al, um(B') ocupando 16 sítios com simetria octaédrica e um segundo (B'') ocupando 24 sítios com simetria tetraédrica [23].

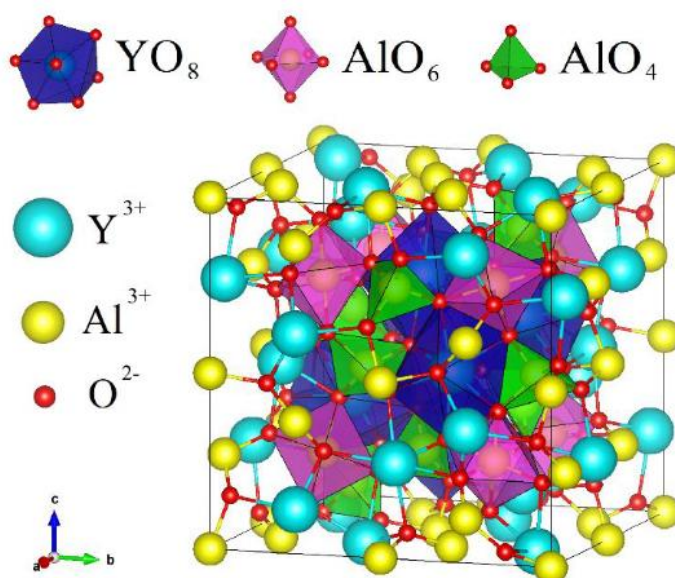


Figura 4. Representação da estrutura cristalina do YAG [2].

A matriz YAG apresenta vantagens únicas como a possibilidade de alta concentração de dopantes, alta tenacidade à fratura [4], bem como baixo custo, facilidade de preparação, alta refletividade, estabilidade térmica e boa fluorescência, podendo ser aplicadas em lasers do estado sólido, cintiladores, revestimento de superfície de células solares, etc. [24]. Apresentam também excelentes propriedades luminescentes quando dopadas com elementos lantanídeos, exibindo emissões em comprimentos de onda próximos à faixa do infravermelho e ultravioleta do espectro eletromagnético [25].

2.5 Materiais de Alta Entropia

Os materiais de alta entropia tiveram grande ênfase no meio acadêmico no início dos anos 2000 após os trabalhos de Yeh e Cantor sobre ligas metálicas com cinco ou seis componentes principais [26, 27]. Essas ligas demonstraram ter propriedades promissoras para uma ampla gama de aplicações, como tecnologias refratárias, catalíticas e criogênicas, entre outras [28, 29, 30].

Uma classe particularmente importante desses materiais são os óxidos de alta entropia, que apresentam uma variedade de estruturas cristalinas, podendo ser citadas: sal-gema, pirocloro, espinélio e perovskita [2]. O primeiro óxido de alta entropia foi produzido por Rost et al. em 2015, os autores relataram a formação de uma solução sólida monofásica com estrutura cristalina do tipo sal-gema, composta por uma liga equimolar de $\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$ [31].

Não há consenso na comunidade científica para definir o que constitui um material de alta entropia. Alguns autores [32], [33] têm usado três características como sendo principais: a primeira é que os materiais de alta entropia sejam cristalinos, de forma que a entropia relacionada à desordem posicional seja insignificante, como seria o caso de um material amorfo. A segunda característica é que eles devem existir como um material de fase única em vez de uma mistura de fases. E por fim, um material de alta entropia deve ter uma desordem configuracional significativa devido a múltiplos elementos habitando o mesmo sítio cristalográfico. Esses elementos devem ser distribuídos aleatoriamente em todas as escalas de comprimento, até a escala atômica.

As características que diferem os materiais de alta entropia incluem cristalinidade, fase única e desordem configuracional significativa em razão da ocupação de vários íons em sítios cristalográficos equivalentes. Quantitativamente, um material de alta entropia pode ser distinguido pelo número de elementos que constituem sua solução sólida, implicando na necessidade de ter ciência do módulo da entropia configuracional. Qualitativamente é exigido que um material de alta entropia se forme em uma estrutura cristalina distinta de um subconjunto de precursores. E, experimentalmente, no processo de formação desse tipo de material, tem-se uma reação endotérmica com entalpia positiva, indicando que ocorre absorção de calor [34].

Para misturas equimolares, o grande valor da entropia configuracional atua como um termo estabilizador de fase. A partir da equação de entropia fundamental de Boltzmann, $S = K \ln(\Omega)$, é possível quantificar o número de microestados Ω associados a entropia configuracional (S_{conf}) de vários elementos ocupando o mesmo sítio

cristalográfico. Inicialmente [34], o número de configurações possíveis para n_i partículas do tipo i sobre um número total de estados ($N = \sum_i n_i$), produzem o fator combinatório $\Omega = \frac{N!}{\prod_i n_i!}$, resultando em uma entropia ideal, dada por:

$$S_{conf.} = R \ln \left(\frac{N!}{\prod_i n_i!} \right) \approx -R \sum_i x_i \ln x_i \quad (2)$$

na qual R representa a constante dos gases e x_i representa a fração molar das i partículas.

A equação 2 evidencia que em uma distribuição aleatória de cátions, há a produção de uma desordem configuracional máxima e ideal. Para misturas equimolares, a entropia é maximizada à medida que o número de constituintes aumenta, essa relação encontra-se ilustrada na Figura 5.

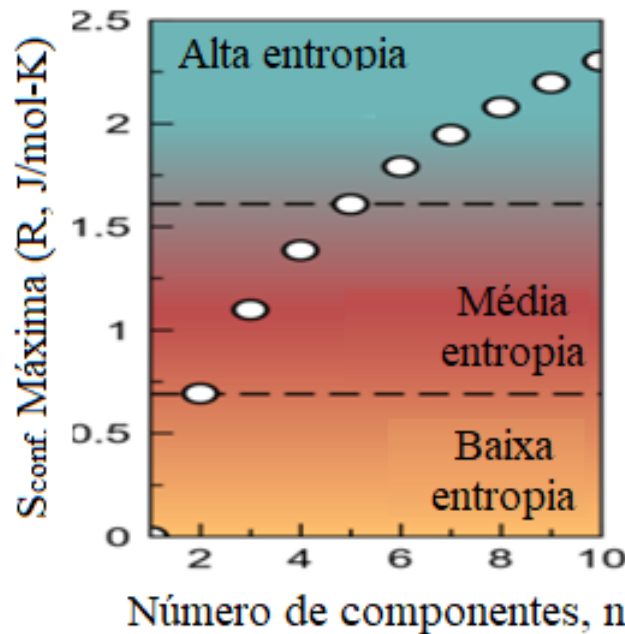


Figura 5. Entropia configuracional ideal em função do número de constituintes, i , em proporções equiatômicas [3].

A análise dos dados apresentados na Figura 5 possibilita a compreensão de que para uma mistura com cinco componentes ou mais teremos uma entropia configuracional máxima, $S_{conf.}$, maior ou igual a $1.61R$. Da mesma forma, pode-se observar que para uma mistura de dois componentes a $S_{conf.} = 0.69R$, denotando um material de baixa entropia. Valores de $S_{conf.}$ entre esses extremos representa materiais de média entropia [34]. Isso levou à classificação de diferentes sistemas de entropia tendo como referência o valor limite de $1.5R$, como resumido na Figura 6.

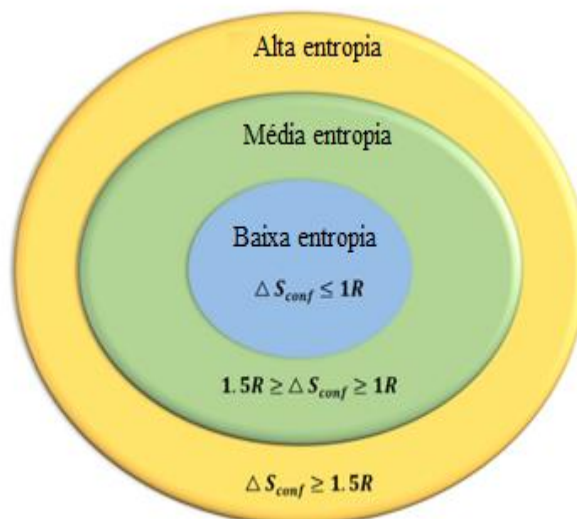


Figura 6. Classificação de materiais com base na entropia configuracional S_{conf} [4].

Um dos parâmetros que contribuem para a estabilização de novas fases em materiais de alta entropia diz respeito ao aumento da solubilidade entre componentes individuais, que contribui para a redução do número de fases nesses materiais. Outro fator refere-se à relação entre a diminuição da magnitude de ordenação em razão da elevação significativa da temperatura. De modo que, espera-se que para um sistema com um valor de $S_{conf} > 1,5R$ haja a superação dos efeitos de ordenação em temperaturas elevadas [35].

A abordagem de síntese de novos materiais de alta entropia pode ser aplicada como um método geral para a obtenção de sistemas complexos com propriedades ópticas específicas. Propriedades como emissão de conversão ascendente foram relatadas por Zhang et al. em 2020, ao publicar o trabalho que desenvolveu o sexquíóxido de alta entropia $(Lu_{0,2}Y_{0,2}Yb_{0,2}Gd_{0,2}Dy_{0,2})_2O_3$. Esse material, quando excitado em 975,3 nm e 485 nm, apresentou emissão relativa aos íons de Yb^{3+} e Tm^{3+} , respectivamente [5]. Propriedades ópticas também foram observadas por Corey *et al.*, ao produzir filmes finos de óxidos de perovskita de alta entropia com a composição $(LaLuYGdCe)AlO_3$, o qual apresenta os íons Ce^{3+} e Gd^{3+} como centros luminescentes, podendo ser aplicado em dispositivos cintiladores [36]. Estruturas fotoluminescentes do tipo $A_2B_2O_7$ com fase combinada de pirocloro e fluorita também foram relatadas. Dentre eles destacam-se Han *et al.* que produziram o $(Y_{0,2}La_{0,2}Gd_{0,2}Yb_{0,2}Dy_{0,2})_2Zr_2O_7$, o qual apresenta excitação e emissão de múltiplos comprimentos de onda, adequadas para aplicações em diodos emissores de luz branca (WLED) [6].

Na literatura tem sido divulgado diversos trabalhos acerca de materiais de alta entropia com estrutura do tipo YAG. O primeiro aluminato de terras raras de alta entropia $((Y_{0,2}Yb_{0,2}Lu_{0,2}Eu_{0,2}Er_{0,2})_3Al_5O_{12})$ foi desenvolvido por Chen et al. em 2020 [8], apresentando fase cristalina pura do tipo granada à temperatura de 1600 °C. Nesse mesmo ano foi reportado um outro composto de alta entropia, desenvolvido por Pianassola et al., que também apresentou fase única do YAG, com a composição $(Lu_{1/6}Y_{1/6}Ho_{1/6}Dy_{1/6}Tb_{1/6}Gd_{1/6})_3Al_5O_{12}$ [37].

Com o intuito de investigar as propriedades ópticas associadas a óxidos de alta entropia do tipo YAG, diversos estudos têm sido realizados com a introdução de íons que apresentam propriedades de emissão luminescente quando excitados em seus respectivos comprimentos de onda de excitação. Em 2024, Li et al. relataram que a granada de alta entropia $(Gd_{0,2}Tb_{0,2}Y_{0,2}Lu_{0,2}Yb_{0,2})_3Al_5O_{12}$ foi sintetizada com sucesso e apresentou espectros de excitação e emissão em múltiplos comprimentos de onda, criando assim a possibilidade de aplicações ópticas multifuncionais [9].

Capítulo 3

Procedimiento Experimental

3 Procedimento experimental

3.1 Sínteses das amostras

Para a obtenção dos óxidos cerâmicos de alta entropia foi utilizada uma síntese química via método dos precursores poliméricos, conhecido como método Pechini. Esse método foi desenvolvido por Pechini em 1967, sendo posteriormente adaptado para síntese de óxidos multicomponentes [38].

O método Pechini consiste na formação de uma resina a partir de reações de quelatação entre cátions metálicos em solução aquosa e um ácido carboxílico, seguido por reações de poliesterificação com a adição de um poliálcool [39]. O método Pechini tem significativa importância por possuir diversas vantagens, se comparado a outros métodos de obtenção de nanopartículas, tais como, homogeneidade química dos multicomponentes em escala atômica, temperaturas de calcinação relativamente baixas, controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos, pós cerâmicos com partículas muito finas, simplicidade e rapidez de processamento, alta reprodutibilidade e baixo custo [40].

Os reagentes utilizados na síntese dos pós estão na Tabela 3. Os precursores metálicos foram pesados em uma balança analítica (Marte:AY220) segundo as estequiometrias $(Y_{(1-x)/4}Gd_{(1-x)/4}Lu_{(1-x)/4}La_{(1-x)/4}Ce_x)_3Al_5O_{12}$ (YAG-La) e $(Y_{(1-x)/4}Gd_{(1-x)/4}Lu_{(1-x)/4}Tb_{(1-x)/4}Ce_x)_3Al_5O_{12}$ (YAG-Tb) em que $x = 0,004; 0,01; 0,05; 0,1$ e $0,2$.

Após a pesagem, os precursores metálicos foram misturados separadamente ao ácido cítrico (AC), previamente dissolvido em água destilada (0,1 g/ml), na razão molar de 3:1 (AC:M). Após a dissolução, foi feita a adição de etilenoglicol (EG), seguindo a razão em massa 3:2 (AC:EG). A solução final foi mantida sob aquecimento a 120 °C até que o excesso de água fosse eliminado. Após esse procedimento, a resina foi levada ao forno à temperatura de 500 °C por 5h para uma pré-calcinação, a fim de promover a quebra e eliminação da matéria orgânica. Em seguida, os pós foram calcinados nas temperaturas de 800 °C, 1000 °C e 1200 °C por duas horas, para proporcionar o surgimento da fase desejada e eliminação de matéria orgânica residual. O fluxograma da Figura 7 resume a metodologia utilizada para a obtenção dos pós do composto YAG-La. O mesmo procedimento foi aplicado para as demais amostras produzidas.

Tabela 3. Relação dos precursores utilizados para a síntese dos pós de alta entropia.

Reagente	Fórmula química	Pureza
Nitrato de Lutécio	$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9%
Nitrato de Cério	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9%
Nitrato de Ítrio	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,8%
Nitrato de Lantânio	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9%
Nitrato de Térbio	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9%
Nitrato de Gadolínio	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9%
Nitrato de Alumínio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99%
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99%
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	99%

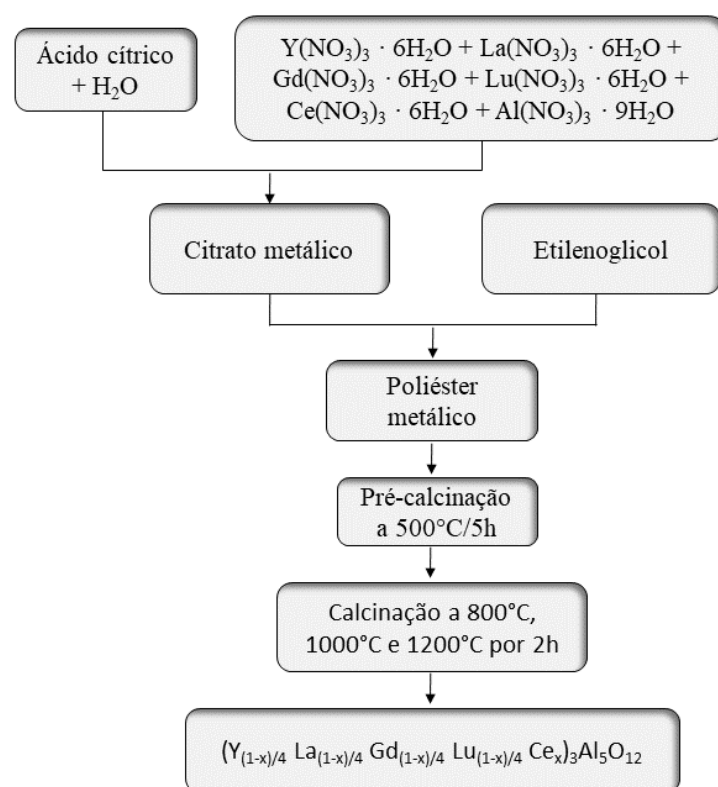


Figura 7. Fluxograma do processo de síntese dos compostos pelo método dos precursores poliméricos.

Na Figura 8 pode ser observado o comportamento da entropia configuracional em função da concentração de Ce. Os valores da entropia configuracional foram obtidos a partir da equação 2.

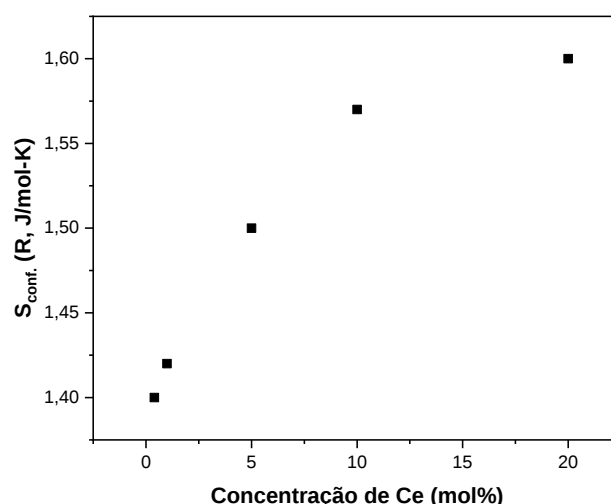


Figura 8. Variação da entropia configuracional em função da concentração de Ce.

3.2 Difração de Raios X

Os raios X foram descobertos no final do século XIX por Wilhelm Rontgen (1845-1923) ao realizar experiências com raios catódicos, os quais são constituídos basicamente por feixes de elétrons acelerados [41, 42]. Os raios X são ondas eletromagnéticas que apresentam comprimento de onda da ordem de Angstroms (10^{-10} m) e por apresentarem comprimento de onda dessa ordem tem a capacidade de sofrer o fenômeno de difração quando interagem com uma rede cristalina. Na difração de uma onda eletromagnética, a onda atinge um obstáculo que tem dimensões comparáveis ao seu comprimento de onda, de modo que diferentes partes desse obstáculo espalham a onda de forma a produzir um padrão de difração devido aos efeitos de interferência [41]. Em um material cristalino, o agrupamento dos átomos é ordenado periodicamente por distâncias fixas da ordem de Angstroms. Assim, um cristal se comporta como uma rede de difração tridimensional para os raios X [43].

A produção de raios X ocorre quando elétrons de altas energias interagem com um alvo, como o cobre, por exemplo. Devido a essa interação, ocorre a produção de dois tipos de raios X. Um deles é o espectro contínuo, também chamado de radiação de *Bremsstrahlung* (ou radiação de desaceleração), que se origina quando os elétrons que incidem sobre o alvo sofrem desaceleração ao passar próximo aos núcleos dos átomos constituintes do alvo. Por ser um espectro contínuo, essa radiação não é interessante para estudar o efeito da difração por um material cristalino. O segundo tipo são os raios X característicos. A produção dessa radiação, em nível atômico, é descrita como

representado na Figura 9. Quando elétrons de alta energia atingem o alvo, um elétron da camada K, por exemplo, de um átomo do alvo pode ser liberado na forma de fotoelétron, gerando uma vacância nessa camada. Essa vacância será ocupada por um elétron que se desloca de uma camada mais externa, liberando energia na forma de raios X [44]. Essa radiação é característica do material que é constituído o alvo e pode ter um comprimento de onda bem definido podendo ser usada para o estudo de difração por um material cristalino [45].

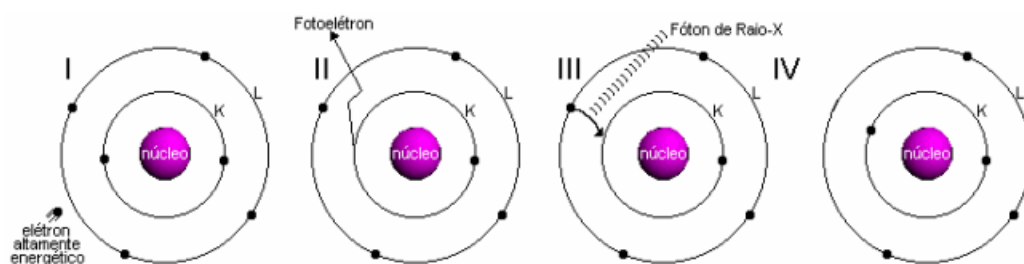


Figura 9. Produção de raios X a nível atômico [5].

Na Figura 10 é apresentado o espectro de radiação produzido por um determinado tubo de raios X. Nela pode ser constatado que só é possível a emissão da radiação característica com a escolha correta da energia fornecida aos elétrons que irão sobre o alvo. Elétrons com energias menores irão somente dar origem ao espectro contínuo.

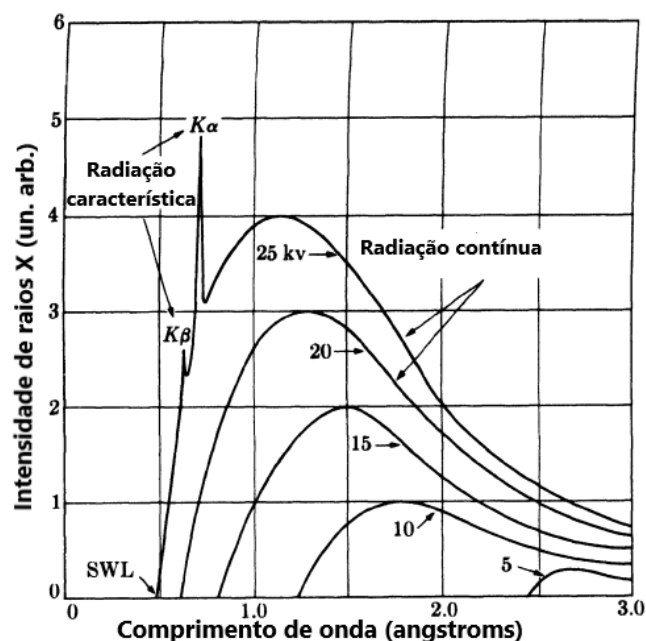


Figura 10. Representação do espectro de raios X discreto e contínuo [5].

William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg, em 1913, supuseram que a difração de raios X pode ser interpretada como uma reflexão espacial, ou seja, considerando que uma família de planos reticulares do cristal são capazes de espalhar os raios X como acontece com o espalhamento de um raio de luz por um espelho, como representado na Figura 9 [42].

Dois fatos geométricos estão associados a Lei de Bragg, aquele em que o feixe incidente, a normal ao plano refletor e o feixe difratado são sempre coplanares e que o ângulo entre o feixe difratado e o feixe transmitido é sempre igual a 2θ [43]. A diferença de caminho entre linhas adjacentes deve ser igual a um número inteiro de comprimento de onda. A Figura 11 denota que essa diferença de caminho é igual a $2d\sin\theta$, onde θ é o valor comum do ângulo de incidência e do ângulo de espalhamento. Essa condição é expressa pelo seguinte modo e é conhecida como lei de Bragg:

$$2d\sin\theta = m\lambda \quad (m = 0,1,2,3,\dots) \quad (3)$$

na qual d corresponde a distância entre os planos e λ refere-se ao comprimento de onda.

As medidas de difração de raios X foram realizadas em modo de varredura contínua, utilizando o difratômetro Rigaku RINT2000/PC operando com os seguintes parâmetros: radiação $K\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) do cobre, no intervalo 2θ de 15° a 80° , ao passo de $2^\circ/\text{min}$. Todos os difratogramas obtidos foram analisados qualitativamente utilizando o banco de dados do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

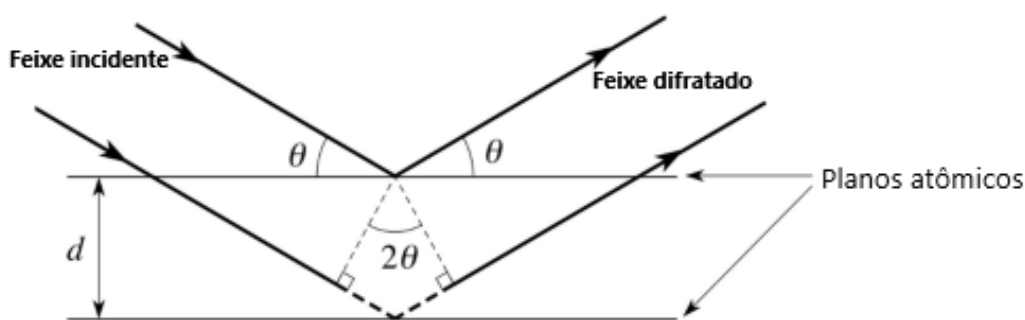


Figura 11. Representação geométrica da Lei de Bragg [48].

3.3 Fotoluminescência

O fenômeno da fotoluminescência pode ser entendido como a emissão de luz por um material quando excitado por radiação eletromagnética, frequentemente ultravioleta ou visível. Este processo pode ser explicado pela transferência de energia da radiação incidente para os elétrons do material permitindo que esses elétrons ganhem energia e

saíam de seu estado fundamental para o estado excitado e ao retornarem para o estado fundamental liberam energia na forma de luz [46].

Em síntese, a análise de um material através de sua fotoluminescência consiste em coletar e analisar a radiação que é emitida por ele, após a amostra ter sido excitada por uma fonte luminosa, permitindo que sejam analisadas as regiões espectrais em que ocorrem a absorção da radiação incidente e em qual região a mesma é emitida, obtendo, respectivamente, os espectros de excitação e emissão do material considerado.

As medidas de fotoluminescência foram realizadas na Universidade Federal de Sergipe, nas dependências do Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM), de modo que, para esta análise foi utilizado um espectrofluorímetro, modelo FP-8600, fabricado pela Jasco, que tem como fonte de excitação uma lâmpada de xenônio de 150 W e apresenta monocromadores de emissão e excitação. Um esquema simplificado desse aparato pode ser observado na Figura 12.

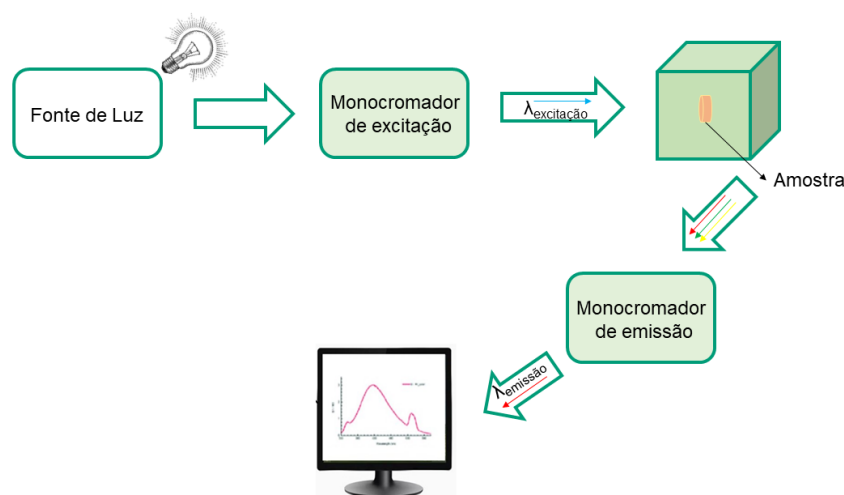


Figura 12. Representação esquemática das medidas de fotoluminescência.

Também foram feitas medidas na Universidade Federal de Alagoas, sendo utilizados, como fonte de excitação, um laser com comprimento de onda de 355 nm e uma lâmpada que emite em múltiplos comprimentos de onda, da qual foi selecionado, por meio de um filtro, o comprimento de onda de 460 nm. Para captação da luz emitida foi utilizado um espectrômetro da Thorlabs (modelo CCS200/M) acoplado a um computador, que permitiu a análise dos espectros. O espectrômetro possui detectores do tipo CCM, em uma configuração que possibilita medir todo o espectro no intervalo de 200-1000 nm. Foi

utilizado também o espectrofluorímetro, modelo Fluorolog da Horiba, a partir do qual foi fixado o comprimento de onda de excitação de 273 nm.

A fim de fazer uma análise do efeito da concentração de cério no valor do comprimento de onda de máxima emissão dos materiais, foi feito um estudo estatístico, por meio do programa Origin, que permitiu obter esses valores com seus respectivos desvios padrões quando feita a média das medidas realizadas para cada amostra.

3.4 Radioluminescência

As medidas de radioluminescência foram feitas utilizando a radiação $K\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) do cobre como fonte de excitação. Para a realização destas medidas foi utilizado um difratômetro da Rigaku RINT2000/PC, operando a 40 kV/30 mA, à temperatura ambiente. Para a captação da luz emitida pelas amostras foi utilizada uma fibra óptica acoplada a um espectrômetro da Thorlabs (modelo CCS200/M) e controlado por um computador.

A Figura 13 ilustra a montagem experimental para as medidas de radioluminescência. A partir dessas medidas foram obtidos os espectros de emissão dos materiais sintetizados. Para realizar as medidas, os pós cerâmicos foram conformados em formato cilíndrico utilizando aproximadamente a mesma massa (0,030 g) e 4 mm de diâmetro. A fim de obter uma média das curvas de emissão, foram realizadas medidas em três corpos cerâmicos para cada composição estudada.

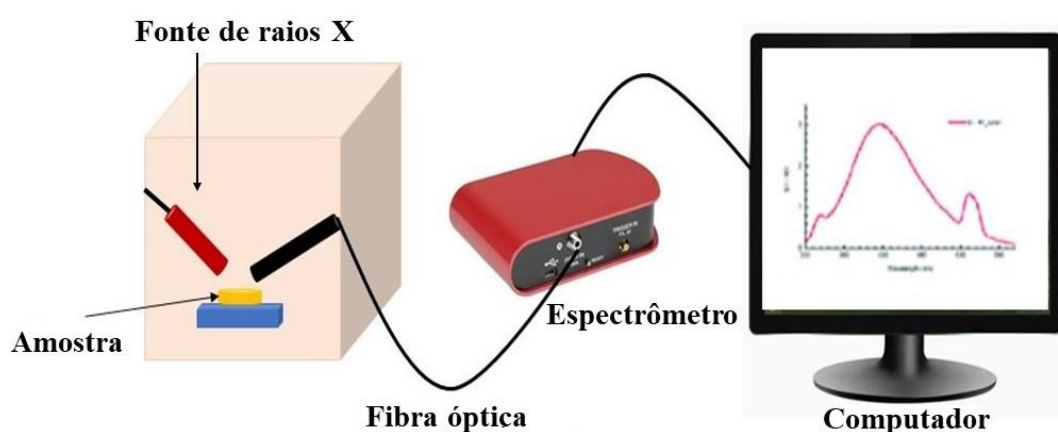


Figura 13. Esquema do arranjo experimental das medidas de radioluminescência.

Capítulo 4

Resultados e discussões

4 Resultados

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados da síntese e das caracterizações estruturais e ópticas. Para uma melhor compreensão dos resultados, este capítulo foi dividido em duas seções. A primeira irá tratar do composto YAG-La e a segunda do composto YAG-Tb.

4.1 Caracterização física do composto YAG-La

4.1.1 Síntese e caracterização estrutura do composto YAG-La

Como descrito na seção 3.1, os óxidos estudados neste trabalho foram sintetizados usando o método dos precursores poliméricos. Inicialmente vamos abordar o composto YAG-La que foi produzido nas seguintes estequiometrias:

- $(Y_{0,249}La_{0,249}Gd_{0,249}Lu_{0,249}Ce_{0,004})_3Al_5O_{12}$
- $(Y_{0,2475}La_{0,2475}Gd_{0,2475}Lu_{0,2475}Ce_{0,01})_3Al_5O_{12}$
- $(Y_{0,2375}La_{0,2375}Gd_{0,2375}Lu_{0,2375}Ce_{0,05})_3Al_5O_{12}$
- $(Y_{0,225}La_{0,225}Gd_{0,225}Lu_{0,225}Ce_{0,1})_3Al_5O_{12}$
- $(Y_{0,2}La_{0,2}Gd_{0,2}Lu_{0,2}Ce_{0,2})_3Al_5O_{12}$

Neste caso, além da síntese do composto e sua caracterização, tivemos como objetivo analisar o efeito da concentração de Ce, mantendo os demais íons com a mesma proporção estequiométrica. Para verificar a formação das fases cristalinas, foram realizadas medidas de difração de raios X nos pós calcinados em diferentes temperaturas (Figura 14). É importante ressaltar que não foram encontrados trabalhos na literatura sobre o composto proposto, portanto, para fazer a indexação das fases cristalinas, tivemos que recorrer a padrões com a estrutura esperada para esses compostos. Para fazer a indexação das fases cristalinas, vários padrões do tipo $RE_3Al_5O_{12}$ ou $REAlO_3$, sendo RE um elemento terra rara, foram verificados e os padrões utilizados neste trabalho foram os que melhor representam a estrutura dos compostos estudados.

Na Figura 14a são apresentados os difratogramas dos pós de YAG-La calcinados a 800 °C por 2h. Nestas condições, os pós apresentaram estrutura cristalina com a presença de duas fases para as concentrações 0,4 e 1 mol%. Uma fase é referente a estrutura similar ao do $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) (PDF-79-1892) que está evidente pela presença do pico em aproximadamente 17° e pelo alargamento do pico em torno de 32°, e a outra é atribuída a estrutura $YAlO_3$ (YAP) (PDF-74-1334). Para as demais composições observamos somente a fase do YAP, sem indícios da formação do YAG. Além disso,

observamos que a composição com 20% de cério, apresenta um alargamento dos picos, possivelmente devido à redução do tamanho dos cristalitos.

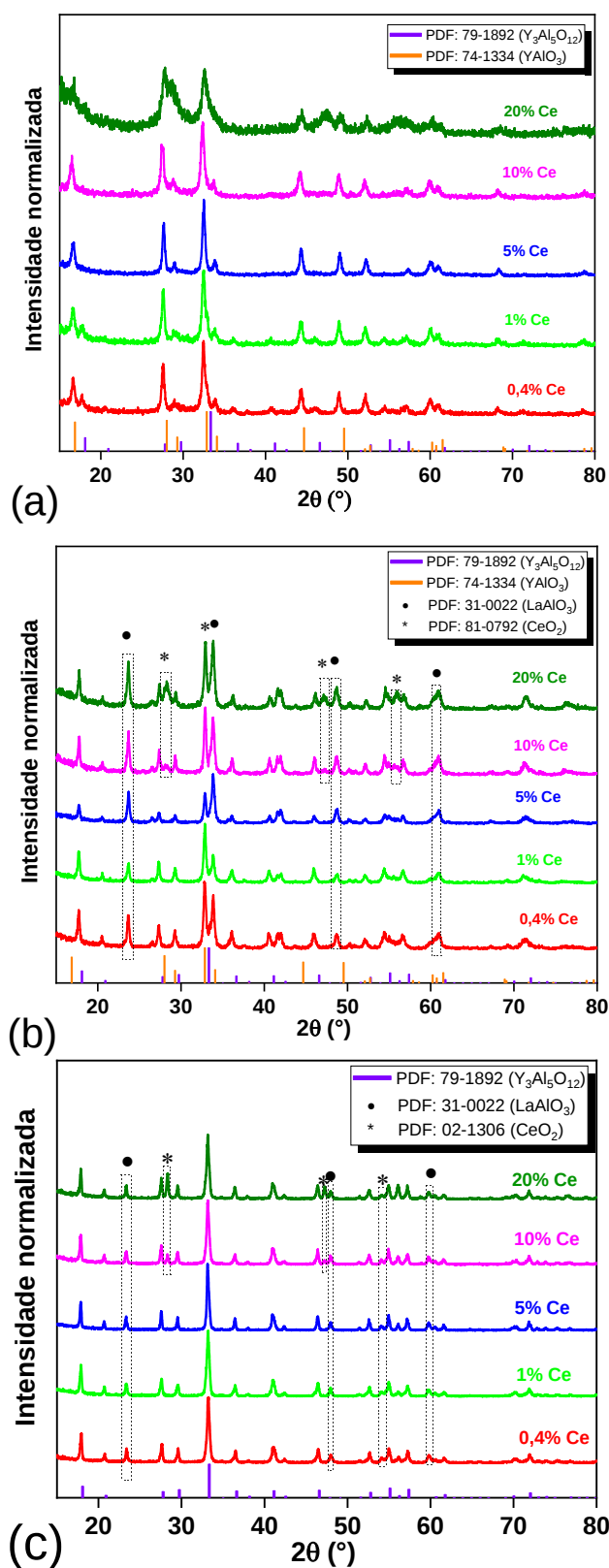


Figura 14. Difratoformas de raios X dos pós de YAG-La sintetizados com diferentes concentrações de Ce e calcinados por 2h a (a) 800 °C, (b) 1000 °C e (c) 1200 °C.

Já para os pós calcinados a 1000 °C por 2h (Figura 14b). Também foi observada a coexistência das fases similares ao YAG e YAP e o surgimento de outras fases cristalinas, LaAlO_3 (PDF-31-0022) e CeO_2 (PDF-02-1306). A fase LaAlO_3 está presente independentemente da concentração de cério e será discutida mais à frente. Já o CeO_2 só se tornou evidente para as composições com 10 e 20 mol% de Ce. Note também que há uma inversão de intensidade relativa entre os dois picos entre 32 e 34° com a variação da concentração de Ce. Porém nenhum padrão de comportamento em função da concentração de Ce foi encontrado. Aqui há uma dificuldade de interpretação desses resultados devido a sobreposição dos picos principais ($2\theta = 32$ a 34°) do LaAlO_3 e CeO_2 com os picos principais das fases majoritárias (YAG e YAP).

Para os pós calcinados a 1200 °C por 2h (Figura 14c), diferentemente do que ocorreu anteriormente, houve a formação da fase do YAG como fase majoritária e não foram observados picos referentes a fase YAP, porém verificou-se novamente o LaAlO_3 para todas as composições e o CeO_2 para as composições com 10 e 20 mol% de Ce. Portanto, mesmo com a elevação da temperatura não foi possível obter a fase única do YAG-La.

Para melhor visualizar a influência da temperatura de calcinação na formação das fases do YAG-La, foi construído, em um mesmo plano, o gráfico dos difratogramas de raios X da amostra com 10% de Ce calcinada a 800 °C, 1000 °C e 1200 °C (Figura 15). Observe que a 800 °C somente a fase YAP está presente, enquanto que após a calcinação a 1000 °C também são observados os picos referentes ao YAG e o surgimento das fases LaAlO_3 e CeO_2 . Quando a amostra foi calcinada a 1200 °C, verificou-se a predominância do YAG, com pequenas quantidades das fases LaAlO_3 e CeO_2 . A permanência dessas fases com o aumento da temperatura deve estar relacionada com a difícil incorporação dos íons La^{3+} e Ce^{3+} na rede cristalina. Estes íons apresentam raios iônicos ($r_{\text{La}} = 1,16 \text{ \AA}$ e $r_{\text{Ce}} = 1,143 \text{ \AA}$) maiores do que os demais íons presentes na matriz produzida ($r_{\text{Y}} = 1,019 \text{ \AA}$, $r_{\text{Gd}} = 1,053 \text{ \AA}$ e $r_{\text{Lu}} = 0,977 \text{ \AA}$) [47]. Desta forma, em baixas concentrações de Ce, há o surgimento da fase LaAlO_3 , porém, quando a concentração de Ce aumenta, se torna mais difícil sua acomodação na rede, ocorre então a segregação do CeO_2 . A presença do LaAlO_3 em todas as concentrações indica que independentemente da concentração de Ce, os íons de lantânio têm dificuldade de entrar na rede cristalina, provavelmente devido ao seu maior raio iônico.

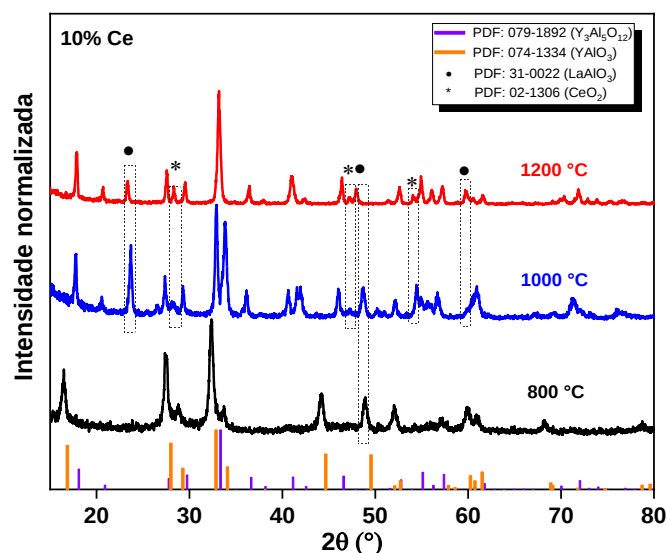


Figura 15. Difrátogramas de raios X dos pós de $(Y_{0,2475}La_{0,2475}Gd_{0,2475}Lu_{0,2475}Ce_{0,01})_3Al_5O_{12}$ calcinados em diferentes temperaturas.

4.1.2 Caracterização PL e RL do YAG-La

Na Figura 16 são apresentados os espectros de emissão, com excitação em 460 nm, das amostras de YAG-La sintetizadas com diferentes concentrações de Ce e calcinadas a 800 °C, 1000 °C e 1200 °C por 2h. Exceto nas amostras calcinadas a 800 °C e com 5, 10 e 20 mol% de cério, todas as demais apresentaram uma banda de larga característica do Ce^{3+} . Está banda ocorre devido à transição do estado excitado 5d para o estado fundamental 4f do Ce^{3+} , o qual devido a interação spin-órbita é dividido em dois subníveis, $^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$, geralmente separados por 2000-3000 cm^{-1} . A posição da banda de emissão depende do ambiente químico no qual o Ce^{3+} está inserido, ou seja, a posição do pico na banda de emissão depende da matriz hospedeira [48].

Na Figura 16a são apresentados os espectros de emissão das amostras calcinadas a 800 °C. Note que as amostras com 0,4 e 1 mol% de Ce apresentaram emissão com baixa intensidade enquanto as demais não apresentaram emissão luminescente. A região espectral na qual ocorre essa emissão PL observada é característica dos íons Ce^{3+} na matriz do YAG e, portanto, sugere a presença dessa fase nestas amostras e que o cério foi incorporado no YAG. Já as demais amostras calcinadas em 800 °C, não apresentaram sinal luminescente. Os resultados de difração de raios X (Figura 14) sugerem que, nas amostras com 5 mol%, 10 mol% e 20 mol% calcinadas a 800 °C, houve a formação da fase YAP e não o YAG. Assim, os íons de Ce estariam ocupando sítios na matriz do YAP ou permanecendo em uma fase amorfa, posteriormente cristalizados como CeO_2 em

temperaturas maiores de calcinação, e dessa forma justificaria a baixa ou nenhuma emissão nestas amostras [49].

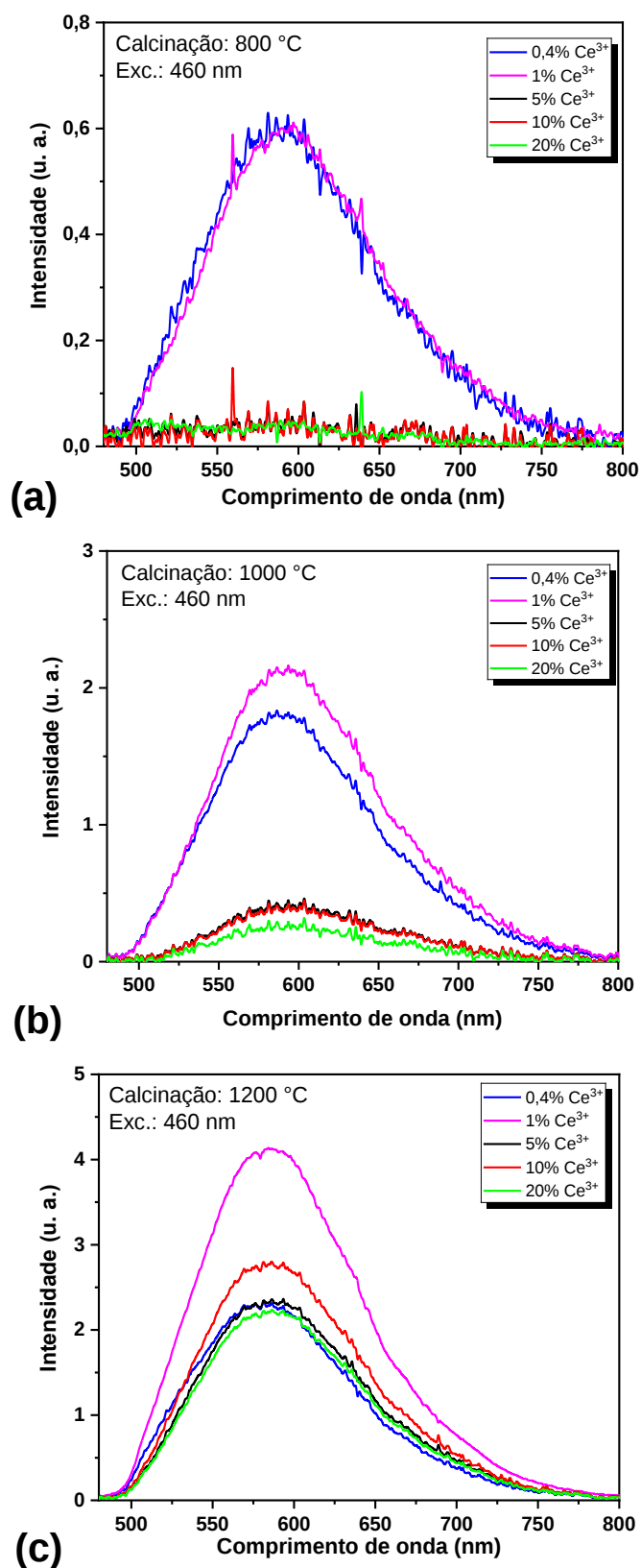


Figura 16. Espectros de emissão, com excitação em 460 nm, das amostras de YAG-La calcinadas por 2h a (a) 800 °C, (b) 1000 °C e (c) 1200 °C.

Após a calcinação a 1000 °C e 1200 °C, todas as composições estudadas apresentaram emissão característica do Ce^{3+} (Figuras 16b e 16c), aumentando com o aumento da temperatura. Além disso, as amostras com menores concentrações de Ce exibiram emissão mais intensa. De acordo com os resultados encontrado, este comportamento está associado à maior cristalinidade das amostras com o aumento da temperatura de calcinação e o consequente favorecimento da cristalização da fase YAG. Além disso, a redução da intensidade com o aumento da concentração de Ce era esperado devido à transferência de energia entre eles, resultando em um decaimento não radiativo.

Na Figura 17 são apresentados os espectros de emissão das amostras de YAG-La com excitação em 355 nm. As amostras calcinadas a 800 °C (Figura 17a) e a 1000 °C (Figura 17b) exibiram duas bandas de emissão centradas em torno de 450 nm e 580 nm, exceto as amostras dopadas com 5, 10 e 20 mol% de Ce calcinadas a 800 °C, as quais exibiram somente a banda em 450 nm. Já quando a temperatura foi elevada para 1200 °C, somente a emissão em torno 580 nm foi observada (Figura 17c). O aparecimento de duas bandas de emissão ocorre devido a incorporação do Ce^{3+} em sítios com simetrias diferentes, que neste caso se refere as matrizes YAP (450 nm) e YAG (580 nm) [50]. Como discutido anteriormente, estas duas fases podem coexistir nas amostras calcinadas a 800 °C e 1000 °C, apesar de que em alguns casos, não foi possível confirmá-las nos resultados de difração de raios X.

A partir das medidas dos espectros de emissão, foi realizado o estudo do efeito da concentração de Ce na intensidade e posição do máximo da banda principal de emissão. Na Figura 18 são apresentadas as curvas do comprimento de onda de máxima emissão em função da concentração de Ce para todas as amostras estudadas nesta seção. É possível observar que há um deslocamento da posição do máximo na banda de emissão para comprimentos de onda maiores até a concentração de 5 mol% de Ce, permanecendo praticamente constante para concentrações maiores. Além disso, é notório que a calcinação a 1200 °C alterou significativamente a posição dos máximos de emissão quando comparadas com as produzidas em temperaturas inferiores. Esse deslocamento, chamado na literatura de *blueshift* [51], é consequência de um reordenamento dos íons da rede cristalina em virtude do aumento da cristalinidade quando a temperatura aumenta. Isso traz importantes alterações no campo cristalino a qual o cério está submetido fazendo com que haja uma alteração no máximo da emissão.

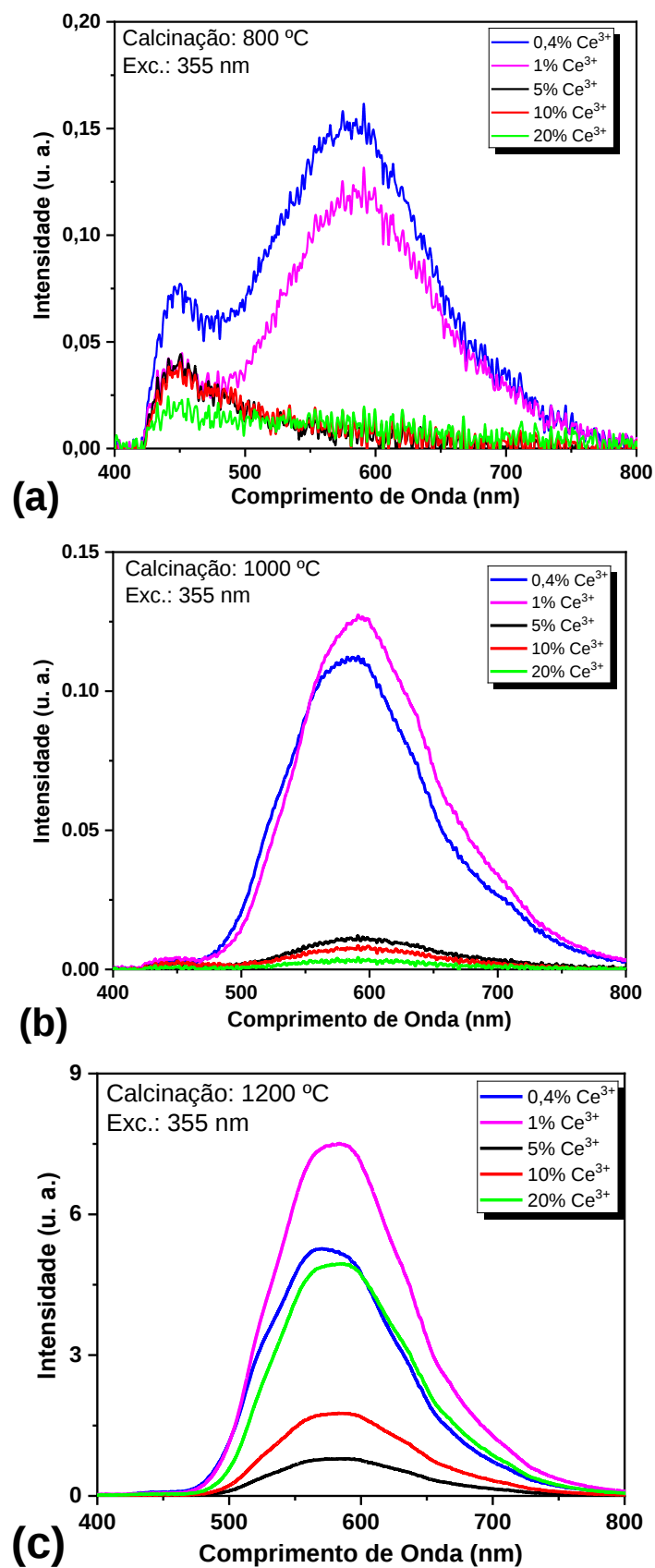


Figura 17. Espectros de emissão, com excitação em 355 nm, do YAG-La calcinado por 2h a (a) 800 °C, (b) 1000 °C e (c) 1200 °C.

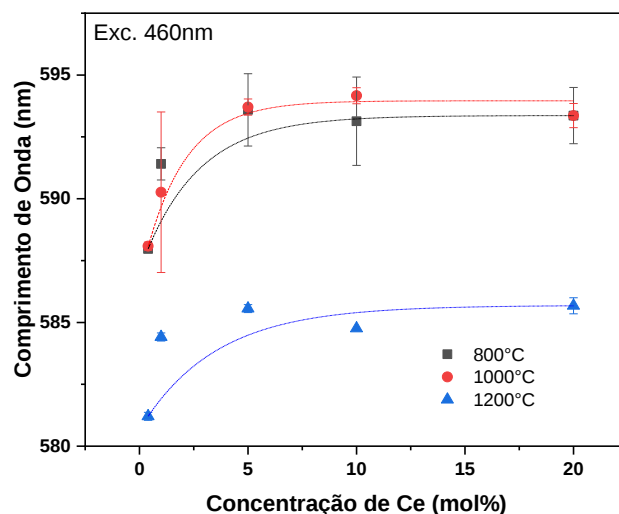


Figura 18. Comprimento de onda de máxima emissão PL em função da concentração de Ce no YAG-La, para a excitação a 460nm. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos.

Outro ponto importante foi a análise da intensidade total integrada em função da concentração de Ce (Figura 19). Como pode ser visto, quanto maior a temperatura de calcinação, maior é a intensidade luminescente, independentemente da concentração de cério. Enquanto a máxima intensidade de luminescência é alcançada para a concentração de 1 mol% de Ce em todas as condições de calcinação, diminuindo para concentrações maiores. Essa diminuição da intensidade luminescente com o aumento da concentração de Ce é conhecido como *quenching* da emissão luminescente [52]. Esse fenômeno é explicado pelo aumento da interação entre íons vizinhos do Ce^{3+} em decorrência do aumento da concentração. Quando a concentração aumenta, a distância entre os centros emissores diminui e isso facilita a transferência de energia de excitação de um emissor para outro por processos não-radiativos, diminuindo assim a intensidade da luz emitida [10].

Na Figura 20 são apresentados os espectros de excitação com emissão no comprimento de onda máximo de cada amostra. Os espectros de excitação apresentaram duas bandas centradas em, aproximadamente, 345 nm e 460 nm associadas à transição do estado fundamental $4f$ para o estado excitado $5d$. A banda em maior energia é atribuída a transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^5d_1$ e a de menor energia é oriunda da transição $^2F_{7/2} \rightarrow ^5d_1$ [53]. Essas duas bandas são características do Ce^{3+} na matriz do YAG, entretanto, a banda em torno de 345 nm coincide também com a absorção do Ce^{3+} na matriz do YAP [54]. Observe também (Figura 20a) que esta banda em 345 nm não é detectada nas amostras com

concentrações acima de 1 mol%. Este resultado está de acordo com a discussão feita nos parágrafos anteriores, que relata a ausência da banda centrada em torno de 460 nm (emissão) a ausência da fase YAG. Já as amostras calcinadas a 1000 °C e a 1200 °C apresentaram as duas bandas para todas as concentrações.

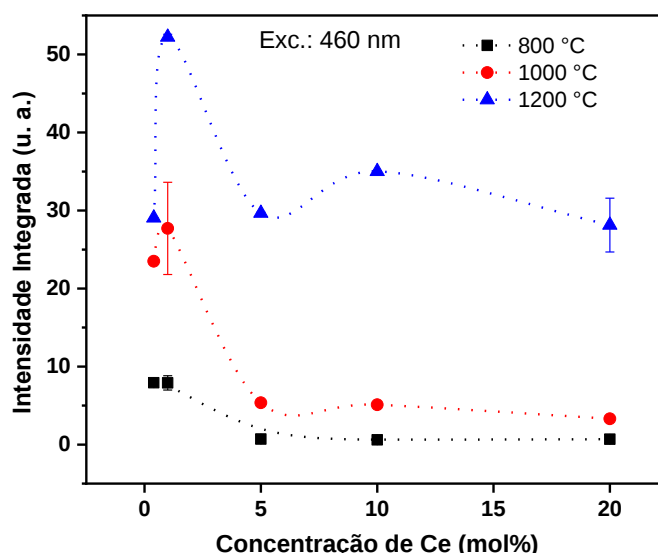


Figura 19. Intensidade total integrada em função da concentração de Ce no YAG-La, para a excitação a 460nm. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos.

As medidas de emissão RL foram realizadas somente no pó calcinado a 1200 °C por 2h, sob excitação de raios X, cujos espectros estão apresentados na Figura 21a. As curvas apresentam uma banda larga centrada em aproximadamente 580 nm decorrente da transição do estado 5d para o 4f do Ce^{3+} [48]. Como já discutido nos parágrafos anteriores, a emissão nessa região está relacionada ao Ce^{3+} ocupando um sítio na matriz do YAG. Na Figura 21b pode ser observado que o máximo da emissão RL é obtido para a concentração de 1% de Ce^{3+} , e diminui para concentrações maiores devido ao *quenching* por concentração. Já na Figura 21c, é apresentada a dependência da posição do máximo da banda de emissão em função da concentração. É possível observar uma tendência de deslocamento do comprimento de onda para valores maiores com o aumento da concentração de Ce^{3+} até a concentração de 5% de cério, permanecendo praticamente constante para concentrações maiores. Essa observação não é conclusiva, uma vez que a incerteza associada à medida é relativamente grande. Dessa forma, torna-se necessário a realização de mais medidas para diminuir o desvio padrão da média e com isso obter um resultado mais preciso.

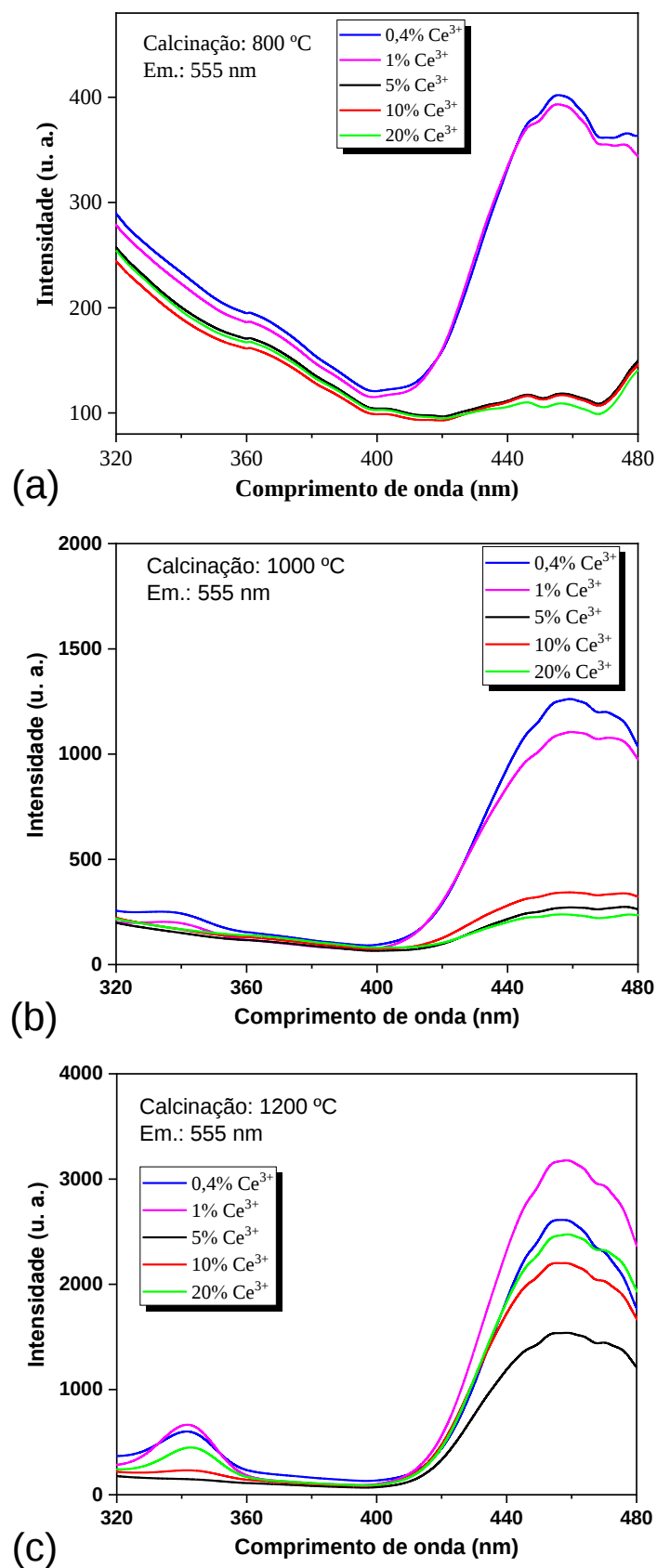


Figura 20. Espectros de excitação do YAG-La para diferentes concentrações de Ce^{3+} , calcinados por 2h a (a) 800 °C, (b) 1000 °C e (c) 1200 °C.

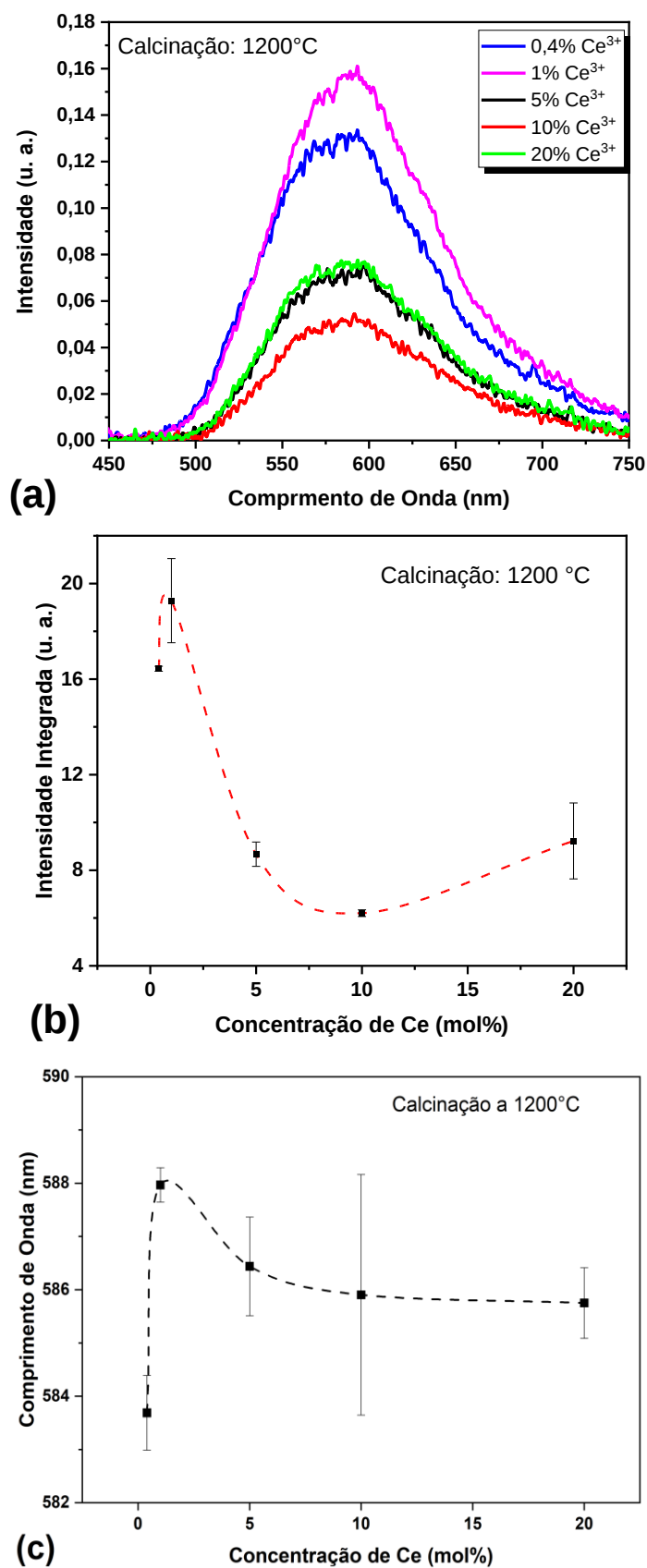


Figura 21. Emissão RL do YAG-La. (a) Espectro de emissão RL excitado com raios X; (b) Intensidade total integrada em função da concentração de Ce; e (c) Deslocamento de pico de emissão RL em função da concentração de Ce. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos.

4.2 Caracterização física do composto YAG-Tb

4.2.1 Síntese e caracterização estrutural do composto YAG-Tb

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para as amostras em que os íons de lantânio foram substituídos pelos de térbio no composto apresentado na seção anterior.

O composto YAG-Tb foi produzido nas seguintes estequiometrias:

- $(Y_{0,249}Tb_{0,249}Gd_{0,249}Lu_{0,249}Ce_{0,004})_3Al_5O_{12}$
- $(Y_{0,2475}Tb_{0,2475}Gd_{0,2475}Lu_{0,2475}Ce_{0,01})_3Al_5O_{12}$
- $(Y_{0,2375}Tb_{0,2375}Gd_{0,2375}Lu_{0,2375}Ce_{0,05})_3Al_5O_{12}$
- $(Y_{0,225}Tb_{0,225}Gd_{0,225}Lu_{0,225}Ce_{0,1})_3Al_5O_{12}$
- $(Y_{0,2}Tb_{0,2}Gd_{0,2}Lu_{0,2}Ce_{0,2})_3Al_5O_{12}$

Na Figura 22 são apresentados os difratogramas das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de Ce e calcinadas por 2h em diferentes temperaturas. Para as amostras calcinadas a 800 °C (Figura 22a), foi observado a presença das fases YAG e YAP, que se torna mais evidente à medida que a concentração de Ce aumenta. Após a calcinação a 1000 °C por 2h (Figura 22b), somente foi observada a formação do YAG nas amostras com 0,4 e 1,0 mol%, e as fases YAG e CeO₂ nas amostras com maior concentração de Ce. Já nas amostras calcinadas a 1200 °C (Figura 22c), foi observada a formação somente do YAG (amostras com 0,4 e 1,0 mol%), e as fases YAG e CeO₂ nas amostras com maior concentração de Ce. Embora não tenha sido observada a presença da fase YAP nas amostras com menores concentrações de Ce, será mostrado a frente, por meio dos resultados de fotoluminescência, que esta fase deve estar presente porém em baixas concentrações, não detectadas pela técnica de difratometria de raios X.

Na Figura 23 são apresentados os difratogramas do composto YAG-Tb com 20% de Ce calcinados a 800 °C, 1000 °C e 1200 °C. Pode-se observar que em 800 °C houve a formação das duas fases cristalina, a fase análoga ao YAG, em maior quantidade, e a fase similar ao YAP, em pequena quantidade. Esta afirmação está baseada na menor intensidade relativa dos picos do YAP com relação ao YAG, porém uma melhor análise pode ser feita por meio de refinamento Rietveld da estrutura. Este estudo não foi realizado no presente trabalho e será objeto de futuros estudos. Com o aumento da temperatura para 1000 °C e 1200 °C, a fase do YAP foi eliminada e houve o surgimento do CeO₂.

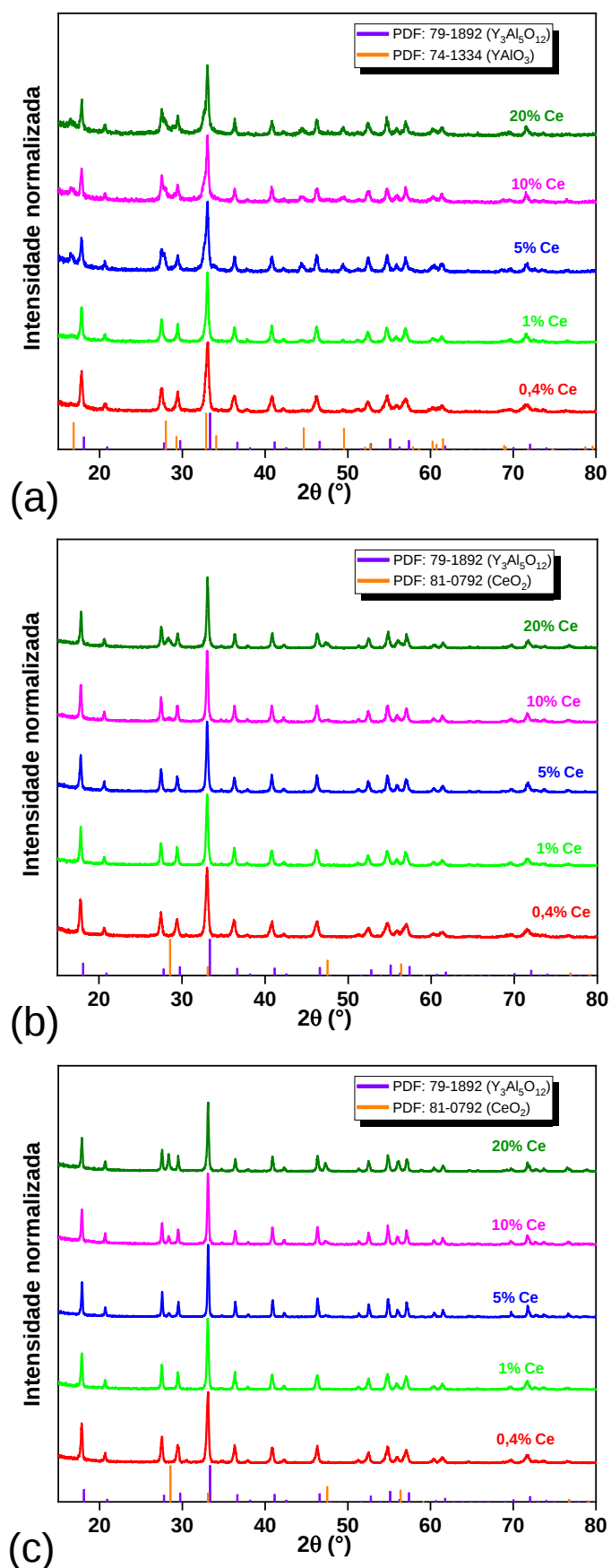


Figura 22. Difractogramas de raios X dos pós de YAG-Tb sintetizados com diferentes concentrações de Ce e calcinados por 2h a (a) 800 °C, (b) 1000 °C e (c) 1200 °C.

Ao comparar esses resultados com os da seção anterior (Figura 14), é possível verificar que a troca do La pelo Tb levou a formação somente de uma fase espúria, o CeO_2 , quando os pós foram calcinados acima de 800 °C. O fato de não surgir uma fase do tipo TbAlO_3 , como no caso das amostras com lantânio (LaAlO_3), se deve a melhor acomodação do Tb na rede cristalina devido ao seu menor raio iônico ($r_{\text{Tb}} = 1,04 \text{ \AA}$) em relação ao La ($r_{\text{La}} = 1,16 \text{ \AA}$). Além disso, como ocorreu no caso do YAG-La houve a segregação da fase CeO_2 em mais altas concentrações de Ce e mesmo com a elevação da temperatura de calcinação. Este fato deve estar relacionado ao maior raio iônico do Ce em comparação com os demais íons do composto.

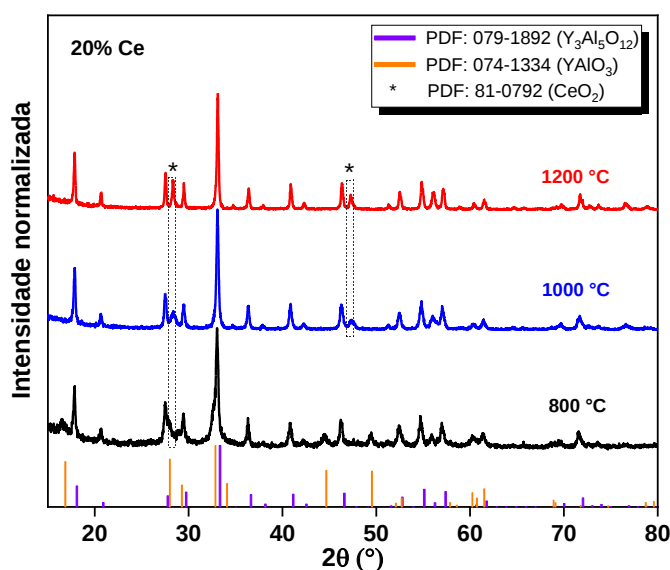


Figura 23. Difratomogramas de raios X do $(\text{Y}_{0,2}\text{Gd}_{0,2}\text{Lu}_{0,2}\text{Tb}_{0,2}\text{Ce}_{0,2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ calcinado em diferentes temperaturas.

4.2.2 Caracterização PL e RL do YAG-Tb

Na Figura 24 são apresentados os espectros de emissão, com excitação em 460 nm, dos pós do YAG-Tb sintetizados com diferentes concentrações de Ce e calcinados em diferentes temperaturas. Como pode ser visto, todas as amostras apresentaram uma banda larga de emissão centrada em torno de 580 nm que ocorre devido a transição do estado 5d para o 4f do Ce^{3+} [48]. Note, na Figura 24a, que as amostras com 10 mol% e 20 mol% de Ce e calcinadas a 800 °C apresentaram uma emissão muito pequena, quando comparada com as demais amostras. Porém, quando a temperatura de calcinação é elevada (Figura 24b e 24c), o espectro passa a apresentar uma emissão apreciável. Este comportamento acontece porque devido ao aumento da cristalização da fase YAG, diminuindo a desordem em torno do Ce e favorecendo a emissão.

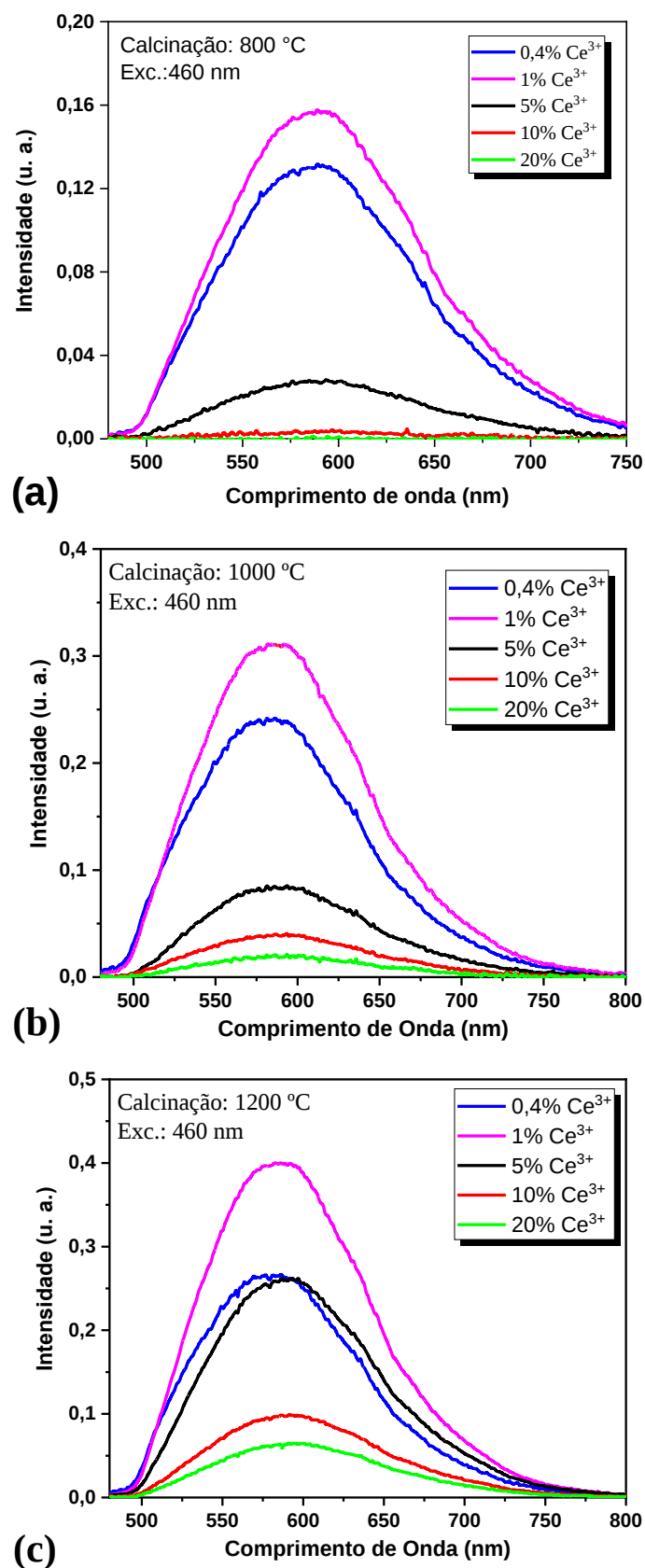


Figura 24. Espectros de emissão, com excitação em 460 nm, dos pós de YAG-Tb calcinados por 2h a (a) 800 °C, (b) 1000 °C e (c) 1200 °C.

Na Figura 25 é apresentado o comportamento da posição da banda de emissão em função da concentração de Ce. Como pode ser visto, as amostras calcinadas a 800 °C e 1000 °C apresentaram comportamento semelhante, houve um deslocamento da banda para comprimentos de onda maior, até atingir um máximo, e depois um decréscimo com o aumento da concentração. Enquanto para as amostras calcinadas a 1200 °C, houve um deslocamento da banda para comprimentos de onda menor até 1,0 mol% de Ce, e um aumento à medida que a concentração de Ce aumentou.

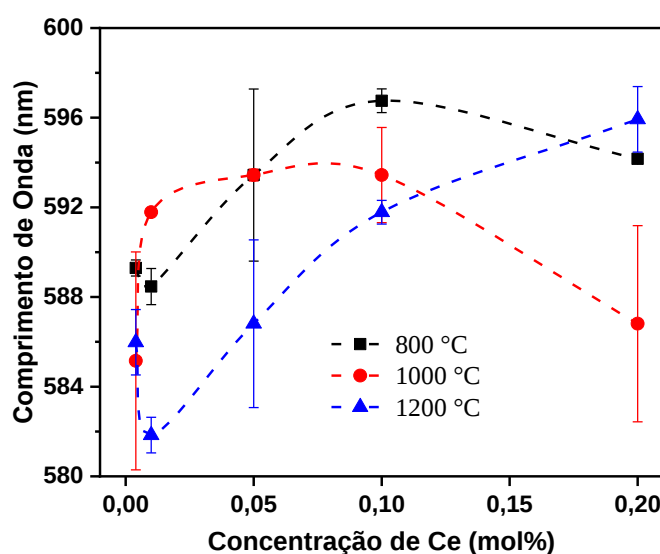


Figura 25. Comprimento de onda de máxima emissão PL em função da concentração de Ce no YAG-Tb, para a excitação a 460nm. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos.

Na Figura 26 são apresentados os espectros de emissão do YAG-Tb sob excitação a 355nm. É possível observar a presença de uma banda larga associada ao Ce^{3+} , superposta por picos estreitos relacionados às transições $^5D_3 \rightarrow ^7F_{6,5,4}$ (abaixo de 525 nm) e $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,5,4}$ (acima de 525 nm) do Tb^{3+} [55]. A banda associada ao Ce^{3+} já era esperada uma vez que a excitação foi em 355 nm, região preferencial do Ce^{3+} . Como visto na seção anterior, o YAG-La ao ser excitado em 355 nm apresentou duas bandas de emissão, uma referente a emissão do Ce^{3+} na matriz do YAP (450 nm) e outra no YAG (580 nm). Este mesmo comportamento é observado nos espectros das amostras de YAG-Tb calcinadas a 800 °C (Figura 26a) e 1000 °C (Figura 26b). Já no YAG-Tb calcinado a 1200 °C, essa banda extra não é observada, ou seja, nestas amostras não houve a formação da fase YAP. Adicionalmente, e da mesma forma que para as amostras de YAG-La, foi observado a redução da intensidade luminescente com o aumento na concentração de Ce a partir de 1 mol% de Ce.

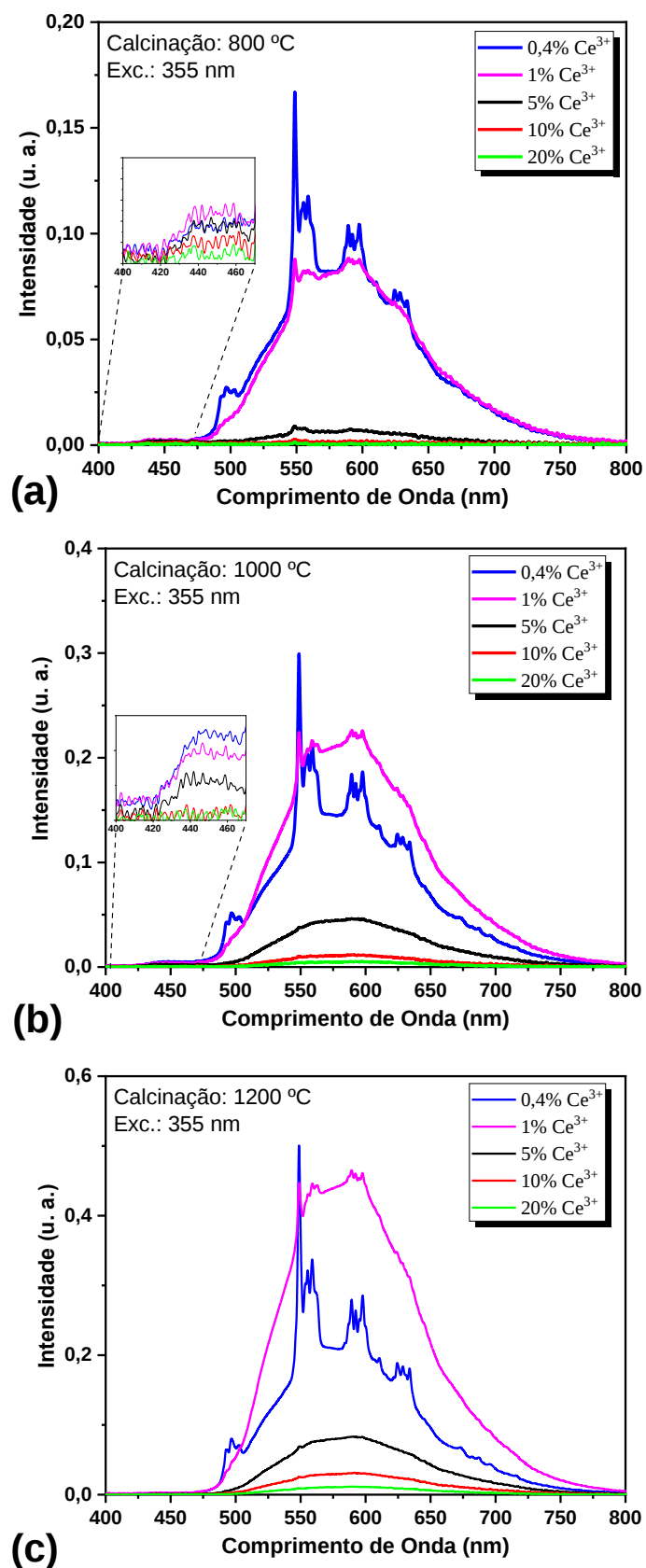


Figura 26. Espectros de emissão, com excitação em 355 nm, do YAG-Tb calcinado por 2h a (a) 800 °C, (b) 1000 °C e (c) 1200 °C.

Na Figura 27 são apresentados os espectros de excitação com emissão em 546 nm, o qual corresponde ao máximo do pico de emissão do YAG-Tb. Foram observadas cinco bandas: As bandas centradas em 227 nm, 273 nm e 323 nm são devido à transição $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ do Tb^{3+} , os picos de baixa intensidade entre 330 nm e 380 nm são devido as transições intraconfiguracionais $4f^8 \rightarrow 4f^8$ do Tb^{3+} [56] e em 460 nm, devido às transições $^2F_{5/2} \rightarrow ^5d_1$ e $^2F_{7/2} \rightarrow ^5d_1$ do Ce^{3+} [53]. As bandas de excitação do Ce^{3+} ($4f \rightarrow 5d$) e em torno de 340 nm tornam as transições intraconfiguracionais do térbio praticamente imperceptíveis [57]. A observação dessas bandas relativas ao cério se dá pelo fato de que a banda de emissão do cério coincide com o comprimento de onda de emissão do térbio em 543 nm. É possível observar que houve uma diminuição da intensidade à medida que a concentração de Ce aumentou, enfatizando mais uma vez o fenômeno de *quenching* da emissão luminescente.

Além de excitar em 460 nm e 355 nm, também foi feito o espectro de emissão com excitação em 273 nm (Figura 28), que é a principal banda de absorção do Tb^{3+} ($4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$) [58]. Note que todas as amostras apresentam o mesmo comportamento, independente da temperatura de calcinação. À medida que a concentração de cério aumenta a partir de 1 mol%, ocorre a diminuição da intensidade das bandas de emissão referentes ao Ce e ao Tb. Já em baixas concentrações de Ce, há uma intensa emissão atribuída ao Tb^{3+} , além da emissão do Ce^{3+} . Esse comportamento pode ser entendido da seguinte forma: em baixas concentrações de cério há mais Tb^{3+} sendo excitado, sendo que uma parte da energia de excitação é transferida para os íons de cério que em seguida emitirão uma banda característica desse íon [58]. Porém, não há um aumento na emissão do Ce^{3+} devido ao *quenching* por concentração, como já discutido anteriormente, havendo assim a redução na emissão combinada dos dois íons.

As curvas da intensidade total integrada em função da concentração de Ce são apresentadas na Figura 29. Como pode ser visto, todas as curvas apresentam comportamento semelhante independente da temperatura de calcinação ou do comprimento de onda de excitação. Há um máximo na emissão para 1 mol% de Ce seguido por uma redução para concentrações maiores. Além disso, as amostras mais intensas são aquelas que foram calcinadas a 1200 °C por 2h.

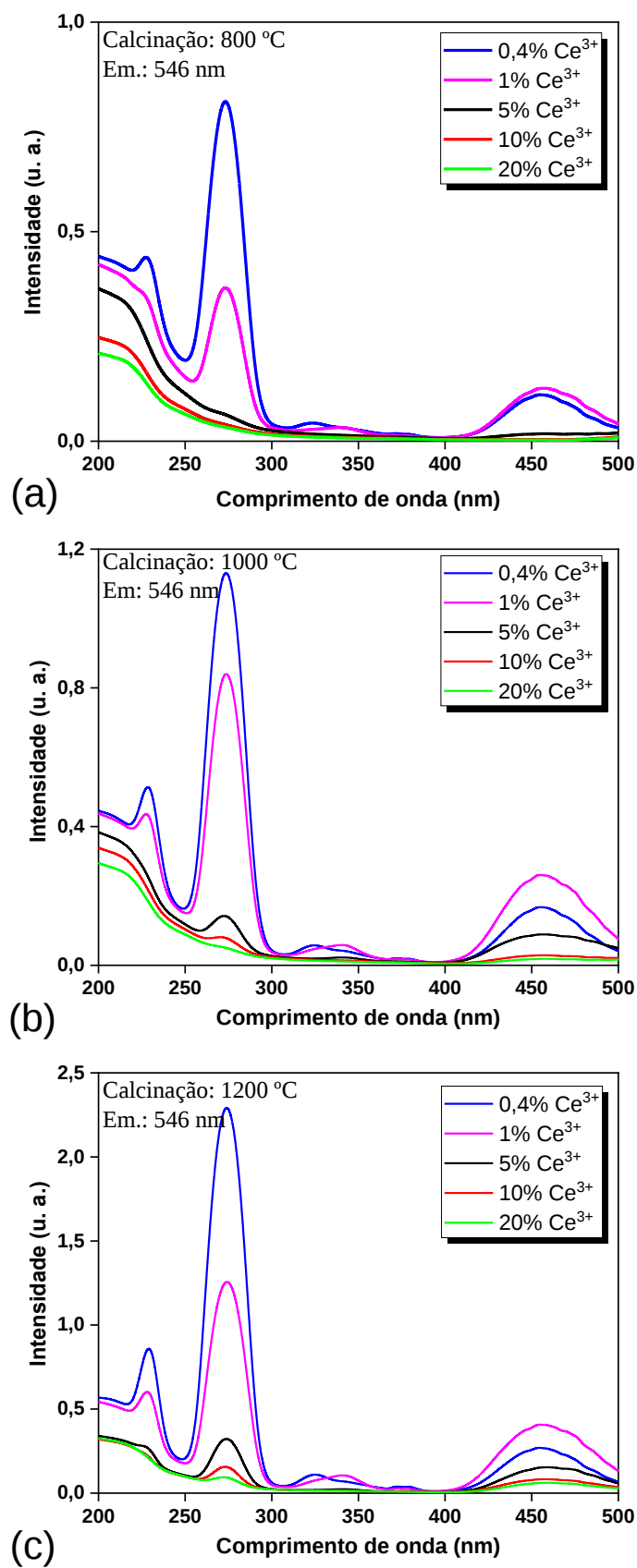


Figura 27. Espectros de excitação do YAG-Tb para diferentes concentrações de Ce, calcinados por 2h a (a) 800 °C, (b) 1000 °C e (c) 1200°C.

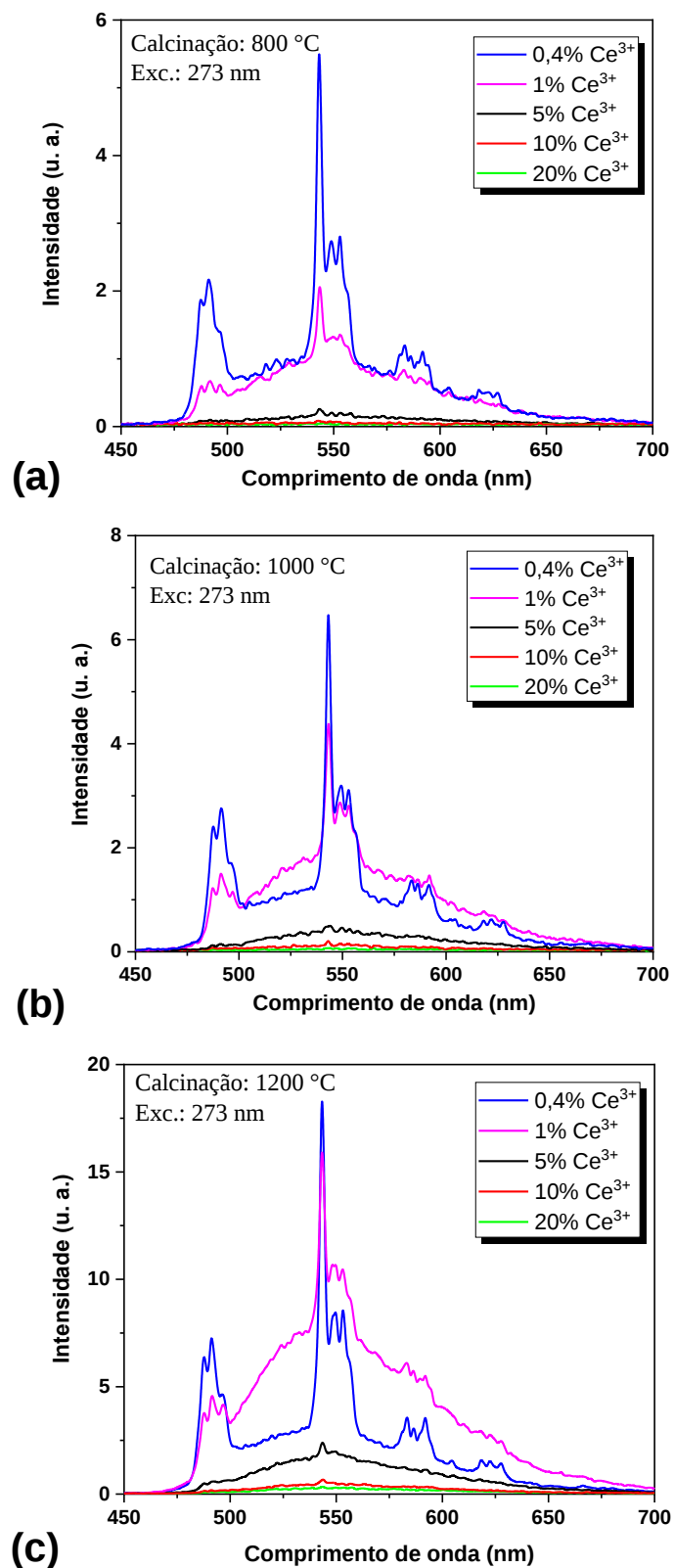


Figura 28. Espectros de emissão, com excitação em 273 nm, do YAG-Tb calcinado por 2h a (a) 800°C, (b) 1000°C e (c) 1200°C.

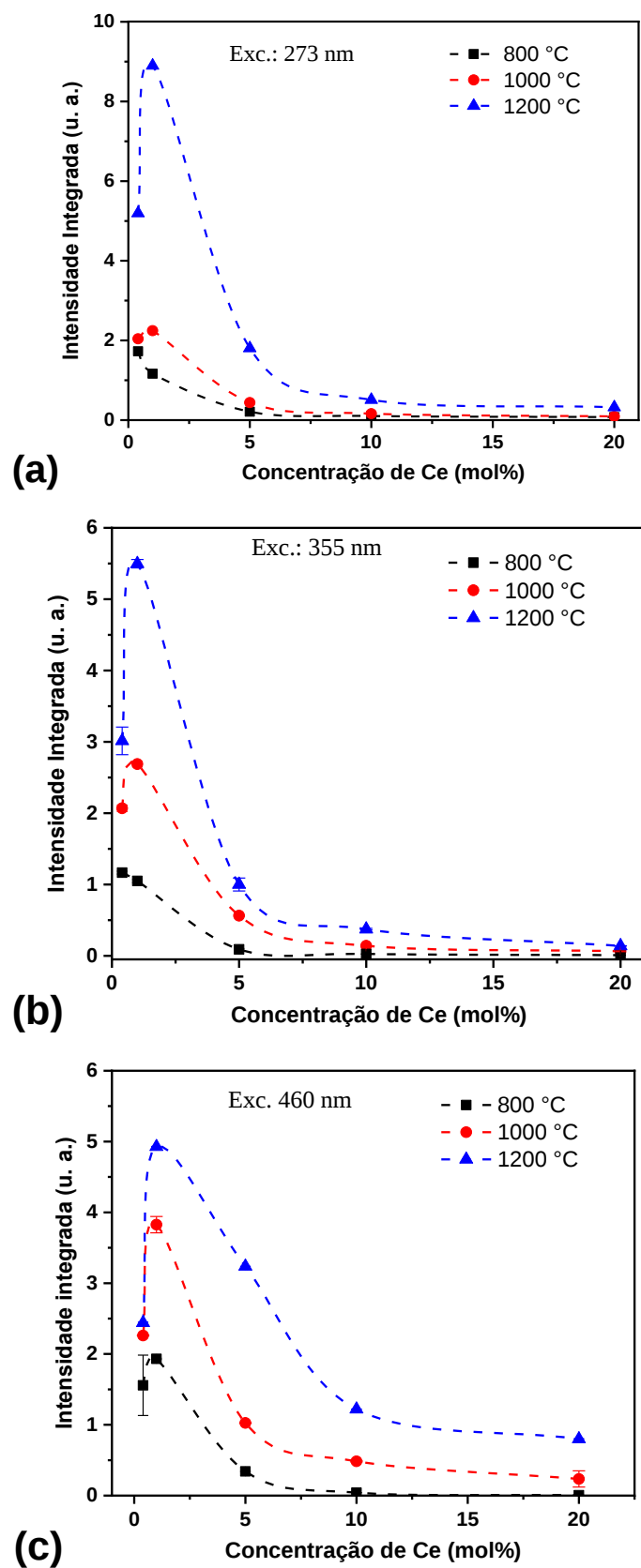


Figura 29. Intensidade total integrada em função da concentração de Ce no YAG-Tb sob excitação em (a) 273 nm, (b) 355 nm e (c) 460 nm. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos.

Na Figura 30a são apresentados os espectros de emissão RL do pó calcinado a 1200 °C por 2h. Como pode ser visto, os espectros RL são semelhantes aos espectros PL (Figura 28c), ou seja, são observadas bandas de emissões do Ce^{3+} e os picos estreitos associados às transições do Tb^{3+} . Adicionalmente, é apresentada a curva da intensidade total integrada em função da concentração de Ce (Figura 30b), na qual é possível ver que a intensidade diminui quando a concentração de Ce aumenta, a partir de 1 mol%.

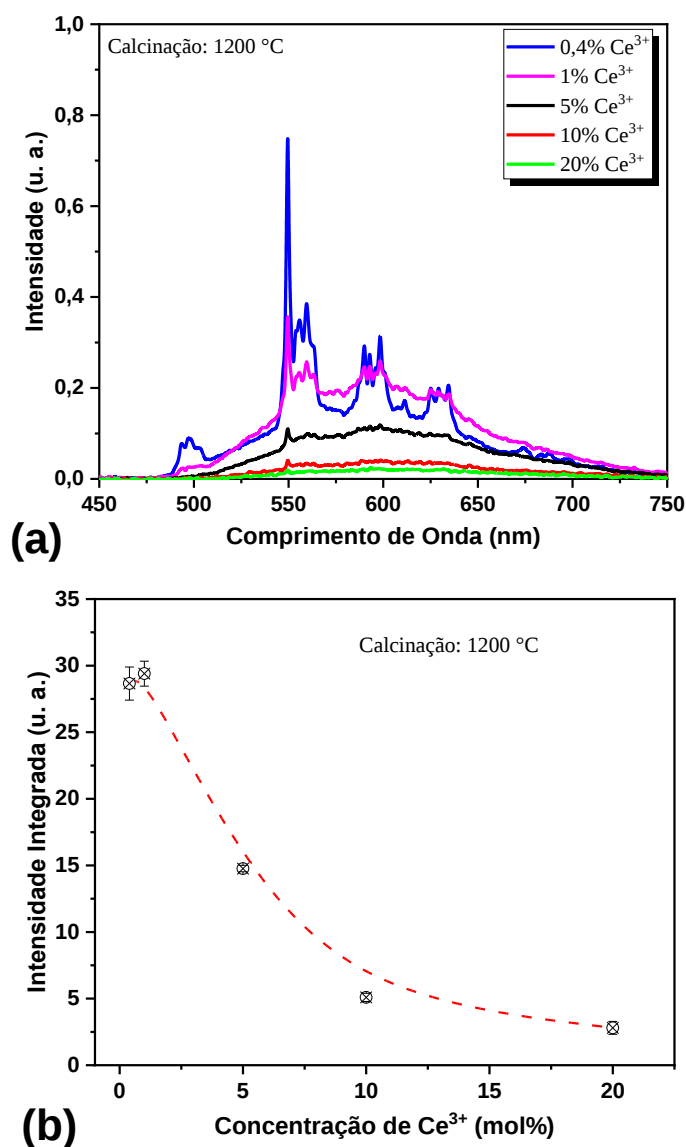


Figura 30. Emissão RL do YAG-Tb do pó calcinado a 1200 °C por 2h. (a) Espectro de emissão RL excitado com raios X; (b) Intensidade total integrada em função da concentração de Ce; As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos.

Capítulo 5

Conclusões

5 Conclusões

Óxidos de alta entropia de terras raras nas estequiometrias $(Y_{(1-x)/4}Gd_{(1-x)/4}Lu_{(1-x)/4}La_{(1-x)/4}Ce_x)_3Al_5O_{12}$ e $(Y_{(1-x)/4}Gd_{(1-x)/4}Lu_{(1-x)/4}Tb_{(1-x)/4}Ce_x)_3Al_5O_{12}$ em que $x = 0,004, 0,01, 0,05, 0,1$ e $0,2$ foram sintetizados pela primeira vez na literatura. Os pós foram produzidos usando o método dos precursores poliméricos e foi possível identificar a evolução das fases cristalinas em função da temperatura e da concentração de Ce. De uma maneira geral, as amostras de YAG-La calcinadas a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ apresentaram duas fases cristalinas similares ao YAG e ao YAP, e a fase $LaAlO_3$. Com o aumento da temperatura para $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, foram estabilizadas as fases YAG, $LaAlO_3$ e CeO_2 . Este último presente em todas as amostras com 10 mol% e 20 mol % de Ce. A estabilização das fases espúrias $LaAlO_3$ e CeO_2 foi relacionada com difícil incorporação dos íons La^{3+} e Ce^{3+} na rede cristalina devido ao maior raio iônico, quando comparado a outros íons.

Já o composto $(Y_{(1-x)/4}Gd_{(1-x)/4}Lu_{(1-x)/4}Tb_{(1-x)/4}Ce_x)_3Al_5O_{12}$, no qual o La foi trocado pelo Tb (menor raio iônico), os pós apresentaram somente a fase YAG para 0,4 mol% e 1,0 mol% de Ce, e também a fase espúria CeO_2 quando a concentração de Ce aumentou. Portanto, a substituição do La pelo Tb levou a formação de apenas uma fase espúria (CeO_2) em altas temperatura. O fato de não surgir uma fase do tipo $TbAlO_3$, como no caso das amostras com lantânio ($LaAlO_3$), se deve a melhor acomodação do Tb na rede cristalina devido ao seu menor raio iônico em relação ao La.

As medidas de fotoluminescência mostraram que os espectros de excitação e emissão apresentam as emissões características dos centros emissores, Ce^{3+} e Tb^{3+} . A região espectral (580 nm) de emissão foi característica dos Ce^{3+} na matriz do YAG, sugerindo que o cério tenha entrado na matriz do YAP. De uma maneira geral, em todas as amostras, a intensidade luminescente aumenta com o aumento da temperatura de calcinação e também até 1 mol% de Ce, diminuindo para concentrações maiores. O primeiro efeito foi associado à melhor cristalização da fase YAG e o segundo ao *quenching* devido ao aumento da concentração do íon emissor. Os espectros de excitação exibiram bandas características do Ce^{3+} no YAG-La e do Ce^{3+} e do Tb^{3+} no YAG-Tb.

Os pós calcinados a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ exibiram emissão RL, semelhantes aos espectros de PL, com banda características do Ce^{3+} e picos estreitos referentes às transições no Tb^{3+} , com o aumento da intensidade RL com o aumento da concentração de Ce até 1 mol%, e diminuição para concentrações maiores, em virtude do *quenching* por concentração.

Referências bibliográficas

Referências Bibliográficas:

- [1] Z. Li, S. Zhao, R. O. Ritchie, e M. A. Meyers, “Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys”, *Progress in Materials Science*, vol. 102, p. 296–345, maio 2019, doi: 10.1016/j.pmatsci.2018.12.003.
- [2] M. Fracchia, M. Coduri, P. Ghigna, e U. Anselmi-Tamburini, “Phase stability of high entropy oxides: A critical review”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 44, n° 2, p. 585–594, fev. 2024, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2023.09.056.
- [3] G. Zhang, I. Milisavljevic, K. Grzeszkiewicz, P. Stachowiak, D. Hreniak, e Y. Wu, “New optical ceramics: High-entropy sesquioxide X_2O_3 multi-wavelength emission phosphor transparent ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 41, n° 6, p. 3621–3628, jun. 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.027.
- [4] B. Wang *et al.*, “Fabrication of novel $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Lu_{0.2}Sc_{0.2}Tm_{0.2})_2O_3$ high-entropy transparent ceramics with excellent optical and mechanical performance”, *Ceramics International*, vol. 50, n° 21, p. 42453–42460, nov. 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2024.08.091.
- [5] G. Zhang, I. Milisavljevic, E. Zych, e Y. Wu, “High-entropy sesquioxide X_2O_3 upconversion transparent ceramics”, *Scripta Materialia*, vol. 186, p. 19–23, set. 2020, doi: 10.1016/j.scriptamat.2020.04.011.
- [6] W. Han *et al.*, “High-entropy transparent $(Y_{0.2}La_{0.2}Gd_{0.2}Yb_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$ ceramics as novel phosphor materials with multi-wavelength excitation and emission properties”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 43, n° 1, p. 143–149, jan. 2023, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.09.037.
- [7] T. Kunikata *et al.*, “Tm Concentration Dependence on Scintillation Properties of $Y_3Al_5O_{12}$ Garnet Single Crystals”, *Sensors and Materials*, vol. 36, n° 2, p. 457, fev. 2024, doi: 10.18494/SAM4754.
- [8] H. Chen *et al.*, “High entropy $(Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})_3Al_5O_{12}$: A novel high temperature stable thermal barrier material”, *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 48, p. 57–62, jul. 2020, doi: 10.1016/j.jmst.2020.01.056.
- [9] J. Li, M. Fiato, e Y. Wu, “Transparent high entropy garnet ceramics by SPS”, *Journal of the European Ceramic Society*, p. S0955221924004825, maio 2024, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2024.05.063.
- [10] B. Valeur, “Molecular Fluorescence Principles and Applications”, *Molecular Fluorescence*, 2001.
- [11] G. Blasse e B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994. doi: 10.1007/978-3-642-79017-1.
- [12] L. Lu, M. Sun, Q. Lu, T. Wu, e B. Huang, “High energy X-ray radiation sensitive scintillating materials for medical imaging, cancer diagnosis and therapy”, *Nano Energy*, vol. 79, p. 105437, jan. 2021, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.105437.
- [13] G. Bizarri, “Scintillation mechanisms of inorganic materials: From crystal characteristics to scintillation properties”, *Journal of Crystal Growth*, vol. 312, n° 8, p. 1213–1215, abr. 2010, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2009.12.063.
- [14] M. Nikl, “Scintillation detectors for x-rays”, *Meas. Sci. Technol.*, vol. 17, n° 4, p. R37–R54, abr. 2006, doi: 10.1088/0957-0233/17/4/R01.

- [15] S. E. Derenzo, M. J. Weber, E. Bourret-Courchesne, e M. K. Klintenberg, “The quest for the ideal inorganic scintillator”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 505, nº 1, p. 111–117, jun. 2003, doi: 10.1016/S0168-9002(03)01031-3.
- [16] O. A. Serra, J. F. D. Lima, e P. C. D. Sousa Filho, “The Light and the Rare Earths”, *Revista Virtual de Química*, vol. 7, nº 1, 2015, doi: 10.5935/1984-6835.20150012.
- [17] P. C. D. Sousa Filho e O. A. Serra, “Rare earths in brazil: historical aspects, production, and perspectives”, *Química Nova*, vol. 37, nº 4, 2014, doi: 10.5935/0100-4042.20140121.
- [18] T. S. Martins e P. C. Isolani, “Terras raras: aplicações industriais e biológicas”, *Quím. Nova*, vol. 28, nº 1, p. 111–117, fev. 2005, doi: 10.1590/S0100-40422005000100020.
- [19] D. Atwood, “The rare earth elements: fundamentals and applications”, 2012.
- [20] K. S. Kumar *et al.*, “Energy transfer in co- and tri-doped Y₃Al₅O₁₂ phosphors”, *Journal of Rare Earths*, vol. 35, nº 8, p. 775–782, ago. 2017, doi: 10.1016/S1002-0721(17)60975-X.
- [21] G. A. Novak e G. V. Gibbs, “The Crystal Chemistry of the Silicate Garnets”, *American Mineralogist*, vol. 56, nº 5–6, p. 791–825, jun. 1971.
- [22] Y.-N. Xu e W. Y. Ching, “Electronic structure of yttrium aluminum garnet (Y₃Al₅O₁₂)”, *Phys. Rev. B*, vol. 59, nº 16, p. 10530–10535, abr. 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.59.10530.
- [23] M. Poulos *et al.*, “Lattice dynamics and thermodynamic properties of Y₃Al₅O₁₂ (YAG)”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 162, p. 110512, mar. 2022, doi: 10.1016/j.jpcs.2021.110512.
- [24] W. Zhou e C. Lou, “Fabrication of YAG: Ce³⁺ and YAG: Ce³⁺, Sc³⁺ Phosphors by Spark Plasma Sintering Technique”, *J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit.*, vol. 39, nº 2, p. 255–260, abr. 2024, doi: 10.1007/s11595-024-2878-6.
- [25] A. Kareiva, “Aqueous Sol-Gel Synthesis Methods for the Preparation of Garnet Crystal Structure Compounds”, *ms*, vol. 17, nº 4, p. 428–436, nov. 2011, doi: 10.5755/j01.ms.17.4.782.
- [26] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, e A. J. B. Vincent, “Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys”, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 375–377, p. 213–218, jul. 2004, doi: 10.1016/j.msea.2003.10.257.
- [27] J. -W. Yeh *et al.*, “Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes”, *Adv Eng Mater*, vol. 6, nº 5, p. 299–303, maio 2004, doi: 10.1002/adem.200300567.
- [28] Y. Yao *et al.*, “Carbothermal shock synthesis of high-entropy-alloy nanoparticles”, *Science*, vol. 359, nº 6383, p. 1489–1494, mar. 2018, doi: 10.1126/science.aan5412.
- [29] O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle, C. P. Chuang, e P. K. Liaw, “Refractory high-entropy alloys”, *Intermetallics*, vol. 18, nº 9, p. 1758–1765, set. 2010, doi: 10.1016/j.intermet.2010.05.014.

- [30] B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E. H. Chang, E. P. George, e R. O. Ritchie, “A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications”, *Science*, vol. 345, n° 6201, p. 1153–1158, set. 2014, doi: 10.1126/science.1254581.
- [31] C. M. Rost *et al.*, “Entropy-stabilized oxides”, *Nat Commun*, vol. 6, n° 1, p. 8485, set. 2015, doi: 10.1038/ncomms9485.
- [32] D. B. Miracle e O. N. Senkov, “A critical review of high entropy alloys and related concepts”, *Acta Materialia*, vol. 122, p. 448–511, jan. 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2016.08.081.
- [33] A. Sarkar, B. Breitung, e H. Hahn, “High entropy oxides: The role of entropy, enthalpy and synergy”, *Scripta Materialia*, vol. 187, p. 43–48, out. 2020, doi: 10.1016/j.scriptamat.2020.05.019.
- [34] S. S. Aamlid, M. Oudah, J. Rottler, e A. M. Hallas, “Understanding the Role of Entropy in High Entropy Oxides”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 145, n° 11, p. 5991–6006, mar. 2023, doi: 10.1021/jacs.2c11608.
- [35] M. Anandkumar e E. Trofimov, “Synthesis, properties, and applications of high-entropy oxide ceramics: Current progress and future perspectives”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 960, p. 170690, out. 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.170690.
- [36] Z. J. Corey *et al.*, “Structural and Optical Properties of High Entropy (La,Lu,Y,Gd,Ce)AlO₃ Perovskite Thin Films”, *Advanced Science*, vol. 9, n° 29, p. 2202671, out. 2022, doi: 10.1002/advs.202202671.
- [37] M. Pianassola, M. Loveday, B. C. Chakoumakos, M. Koschan, C. L. Melcher, e M. Zhuravleva, “Crystal Growth and Elemental Homogeneity of the Multicomponent Rare-Earth Garnet (Lu_{1/6} Y_{1/6} Ho_{1/6} Dy_{1/6} Tb_{1/6} Gd_{1/6})₃ Al₅ O₁₂”, *Crystal Growth & Design*, vol. 20, n° 10, p. 6769–6776, out. 2020, doi: 10.1021/acs.cgd.0c00887.
- [38] N. V. N. Tenório, “Síntese de catalisadores pelo método Pechini utilizando glicerol como agente quelante para a decomposição catalítica do metano”, *Catalyst synthesis by the Pechini method using glycerol as a chelating agent for the catalytic decomposition of methane*, maio 2018, Acesso em: 28 de agosto de 2024. [Online]. Disponível em: <http://www.repositorio.ufal.br/jspui/handle/riufal/5512>
- [39] W. Claiton, “Dissertação (Mestrado em Ciências - Área de concentração Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa. Orientador: Prof. Dr . Sérgio da Costa Saab”, 2012.
- [40] A. N. S. Braga, V. N. Simões, H. L. Lira, G. A. Neves, e R. R. Menezes, “Influência do tipo de solvente na síntese de mulita pelo método Pechini”, *Cerâmica*, vol. 65, n° 375, p. 388–393, set. 2019, doi: 10.1590/0366-69132019653752635.
- [41] H. D. YOUNG, *Física IV: ótica e física moderna*. 12. ed. São Paulo: Pearson, 2009.
- [42] H.M. NUSSENZVEIG, *Curso De Física Básica H. Moysés Nussenzveig Vol 4*. 1. ed. São Paulo: Editora Blucher, 1998.
- [43] B. D. Cullity e B. D. Cullity, *Elements of x-ray diffraction*, 2. ed. em Addison-Wesley series in metallurgy and materials. Reading, Mass.: Addison-Wesley, 1978.
- [44] L. Bleicher e J. M. Sasaki, “INTRODUÇÃO À DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM CRISTAIS”.

- [45] J. L. Antoniassi, “A difração de raios X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA.”, Mestrado em Engenharia Mineral, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. doi: 10.11606/D.3.2010.tde-23112010-090249.
- [46] A. D. G. RODRIGUES e J. C. GALZERANI, Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. *Revista brasileira de física*. v. 34, n. 4, 2012.
- [47] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, *Acta Crystallographica Section A*, vol. 32, nº 5, p. 751–767, 1976, doi: 10.1107/S0567739476001551.
- [48] S. Bodył, “Luminescence properties of Ce^{3+} and Eu^{2+} in fluorites and apatites”, *Mineralogia*, vol. 40, nº 1–4, p. 85–94, jan. 2009, doi: 10.2478/v10002-009-0007-y.
- [49] T. B. De Queiroz, C. R. Ferrari, D. Ulbrich, R. Doyle, e A. S. S. De Camargo, “Luminescence characteristics of YAP:Ce scintillator powders and composites”, *Optical Materials*, vol. 32, nº 11, p. 1480–1484, set. 2010, doi: 10.1016/j.optmat.2010.06.004.
- [50] Y. Shenghui, Y. Guoqiang, e Z. Yongcheng, “Growth and spectral characteristics of Ce^{3+} : YAlO_3 ”, *Materials Letters*, vol. 16, nº 4, p. 222–225, abr. 1993, doi: 10.1016/0167-577X(93)90168-W.
- [51] G. Xia, S. Zhou, J. Zhang, e J. Xu, “Structural and optical properties of YAG: Ce^{3+} phosphors by sol–gel combustion method”, *Journal of Crystal Growth*, vol. 279, nº 3–4, p. 357–362, jun. 2005, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2005.01.072.
- [52] Y. H. Song, T. Y. Choi, T. Masaki, K. Senthil, e D. H. Yoon, “Photoluminescence properties and synthesis of nano-sized YAG: Ce^{3+} phosphor via novel synthesis method”, *Current Applied Physics*, vol. 2, nº 12, p. 479–482, 2012, doi: 10.1016/j.cap.2011.08.004.
- [53] J. M. D. Carvalho Junior, “Síntese e investigação espectroscópica de novos fósforos dopados com Ti e Ce^{3+} para aplicação em luminescência persistente e iluminação de estado sólido”, Doutorado Direto em Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016. doi: 10.11606/T.46.2016.tde-15122015-091157.
- [54] T. Tomiki *et al.*, “ Ce^{3+} Centres in YAlO_3 (YAP) Single Crystals”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 64, nº 11, p. 4442–4449, nov. 1995, doi: 10.1143/JPSJ.64.4442.
- [55] J. Lin e Q. Su, “Luminescence and energy transfer of rare-earth-metal ions in $\text{Mg}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ”, *J. Mater. Chem.*, vol. 5, nº 8, p. 1151, 1995, doi: 10.1039/jm9950501151.
- [56] J. Young Park, H. Chae Jung, G. Seeta Rama Raju, B. Kee Moon, J. H. Jeong, e J. Hwan Kim, “Solvothermal synthesis and luminescence properties of Tb^{3+} doped gadolinium aluminum garnet”, *Journal of Luminescence*, vol. 130, nº 3, p. 478–482, mar. 2010, doi: 10.1016/j.jlumin.2009.10.017.
- [57] X. Li, H. Liu, J. Wang, H. Cui, S. Yang, e I. R. Boughton, “Solvothermal synthesis and luminescent properties of YAG:Tb nano-sized phosphors”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 66, nº 1, p. 201–205, jan. 2005, doi: 10.1016/j.jpcs.2004.09.012.
- [58] K. Y. Jung e H. W. Lee, “Enhanced Luminescent Properties of Phosphorus $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$, Ce^{3+} Prepared by Spray Pyrolysis”, *Journal of Luminescence*, vol. 126, nº 2, p. 469–474, out. 2007, doi: 10.1016/j.jlumin.2006.09.009.