

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

TESE DE DOUTORADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CINTILADORES DE
ALUMINOSSILICATOS NANOESTRUTURADOS, DOPADOS
COM Ce^{3+} , Eu^{3+} e Mn^{2+}**

Verônica de Carvalho Teixeira

**São Cristóvão – SE
Junho/2014**

Verônica De Carvalho Teixeira

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CINTILADORES DE
ALUMINOSSILICATOS NANOESTRUTURADOS, DOPADOS
COM Ce^{3+} , Eu^{3+} e Mn^{2+}**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais da Universidade Federal de Sergipe,
como requisito para obtenção do título de Doutora
em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Mário Ernesto Giroldo Valerio.

São Cristóvão – SE

Junho/2014

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

T266s

Teixeira, Verônica de Carvalho

Síntese e caracterização de cintiladores de aluminossilicatos nanoestruturados, dopados com Ce^{3+} , Eu^{3+} e Mn^{2+} / Verônica de Carvalho Teixeira ; orientador Mário Ernesto Giroldo Valerio. – São Cristóvão, 2014.

188 f. : il.

Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, 2014.

1. Engenharia de materiais. 2. $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. 3. Nanotecnologia. 4. Cintiladores. 5. Mecanismo de luminiscência. I. Valerio, Mário Ernesto Giroldo, orient. II. Título

CDU: 620.3

“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CINTILADORES DE ALUMINOSILICATOS
NANOESTRUTURADOS, DOPADOS COM Ce³⁺, Eu³⁺, Mn²⁺”

Verônica de Carvalho Teixeira

Tese submetida ao corpo docente do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS da Universidade Federal de
Sergipe como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de
DOUTOR em CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Dr. Mário Ernesto Giroldo Valerio

Profa. Dra. Ledjane Silva Barreto

Prof. Dr. Luis Eduardo Almeida

Prof. Dr. Douglas Galante

Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito

SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL

Junho/2014

*Dedico este trabalho à minha mãe Maria José,
aos meus avós D. Percília e Sr. Florentino,
aos meus irmãos Evandro e Junior,
ao meu esposo Renato,
ao meu tio Orlando (in memorian)
e ao meu primo Marcondes (in memorian).*

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos”.

Isaac Newton

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela existência e por me capacitar de chegar até aqui.

Muito obrigada ao meu orientador, Prof. Dr. Mário Valerio, pela orientação e amizade sempre presentes.

Agradeço à Dr^a. Lucia Zuin pela orientação durante o período sanduíche. Muito obrigada também ao Dr. Robert Blyth, Dr^a. Julie Thompson, Dr. Ronny Sutarto, Dr. David Muir e ao *staff* do *Canadian Light Source* (CLS) pela atenção e disposição contínua em me ajudar. Obrigada ao CLS e à Universidade de Saskatchewan (Canadá), pela parceria e infraestrutura.

Muito obrigada ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) pela infraestrutura disponibilizada. Agradeço ao seu *staff* pela atenção, suporte e disposição em ajudar.

Agradeço à Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), CNPq, Ciência sem Fronteiras, INCT-INAMI, FAPITEC, FINEP e CAPES pelos auxílios financeiros. Obrigada à UFS, P²CEM e DFI pela oportunidade de realizar este trabalho.

Agradeço aos Profs. Dr^a. Ledjane S. Barreto, Dr. José Joatan Rodrigues Jr., Dr. Marcos Vinícius S. Rezende e Dr^a. Zélia S. Macedo pelas valiosas discussões. Obrigada a todos os professores e pesquisadores que participaram da minha vida acadêmica.

Obrigada aos técnicos: Adriana, Cochiran, Clifson e Demerson pelo suporte sempre presente. Agradeço à Cláudia Vieira (Claudinha) o apoio, paciência e amizade.

Agradeço aos amigos e companheiros nesta jornada: Adriano Borges, Bruno Araújo, Carolina Abreu, Claudiâne Santos, Cristiane Nascimento, Felipe Mascarenhas, Genelane Cruz, Giordano Bispo, Grazielle Cunha, Igor Alexandre, Janaína Peixoto, Jéssica Carla, Jomar Amaral, José Carlos, Joyce Marinheiro, Lílian Torres, Manassés Almeida, Marco Buzinaro, Maria Gomes, Poliana Cardoso, Ramón Ferreira, Silvânia Lopes, Suellen Valeriano e Thiago Remacre. Obrigada à Luiza Kent-Simth, Sandra Ribeiro e Beatriz Moreno pelo carinho e amizade com que me receberam no Canadá.

Obrigada à minha família, em especial à minha mãe, minha avó e meus irmãos, que, com muito amor, sempre me incentivaram a lutar pelos meus sonhos e ideais. Agradeço ao meu querido esposo Renato pelo amor, carinho, paciência, amizade, companheirismo, cumplicidade, compreensão e incentivo constante.

Muito obrigada a todos que, de alguma forma, contribuíram para esta conquista.

APRESENTAÇÃO

Este trabalho teve o suporte financeiro da CNEN (bolsa) e contou com um período sanduíche, realizado no *Canadian Light Source* (Canadá), o qual foi custeado pelo CNPq, através do Programa Ciência sem Fronteiras (220173/2013-3).

Os resultados apresentados e discutidos na presente tese foram apresentados em duas conferências internacionais (*International Conference On Defects In Insulating Materials* – Novo México/EUA, 2012; *Europhysical Conference On Defects In Insulating Materials* – Canterbury/UK, 2014) e diversos eventos nacionais e regionais como a *Materials Research Society – Brazilian Meeting* promovido pela Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), Encontro Nacional Sobre Terras Raras, as Reuniões Anuais de Usuários do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS/CNPEM) e os Simpósios de Ciência e Engenharia de Materiais.

Este trabalho rendeu uma publicação na *Optical Materials* (v. 36, pp. 1580-1590, 2014) e um trabalho paralelo, utilizando os princípios da principal metodologia de síntese, o método híbrido, foi publicado na *Radiation Physics and Chemistry* (doi: 10.1016/j.radph, 2014).

RESUMO

No presente trabalho uma nova rota de síntese, híbrida entre as sínteses de estado sólido e sol-gel proteico, é aplicada a um material cintilador baseado na matriz cristalina $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (CAS). Adicionalmente, o mecanismo de luminescência destes cintiladores nanoestruturados é estudado e um modelo é proposto. Para efeito de comparação com a rota de síntese híbrida, amostras foram também preparadas por sol-gel proteico e síntese de estado sólido, e com a variação do solvente na síntese híbrida. Os resultados de difração de raios X mostraram que as amostras apresentaram a fase cristalina de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ após calcinação acima de 1300°C. Durante a evolução térmica dos precursores preparados pelo método híbrido assistido por água de coco, fases cristalinas intermediárias são formadas e estas reagem com o SiO_2 , até a formação do CAS. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura indicaram que as moléculas orgânicas presentes na água de coco são decisivas no controle do tamanho e morfologia das nanopartículas obtidas pelo método híbrido, e as partículas apresentam formato esférico e tamanho médios de (36 ± 15) nm. A espectroscopia de fotoemissão revelou que o Si é o elemento mais abundante na superfície das amostras produzidas pelos métodos híbridos e síntese de estado sólido. Enquanto a absorção de raios X (XAS) mostrou que a coordenação do Si não muda durante a síntese. A XAS também indicou as valências mais abundantes dos íons dopantes do CAS e os espectros de emissão fotoluminescente e de luminescência óptica estimulada por raios X (XEOL) confirmaram que estes são os canais luminescentes dos materiais. Com a análise da estrutura fina de absorção de raios X foi possível localizar os sítios ocupados pelos dopantes no CAS, assim como estimar o tipo de defeito mais provável, gerado pela presença destes íons. Os espectros de excitação XEOL mostraram comportamentos diferentes para a luminescência na região das bordas K de absorção dos elementos da matriz. As medidas de tempo de decaimento da luminescência indicaram a obtenção de cintiladores muito rápidos, com constantes características menores que 40 ns em todas as amostras que contém Ce^{3+} e que o processo de decaimento também está associado à presença de armadilhas de portadores de cargas na estrutura eletrônica do material.

Palavras-chave: $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. Nanomateriais. Cintiladores. Mecanismo de luminescência.

ABSTRACT

In the present work a new synthesis route, a hybrid between solid state reaction and proteic sol-gel method, is applied to a scintillator material based on $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (CAS). The luminescence mechanisms for the nanostructured scintillator is studied a mechanism that describes the luminescence process, when excited with X-rays, is proposed. The same system was also prepared via other 2 different methodologies, solid state traditional route, proteic sol-gel route, and 3 different solvents were used, for comparison in the hybrid method. In all cases the CAS phase was found as indicated by X-ray powder diffraction. During the thermal evolution of CAS precursors prepared via hybrid route assisted by coconut water, intermediate oxide phases were formed and they reacted with SiO_2 to form the final CAS phase. SEM images indicated that the organic molecules present in the coconut water play an important role in the nanoparticle formation defining the average size and morphology, Samples prepared via the hybrid route showed particle with spherical shape with average size of (36 ± 15) nm. Analysis carried out via photoemission spectroscopy indicated that Si ions are the most abundant cation on surface of the particles produces via hybrid methods and solid state reaction. X-ray absorption (XAS) revealed that the Si coordination environment did not change during the synthesis. The XAS technique also indicated that the main valence for the dopants in CAS structure and the emission spectra obtained via photoluminescence and X-ray excited optical luminescence (XEOL) confirmed that the main emissions are related to the dopants on the CAS matrix. Extended X-ray absorption fine structure revealed the location of the dopants in the CAS matrix, and the most probable defect generated for the dopant presence. XEOL excitation spectra showed different behaviors for the luminescence around K edge of the matrix elements. The XEOL decay time indicated that fast scintillators were produced when CAS were doped with Ce^{3+} with characteristic constants lower than 40 ns. The results time dependent XEOL emission also showed that the luminescence decay curves are influenced by the presence of electrons and holes shallow traps in the CAS electronic structure.

Keywords: $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. Nanomaterials. Scintillators. Luminescence mechanism.

INDICE

1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS E OBJETIVOS	2
1.1	Considerações iniciais.....	2
1.2	Objetivos	6
1.3	Organização da tese	6
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	9
2.1	Apresentação.....	9
2.2	Nanomateriais e Nanotecnologia	9
2.3	Síntese de nanomateriais baseadas no processo sol-gel.....	13
2.4	Interação da radiação com a matéria.....	17
2.5	Luminescência	25
2.6	A matriz cristalina de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (CAS).....	31
2.7	Os dopantes: Ce^{3+} , Eu^{3+} e Mn^{2+}	33
2.7.1	<i>Íons terras raras</i>	34
2.7.2	<i>Metais de transição – 3d</i>	36
2.8	Cintiladores	38
2.9	Absorção de raios X.....	43
2.10	Luminescência óptica estimulada por raios X	48
3	METODOLOGIA	51
3.1	Apresentação.....	51
3.2	Preparação dos pós cerâmicos	51
3.3	Análises térmicas	54
3.4	Difração de raios X	55
3.5	Microscopia eletrônica de varredura.....	57
3.6	Espalhamento de luz	59
3.7	Fluorescência de raios X	60
3.8	Espectroscopia de emissão de fotoelétrons induzida por raios X	61
3.9	Fotoluminescência	62
3.10	Espectroscopia de Absorção de raios X.....	62
3.11	Luminescência óptica estimulada por raios X	64
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1	Apresentação.....	67

4.2	Análises térmicas dos precursores de CAS.....	67
4.2.1	<i>Método híbrido assistido por água de coco</i>	68
4.2.2	<i>Método híbrido assistido por água.....</i>	69
4.2.3	<i>Método sol-gel proteico.....</i>	70
4.2.4	<i>Síntese de Estado Sólido.....</i>	72
4.3	Difração de raios X	73
4.3.1	<i>Caracterização do SiO₂.....</i>	73
4.3.2	<i>O método híbrido assistido por água de coco</i>	75
4.3.3	<i>O Ca₂Al₂SiO₇ preparado por diferentes metodologias</i>	81
4.4	Espalhamento de luz	85
4.5	Microscopia eletrônica de varredura.....	86
4.5.1	<i>Caracterização do SiO₂.....</i>	86
4.5.2	<i>O método híbrido assistido por água de coco</i>	87
4.5.3	<i>O Ca₂Al₂SiO₇ preparado por diferentes metodologias</i>	88
4.6	Fluorescência de raios X	95
4.6.1	<i>Caracterização do SiO₂.....</i>	95
4.6.2	<i>O Ca₂Al₂SiO₇ preparado por diferentes metodologias</i>	96
4.7	Espectroscopia de emissão de fotoelétrons induzida por raios X	99
4.8	Absorção de raios X próximo à estrutura da borda	101
4.8.1	<i>O método híbrido assistido por água de coco</i>	101
4.8.2	<i>O Ca₂Al₂SiO₇ preparado por diferentes metodologias</i>	104
4.8.3	<i>O método híbrido assistido por água de coco</i>	107
4.9	Fotoluminescência	114
4.9.1	<i>O Ca₂Al₂SiO₇ preparado por diferentes metodologias</i>	114
4.9.2	<i>O método híbrido assistido por água de coco</i>	116
4.10	<i>Extended X-ray absorption fine structure</i>	122
4.10.1	<i>CAS:2%Eu</i>	123
4.10.2	<i>CAS:0,5%Mn</i>	126
4.10.3	<i>CAS:2%Mn</i>	128
4.11	Luminescência óptica estimulada por raios X	132
4.11.1	<i>CAS:0,5% Ce</i>	141
4.11.2	<i>CAS:2% Eu - (0,5% Eu)</i>	142
4.11.3	<i>CAS:0,5%Mn</i>	143

4.11.4	<i>CAS: 1%Ce 2%Mn – (0,25% CeMn)</i>	144
4.11.5	<i>CAS: 0,25% (EuMn)</i>	145
4.11.6	<i>CAS: 0,25% (CeEu)</i>	146
4.11.7	<i>Análise dos resultados de XAS/XEOL</i>	146
4.12	Tempo de decaimento da luminescência óptica estimulada por raios X	149
4.12.1	<i>O Ca₂Al₂SiO₇ preparado por diferentes metodologias</i>	150
4.12.2	<i>O método híbrido assistido por água de coco</i>	153
4.13	Mecanismos de Luminescência	157
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	162
5.1	Considerações Finais	162
5.2	Conclusões	163
	REFERÊNCIAS	169
	ANEXO	181
	APÊNDICES	183

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Região de predominância dos três principais tipos de interação da radiação X e γ com a matéria, em função do número atômico efetivo (Z) e da Energia. Adaptado de KNOLL, 2010 e ATTIX, 2004	18
Figura 2.2	Ilustração do processo de emissão fotoelétrica. Adaptado de BUSHBERG, <i>et al.</i> , 2011	19
Figura 2.3	Ilustração do comportamento do coeficiente de atenuação em massa do Pb, no processo de absorção fotoelétrica	21
Figura 2.4	Ilustração processo de espalhamento Compton. Adaptado de BUSHBERG, <i>et al.</i> , 2011	22
Figura 2.5	Ilustração processo de espalhamento Compton. Adaptado de BUSHBERG, <i>et al.</i> , 2011; JOHNS e CUNNINGHAM, 1983	24
Figura 2.6	Ilustração do processo de absorção interbanda em materiais com <i>band gap</i> (a) direto e (b) indireto. Adaptado de FOX (2003)	27
Figura 2.7	Ilustração do processo de transição interbanda em materiais com <i>band gap</i> direto. Adaptado de FOX (2003)	29
Figura 2.8	Representação da estrutura cristalina do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, proposta por PANINA, <i>et al.</i> , 1995	32
Figura 2.9	Ilustração da estrutura de um laboratório sincrotron	44
Figura 2.10	Espectro de absorção de raios X do FeO na região da borda K do Fe. Representação das regiões de pré-borda, borda e de transições para o contínuo (XANES e EXAFS). Adaptado de NEWVILLE (2004)	45
Figura 2.11	Ilustração do processo de transmissão da radiação através de um meio absorvedor de espessura x	47
Figura 3.1	Esquema das etapas de preparação das amostras por diferentes metodologias (a) síntese de estado sólido, (b) sol-gel proteico e (c) híbrido	52
Figura 3.2	Diagrama do aparato de DTA/TG	55
Figura 3.3	Ilustração do processo de difração de raios-X por um material cristalino	56
Figura 3.4	Esquema de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura	58
Figura 3.5	Esquema de funcionamento de um analisador de partículas por espalhamento de luz. (a) diodo emissor de luz azul, (b) laser emissor de luz vermelha e (c) amostra	59
Figura 3.6	Diagrama do aparato de XRF	60
Figura 3.7	Diagrama do aparato de XPS	61
Figura 3.8	Diagrama do aparato do aparato de PL	62
Figura 3.9	Foto do arranjo experimental para medidas de XAS na linha SXS. (a) porta-amostras, (b) câmara de amostras	63
Figura 3.10	Foto do arranjo experimental para medidas de XAS/XEOL e espectro de emissão na linha XAFS2. (a) porta-amostras, (b) fibra óptica, (c) câmara escura, (d) espectrômetro	64
Figura 3.11	Foto da tela do osciloscópio durante medidas em modo <i>single bunch</i> . (a) pulso, (b) onda síncrona e (c) decaimento luminescente da amostra	65

Figura 4.1	Curvas de TG e DTA do xerogel rico em cálcio-alumínio-sílico, preparado pelo método híbrido assistido por água de coco	68
Figura 4.2	Curvas de TG e DTA do xerogel rico em cálcio-alumínio-sílico, preparado pelo método híbrido assistido por água	70
Figura 4.3	Curvas de TG e DTA do xerogel rico em cálcio-alumínio-sílico, preparado pelo método sol-gel proteico	71
Figura 4.4	Curvas de TG e DTA do sistema $\text{CaCO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ preparado pela síntese de estado sólido	72
Figura 4.5	Difração de raios X do SiO_2 , oriundo da Indústria Cerâmica, comparado ao padrão do SiO_2 na forma de quartzo- α	74
Figura 4.6	Difração de raios X, <i>ex situ</i> , dos precursores de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, tratado em diferentes temperaturas	75
Figura 4.7	Difração de raios X, <i>in situ</i> , dos precursores de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, em diferentes estágios do tratamento térmico	77
Figura 4.8	Difração de raios X, <i>in situ</i> , dos precursores de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. $\text{Ênfase na fase de SiO}_2$, desde a temperatura ambiente até 1192°C	79
Figura 4.9	Difração de raios X, <i>in situ</i> , dos precursores de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. $\text{Ênfase nas fases de } \star\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7, \blacksquare\text{CaSiO}_3 \text{ e } \bullet\text{CaAl}_2\text{O}_4$, desde a temperatura ambiente até 1192°C	80
Figura 4.10	Difração de raios X do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ preparado por diferentes métodos	82
Figura 4.11	Curva de distribuição de tamanho de partículas do SiO_2	85
Figura 4.12	Micrografia eletrônica de varredura do SiO_2 precursor nas sínteses híbrida e estado sólido. (a) menor e (b) maior magnificação.	86
Figura 4.13	Micrografias eletrônica de varredura dos precursores do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, preparados pelo método híbrido assistido por água de coco, calcinados a (a) 700°C e (b) 1300°C	87
Figura 4.14	Imagens de MEV das amostras de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ produzidas pela síntese de estado sólido	89
Figura 4.15	Imagens de MEV das amostras de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ produzidas pelo sol-gel proteico	89
Figura 4.16	Imagens de MEV das amostras de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ produzidas pelo método híbrido assistido por água	90
Figura 4.17	Imagens de MEV das amostras de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ produzidas pelo método híbrido assistido por uma solução de treonina	90
Figura 4.18	Imagens de MEV das amostras de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ produzidas pelo método híbrido assistido por água de coco	91
Figura 4.19	Distribuição Gaussiana do tamanho do diâmetro das partículas obtidas pelo método híbrido assistido por água de coco	91
Figura 4.20	Espectro de fotoemissão do aluminossilicato de cálcio, produzido por diferentes metodologias	99
Figura 4.21	Espectros de absorção de raios X dos precursores do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, calcinados em diferentes temperaturas. Medidas no entorno da borda K do Si	102
Figura 4.22	Derivada da absorção de raios X dos precursores do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, calcinado em diferentes temperaturas. Medidas no entorno da borda K do Si	103
Figura 4.23	Espectros de absorção de raios X do $\text{Ca}_{1,99}\text{Ce}_{0,01}\text{Al}_{2,01}\text{Si}_{0,99}\text{O}_7$, 105	105

	preparados por diferentes metodologias. Medidas no entorno da borda L _{III} do Ce	
Figura 4.24	Derivada das curvas de absorção do Ca _{1,99} Ce _{0,01} Al _{2,01} Si _{0,99} O ₇ , preparados por diferentes metodologias. Medidas no entorno da borda L _{III} do Ce	106
Figura 4.25	Espectros de absorção de raios X do CAS:Ce e CAS: Ce, M, M = Mn ou Eu	108
Figura 4.26	Derivada das curvas de absorção do CAS:Ce e CAS: Ce, M, M = Mn ou Eu	108
Figura 4.27	Espectros de absorção de raios X do CAS:Eu e CAS: Eu, M, M = Mn ou Ce	109
Figura 4.28	Derivada das curvas de absorção do CAS:Eu e CAS: Eu, M, M = Mn ou Ce	109
Figura 4.29	Espectros de absorção de raios X do CAS: Mn e CAS: Mn, M, M = Eu ou Ce	110
Figura 4.30	Derivada das curvas de absorção do CAS: Mn e CAS: Mn, M, M = Eu ou Ce, comparadas aos padrões de Mn ²⁺ e Mn ³⁺	111
Figura 4.31	Derivada das curvas de absorção dos padrões de Mn nas formas Mn ⁰ , Mn ²⁺ , Mn ³⁺ e Mn ⁴⁺	112
Figura 4.32	Ajuste linear considerando a posição das bordas de absorção do Mn em diferentes valências	112
Figura 4.33	Espectros de emissão do Ca _{1,99} Ce _{0,01} Al _{2,01} Si _{0,99} O ₇ , preparados por diferentes metodologias	115
Figura 4.34	Espectros de emissão do CAS: Eu e CAS: Eu, M, (M = Ce, Mn), excitados em 265 nm. Região ampliada, mostrando a transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₀ da amostra CAS: 2%Eu.	117
Figura 4.35	Espectros de emissão do CAS: Ce e CAS: Ce, M, (M = Eu, Mn), excitados em 352 nm	118
Figura 4.36	Espectros de emissão do CAS: Mn e CAS: Mn, M, (M = Eu, Ce), excitados em 360 nm	120
Figura 4.37	Espectros de emissão do CAS: Mn e CAS: Mn, M, (M = Eu, Ce), excitados em 420 nm	121
Figura 4.38	Transformada de Fourier do sinal de EXAFS no entorno da borda L _{III} do Eu, comparada aos sítios de Al1, Al2/Si e Ca da rede não relaxada	123
Figura 4.39	Transformada de Fourier da medida de EXAFS no entorno da borda L _{III} do Eu, comparada com os ajustes feitos a partir dos modelos nos quais o Eu ocupa um sítio de Ca	124
Figura 4.40	Transformada de Fourier do sinal de EXAFS no entorno da borda K do Mn, comparada com os modelos nos quais o dopante é incorporado nos sítios Al1, Al2/Si ou Ca no Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	126
Figura 4.41	Transformada de Fourier do sinal de EXAFS no entorno da borda K do Mn, comparada com os modelos nos quais o dopante é incorporado nos sítios Al1, Al2/Si ou Ca no Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	128
Figura 4.42	Transformada de Fourier do sinal de EXAFS no entorno da borda K do Mn, comparada ao modelo em que o dopante é incorporado no sítio Al2/Si. Distância ajustada em 0,3 Å	129
Figura 4.43	Transformada de Fourier da medida no entorno da borda K do Mn, comparada à combinação de vários modelos para a ocupação	130

do Mn no $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$		
Figura 4.44	Oscilações de EXAFS (a) e transformada de Fourier das oscilações de EXAFS (b) para a amostra com 2%Mn comparada com os ajustes feitos para os modelos $\text{Mn}_{\text{Ca}}+\text{Mn}_{\text{Al}2}$ e $\text{Mn}_{\text{Al}2}+\text{Mn}_{\text{Al}1}+\text{Si}_{\text{Al}}$. Para efeito de comparação a curva da transformada de Fourier do modelo simples com $\text{Mn}_{\text{Al}2}$ com deslocamento da 1 ^a esfera de coordenação (resultado da Figura 4.42) é também mostrado.	131
Figura 4.45	Espectro de emissão do sistema CAS:0,5%Ce, excitado com raios X	133
Figura 4.46	Espectro de emissão do sistema CAS:2,0%Eu, excitado com raios X	133
Figura 4.47	Espectro de emissão do sistema CAS:0,5%Mn, excitado com raios X	134
Figura 4.48	Espectro de emissão do sistema CAS:0,25%(CeEu), excitado com raios X.	134
Figura 4.49	Espectro de emissão do sistema CAS:0,25%(CeMn), excitado com raios X	135
Figura 4.50	Espectro de emissão do sistema CAS:0,25%(EuMn), excitado com raios X	135
Figura 4.51	Espectro de emissão do sistema CAS:1%Ce2%Mn, excitado com raios X	136
Figura 4.52	Espectro de emissão do sistema CAS, excitado com raios X	136
Figura 4.53	Diagrama de coordenadas cromáticas da emissão das amostras de (a) CAS:0,5%Ce, (b) CAS:2%Eu, (c) CAS:0,5%Mn, (d) CAS:0,25% CeEu, (e) CAS:0,25% CeMn, (d) CAS:0,25%EuMn, (g) CAS:1%Ce2%Mn e (h) CAS.	139
Figura 4.54	Espectros de XANES e área XEOL da amostra CAS: Ce, no entorno das bordas (a) K do Al, (b) K do Si, (c) K do Ca e (d) L _{III} do Ce	141
Figura 4.55	Espectros de XANES e área XEOL da amostra CAS: Eu, no entorno das bordas (a) K do Si, (b) K do Ca e (c) L _{III} do Eu	142
Figura 4.56	Espectros de XANES e área XEOL da amostra CAS: Mn, no entorno das bordas (a) K do Si, (b) K do Ca e (c) K do Mn	143
Figura 4.57	Espectros de XANES e área XEOL da amostra CAS: CeMn, no entorno das bordas (a) K do Si, (b) K do Ca, (c) L _{III} do Ce e (d) K do Mn	144
Figura 4.58	Espectros de XANES e área XEOL da amostra CAS: EuMn, no entorno das bordas (a) K do Si, (b) K do Ca, (c) L _{III} do Eu e (d) K do Mn	145
Figura 4.59	Espectros de XANES e área XEOL da amostra CAS: CeEu, no entorno das bordas (a) K do Si, (b) K do Ca, (c) L _{III} do Ce e (d) L _{III} do Eu	146
Figura 4.60	Espectros de (a) XANES, (b) área XEOL e (c) derivada da absorção da amostra CAS: EuMn, no entorno da borda K do Si	148
Figura 4.61	Curvas de decaimento da luminescência dos cintiladores CAS:Ce, preparado por diferentes metodologias: (a) híbrida assistida por água de coco, (b) híbrida assistida por treonina, (c) híbrida assistida por água, (d) síntese de estado sólido e (e) sol gel proteico. A curva (f) representa o sinal medido pela sistema	150

de detecção na ausência de raios X		
Figura 4.62	Curvas de decaimento da luminescência dos cintiladores CAS:Ce, preparado por diferentes metodologias: (a) híbrida assistida por água de coco, (b) híbrida assistida por treonina, (c) híbrida assistida por água, (d) síntese de estado sólido e (e) sol gel proteico. (f) representa o ajuste exponencial do decaimento da amostra preparada pela rota híbrida assistida por água.	151
Figura 4.63	Curvas de decaimento da luminescência dos cintiladores preparado pela metodologia híbrida assistida por água de coco e dopados com (a) 0,5%Ce, (b) 0,5% Eu, (c) 0,5%Mn, (d) 0,25% (CeEu), (e) 0,25% (CeMn), (f) 0,25% (EuMn), (g) 1%Ce2%Mn. (h) representa o sinal medido pela sistema de detecção na ausência de raios X	154
Figura 4.64	Curvas de decaimento da luminescência dos cintiladores preparado pela metodologia híbrida assistida por água de coco e dopados com (a) 0,5%Ce, (d) 0,25% (CeEu), (e) 0,25% (CeMn) e (g) 1%Ce2%Mn. (h) representa o ajuste exponencial do decaimento da amostra dopada por 1%Ce2%Mn	155
Figura 5.1	Modelo geral para a luminescência excitada por raios X em cintiladores baseados em CAS	166

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Lista das amostras preparadas por diferentes metodologias.	54
Tabela 4.1	Resumo das condições de tratamento térmico das amostras preparadas por diferentes metodologias	84
Tabela 4.2	pH dos solventes e dos meios reacionais na etapa de preparação das amostras obtidas pelos métodos híbridos.	93
Tabela 4.3	Elementos constituintes do SiO ₂ cedido pela Escurial, sem a contribuição do O	96
Tabela 4.4	Concentração dos cátions (em átomos %) presentes nas amostras de CAS preparado por diferentes métodos e determinadas via XRF	97
Tabela 4.5	Proporção relativa dos elementos Al, Si e Ca na superfície de amostras de CAS, em função do método de síntese	100
Tabela 4.6	Valência efetiva do Mn nas amostras de CAS dopadas por Mn	113
Tabela 4.7	Constantes de decaimento características dos cintiladores CAS:Ce sintetizados através de diferentes metodologias	152
Tabela 4.8	Constantes de decaimento característico dos cintiladores sintetizados através do método híbrido assistido por água de coco, dopado por diferentes elementos.	156

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al1:	Sítio tetraédrico regular, ocupado por Al no $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$
Al2/Si:	Sítio tetraédrico distorcido, ocupado por Al ou Si no $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$
BC:	Banda de condução
BE:	Energia de Ligação
BSE:	Elétrons retroespalhados
BV:	Banda de valência
CAS:	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$
DRX:	Difração de raios X
DTA/TG:	Análise térmica diferencial / termogravimetria
EXAFS:	<i>Extended X-ray absorption fine structure</i>
FEG-SEM:	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
FWHM:	Largura à meia altura
ICSD:	Banco de dados cristalográficos
LED:	Diodo emissor de luz
MEV:	Microscopia eletrônica de varredura
MH:	Método híbrido
PA:	Pureza Analítica
PL:	Fotoluminescência
SE:	Elétrons secundários
SES:	Síntese de estado sólido
SGP:	Sol-gel proteico
TEY:	<i>Total electron yield</i>
TR:	Íons terras raras
UV:	Radiação ultravioleta
XAFS:	Estrutura fina de absorção de raios X
XANES:	Absorção de raios X próximo à estrutura da borda
XAS:	Absorção de raios X
XEOL:	Luminescência óptica estimulada por raios X
XPS:	Especroscopia de fotoemissão induzida por raios X
XRF:	Fluorescência de raios X

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos

1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS E OBJETIVOS

1.1 Considerações iniciais

Cintiladores são materiais luminescentes, cuja capacidade em absorver radiação ionizante e a converter em emissões na região espectral do visível, torna-os amplamente utilizado em sistemas de detecção de radiação. Por exemplo: na medicina, cintiladores são facilmente encontrados em tomógrafos; em física de altas energias, fazem parte de detectores, como os encontrados no *Large Hadron Collider* (LHC); em astrofísica, são usados na detecção da radiação emitida por estrelas, dentre inúmeras outras aplicações (GRESKOVICH e DUCLOS, 1977; ANNENKOV, *et al.*, 2005; NIKL, 2006; CHERRY, *et al.*, 2012; SCIELZO, *et al.*, 2012).

Os cintiladores podem ser orgânicos ou inorgânicos e são empregados na forma de plásticos, vidros, gases inertes, monocristais e cerâmicas policristalinas. De forma geral, há um conjunto de características requeridas a estes materiais, dentre elas estão a alta eficiência e a linearidade na conversão da radiação absorvida em luz; a resistência a danos provocados pela radiação; transparência ao comprimento de onda da própria emissão, a fim de evitar autoabsorção da luz emitida; transparência óptica, para que haja a eficiente transmissão da luz até os sistemas eletrônicos associados ao material; e tempo de decaimento da luminescência menor que o intervalo entre dois pulsos, para que haja boa resolução temporal na detecção da radiação (KONLL, 2010; NIKL, 2006; GRESKOCIVH e DUCLOS, 1997; CHERRY, *et al.*, 2012).

Os materiais inorgânicos são os mais utilizados em sistemas primários de detecção, pois apresentam boa eficiência e linearidade nas respostas na forma de luz, frente à exposição à radiação. As características ideais a este tipo de material são aquelas já citadas anteriormente, adicionadas de estabilidade térmica, química e mecânica, para que haja a praticidade no manuseio; possibilidade se confeccionar peças em formatos e tamanhos diversos, adequáveis a vários tipos de sistemas de detecção e espectros de emissão sintonizáveis, para o uso com múltiplos sistemas eletrônicos, a exemplo de fotomultiplicadoras e fotodiodos, os quais são mais eficientes em diferentes regiões espetrais (KONLL, 2010; DERENZO, *et al.*, 2003; GRESKOVICH e DUCLOS, 1997; NIKL, 2006).

Os monocristais, a exemplo do NaI:Tl e CsI:Tl, são os materiais inorgânicos mais utilizados como cintiladores. Estes materiais são os cintiladores inorgânicos mais eficientes na conversão da radiação absorvida em luz. Contudo, devido ao conjunto grande de desvantagens como à fragilidade térmica e mecânica, à dificuldade na confecção de peças com formatos e tamanhos variados, o custo e o tempo necessários ao crescimento de monocristais, é que, novos materiais, com um conjunto cada vez maior de características ideais, têm sido desenvolvidos e estudados (BLASSE, 1994; GRESKOVICH e DUCLOS, 1997; MACEDO, *et al.*, 2004; NIKL, 2006; SANTANA, *et al.*, 2007).

Neste contexto, as cerâmicas surgem como potenciais candidatos ao desenvolvimento de novos cintiladores. As cerâmicas são materiais com alta estabilidade química e térmica, as quais podem ser produzidas na forma de pó, através de métodos rápidos, de fácil implantação e baixo custo, ao contrário de monocristais como aqueles citados anteriormente (BLASSE, 1994; GRESKOVICH e DUCLOS, 1997; MACEDO, *et al.*, 2004). Estes materiais podem receber dopantes em suas estruturas, os quais podem lhes conferir propriedades ópticas específicas, como aquelas ligadas à região espectral de emissão e ao tempo de decaimento da luminescência. Desta forma, pode-se produzir e desenvolver novos materiais com características específicas para uma dada aplicação.

Os materiais cerâmicos, obtidos na forma de pó, ao serem densificados e termicamente tratados, ou seja, sinterizados, podem apresentar características próximas às dos monocristais, com o adicional de serem confeccionados em formatos e tamanhos compatíveis com o sistema eletrônico usado na coleção dos sinais luminescentes.

Em 2004, foi demonstrado por MACEDO, *et al.*, que $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO), bastante conhecido na forma de monocrystal, pode ser sintetizado na forma de pó e alcançar altos graus de transparência quando densificados e tratados termicamente. GRESKOVICH e DUCLOS (1997) citaram o $(\text{Y},\text{Gd})_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$, produzido na forma de pó, o qual, após a sinterização, se apresentou como uma cerâmica transparente e passou a ser empregada em tomógrafos computadorizados de alta performance.

O grau de transparência é uma característica muito importante em um cintilador, pois a luz gerada, devido à exposição à radiação, deve ser transmitida de maneira eficiente a um fotodetector. Em materiais cerâmicos há uma preocupação grande com esta característica, pois cintiladores obtidos através da sinterização de pó tendem a transmitir menos luz que o monocrystal do mesmo material, devido aos espalhamentos

múltiplos que acontecem em poros e nas interfaces entre grãos. Uma forma de contornar este problema é produzir cerâmicas altamente densificadas, com a finalidade de evitar a formação de centros espalhadores de luz no material, aumentando a transmissão de luz (GRESKOVICH e DUCLOS, 1997; MACEDO, *et al.*, 2004).

Uma das possibilidades de se obter cerâmicas com altos graus de transparência é confeccionar um corpo cerâmico, o qual possua uma quantidade pequena de poros. Ou seja, as partículas que o compõe devem preencher o maior espaço possível. Isto pode ser conseguido a partir de misturas de pós com diferentes granulometrias, desde micrométricas até nanométricas, ou mesmo com partículas nanométricas prensadas e termicamente tratadas.

Uma grande vantagem em utilizar nanomateriais na preparação de cintiladores é que nesta ordem de tamanho as partículas apresentam alta reatividade superficial, o que pode favorecer a maior eficiência no processo sinterização, resultando em materiais mais densificados. Ou seja, com menores chances de apresentarem centros espalhadores de luz. Outra vantagem e desafio estão ligados à possibilidade de nanomateriais apresentarem características diferentes daquelas observadas em escalas de tamanhos maiores. Isto pode favorecer a obtenção de cintiladores com características completamente novas (MITIN, *et al.*, 2010; CAO e WANG, 2011).

Neste trabalho, o $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (CAS) foi escolhido para ser utilizado na preparação de cintiladores cerâmicos, por apresentar estabilidade química e térmica, e poder receber dopantes em suas estruturas. Este tipo de matriz é útil na preparação de cintiladores para o uso na região de baixas energias, pois é composta por elementos leves e de baixa densidade. O CAS já é utilizado na preparação de fontes fotônicas como lasers e fósforos e é passível de ser obtido na forma nanométrica (JIAO e WANG, 2009; WU, *et al.*, 2011; CAI, *et al.*, 2011; HAGIWARA, *et al.*, 2013; CHUAI, *et al.*, 2013).

A obtenção sintética do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, na forma de pós cerâmicos, se dá através de métodos a síntese de estado sólido e o processo sol-gel, sendo o último associado a materiais nanoestruturados (CHUAI, *et al.*, 2004; CAI, *et al.*, 2011).

A síntese de materiais via sol-gel requer o uso de precursores como sais ou alcóxidos, a exemplo tetraetilortosilicato (TEOS) (BRINKER e SCHERER, 1990; SEGAL, 1991). Enquanto via estado sólido, os precursores são, em geral, óxidos e/ou carbonatos (SCHUBERT e HÜSING, 2012; SEGAL, 1991). Neste trabalho, são propostos cinco tipos de preparações para o CAS, as quais envolvem características de

métodos tradicionais como a síntese de estado sólido e o sol-gel. Dentre estas rotas de síntese estão o sol-gel proteico (MACÊDO e SASAKI, 1998) e o método híbrido assistido por água de coco (TEIXEIRA, 2010; TEIXEIRA, *et al.*, 2014).

O método sol-gel proteico é uma variação do sol-gel tradicional, em que o meio reacional é composto por sais e água de coco (MACÊDO e SASAKI, 1998). Através deste método, vários nanomateriais luminescentes vêm sendo produzidos a exemplo do SrAl_2O_4 : Eu^{3+} , Y_2O_3 : Eu^{3+} , BaAl_2O_4 : Ce^{3+} , etc. (MONTES, *et al.*, 2008; GOMES, *et al.*, 2011; REZENDE, *et al.*, 2012).

A água de coco é um isotônico natural rico em sais minerais, proteínas, aminoácidos e outras moléculas orgânicas (GUPTA, *et al.*, 2014, ONSAARD, *et al.*, 2006). As moléculas orgânicas em questão possuem em suas estruturas grupos funcionais capazes de complexar os íons e os manter afastados uns dos outros, com alto grau de homogeneização na solução coloidal (MACÊDO e SASAKI, 1998; MONTES, *et al.*, 2008; GOMES, *et al.*, 2011; REZENDE, *et al.*, 2012).

O método híbrido é uma rota de síntese desenvolvida para a obtenção de nanomateriais, em que são observadas características tanto do sol-gel proteico, quanto da síntese de estado sólido. Esta metodologia consiste na mistura de sais e um óxido em meio aquoso, que por efeito térmico resulta na formação do material nanoestruturado. Esta metodologia foi empregada com sucesso na preparação de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, em que os precursores utilizados foram os nitratos de cálcio e alumínio, SiO_2 cristalino e água de coco natural (TEIXEIRA, 2010) e $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, em que os precursores foram os nitratos de lítio e alumínio, sílica amorfa e o solvente utilizado foi uma sol preparado com gelatina comercial (LIMA, *et al.*, 2014).

Neste trabalho, é mostrado um estudo sistemático sobre a formação de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ preparado pelo método híbrido, utilizando água de coco natural como solvente da síntese. Este mesmo método foi empregado na preparação de diversos cintiladores, sobre os quais é apresentado um estudo sobre suas características ópticas e proposto um mecanismo de luminescência para estes materiais.

1.2 Objetivos

Os principais desafios deste trabalho estão relacionados ao estudo da síntese, via a rota híbrida assistida por água de coco, e ao estudo das propriedades ópticas dos cintiladores, baseados em CAS. Desta forma, os objetivos gerais são:

- Sintetizar cintiladores cerâmicos, nanoestruturados, através do método híbrido e estudar a formação do CAS pelo tipo de síntese em questão;
- Estudar as propriedades ópticas e propor mecanismos que expliquem a emissão de luz quando estes materiais são excitados com radiação ultravioleta (UV) e raios X.

Especificamente, tem-se por objetivo:

- Preparar pós cerâmicos de aluminossilicatos de cálcio, não-dopados e dopados, através da metodologia híbrida assistida por água de coco e por métodos que envolvem diferentes tipos de solvente e fontes de Si;
- Estudar a influência das diferentes condições de síntese nas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas do material;
- Estudar a obtenção do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ através do método híbrido assistido por água de coco;
- Obter materiais com diferentes características ópticas, através do método híbrido assistido por água de coco;
- Estudar as propriedades ópticas destes materiais quando excitados com radiação UV e raios X;
- Propor mecanismos que expliquem o processo luminescente nos cintiladores baseados em CAS.

1.3 Organização da tese

A tese está divida em seis partes. A primeira delas é o presente capítulo ou Capítulo 1.

No Capítulo 2, é apresentada uma breve revisão sobre conceitos e fundamentos que motivam e sustentam o desenvolvimento deste trabalho. Também são apresentados os principais desafios e relevância no desenvolvimento de nanomateriais, cintiladores cerâmicos e novas metodologias de síntese.

A descrição da preparação das amostras, técnicas de caracterização e instrumentação utilizadas na obtenção e estudo dos cintiladores são mostradas no Capítulo 3.

O Capítulo 4 relata os resultados e discussão acerca da produção e estudo das propriedades estruturais, morfológicas e ópticas das amostras. Nesta parte do trabalho, são discutidos a formação de nanopartículas pelo método híbrido assistido por água de coco e descritos prováveis modelos associados à luminescência destes materiais.

No Capítulo 5 são feitas as considerações finais, abordando as contribuições deste trabalho dentro dos objetivos propostos e quais as conclusões alcançadas com o presente estudo.

A última parte do texto apresenta as referências consultadas durante o desenvolvimento do trabalho, anexos e os apêndices com resultados complementares, necessários à compreensão e elucidação de alguns pontos da discussão dos dados.

Capítulo 2 – Revisão da Literatura

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Apresentação

Neste capítulo são apresentados conceitos básicos e fundamentos usados para apoiar o planejamento, análise e interpretação dos dados obtidos no decorrer do trabalho. Neste sentido, foi feita uma breve revisão sobre nanomateriais e nanotecnologia; algumas metodologias de síntese de nanomateriais baseadas no processo sol-gel; interação da radiação com a matéria; luminescência; a matriz envolvida na preparação de cintiladores cerâmicos, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$; os íons dopantes usados para obtenção da propriedade óptica, Ce^{3+} , Eu^{3+} e Mn^{2+} ; cintiladores; e algumas técnicas de caracterização, baseadas no uso da luz síncrotron.

2.2 Nanomateriais e Nanotecnologia

“Nano” é um prefixo grego que significa “anão” e no Sistema Internacional de Unidades (SI) refere-se a uma parte em um bilhão (10^{-9} m). Assim um “nano”metro significa um bilionésimo de metro e “nano”materiais são materiais que possuem ao menos uma de suas dimensões na ordem dos nanômetros (MITIN, *et al.* 2010; CAO e WANG, 2011).

A definição de nanomateriais não é completamente estabelecida e, além da ordem de tamanho, envolve a observação de “novas” propriedades. Estas novas propriedades estão relacionadas a fenômenos que acontecem na superfície, uma vez que em nanomateriais, a área superficial é muito maior que nos materiais volumétricos (*bulk*).

Vários órgãos em todo o mundo fazem uso de suas próprias definições de nanomateriais e nanotecnologia, a fim de regulamentar a produção, comercialização e uso de produtos baseados na nanotecnologia. Nessas definições, são considerados fatores que vão desde o tamanho de uma partícula aos riscos e benefícios que sua preparação e

uso podem trazer à saúde humana e ao meio ambiente. Neste item, são destacadas as definições utilizadas pelos Estados Unidos e pela Comissão Europeia.

De acordo com a *National Nanotechnology Initiative* (NNI), nos Estados Unidos, os nanomateriais são definidos quanto ao tamanho de partículas e à possibilidade destas apresentarem propriedades e comportamentos diferenciados, em relação a materiais em outras escalas de tamanho. Já a nanotecnologia é “o entendimento e controle da matéria, entre aproximadamente 1 e 100 nm, em que fenômenos únicos permitem novas aplicações” (NNI, US 2011).

A Comissão Europeia (*European Commission*) define nanotecnologia como “o estudo dos fenômenos e melhoramento de materiais em escalas atômicas, moleculares e macromoleculares, em que as propriedades diferem significativamente daquelas em uma escala maior”. Nas Recomendações de 18 de outubro de 2011 (2011/696/EU, 2011), é dito que um nanomaterial deve ser definido da seguinte forma:

“Nanomaterial” significa um material natural, incidental ou manufaturado, contendo partículas num estado desagregado ou na forma de um agregado ou aglomerado, em que 50% ou mais de suas partículas, em distribuição de número ou tamanho, tenham uma ou mais dimensões na faixa de 1 a 100 nm. (Commission Recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial. Official Journal of the European Union, L 275:38–40)¹.

Os conceitos de nanotecnologia e nanomateriais foram introduzidos em 1959, quando Richard Feynman apresentou a palestra “*There's plenty of room at the bottom: an invitation to enter a new field of physics*” e propôs a manipulação da matéria em escala atômica (FEYNMAN, 1992; MITIN, *et al.* 2010). Contudo, a nomenclatura “*nano*” passou a ser usada somente anos mais tarde, quando o Taniguchi utilizou o termo “*nanotechnology*” em sua publicação “*On the basic concept of nanotechnology*” (ZHANG e WEBSTER, 2009; MITIN, *et al.* 2010).

A primeira grande motivação para o estudo e desenvolvimento de materiais em escalas de tamanho cada vez menor, aconteceu devido à possibilidade de miniaturizar objetos, aumentar a capacidade de armazenamento de dispositivos etc. Contudo, a

¹ Official Journal of the European Union, L 275:38–40. Disponível em <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:275:0038:0040:en:PDF>. Acessado em 10 de dezembro de 2013.

nanotecnologia não é apenas uma continuação da miniaturização da escala micrométrica para a nanométrica (CAO e WANG, 2011). Em nanoescala, os materiais podem apresentar propriedades bastante diferentes do material *bulk*, o que torna possível a preparação e desenvolvimento de materiais e dispositivos com características melhoradas ou completamente novas. Alguns trabalhos reportam exemplos desse novo comportamento: o ouro, bom condutor de eletricidade em escalas superiores aos micrometros, em nanoescala exibe propriedades de isolante (BOYEN, *et al.*, 2001); LIU, *et al.*, (2013) observaram o aumento na dureza de materiais em função da diminuição do tamanho de partícula da escala micrométrica para a nanométrica; Segundo KARTHIK, *et al.*, (2011) existem mudanças nas propriedades magnéticas de alguns compostos como o NiO, etc.

Essas novas propriedades são atribuídas a duas razões principais: a primeira delas é o considerável aumento da área superficial em relação ao *bulk*. A superfície pode ser considerada um estado especial da matéria, em que os átomos estão em condições muito diferentes daqueles que estão no volume do material. Na superfície, as ligações químicas estão incompletas, considerando a estequiometria do material de interesse. Isto favorece o aumento da reatividade, podendo gerar novos tipos de interações, não observadas quando comparadas ao material volumétrico. A segunda razão está associada ao comportamento quântico de confinamento de elétrons. Os elétrons têm comportamento dual e como uma onda podem se propagar em um meio e em várias direções. Em um material *bulk*, os elétrons “livres” se propagam pela estrutura do material em qualquer direção. Já em nanoestruturas, as direções de propagação são limitadas e isso pode gerar efeitos de quantização de energia, interferência e tunelamento alterando significativamente propriedades físicas como condutividade elétrica, comprimento de onda de emissão, magnetoresistência, etc. (MITIN, *et al.* 2010; CAO e WANG, 2011).

A fim de estudar o comportamento e as novas propriedades, vários métodos de síntese têm sido desenvolvidos para a preparação de nanomateriais e fabricação de nanoestruturas. Esses métodos são baseados em dois tipos de aproximações: (i) de cima para baixo (“*top down*”) e (ii) de baixo para cima (“*bottom-up*”).

A aproximação “de cima para baixo” consiste em partir de macro e microestruturas e as reduzir ao tamanho de nanoestruturas, através de processos físicos tais como moagem e desbastes ou processos químicos, tais como corrosão e ataque ácido. Porém, esse tipo de aproximação apresenta um grande problema que é a

preparação de materiais com grandes imperfeições na superfície e na estrutura cristalina. Isto pode afetar significativamente as propriedades físicas e químicas do sistema de interesse.

A segunda forma é utilizando a aproximação do tipo “de baixo para cima”, que está associada à obtenção de um material átomo a átomo, molécula a molécula, *cluster* a *cluster*. Os principais métodos de síntese de nanomateriais e fabricação de nanoestruturas são baseados neste tipo de aproximação. Através do crescimento *bottom-up* é possível preparar materiais com menos danos na superfície e maior homogeneidade química em curtos espaços de tempo, quando comparados ao modelo *top down*. Isto porque, o crescimento “de baixo para cima” é conduzido pela redução da energia livre de Gibbs, de maneira que, ainda na forma nanoestruturada, os materiais estejam em equilíbrio termodinâmico (CAO e WANG, 2011).

Métodos de síntese como o sol-gel, a co-precipitação, síntese hidrotermal assistida por microondas, síntese via método sonoquímico, dentre outros, são exemplos que seguem o modelo de aproximação *bottom-up*. YAVETSKIY, *et al.*, (2012) demonstraram a preparação de cerâmicas cintiladoras nanoestruturadas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ usando a co-precipitação. Já RICCI, *et al.*, (2011) mostrou a obtenção de filmes finos de cintiladores de ortossilicato de ítrio e lutécio, dopados por Ce^{3+} , através do método sol-gel. MOREIRA, *et al.*, (2011) usaram o método hidrotermal assistido por microondas para preparar nanocristais de BaZrO_3 . O método sonoquímico foi empregado por SALVATI-NIASARI, *et al.* (2011) na obtenção de nanopartículas de carbonato de lantânia.

Embora muito já se conheça, os principais desafios em nanotecnologia são integrar nanomateriais e nanoestruturas em sistemas macroscópicos, que permitam mais aplicações e a utilização dessas tecnologias no cotidiano; além do desenvolvimento e entendimento de novos métodos e técnicas, para a compreensão das novas propriedades e o comportamento da matéria em escala nanométrica (SALVATI-NIASARI, *et al.*, 2011; CAO e WANG, 2011).

2.3 Síntese de nanomateriais baseadas no processo sol-gel

A síntese de nanomateriais constitui um dos principais desafios em nanotecnologia (MITIN, *et al.*, 2010; CAO e WANG, 2011). Alguns métodos tradicionais como o sol-gel, pecchini e a síntese hidrotermal são empregados neste tipo de preparação (BRINKER e SCHERER, 1990; JESUS, *et al.*, 2010; MOREIRA, *et al.*, 2011). No entanto, um dos principais problemas associados a estas rotas é, por exemplo, a utilização de reagentes que podem ser nocivos ao ambiente.

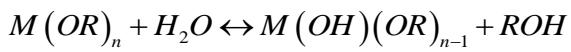
A preocupação ambiental é um dos fatores importantes na regulamentação da preparação e utilização de nanomateriais por diversos órgãos em todo o mundo (NNI, US 201; 2011/696/EU, 2011). Diante disto, nos últimos anos a comunidade científica tem proposto a utilização de novas metodologias de preparação de nanopartículas, baseadas na “química verde” ou rotas ecologicamente amigáveis. Estas metodologias têm sido extensivamente propostas, principalmente através de métodos assistidos por biomoléculas (CUNHA, *et al.*, 2014; RAGUPATHI, *et al.*, 2014; FARAMARZI e SADIGHI, 2013; MACÊDO e SASAKI, 1998). Neste item são abordados aspectos quanto a alguns tipos de síntese tradicionais e rotas “verdes”, baseadas no processo sol-gel.

O processo sol-gel foi citado pela primeira vez em 1846, quando Ebelmen produziu sílica gel através da reação de ésteres com a umidade do ar, mas essa metodologia só foi difundida na preparação de materiais quase um século depois de sua descoberta. Devido à sua versatilidade, simplicidade metodológica, boa homogeneidade dos precursores e baixas temperaturas de síntese, hoje é uma das principais rotas de síntese para produzir cerâmicas, filmes, vidros e materiais híbridos (BRINKER e SCHERER, 1990; SEGAL, 1991).

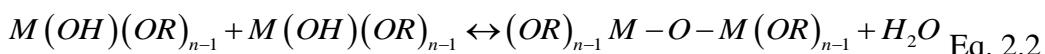
O processo sol-gel é uma rota de síntese baseada na formação de um sol, ou solução coloidal (partículas entre 1 e 1000 nm) em que as partículas estão estáveis em um meio aquoso. O sol passa por uma transição a uma fase de gel, e nesta etapa, estruturas rígidas que contêm líquido em seus interstícios são formadas. Após a extração da fase líquida, através de evaporação, é obtido um xerogel ou solução seca. Na preparação de cerâmicas, o xerogel é termicamente tratado e pós cerâmicos são obtidos em tempos e temperaturas de síntese menores que aqueles empregados em rotas como a síntese de estado sólido (BRINKER e SCHERER, 1990; SEGAL, 1991).

Os principais tipos de reagentes utilizados neste tipo de síntese são alcóxidos metálicos, que são compostos, os quais contêm um radical orgânico (R) e um grupo álcool (OH). Neste processo, o hidrogênio da hidroxila (OH) é removido e dá lugar a um cátion (M).

O processo de síntese envolvendo alcóxidos é o mais difundido e consiste, basicamente, em reações de hidrólise e condensação. A etapa de hidrólise começa assim que o alcóxido é misturado à água, conforme mostrado na Eq. 2.1. Antes que essa etapa seja finalizada, a condensação é iniciada e ocorre a formação de ligações entre os alcóxidos hidrolisados (Eq. 2.2).



Eq. 2.1

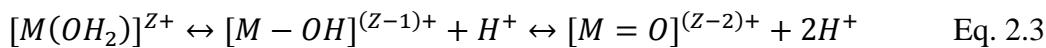


Eq. 2.2

Como existe a liberação de uma molécula de água ou álcool na condensação, a molécula que carrega o metal ou metaloide, continua a crescer através de uma reação de policondensação. Num certo limite desta etapa, há a formação de ligações ou atração entre as grandes partículas, que induz a contração da rede a expulsão de líquido de seus poros (BRINKER e SCHERER, 1990), ou seja, há a etapa final de obtenção do gel.

Outras preparações usando rotas tradicionais envolvem sais como cloretos e nitratos, dissolvidos em meios aquosos (BRINKER e SCHERER, 1990).

No processo de síntese iniciado com sais em meio aquoso, é necessário o controle de pH e temperatura da solução para que aconteçam as etapas de hidrólise e condensação. Quando sais são dissolvidos, há a dissociação iônica destes reagentes, seguida da solvatação dos íons. A reação de hidrólise é dependente das interações íon-dipolo entre a molécula de água e o íon metálico ou metaloide e resulta na formação de complexos como aqueles mostrados na Eq. 2.3 (BRINKER e SCHERER, 1990; PREDOANA e ZAHARESCU, 2011).



Eq. 2.3

A natureza dos complexos formados durante a hidrólise (*aquo*, *hidroxo* e *oxo*, respectivamente, conforme mostrado na Eq. 2.3), depende da carga eletrônica do íon,

número de coordenação, eletronegatividade e do pH da solução. Este tipo de complexo influencia a etapa de condensação, que ocorre através de mecanismos nucleofílicos de adição ou substituição.

No mecanismo de adição, ocorre o processo de oxalação, em que ligações do tipo *oxo* (– O –) acontecem entre dois metais. O segundo mecanismo, é a olação, em que ligações *hidroxi* (– O - - H) são formadas entre dois metais. Quando são formados complexos do tipo *aquo* é necessária a presença de um ácido ou uma base para que haja a reação de condensação e o gel seja obtido (BRINKER e SCHERER, 1990; PREDOANA e ZAHARESCU, 2011).

Este tipo de metodologia pode ainda ser assistida por agentes complexantes, como biomoléculas, a exemplo daquelas que contêm grupos funcionais capazes de complexar os íons presentes no meio reacional. Uma das principais vantagens no seu uso está na preparação de sistemas que com metais de transição como o Ti, Bi, Nb, etc. pois, evita a precipitação dos íons desses metais (PREDOANA e ZAHARESCU, 2011).

O processo *sol-gel proteico*, é um dos métodos assistidos por biomoléculas. Nesta rota, a síntese é conduzida pela presença de biomoléculas presentes na água de coco, a qual é utilizada como solvente de partida (MACÊDO e SASAKI, 1998; GOMES, *et al.*, 2011; REZENDE, *et al.*, 2012; MONTES, *et al.*, 2013). Este método tem se mostrado eficiente na síntese de nanomateriais luminescentes e vem sendo bastante utilizado. MONTES, *et al.*, (2008) e (2013) produziu pós cerâmicos com luminescência persistente de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} e $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:\text{Eu}^{3+}$; REZENDE, *et al.*, (2012) obteve pós cerâmicos cintiladores de $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$; GOMES, *et al.*, (2011) preparou *quantum dots* de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

Outra metodologia que vem ganhando destaque na preparação de cerâmicas nanoestruturadas é a rota sol-gel com substâncias húmicas naturais, proposta por CUNHA, *et al.*, (2014). Nesta rota, o agente complexante é a matéria orgânica natural (MON), que é uma mistura complexa de compostos orgânicos derivados da decomposição de animais e plantas. A MON pode ser facilmente encontrada em lagos e rios, sendo seu principal componente as substâncias húmicas, que correspondem a 80% de sua composição. Alguns autores reportam a obtenção de nanopartículas através da preparação com substâncias húmicas natural e sintética. CUNHA, *et al.*, (2014) preparou nanopartículas de Al_2O_3 com material natural; LIVTIN e MINAEV obtiveram nanopartículas de prata (2013) e nanopartículas de ouro (2014) utilizando substâncias húmicas sintéticas e agentes estabilizantes.

Diversos outros tipos de preparações com materiais naturais são empregadas na síntese de nanomateriais. Alguns exemplos são os extratos de plantas (RAGUPATHI, *et al.*, 2014), frutas (SAMAT e NOR, 2013), aminoácidos (KAOWPHONG, 2012), proteínas, polipeptídios (FARAMARZI e SADIGHI, 2013), etc.

A síntese de materiais baseados em silicatos envolve a utilização de SiO_2 como fonte de Si. O SiO_2 ² é um óxido bastante estável e abundante na crosta terrestre e, geralmente, empregado na preparação de silicatos e aluminossilicatos através da síntese de estado sólido (NIKITIN, *et al.*, 2007; WREIDT, 1990; WANG, *et al.*, 2003).

A síntese de estado sólido é um método de preparação de materiais multicomponente, bastante antigo, e consiste na mistura física de reagentes no estado sólido. Os precursores mais utilizados são óxidos e carbonatos, os quais são mecanicamente homogeneizados e calcinados em altas temperaturas (SCHUBERT e HÜSING, 2012; SEGAL, 1991; CALLISTER Jr, 2007).

A preparação de compostos nanoestruturados baseados em silicatos é feita através de rotas úmidas, as quais envolvem alcóxidos (tetraetilortossilicato - TEOS) e silanos como fontes de Si. Estes compostos químicos ricos em Si são instáveis e tóxicos^{3,4}. Devido a isto, em 2010 foi proposta uma metodologia de síntese de nanomateriais baseados em silicatos, em que a fonte de Si é o SiO_2 . Este novo método, chamado de híbrido, consiste na dissolução de sais em água de coco, misturado a uma dispersão de um óxido micrométrico, tal qual o SiO_2 , seguida das etapas de secagem e calcinação até a formação do composto de interesse. A rota mostrou-se bastante eficiente na obtenção de pós cerâmicos nanoestruturados de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (TEIXEIRA, 2010; TEIXEIRA, *et al.*, 2014).

Os mecanismos associados ao controle de tamanho e morfologia de nanopartículas, obtidas por sínteses assistidas por biomoléculas ainda não são bem estabelecidos e constituem um dos principais desafios no estudo da síntese de nanomateriais. Alguns autores citam que a interação entre as macromoléculas e os íons metálicos presentes no meio é responsável pelo controle morfológico das partículas (XIONG, *et al.*, 2013; FARAMARZI e SADIGHI, 2013; LIVTIN e MINAEV, 2013; LIVTIN e MINAEV, 2014).

² Material safety data sheet SiO_2 : http://www.nfc.umn.edu/assets/pdf/msds/silicon_dioxide.pdf

³ Material safety data sheet TEOS: <https://www.mathesongas.com/pdfs/msds/MAT09230.pdf>

⁴ Material safety data sheet silane: <http://www.airgas.com/documents/pdf/001073.pdf>

Acessados em 11 de julho de 2014

2.4 Interação da radiação com a matéria

Radiação é a propagação de energia em um meio, através de ondas eletromagnéticas ou partículas e pode ser classificada como radiação particulada carregada, a exemplo de partículas *beta*; e radiação não carregada eletricamente, tais quais os nêutrons e a radiação eletromagnética (por exemplo, os raios X e γ) (ATTIX, 2004; KNOLL, 2010).

A radiação interage com a matéria através de colisões elásticas, inelásticas e da interação com campos elétricos gerados pelo núcleo ou eletrosfera dos átomos, levando em conta os princípios de conservação de energia e momento do sistema. Quando ocorrem colisões inelásticas, existe o processo de transferência de energia entre a radiação incidente e a matéria. Se essa energia for suficiente para remover um elétron de um átomo ou molécula, diz-se que esse tipo de radiação é ionizante (EISBERG e RESNICK, 1979; ATTIX, 2004; KNOLL, 2010).

As radiações ionizantes podem interagir com a matéria, através de processos relacionados tanto à ação de partículas, quanto de *fótons*. Estes fótons têm energia pertencente ao intervalo entre a faixa do ultravioleta – considerada ionizante –, até os raios γ no espectro eletromagnético (ATTIX, 2004).

A palavra *fóton* é utilizada para denominar a radiação eletromagnética nos processos de interação com a matéria, nos quais esta apresenta comportamento dual, e suas propriedades corpusculares são observadas. Fóton pode ser definido como partículas de massa nula, carga elétrica zero, velocidade de propagação no vácuo igual c (velocidade da luz, 3.10^8 m/s) e energia quantizada, conforme mostra a Eq. 2.4 (EISBERG e RESNICK, 1979).

$$E = h\nu = \frac{h.c}{\lambda} \quad \text{Eq. 2.4}$$

em que:

E: energia do fóton

h: constante de Planck, igual a $6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s

v: frequência de oscilação do fóton

λ : comprimento de onda da radiação incidente

No processo de interação da radiação particulada, as partículas carregadas transferem suas energias diretamente à matéria pela ação de interações Coulombianas. Já no caso radiação não carregada eletricamente, há transferência da energia de fótons ou nêutrons a partículas carregadas, as quais interagirão com os elétrons orbitais de um átomo. Estes processos seguem duas etapas distintas: absorção e excitação ou absorção e ionização (ATTIX, 2004).

Na absorção, a energia da radiação incidente é transferida a um elétron por meio de colisões inelásticas, podendo resultar em excitação ou ionização de um átomo. A excitação ocorre quando esta energia é suficiente para promover o elétron de um estado de menor energia a um estado de maior energia, o qual poderá decair radiativamente através da emissão de fótons. Já a ionização, acontece quando radiação incidente é capaz de remover um elétron de um átomo ou molécula, ejetando-o para o *continuum* (ATTIX, 2004; KNOLL, 2010).

Neste item, serão abordados os principais mecanismos de interação da radiação eletromagnética com a matéria, mais especificamente da radiação X e γ : o efeito fotoelétrico, o espalhamento Compton e a produção de pares. Esses fenômenos são dependentes da energia da radiação incidente, do número atômico dos átomos absorvedores e em todos eles há a transferência parcial ou total da energia incidente à matéria. Na Figura 2.1 são mostradas as regiões em energia em que a ocorrência desses fenômenos é mais provável:

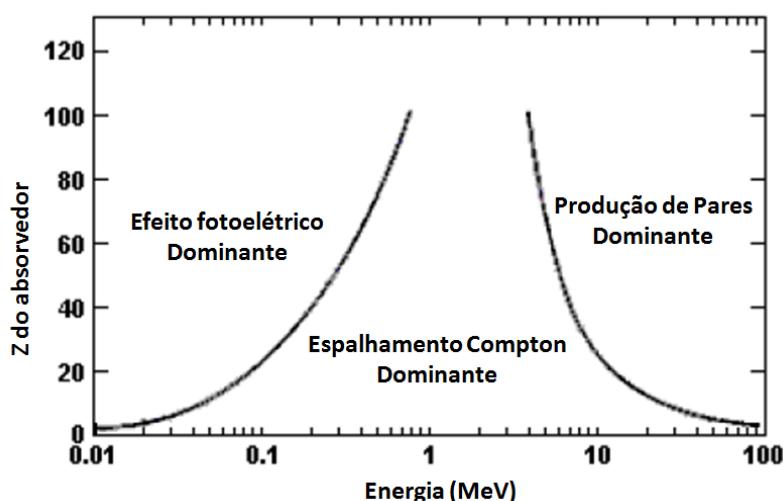


Figura 2.1 Região de predominância dos três principais tipos de interação da radiação X e γ com a matéria, em função do número atômico efetivo (Z) e da Energia. Adaptado de KNOLL, 2010 e ATTIX, 2004.

A interação da radiação com a matéria está ligada à dependência entre a energia do fóton incidente e o número atômico do absorvedor, conforme mostrado na Figura 2.1. Esta probabilidade é definida como a seção de choque.

Antes de destacar os principais mecanismos de interação da radiação com a matéria é importante que sejam citadas algumas características dos raios X e γ . Os raios γ são uma forma de radiação emitida por núcleos instáveis ou após uma reação de aniquilação da matéria e antimateria. Os raios X são uma forma de radiação emitida quando, por exemplo, partículas carregadas como os elétrons sofrem transições eletrônicas num átomo, emitindo radiação característica; são desaceleradas pela ação do campo elétrico de um núcleo, emitindo radiação num espectro contínuo – *Bremsstrahlung*, etc.

Efeito Fotoelétrico: um fóton, com energia $h\nu$, interage com um átomo absorvedor e faz com que um elétron ligado seja ejetado de uma de suas camadas eletrônicas: K, L, M, N, O e P desde que a energia do fóton seja maior do que a energia de ligação do elétron nas camadas. A Figura 2.2 ilustra esse fenômeno.

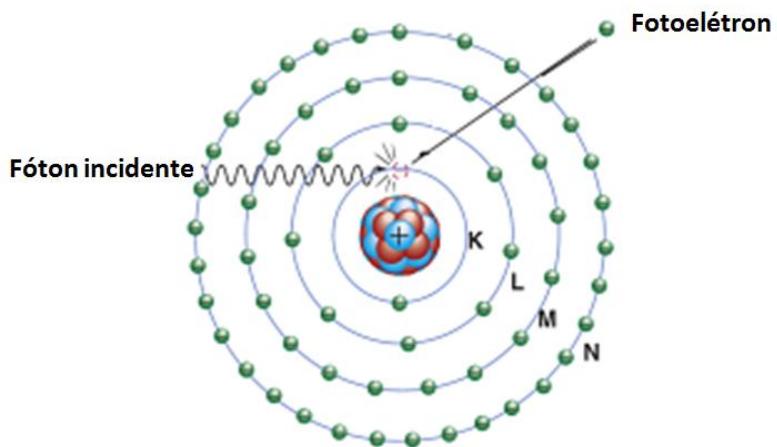


Figura 2.2 Ilustração do processo de emissão fotoelétrica. Adaptado de BUSHBERG, *et al.*, 2011.

O elétron ejetado, chamado de fotoelétron, passa a ter energia cinética igual à diferença da energia do fóton incidente e a energia de ligação do elétron (Eq. 2.5) (JOHNS e CUNNINGHAM, 1983; BUSHBERG, *et al.*, 2011).

$$E_{e^-} = h\nu - E_{lig}$$

Eq. 2.5

em que:

E_{e^-} : energia do fotoelétron

$h\nu$: energia do fóton incidente

E_{lig} : energia de ligação do elétron

O efeito fotoelétrico é o modo de interação predominante para fótons com baixas energias e altos números atômicos. Neste tipo de interação, o átomo é ionizado deixando lacunas em suas camadas eletrônicas, e estas são rapidamente preenchidas, através da captura de elétrons livres ou da reorganização dos elétrons daquele átomo. No processo de reorganização, elétrons mais externos preenchem as lacunas existentes nas camadas mais internas e a diferença de energia é emitida na forma de fótons de radiação X característica ou fluorescência de raios X. A energia emitida pode ainda provocar a emissão de elétron Auger. No processo de emissão Auger, a energia gerada durante a reorganização eletrônica, ao invés de ser emitida, é absorvida, fazendo com que um segundo elétron seja ejetado do átomo (KNOLL, 2010; JOHNS e CUNNINGHAM, 1983; BUSHBERG, *et al.*, 2011).

A probabilidade de ocorrência do efeito fotoelétrico (τ) é dependente tanto da energia do fóton incidente, quanto do número atômico do absorvedor, de modo que τ diminui com o aumento da energia do fóton incidente ($h\nu$) e aumenta com o aumento do número atômico do absorvedor (Z), seguindo a relação descrita na Eq. 2.6.

$$\tau \cong k \cdot \frac{Z^n}{(h\nu)^m}$$

Eq. 2.6

Em que:

k é constante

n : varia entre 4 e 5, dependendo da região em energia de interesse

m : entorno de 3, também dependente da região em energia do fóton incidente

No efeito fotoelétrico, que ocorre principalmente para materiais com altos Z e na região de baixas energias ($\leq 0,1$ MeV), a probabilidade de absorção pode ser

aproximada conforme a Eq. 2.7 (CULLITY, 1956; ATTIX, 2004; KNOLL, 2010; JOHNS e CUNNINGHAM, 1983):

$$\tau \propto \frac{Z^4}{(hv)^3} \quad \text{Eq. 2.7}$$

Mas,

$$\tau \propto Z \cdot \frac{\sigma}{\rho} \quad \text{Eq. 2.8}$$

Logo,

$$\frac{\tau}{\rho} \propto \frac{Z^3}{(hv)^3} \quad \text{Eq. 2.9}$$

Em que

τ/ρ é o coeficiente de atenuação fotoelétrico em massa ou coeficiente de atenuação mássico.

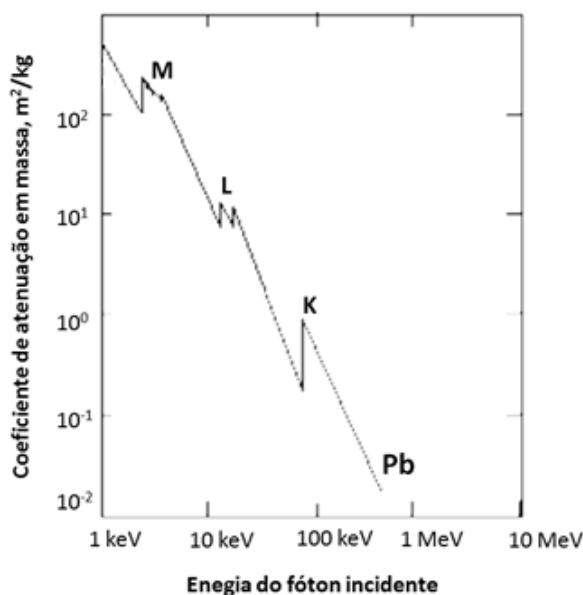


Figura 2.3 Ilustração do comportamento do coeficiente de atenuação em massa do Pb, no processo de absorção fotoelétrica⁵.

Na Figura 2.3 é ilustrado o comportamento do coeficiente de atenuação fotoelétrico mássico (τ/ρ) como função da energia do fóton incidente para o elemento chumbo, Pb. O coeficiente de atenuação em massa fotoelétrico, τ/ρ , é a relação entre a probabilidade de absorção fotoelétrica e a densidade ρ do material absorvedor. No

⁵ Adaptado de http://www.physics.usyd.edu.au/super/life_sciences/AN/AN4.pdf, com informações de ATTIX, 2004; KNOLL 2010; JOHNS e CUNNINGHAM, 1983. Acessado em 04 de março de 2014.

espectro são observadas fortes descontinuidades no coeficiente de atenuação em algumas regiões em energia, que são as chamadas bordas de absorção do absorvedor. Essas bordas de absorção correspondem à energia de ligação dos elétrons nas várias camadas eletrônicas do absorvedor, neste caso, das camadas K, L, M, N, O e P do Pb (CULLITY, 1956; ATTIX, 2004; KNOLL, 2010; JOHNS e CUNNINGHAM, 1983).

A borda observada próximo a 88 keV está associada à energia de ligação dos elétrons da camada K do Pb. Portanto, fótons incidentes com energia superior a 88 keV possuem energia suficiente para sofrer a interação fotoelétrica na qual um elétron da camada K pode ser ejetado do átomo. Para fótons com energia menores, o processo de absorção fotoelétrica é limitado às demais camadas eletrônicas do Pb, quais sejam, de L até P.

Espalhamento Compton: este fenômeno, conhecido também como espalhamento incoerente, acontece quando um fóton, com energia E_0 , interage com um elétron e tem sua trajetória desviada em um ângulo θ . Na colisão, parte da energia do fóton incidente é transferida ao elétron, que é ejetado do material com energia cinética (E_{e^-}), enquanto o fóton é espalhado e passa a ter energia E_{esp} menor que a energia anterior à interação. Na Figura 2.4, o processo de espalhamento Compton é ilustrado.

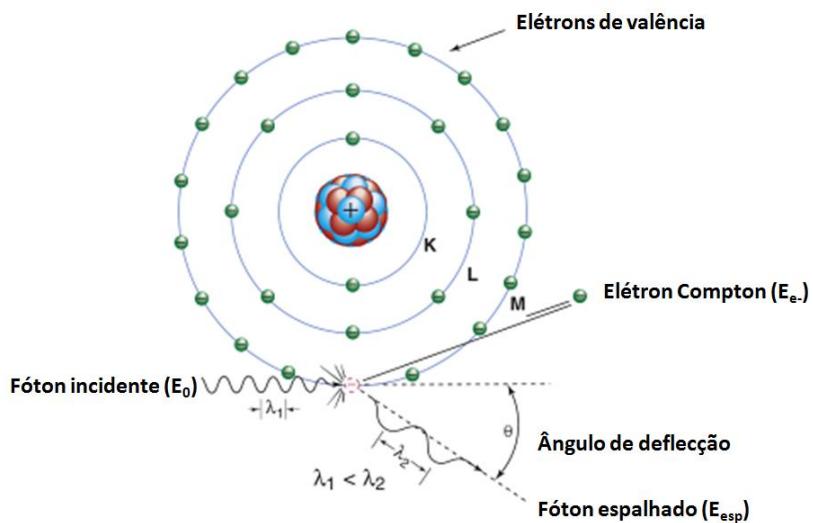


Figura 2.4 Ilustração processo de espalhamento Compton. Adaptado de BUSHBERG, *et al.*, 2011.

No espalhamento Compton, a energia é conservada, conforme mostra a Eq. 2.10.

$$E_0 = E_{esp} + E_{e^-} \quad \text{Eq. 2.10}$$

Após o espalhamento, o comprimento de onda do fóton espalhado é maior que o do fóton incidente, e a energia cinética do elétron Compton ou elétron recuado pode ser determinada se o ângulo de espalhamento do fóton, θ , for conhecido. A equação que relaciona a transferência de energia e o ângulo de espalhamento, para uma dada interação, é derivada das equações de conservação de energia e momento e é mostrada na Eq. 2.11 (JOHNS e CUNNINGHAM, 1983; ATTIX, 2004; KNOLL, 2010).

$$E_{esp} = \frac{E_0}{1 + \frac{E_0}{m_0 c^2} (1 - \cos \theta)} \quad \text{Eq. 2.11}$$

Em que:

$m_0 c^2$ é a energia de repouso do elétron, igual a 0,511 MeV

Neste tipo de interação, as leis de conservação de energia limitam tanto o ângulo de espalhamento, quanto transferência de energia. A máxima energia transferida por um fóton a um elétron ocorre quando o ângulo, entre o fóton espalhado e o elétron recuado, é 180° (JOHNS e CUNNINGHAM, 1983; ATTIX, 2004; KNOLL, 2010; BUSHBERG, *et al.*, 2011).

A probabilidade de que haja espalhamento Compton por átomo absorvedor (σ) depende do número de elétrons-alvo disponíveis para o espalhamento. Logo, a probabilidade de interação aumenta linearmente com Z (KNOLL, 2010).

Produção de pares: nesse processo, um fóton com energia igual ou superior a 1,022 MeV interage com um núcleo, e dá origem a um par elétron-pósitron (EISBERG e RESNICK, 1979; JOHNS e CUNNINGHAM, 1983). A Figura 2.5 ilustra o mecanismo de produção de pares.

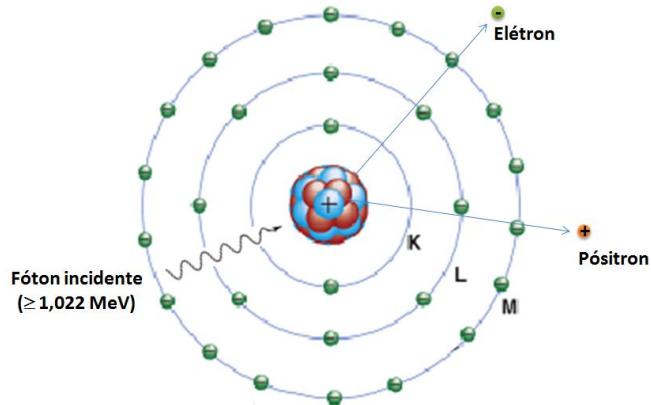


Figura 2.5 Ilustração processo de espalhamento Compton. Adaptado de BUSHBERG, *et al.*, 2011; JOHNS e CUNNINGHAM, 1983.

Para que haja a produção de pares, o fóton incidente deve ter energia mínima de 1,022 MeV, uma vez que a energia de repouso de um elétron é $m_0c^2 = 0,511$ MeV e serão geradas duas partículas semelhantes e de cargas de sinais opostos, elétron e pósitron. Se o fóton incidente for mais energético que 1,022 MeV, o excesso de energia é compartilhado entre o elétron e o pósitron na forma de energia cinética (E_{cin-} e E_{cin+}). Durante a colisão entre o fóton incidente e o núcleo, o núcleo adquire uma pequena quantidade de energia e sofre um pequeno recuo. Contudo, essa energia é considerada desprezível, já que a massa do núcleo é muito maior do que a massa do elétron ou do pósitron, e a conservação de energia, neste caso, acontece segundo a Eq. 2.13 (EISBERG e RESNICK, 1979; JOHNS e CUNNINGHAM, 1983).

$$E_0 = E_- + E_+ = (m_0c^2 + E_{cin_-}) + (m_0c^2 + E_{cin_+}) \quad \text{Eq. 2.12}$$

$$E_0 = 2m_0c^2 + (E_{cin_-} + E_{cin_+}) \quad \text{Eq. 2.13}$$

As duas partículas geradas na produção de pares interagirão com a matéria, primariamente, dissipando suas energias cinéticas em processos de excitação e ionização. Na sequência, haverá a aniquilação de um par elétron-pósitron, resultando na emissão, em sentidos opostos, de dois fótons γ , com energia de 0,511 keV (CHERRY, *et al.*, 2012; ATTIX, 2004; KNOLL, 2010).

A probabilidade de interação através da produção de pares (κ) cresce para energias superiores a 1,022 MeV e também aumenta com o quadrado do número

atômico do absorvedor. Ou seja, quanto mais energético o fóton incidente e quanto maior o Z, maior a chance de que a radiação dissipe energia através desse mecanismo.

Quando a radiação interage com a matéria, esta é atenuada por diversos processos, dentre eles os mecanismos de absorção e espalhamento apresentados neste item. A atenuação acontece devido à “remoção” de fótons de feixes de radiação que incidem sobre um material. Mesmo que esses feixes sejam colimados e monoenergéticos, ao atravessam a matéria têm sua intensidade inicial é reduzida de forma exponencial, conforme mostra a Eq. 2.14, também conhecida como Lei de Beer-Lambert (KNOLL, 2010).

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu x} \quad \text{Eq. 2.14}$$

Em que:

μ é o coeficiente de atenuação linear

x é a espessura do material percorrida pelo feixe de radiação.

A atenuação da radiação é caracterizada pela probabilidade de que os processos de absorção e espalhamento aconteçam. Considerando os processos apresentados neste item, o coeficiente de atenuação linear, μ , é dado pela soma das probabilidades de que aconteçam a absorção fotoelétrica (τ), espalhamento Compton (σ) e produção de pares (κ)(Eq. 2.15).

$$\mu = \tau + \sigma + \kappa \quad \text{Eq. 2.15}$$

2.5 Luminescência

O termo “*luminecenz*” ou luminescência, usado pela primeira vez por Wiedemann em 1888, é o nome dado ao processo espontâneo de emissão de luz, quando elétrons excitados em um material retornam ao estado fundamental, através de processos radiativos. A emissão de luz ocorre na faixa compreendida desde o

ultravioleta ao infravermelho no espectro eletromagnético⁶ (FOX, 2003; YUKIHARA e MCKEEVER, 2011).

Neste item, é destacado o comportamento da emissão de luz por sólidos cristalinos: isolantes e semicondutores. Nestes materiais, os estados eletrônicos são determinados pela rede cristalina que é responsável por um potencial periódico. Com a presença deste potencial periódico, devido à proximidade entre os átomos, acontece a sobreposição de funções de ondas dos elétrons das diferentes espécies, formando bandas de energia. Nas bandas de energia, os estados eletrônicos são delocalizados e obedecem à simetria do cristal (FOX, 2003; NARA e IBUKI, 2007, KNOLL, 2010).

Num sólido cristalino isolante ou semicondutor, a banda de valência (BV) é a última banda de energia preenchida pelos elétrons que estão em estados ligados na rede. A banda de condução (BC) é a primeira banda de energia com estados disponíveis para os elétrons. Entre as BC e BV, há uma região sem estados disponíveis para os elétrons chamada de *band gap*, cuja separação em energia é denominada E_g que, até certo ponto, determina se o material é isolante ou semicondutor. No *band gap*, podem ser criados estados localizados devido a presença de defeitos na rede cristalina, por exemplo, pela presença de dopantes (FOX, 2003; NARA e IBUKI, 2007; KNOLL, 2010; YUKIHARA e MCKEEVER, 2011).

As transições ópticas interbanda acontecem quando elétrons, na banda de valência, absorvem energia maior que o *band gap* e são promovidos a estados excitados mais altos na banda de condução. Esse processo é considerado a criação de pares elétrons-buracos, uma vez, que com a excitação, um buraco é deixado na banda de valência e um elétron passa a ocupar um estado eletrônico na banda de condução. O retorno do elétron ao estado inicial, dar-se-á com a emissão de fôtons, por meio da recombinação radiativa entre o par elétron-buraco, ou através de processos não-radiativos através de produção de fônon (FOX, 2003; NARA e IBUKI, 2007, KNOLL, 2010).

As transições interbanda dependem da estrutura de bandas dos sólidos e necessita que duas condições sejam satisfeitas: a conservação de energia e a conservação de momento do sistema (FOX, 2003; NARA e IBUKI, 2007).

⁶ Ilustração do espectro eletromagnético disponível em:
http://imagine.gsfc.nasa.gov/docs/science/know_l1/emspectrum.html, acessado em 16 de Fevereiro de 2014.

A estrutura de bandas de um sólido cristalino é representada pelos valores possíveis de energia para os elétrons, em função do vetor de onda \mathbf{k} dos elétrons mapeados na zona de Brillouin. A zona de Brillouin é definida com uma célula de Wigner-Seitz na rede recíproca. A rede recíproca pode ser definida como o conjunto de todos os vetores de onda \mathbf{k} que produzem ondas planas, com a periodicidade da rede cristalina. A célula de Wigner-Seitz é a região do espaço na rede cristalina que é mais próxima que dos demais pontos da rede.

O valor do *band gap* é determinado pela distância entre o topo da banda de valência e a base da banda de condução. Em materiais com *gap* direto, o topo da BV e a base da BC acontecem no mesmo ponto da zona de Brillouin, ou seja, num mesmo valor de \mathbf{k} . No caso daqueles que têm *gap* indireto, a posição da base da BC é encontrado em valores de \mathbf{k} diferente da posição do topo da BV. A natureza do *gap* do material é muito importante nas propriedades ópticas de um sólido, pois influenciam diretamente o processo de transição interbanda (FOX, 2003). A Figura 2.6 ilustra exemplos de materiais com (a) *gap* direto e (b) *gap* indireto.

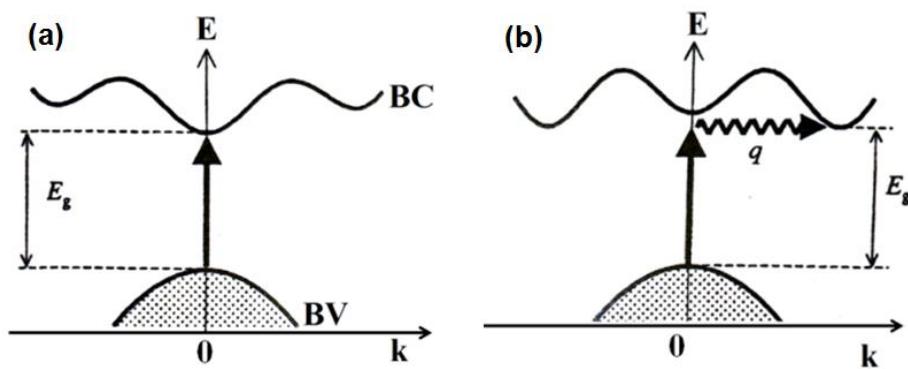


Figura 2.6 Ilustração do processo de absorção interbanda em materiais com *band gap* (a) direto e (b) indireto. Adaptado de FOX (2003).

Para que seja satisfeita a condição de conservação de energia, a diferença entre os estados eletrônicos final (E_f) e inicial (E_i) deve ser igual à energia absorvida pelo elétron, conforme mostra as Eq. 2.16, no caso de transições diretas, e Eq. 2.17, para as transições indiretas, que são assistidas por fônon (vibrações na rede).

$$E_f = E_i + h\nu \quad \text{Eq. 2.16}$$

$$E_f = E_i + h\nu \pm \hbar\Omega$$

Eq. 2.17

Em que:

$h\nu$ é a energia do fóton incidente

$\hbar\Omega$ é a energia do fônon

Da mesma forma, para que haja a conservação de momento, a diferença de momento entre os estados final e inicial (BC e BV, respectivamente) deve ser igual ao momento do fóton incidente, cujo vetor de onda é \mathbf{q} (Eq. 2.18).

$$\hbar\mathbf{k}_f = \hbar\mathbf{k}_i + \hbar\mathbf{q}$$

Eq. 2.18

Em que:

\mathbf{k}_f é o vetor de onda do estado final para elétrons na banda de condução

\mathbf{k}_i é o vetor de onda do estado inicial do para elétrons na banda de valência

O vetor de onda \mathbf{q} para fôtons na região do infravermelho próximo, visível e ultravioleta próximos tem magnitude da ordem de 10^5 cm^{-1} que é pelo menos 3 ordens de grandeza menores dos que os valores típicos dos vetores de onda para os elétrons na 1^a zona de Brillouin ($\sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$), de forma que, somente transições verticais com $\mathbf{k}_f \cong \mathbf{k}_i$, são passíveis de ser excitadas por fôtons. As transições que envolvam absorções para materiais de *gap* indireto são assistidas por fônon e a conservação do momento é mostrada pela Eq. 2.19. O símbolo “ \mp ”, indica fônon podem ser emitidos ou absorvidos para que haja a conservação do momento (FOX, 2003; NARA e IBUKI, 2007).

$$\hbar\mathbf{k}_f = \hbar\mathbf{k}_i \mp \hbar\mathbf{q}$$

Eq. 2.19

A Figura 2.7 ilustra o processo de excitação e emissão em um material com *gap* direto. Nesta transição, o vetor de onda do elétron não sofrerá grandes variações, já que o topo da BV e a base da BC têm o mesmo valor de \mathbf{k} . O processo de luminescência acontece quando um fóton é absorvido e um elétron é elevado a níveis mais altos da BC.

Esse elétron sofrerá transições em cascata e relaxará rapidamente ($\sim 10^{-13}$ s) a estados mais baixos da BC, através da emissão de fôons. Ao mesmo tempo, o buraco alcançará o topo da banda de valência. Nesta configuração, o par elétron-buraco poderá se recombinar de forma radiativa, através da emissão de fôtons em processos de decaimento muito rápidos, da ordem de nanosegundos (FOX, 2003).

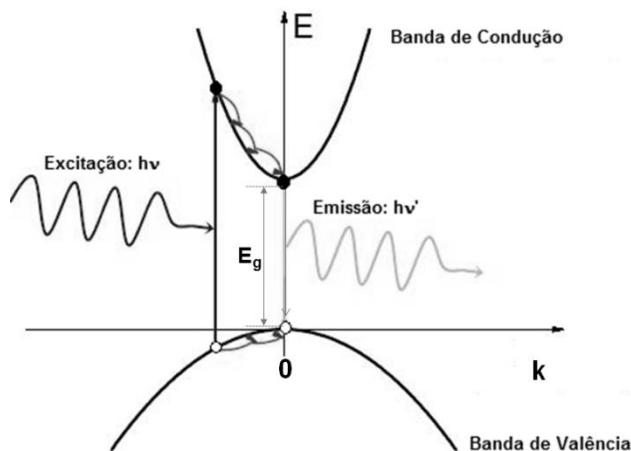


Figura 2.7 Ilustração do processo de transição interbanda em materiais com *band gap* direto. Adaptado de FOX (2003).

Em materiais com *gap* indireto, há mudanças significativas no vetor de onda dos elétrons, devido à absorção ou emissão de fôons. Este tipo de transição é menos provável e os tempos de decaimento são muito longos quando comparados às transições diretas (FOX, 2003; NARA e IBUKI, 2007).

Em um cristal puro, as emissões com larguras típicas do *gap*, têm baixa eficiência luminescente, pois o comprimento de onda dos fôtons emitidos são menores que os comprimentos de onda pertencentes à região do visível. Devido a isso defeitos são induzidos na rede, com o objetivo de que as emissões aconteçam na região do visível (KNOLL, 2010).

A presença de defeitos ou centros ativadores da luminescência, como dopantes, faz com que níveis eletrônicos sejam gerados na região do *band gap*, criando novos canais para a relaxação da rede (KNOLL, 2010). Desta maneira a luminescência passa a ser determinada pela probabilidade relativa de que aconteçam as transições permitidas pelas regras de seleção espectroscópicas, que são as regras de *spin* e a regra de Laporte.

Ou ainda, pela probabilidade de que ocorram transições através de mecanismos de segunda ordem ou ordens maiores como dipolo magnético ou quadrupolo elétrico, os quais obedecem a regras de seleção diferentes (FOX, 2003; YUKIHARA e McKEEVER, 2011).

A regra de spin está associada a transições em que o momento angular de *spin* total é conservado ($\Delta S = 0$) e a regra da paridade ou de Laporte, diz que uma transição eletrônica é permitida apenas entre estados com paridades diferentes ($\Delta l = \pm 1$). Isso significa que transições, nas quais há mudança no *spin* total do elétron ou transições entre estados de uma mesma camada, por exemplo, $f - f$, $d - d$, são proibidas pelas regras de seleção espectroscópicas (FOX, 2003; GASIOROWICZ, 2003; YUKIHARA e McKEEVER, 2011).

O processos de absorção e emissão que obedecem às regras de seleção são caracterizadas por altas taxas de transições e têm tempos de decaimento radiativo da ordem de $10^{-9} - 10^{-8}$ s. Esse processo rápido de emissão é chamado fluorescência. Já as transições proibidas podem acontecer i – através de outros mecanismos como dipolo magnético ou quadrupolo elétrico e ii – porque os estados iniciais e finais de um centro luminescente nunca são descritos por estados puros, quando estes centros estão imersos em uma matriz cristalina. Essas transições acontecem através de mecanismos de segunda ordem ou ordem maiores e possuem taxas de transição menores e mais lentas que no decaimento de transições permitidas. O processo de emissão mais lento acontece para tempos maiores que 10^{-6} s e é chamado de fosforescência (FOX, 2003).

A emissão de luz pode ainda estar relacionado ao processo chamado de *afterglow*, o qual está associado a processos de transferência de energia ou à presença de armadilhas profundas na estrutura eletrônica dos materiais (FOX, 2003; YUKIHARA e McKEEVER, 2011).

O fenômeno de emissão de luz recebe diferentes nomenclaturas, dependendo da fonte de energia usada para excitar o material. Por exemplo, a eletroluminescência é nome dado ao processo de emissão de fótons, quando a excitação acontece por meio de campo elétrico ou corrente elétrica; a termoluminescência ocorre quando o estímulo é térmico; a fotoluminescência é a reemissão de luz, após a absorção de fótons com maior energia; a radioluminescência acontece quando a elevação de elétrons a níveis mais energéticos é provocada pela interação da radiação ionizante com a matéria, etc. (FOX, 2003; KNOLL, 2010; YUKIHARA e McKEEVER, 2011).

2.6 A matriz cristalina de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (CAS)

Os aluminossilicatos de cálcio são materiais que podem ser encontrados na forma natural ou sintética. Dependendo da razão $\text{CaO}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$, apresentam estruturas cristalinas diferentes, a exemplo da anortita $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, que tem estrutura triclínica (JU, *et. al.*, 2014; ANGEL, *et. al.*, 1990) e da gelenita $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, de estrutura cristalina tetragonal (SIMONDI-TESSEIRE, *et al.*, 1996; LEJUS, *et al.*, 1996, PANINA, *et al.*, 1995).

Os aluminossilicatos de cálcio podem ser utilizados em diversas aplicações, dentre elas na preparação de fontes fotônicas como lasers (SIMONDI-TESSEIRE, *et al.*, 1996; LEJUS, *et al.*, 1996), diodos emissores de luz (JIAO e WANG, 2009), fósforos e cintiladores (WANG, *et al.*, 2003; YAMAGA, *et al.*, 2009; CAI, *et al.*, 2011; WU, *et al.*, 2011; YANG, *et al.*, 2013; CHUAI, *et al.*, 2013). Também são usados na preparação de sensores piezoeletricos (HAGIWARA, *et al.*, 2013), aditivos à hematita para uso como carreadores de oxigênio (SONG, *et al.*, 2013), cimentos odontológicos (WEI, *et al.*, 2012), aditivos a cimentos para reduzir a emissão de CO_2 durante a etapa de produção (MOESGAARD, *et al.*, 2011), imobilizantes de fontes radioativas (SENGUPTA, *et al.*, 2011), etc.

O CAS, cuja representação da estrutura cristalina é mostrada na Figura 2.8, é a matriz química escolhida para a preparação dos cintiladores envolvidos nesta tese. Este aluminossilicato, além de apresentar grande potencial na preparação de materiais luminescentes, possui características desejáveis a um bom cintilador, tais quais a não higroscopidade e estabilidade química e térmica superior a materiais comercialmente conhecidos como os iodetos de césio e sódio, ambos dopados por tálio (BLASSE, 1994; DERENZO, 2003; NIKL, 2006; JIAO e WANG, 2009; CAI, *et al.*, 2011; HAGIWARA, *et al.*, 2013; CHUAI, *et al.*, 2013).

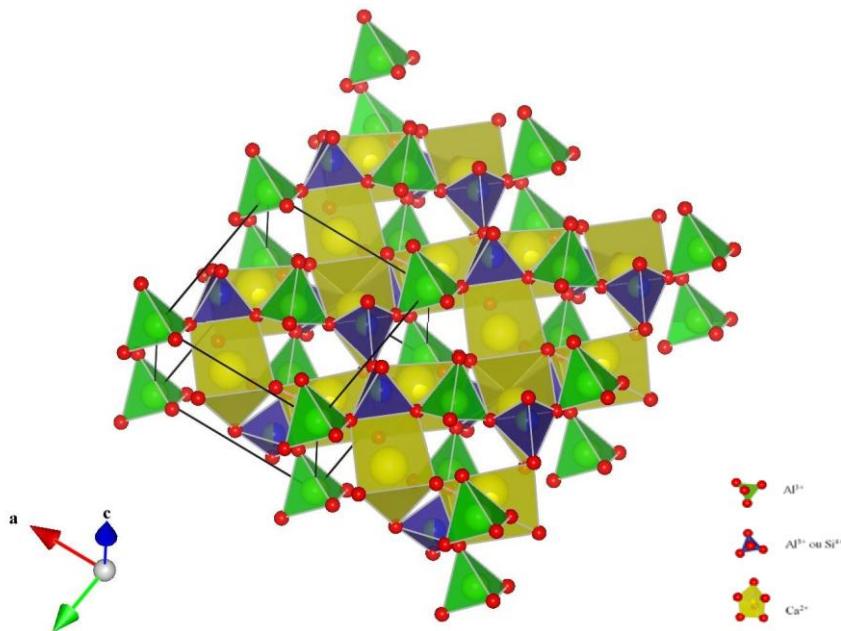


Figura 2.8 Representação da estrutura cristalina do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, proposta por PANINA, *et al.*, 1995.

O $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ possui três tipos de sítios catiônicos, sendo dois deles tetraedrais, um regular ocupado por íon Al^{3+} e outro distorcido ocupado por Si^{4+} ou Al^{3+} , distribuídos de forma aleatória. O terceiro tipo de sítio é ocupado pelos íons Ca^{2+} (PANINA, *et al.*, 1995; LEJUS, *et al.*, 1996; SIMONDI-TESSEIRE, *et al.*, 1996).

A estrutura cristalina do CAS é tetragonal e pertence ao grupo espacial $P\bar{4}2_1m$, os parâmetros de rede são $a = b = 7,690 \text{ \AA}$ e $c = 5,0714 \text{ \AA}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (PANINA, *et. al*, 1996), densidade = $3,06 \text{ g/cm}^3$ e o ponto de fusão maior que 1550°C (LEJUS, *et al.*, 1994; SONG, *et al.*, 2013). O último dado demonstra a sua alta estabilidade térmica, o que permite a este tipo de material, diversas aplicações que envolvam altas temperaturas.

O uso desse tipo de material na preparação de fontes fotônicas está associado à criação de defeitos na sua estrutura cristalina, através da inserção de dopantes. SIMONDI-TEISSEIRE, *et al.*, (1996) e LEJUS, *et al.*, (1996) mostraram que monocristais de CAS dopados por Er^{3+} , Yb^{3+} ou Nd^{3+} possuem bandas largas de emissão e são úteis para a preparação de *lasers*. Pós cerâmicos fosforescentes, com emissão no vermelho, foram obtidos pela adição de Eu^{3+} (CHUAI, *et al.*, 2004; CAI, *et al.*, 2011). JIAO e WANG (2009) mostraram que é possível usar o CAS para a obtenção de emissores de luz branca quando co-dopados com Ce^{3+} e Tb^{3+} . YANG, *et al.*, (2013) preparam fósforos com emissão sintonizável a partir da dopagem com Bi^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} .

YAMAGA, *et al.*, 2009 reportaram a preparação de fósforos, quando o monocrystal de CAS é dopado por Ce^{3+} . WANG, *et al.*, (2003) afirmaram que sistema co-dopado por Ce^{3+} e Mn^{2+} possui persistência na luminescência. WU, *et al.*, (2011), mostraram que o CAS: Ce^{3+} e CAS: Eu^{2+} têm tempo de decaimento característico com uma componente rápida e uma componente longa.

A inserção de dopantes na matriz cristalina de CAS permite que sejam obtidos materiais com características diversas, dentre elas características ópticas voltadas a aplicações específicas que dependam do espectro de emissão e o tempo de decaimento da luminescência (KONLL, 2010).

A obtenção sintética do CAS se dá através de métodos de crescimento de cristais, preparação de pós cerâmicos e de vidros. O método de Czocharski para o crescimento de cristais foi empregado por SIMONDI-TEISSEIRE, *et al.*, (1996) na preparação de monocrystal de CAS dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} , também foi usado por LEJUS, *et al.*, (1996) para obtenção de monocrystal de CAS: Nd^{3+} e YAMAGA, *et al.*, (2009) usou esse método para crescer cristais dopados por Ce^{3+} . A síntese de estado sólido foi utilizada na preparação de vários pós fosforescentes (WANG, *et al.*, 2003; YANG, *et al.*, 2013; WU, *et al.*, 2011; JIAO, *et al.*, 2009), assim como o método sol-gel também foi empregado na síntese de nanopartículas luminescentes (CAI, *et al.*, 2011; CHUAI, *et al.*, 2004).

2.7 Os dopantes: Ce^{3+} , Eu^{3+} e Mn^{2+}

Quando um sólido cristalino é dopado por impurezas como os metais de transição, estes induzem distorções na rede e a estrutura dos níveis eletrônicos do cristal é perturbada, afetando as características ópticas tanto da matriz, quanto do íon inserido (BLASSE e GRABMAIER, 1994; FOX, 2003).

As propriedades ópticas de um íon livre são caracterizadas por fortes linhas de absorção e emissão, com comprimentos de onda determinados por níveis eletrônicos discretos. Quando este íon é utilizado para dopar um sólido cristalino, suas propriedades ópticas sofrem a influência do campo cristalino daquela rede. Se a influência for fraca, a absorção e a emissão permanecem com características discretas, mas sofrem leves deslocamentos em suas frequências de transição. Por outro lado, se há interação forte, as

frequências de transição são bastante diferentes daquelas de íons isolados e os espectros de emissão e absorção sofrem alargamentos (FOX, 2003).

Metais com a camada de valência parcialmente preenchidas, ou opticamente ativas como a camada $4f$ dos lantanídeos, que compõem o grupo dos íons terras raras, são menos influenciados pelo ambiente em que se encontram, devido à blindagem da camada $4f$ pelo orbitais $5s^2$ e $5p^6$. Enquanto os metais de transição $3d$ e até mesmo lantanídeos com transições $f-d$, são altamente influenciáveis pelo campo cristalino local. Tanto os terras raras, quanto os metais de transição externa são frequentemente utilizados para modificar as características ópticas de um sólido cristalino (BLASSE e GRABMAIER, 1994; FOX, 2003, TAMATANI, 2007).

2.7.1 *Íons terras raras*

As terras raras correspondem a 17 elementos que são os lantanídeos (bloco $4f$ da tabela periódica⁷), o Sc e o Y. Embora o Sc e o Y não pertençam ao bloco $4f$ da tabela periódica, estes têm raio iônico semelhante aos elementos mais pesados do bloco $4f$ e são encontrados junto aos lantanídeos na natureza. As similaridades químicas entre os terras raras os tornam únicos em comparação aos demais elementos da tabela periódica, em que dois elementos adjacentes, em um mesmo período, possuem significativas diferenças químicas (KANO, 2007; ATWOOD, 2012).

O sequencial preenchimento dos orbitais $4f$ começa com o Ce e confere aos terras raras propriedades ópticas, elétricas e magnéticas únicas, permitindo que esse tipo de material seja aplicado nas mais diversas áreas, que vão desde o uso na área médica, passando pelo refino de petróleo, desenvolvimento de veículos elétricos, celulares, células solares, à preparação de fontes fotônicas (ATWOOD, 2012).

A configuração eletrônica dos elementos terras raras, é equivalente ao $[Xe] 4f^n$, $5s^2$, $5p^6$, $5d^1$, $6s^2$. No caso do Sc, a configuração mais estável é $[Ar] 3d^1$, $4s^2$ e para o Y, o $[Kr] 4d^1$, $5s^2$. Os íon terras raras se apresentam, em geral, na forma trivalente, mas alguns deles como o Nd, Sm, Eu, Dy, Tm e Yb também podem se apresentar na forma divalente ou ainda, na forma tetravalente como é o caso do Ce, Pr e Tb (BLASSE e GRABMAIER, 1994; KANO, 2007).

⁷ Tabela periódica, disponível em <http://www.ptable.com/>, Acessado em 26 de março de 2014.

A origem da luminescência nos terras raras se dá por transições $4f - 4f$ e $5d - 4f$ (intra e interconfiguracionais, respectivamente). As transições $4f - 4f$, intraconfiguracionais, são proibidas pela regra de seleção da paridade ou regra de Laporte, mas parcialmente permitidas pela sobreposição de orbitais de diferentes paridades, produzidos pela influência do campo cristalino oriundos do cristal no qual o íon está inserido. O espectro de emissão neste tipo de transição é caracterizado por linhas estreitas e o tempo de decaimento da luminescência, em geral, é bem maior que 10^{-6} s podendo atingir valores de até centenas de ms. As transições $5d - 4f$, interconfiguracionais, são permitidas pelas regras de seleção espectroscópicas e apresentam espectro de emissão com bandas largas, devido à influência do campo cristalino sobre os orbitais $5d$. Essas transições acontecem em tempos da ordem de nanosegundos (FOX, 2003; BLASSE e GRABMAIER, 1994; KANO, 2007).

Ce^{3+} – os estados excitados e fundamental do Ce^{3+} são $5d^1$ e $4f^1$, respectivamente. O estado fundamental do Ce^{3+} é desdobrado em dois níveis, $^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$, separados por 2000 cm^{-1} , devido ao acoplamento *spin*-órbita. A configuração $5d^1$, é desdobrada em até cinco componentes, dependendo do campo cristalino ao qual o íon é submetido (BLASSE e GRABMAIER, 1994; KANO, 2007).

As transições interconfiguracionais entre os estados eletrônicos do Ce^{3+} são permitidas pelas regras de seleção espectroscópicas e apresentam espectros de emissão com bandas largas compreendidas do ultravioleta próximo à região do verde. Os tempos de decaimento da luminescência em muitos sólidos cristalinos, ativados por Ce^{3+} , são da ordem de dezenas de nanosegundos e em virtude desses curtos tempos de vida, materiais como o $Lu_2SiO_5: Ce^{3+}$ e $LuYSiO_5: Ce^{3+}$, que apresentam tempo de decaimento entre 40 e 44 ns, são utilizados em sistemas de medidas de fenômenos coincidentes, como a tomografia computadorizada por emissão de pósitrons (BLASSE e GRABMAIER, 1994; BLASSE, 1994; KANO, 2007; NIKL, 2006; KNOLL, 2010).

Eu^{3+} – a emissão desse íon consiste geralmente em linhas na região espectral do vermelho, que correspondem as transições mais conhecidas e intensas são aquelas entre os níveis 5D_0 e 7F_n ($n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) da configuração $4f^6$. As linhas de emissão do Eu^{3+} são bastante úteis na investigação da estrutura materiais em que possa ser inserido, pois possui transições bastante sensíveis ao campo cristalino (BLASSE e GRABMAIER, 1994).

Se o Eu^{3+} ocupar um sítio da rede cristalina que tenha centro de inversão, as transições da configuração $4f$ serão estritamente proibidas por dipolo elétrico, mas podem ocorrer por dipolo magnético e isso gerará linhas muito fracas no espectro de emissão. Se o íon estiver em um sítio que não tenha centro de inversão, as transições serão permitidas por dipolo elétrico forçado e aparecerão como linhas fracas no espectro de emissão, dependendo do ambiente químico em que o íon está inserido. Algumas das transições são hipersensíveis a esse efeito e mesmo em pequenos desvios de simetria, é possível identificar essas variações pelo espectro de emissão do Eu^{3+} (BLASSE e GRABMAIER, 1994).

Além do uso na investigação da estrutura cristalina, o Eu^{3+} é usado na preparação de fósforos, para uso, por exemplo, em displays de TV (BLASSE e GRABMAIER, 1994; KANO, 2007; CAI, *et al.*, 2011) e detectores de radiação como $(\text{Y, Gd})_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$, que é usado em tomografia computadorizada de raios X (GRESKOVICH e DUCLOS, 1997; NIKL, 2006).

2.7.2 *Metais de transição – 3d*

Os metais de transição externa são caracterizados pelo preenchimento parcial da camada d . Por exemplo, os elementos do bloco $3d$ da tabela periódica, que são compreendidos desde o Sc até Zn e têm configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^n, 4s^2$ (com $0 < n < 10$), à exceção do Cr e Cu, cujas configurações são $[\text{Ar}] 3d^5, 4s^1$ e $[\text{Ar}] 3d^{10}, 4s^1$, respectivamente. Nos íons destes metais, as transições eletrônicas entre os estados inicial e final, $d - d$, são proibidas pela regra de Laporte, mas são parcialmente permitidas pela superposição dos orbitais eletrônicos devidos a forte interação com o campo cristalino de uma matriz em que o íon possa ser inserido (BLASSE e GRABMAIER, 1994; DRAGOMAN e DRAGOMAN, 2002; TAMATANI, 2007).

Os níveis eletrônicos originários da configuração $3d$ são calculados através do diagrama de Tanabe-Sugano⁸, que considera a interação mútua entre os elétrons desta camada e também com o campo elétrico local. A interação com o campo cristalino

⁸ Diagrama de Tanabe-Sugano para a configuração $3d^5$.

<http://wwwchem.uwimona.edu.jm/courses/Tanabe-Sugano/TanSugd5ls.html>, Acessado em 27 de março de 2014.

influencia, fortemente, as características ópticas dos metais de transição. Devido a isso, estes são usados em aplicações, por exemplo, como sondas no estudo da simetria e intensidade do campo cristalino de diversos materiais (BLASSE e GRABMAIER, 1994; DRAGOMAN e DRAGOMAN, 2002).

Mn^{2+} – possui configuração eletrônica $3d^5$ e pode ser encontrado basicamente em duas configurações eletrônicas diferentes, alto *spin* (*high spin*) e baixo *spin* (*low spin*), a depender da intensidade do campo cristalino. Na configuração *high spin* seu estado fundamental é $^6A_1(^6S)$. Os níveis eletrônicos do Mn^{2+} são influenciados pela simetria do sítio em que se encontra e do campo cristalino local, que pode provocar a degenerescência desses níveis (BLASSE e GRABMAIER, 1994; DRAGOMAN e DRAGOMAN, 2002; TAMATANI, 2007).

A emissão do Mn^{2+} , na configuração *high spin*, consiste de uma banda larga, que pode variar da região espectral do verde até o vermelho (490 – 750 nm). Quando o Mn^{2+} ocupa um sítio com simetria tetraedral, seus níveis eletrônicos ficam submetidos a um campo cristalino fraco e sua emissão ocorre na região de menores comprimentos de onda. Se a coordenação do íon for octaédrica, e este submetido a campos cristalinos mais intensos, a emissão acontece entre o laranja e o vermelho. A transição responsável por estas emissões é $^4T_1(^4G) \rightarrow ^6A_1(^6S)$, que não é permitida pela regra de *spin*, e como consequência o tempo de decaimento da luminescência é longo, da ordem de microssegundos (BLASSE e GRABMAIER, 1994; DRAGOMAN e DRAGOMAN, 2002; TAMATANI, 2007).

Devido a características como o tempo de decaimento longo, o Mn^{2+} tem sido utilizado na preparação de fósforos, como o $Li_2ZnGeO_4:Mn^{2+}$ e $NaCaPO_4: Mn^{2+}$ (SHANG, *et al.*, 2012; SHI, *et al.*, 2010). Esse tipo de íon também tem sido usado em fontes fônicas com mecanismos de transferência de energia em sistemas co-dopados, por exemplo, Mn^{2+} e Ce^{3+} (WANG, *et al.*, 2003; SURYAMURTHY e PANIGRAHI, 2007; LI, *et al.*, 2011).

2.8 Cintiladores

A detecção de radiação ionizante, através da emissão de luz devido à sensibilização de certos tipos de materiais, é uma técnica bastante antiga que teve seu início em 1895, quando Wilhelm Conrad Röntgen descobriu os raios X. Em seus experimentos com tubos de raios catódicos, Röntgen percebeu que a radiação X era capaz de sensibilizar uma tela de $K_2Pt(CN)_4$. Desde então, materiais capazes de detectar a radiação ionizante são desenvolvidos e utilizados em diversas áreas, a exemplo do $CaWO_4$, que foi usado durante muitos anos em telas para imagens médicas (BLASSE, 1994; DERENZO, *et al.*, 2003; NIKL, 2006).

Os materiais luminescentes, capazes de absorver radiação ionizante e a converter em luz ultravioleta ou visível, são chamados de cintiladores. Cintiladores são comumente utilizados como sensores primários em sistemas de detecção de radiação e suas principais aplicações são em dispositivos de obtenção de imagens médicas, inspeção industrial, dosimetria, medicina nuclear e física de altas energias (GRESKOVIC e DUCLOS, 1997; Eijk, 2002; ANNENKOV, *et al.*, 2005; NIKL, 2006; KOBAYASHI e ISHII, 2007; CHERRY, *et al.*, 2012; STEFANOWICZ, *et al.*, 2013).

Os cintiladores podem ser orgânicos ou inorgânicos e existem, basicamente, seis tipos de materiais usados em sistemas de detecção de radiação: monocristais, cerâmicas policristalinas, vidros, pós, plásticos e gases inertes. Cada um desses materiais deve atender a requerimentos específicos, que dependem da aplicação que será dada ao cintilador. No exemplo a seguir, são comparados os monocristais de $NaI:Tl$ e $Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO), bastante empregados na medicina nuclear (GRESKOVICH e DUCLOS, 1997; CHERRY, *et al.*, 2012; MACEDO, *et al.*, 2004):

- i: O $NaI:Tl$ é utilizado em gama-câmaras, na tomografia computadorizada de emissão de fóton único (*Single photon emission computed tomography – SPECT*). As características como a densidade, $3,67\text{ g/cm}^3$, e a presença de um elemento com alto número atômico (Iodo, $Z = 53$) no $NaI:Tl$, permitem que fótons γ emitidos por radionuclídeos como o ^{99m}Tc e o ^{201}Tl , com energia entre 50 e 250 KeV, sejam detectados com boa eficiência e discriminação de energia, através do mecanismo de absorção fotoelétrica.

ii: Na tomografia por emissão de pósitrons (*Positron emission tomography – PET*) são necessários cintiladores capazes de detectar fótons com energias da ordem de 511 keV oriundos do fenômeno da aniquilação de pares. Ou seja, são necessários cintiladores com alta densidade e alto número atômico efetivo, a exemplo do $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (densidade = 7,1 g/cm³, $Z_{\text{efetivo}} = 73,1$).

As características de um cintilador ideal, seja orgânico ou inorgânico, são a alta eficiência na conversão da radiação absorvida em luz; linearidade, ou seja, a geração de luz por um cintilador deve ser proporcional à energia depositada pela radiação; transparência ao comprimento de onda da própria emissão; tempo curto de decaimento da luminescência induzida, isto é, o tempo característico de decaimento da luminescência, deve ser menor que o intervalo entre dois pulsos que estimulem o material, para que haja boa resolução temporal da detecção; boa qualidade óptica e a possibilidade de serem fabricados em diversos formatos e tamanhos, que sejam adequados a cada sistema de detecção; índice de refração próximo ao do vidro (~1,5), para permitir o acoplamento do cintilador a sistemas eletrônicos de detecção como fotomultiplicadoras e fotodiodos (KNOLL, 2010).

Um conjunto de características também importantes aos cintiladores e buscadas, principalmente em materiais inorgânicos, são a estabilidade química e a resistência mecânica, que permitam o fácil manuseio e o uso nas mais diversas condições de temperatura e umidade; espectro de emissão sintonizável, que permita o uso de vários sistemas eletrônicos de detecção como fotomultiplicadora, cuja faixa de detecção é de 200 a 500 nm e fotodiodos, 500 – 900 nm; e, dureza à radiação, ou seja, a resistência a danos provocados pela ação da radiação (DERENZO, *et al.*, 2006; NIKL, 2006; GRESKOVICH e DUCLOS, 1997; BLASSE, 1994).

Nenhum material reúne simultaneamente todas as características de um cintilador ideal. Em geral, um subconjunto das propriedades citadas, combinadas à aplicação que esse material terá, é que são determinantes na escolha de um cintilador (KNOLL, 2010). Por exemplo, dois dos cintiladores mais eficientes, conhecidos comercialmente, o NaI:Tl e CsI:Tl, possuem um conjunto de propriedades indesejadas. O primeiro é altamente higroscópico, o que dificulta seu manuseio e limita o ambiente em que será utilizado, enquanto o segundo, apresenta tempo de decaimento luminescente longo (~ 1 μs), inviabilizando o seu uso em sistemas de detecção coincidente, ou de alta resolução temporal. Além disso, ambos são bastante frágeis

mecanicamente, possuem baixa estabilidade térmica e são difíceis de ser obtidos em formas e tamanho variados. No entanto, os dois materiais são os cintiladores inorgânicos de maior eficiência de conversão luminosa. Outro exemplo é o Xenônio pressurizado, utilizado em detectores de raios X, que é bastante linear, mas possui baixa eficiência de detecção, devido à baixa absorção intrínseca de raios X. Os cintiladores orgânicos, como plásticos, comumente utilizados em espectroscopia beta e em detecção de nêutrons rápidos, são materiais, em geral, fáceis de ser obtidos, possuem tempos de respostas muito curtos (~1 ns), mas têm baixa eficiência luminescente (BLASSE, 1994; GRESKOVICH e DUCLOS, 1997; KNOLL, CHERRY, *et al.*, 2012).

As cerâmicas são um conjunto de materiais com alto potencial para o desenvolvimento de novos cintiladores. As cerâmicas possuem alta estabilidade química e térmica, e podem ser obtidos através de métodos mais simples e rápidos que os monocristais, os quais são amplamente utilizados em sistemas de detecção de radiação (BLASSE, 1994; GRESKOVICH e DUCLOS, 1997).

A possibilidade de inserir dopantes na estrutura de um sólido cristalino torna possível a obtenção de materiais com características que atendam aos requerimentos de uma dada aplicação, tais qual a alta eficiência na conversão da radiação em luz, rápidos tempo de decaimento da luminescência e espectro de emissão sintonizável (GRESKOVICH e DUCLOS, 1997; NIKL, 2006; KOBAYASHI e ISHII, 2007).

O desenvolvimento de cintiladores cerâmicos foi iniciado com a preparação de cerâmicas policristalinas, dopadas com íons terras raras. De acordo com GRESKOVICH e DUCLOS (1997), um dos principais resultados desse desenvolvimento foi a preparação de $(Y,Gd)_2O_3: Eu^{3+}$, que são empregados em detectores de raios X de alta performance em tomografia computadorizada. Os $(Y,Gd)_2O_3: Eu^{3+}$ são exemplos de materiais de simples obtenção e quando densificados e ativados termicamente, cerâmicas luminescentes transparentes podem ser obtidas nos mais variados tamanhos e formatos (YAVETSKIY, *et al.*, 2012; GRESKOVICH e DUCLOS, 1997).

O $Bi_4Ge_3O_{12}$, bastante conhecido na forma de monocristal, também pode ser obtido na forma de pós cerâmicos e alcançar altos graus de transparência quando densificados e termicamente tratados, apresentando características semelhantes aos monocristais (MACEDO, *et al.*, 2004). Isso significa que peças de BGO, em diferentes tamanhos e formatos, podem ser obtidas e utilizadas em aplicações já existentes. Usando métodos de preparação de cerâmicas, também se torna mais simples a

modificação de algumas propriedades ópticas desse cintilador, por exemplo, pela inserção de um dopante em sua estrutura cristalina (GRESKOVICH e DUCLOS, 1997).

Em 2007, foi demonstrado por SANTANA, *et al.*, que a presença de dopantes como Eu^{3+} , Nd^{3+} favorecem o aumento da intensidade luminescente quando comparados ao BGO não-dopado.

Cerâmicas cintiladoras dopadas com Ce^{3+} , têm resultado em materiais com alta eficiência e rápidos tempos de decaimento da luminescência. A resposta primária desses cintiladores é atribuída ao íon Ce^{3+} , cuja luminescência está ligada à transição eletrônica $5d^1 \rightarrow 4f^1$, permitida pelas regras de seleção, a qual ocorre em tempos da ordem de dezenas de nanosegundos (EJIK, 2002; BLASSE, 1994; KNOLL, 2010; DERENZO, *et al.*, 2003; NIKL, 2006; YAMAGA, *et al.*, 2009; KOBAYASHI e ISHII, 2007).

Dependendo da matriz cristalina em que Ce^{3+} esteja inserido, a região de emissão do cintilador é uma banda larga, que pode compreender a faixa do ultravioleta ou visível, na região do azul. Alguns exemplos de materiais com essa característica e que tem sido usados em aplicações, com a necessidade de respostas rápidas, são o $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ e o $\text{LuYSiO}_5:\text{Ce}^{3+}$, cujos tempos de decaimento da luminescência variam de 40-44 ns e são tão eficientes quanto cintiladores bem estabelecidos, como o BGO, porém menos eficientes que os monocrystalais de $\text{NaI}:\text{Tl}$ e $\text{CsI}:\text{Tl}$ (BLASSE, 1994; NIKL, 2006; KNOLL, 2010; RICCI, *et al.*, 2011; CHERRY, *et al.*, 2012, XIE, *et al.*, 2013).

Algumas variáveis em cintiladores cerâmicos, tal qual o grau de transparência, densidade e número atômico efetivo (Z_{efetivo}) são determinantes na aplicação desses materiais. A densidade e o número atômico efetivo são críticos, pois estão diretamente ligadas ao coeficiente de absorção da radiação, consequentemente, à espessura do cintilador, necessária ao sistema de detecção numa determinada faixa de energia. Em materiais com baixa densidade ou baixo Z_{efetivo} , é necessária a utilização de peças cada vez mais espessas. Com o aumento da espessura, o grau de transparência se torna um ponto crítico, pois a luz da cintilação deve ser transferida ao fotodetector de maneira eficiente. O grau de transparência de uma cerâmica cintiladora é dado pela a medida direta da transmissão de luz em um comprimento de onda específico. Esta medida é influenciada pela microestrutura do material, pois a luz é transmitida através de reflexões e espalhamentos na superfície, assim como espalhamentos dentro do material até chegar ao fotodetector (GRESKOVICH e DUCLOS, 1997).

Em geral, cerâmicas tendem a transmitir menos luz que um monocrystal do mesmo material. Então, uma das estratégias para que se evite essa menor transmissão é

a preparação de cerâmicas altamente densificadas e transparentes, de maneira que se evite a formação de poros ou centros espalhadores de luz na microestrutura do material. Isso faz com que efeitos como a autoabsorção e a dispersão de luz sejam minimizados (GRESKOVICH e DUCLOS, 1997; MACEDO, *et al.*, 2004).

Uma forma de se obter cerâmicas altamente densificadas é preparando pós cerâmicos nanoestruturados. Devido à alta reatividade superficial das nanopartículas (CAO e WANG, 2011), é possível que sejam alcançados altos graus de densificação, sinterização e transparência nesses materiais. Considerando que cada nanopartícula seja um cintilador, após a densificação e sinterização, a cerâmica terá as propriedades de cintilação, com a característica adicional de transparência (CHAIM, *et al.* 2007; XIE, *et al.*, 2013). Um exemplo de sucesso neste tipo de preparação é citado por YAVETSKIY, *et al.*, (2012) que obteve cerâmicas densas e transparentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, a partir de pós cerâmicos nanoestruturados, preparados pelo método de co-precipitação.

A sinterização é um processo, no qual um pó compactado é tratado termicamente, e ao final, um sólido único é obtido. Nesta etapa, há a densificação da massa do material e crescimento de grão, através do transporte de matéria, ou seja, da difusão (GRESKOVICH e DUCLOS, 1997; MACEDO, *et al.*, 2004; XIE, *et al.*, 2013).

O mecanismo geral de luminescência, em cintiladores orgânicos, é oriundo da absorção de radiação ionizante, a qual gera transições eletrônicas na estrutura dos níveis de energia de uma molécula, independente do seu estado físico, seguida da sua de-excitção e emissão de luz (KNOLL, 2010; CHERRY, *et al.*, 2012).

Em cintiladores como os sólidos cristalinos, cujo *band gap* é largo, o mecanismo de luminescência depende dos estados de energia determinados pela rede cristalina do material e, em geral, não se trata de processos simples. O processo de luminescência, em cintiladores inorgânicos, pode ser subdividido em três etapas: conversão, transporte e luminescência (BLASSE, 1994; ROGALEV e GOULON, 2002; DERENZO, *et al.*, 2003; NIKL, 2006; KNOLL, 2010).

i: Conversão – é o primeiro estágio e dura da ordem de picosegundos. Nesta etapa, há a interação entre fótons de alta energia com o cintilador, provocando a ionização do material, seguida de decaimentos radiativos, não radiativos e de espalhamentos inelásticos entre elétrons. Neste processo, muitos pares elétrons-buracos são gerados e termalizados nas bandas de condução e valência.

- ii: Transporte – este é o estágio menos previsível no mecanismo de luminescência de um sólido inorgânico. Aqui, há a migração dos portadores de carga através da estrutura eletrônica do material, podendo estes ser armadilhados em níveis eletrônicos na banda proibida, gerados por defeitos; perder energia através de recombinações não radiativas; formar excitons livres ou ligados às impurezas presentes na rede cristalina, etc. Nesta etapa, os centros luminescentes, podem ser excitados, por exemplo, pela energia gerada na captura de pares elétrons-buraco.
- iii: Luminescência – esta etapa está relacionada à recombinação radiativa de pares elétrons-buracos nos centros opticamente ativos do cintilador, seguidos da emissão de luz.

Há muitas espécies luminescentes e vários mecanismos de cintilação possíveis em sólidos inorgânicos. Como citado anteriormente, a luminescência pode ser intrínseca ou extrínseca ao material cristalino. No caso de sólidos com luminescência extrínseca, a emissão de luz acontece devido à presença de impurezas/dopantes ou defeitos induzidos no sólido. Já em sólidos com luminescência intrínseca, a emissão luminescente pode envolver mecanismos como a recombinação entre elétrons e buracos interbanda; a luminescência de excitons livres, auto armadilhados ou armadilhados em defeitos; transições radiativas entre níveis de mais internos e a banda de valência (transições *core-band* ou materiais com luminescência cruzada) (DERENZO, *et al.*, 2003; NIKL, 2006).

2.9 Absorção de raios X

Os primeiros estudos sobre absorção de raios X (*X-ray absorption spectroscopy* - XAS) ou estrutura fina de absorção de raios X (*X-ray absorption fine structure* - XAFS) foram iniciados na década de 1920, mas somente na década de 1970, com os estudos de Sayers, Stern e Lytle, uma base teórica para essa técnica foi consolidada. Desde então, a XAS se tornou uma ferramenta poderosa na caracterização de materiais. A XAS tem se desenvolvido paralelo à evolução de fontes de luz síncrotron, que datam seu início, experimental, de meados da década de 1940 (ROBINSON, 2009).

A luz síncrotron é um tipo de radiação eletromagnética, produzida quando elétrons acelerados a velocidades próximas à da luz têm suas trajetórias desviadas por meio de campos magnéticos fortes. Quando a trajetória dos elétrons acelerados é alterada, é emitida uma radiação altamente intensa, brilhante, polarizada, colimada, capaz de ser sintonizada desde o infravermelho até os raios X. A luz síncrotron é possível de ser emitida em pulsos extremamente curtos, possibilitando o estudo de propriedades dependentes do tempo e também é utilizada na caracterização da matéria através de diversas técnicas como a absorção de raios X, difração de raios X, etc⁹. A Figura 2.9 ilustra a estrutura de um laboratório síncrotron.

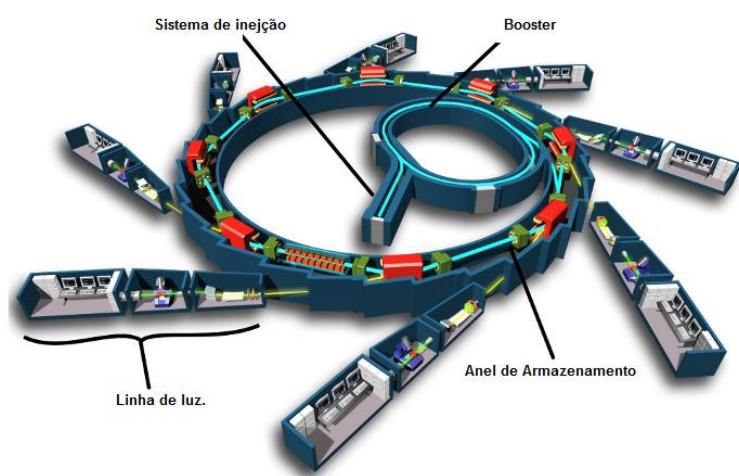


Figura 2.9 Ilustração da estrutura de um laboratório síncrotron¹⁰.

A única fonte de luz síncrotron da América Latina está situada no Brasil. O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), que está sediado no campus do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) na cidade de Campinas/SP, opera desde 1997¹¹ e é uma das principais infraestruturas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho.

⁹ Definição de radiação síncrotron disponível em: <http://www.lightsource.ca/education/whatis.php>. Acessado em 17 de fevereiro de 2014

¹⁰ Disponível: <http://www.chemicalghosts.org/research/synchrotron-science/>, Acessado em 28 de março de 2014

¹¹ Informação disponível em: <http://lnls.cnpe.m.br/about-us/history/>. Acessado em 17 /02/2014.

A espectroscopia de absorção de raios X é o principal ponto aqui destacado. Esta técnica é direcionada ao estudo do coeficiente de absorção de uma amostra como função da energia incidente, $\mu(E)$ (BUNKER, 2010).

A XAS é uma modulação da probabilidade de absorção de raios X por um átomo, devido a seu estado físico ou químico. Isso faz dessa técnica, uma poderosa ferramenta no estudo da ordem local de átomos e íons, estado de oxidação, química de coordenação e permite conhecer quais as espécies imediatamente próximas ao elemento selecionado (NEWWILLE, 2004). Ou seja, com a XAS, a estrutura local de um conjunto de elementos pode ser investigada.

A física da XAS é baseada na absorção de raios X através do efeito fotoelétrico. O efeito fotoelétrico, explicado por Einstein em 1905, consiste na incidência de um fóton com energia igual ou superior à energia de ligação de um elétron mais interno ao átomo, fazendo com que ao absorver essa radiação, o elétron seja ejetado para um estado do *continuum* (ver item 2.4).

Quando a energia do fóton de raios X incidente é igual à energia de ligação do elétron, há um forte aumento no coeficiente de absorção formando o que se chama de borda de absorção. Na XAS, o coeficiente de absorção de raios X é investigado como função da energia nas regiões próximas e acima dessas bordas (NEWWILLE, 2004).

O espectro de XAS é dividido em três regiões principais: pré-borda, borda de absorção e a região de transições para o *continuum* que também é subdividida em duas: absorção de raios X próximo à estrutura da borda (*X-ray absorption near edge spectroscopy* – XANES) e a *Extended X-ray absorption fine structure* – EXAFS (Figura 2.10).

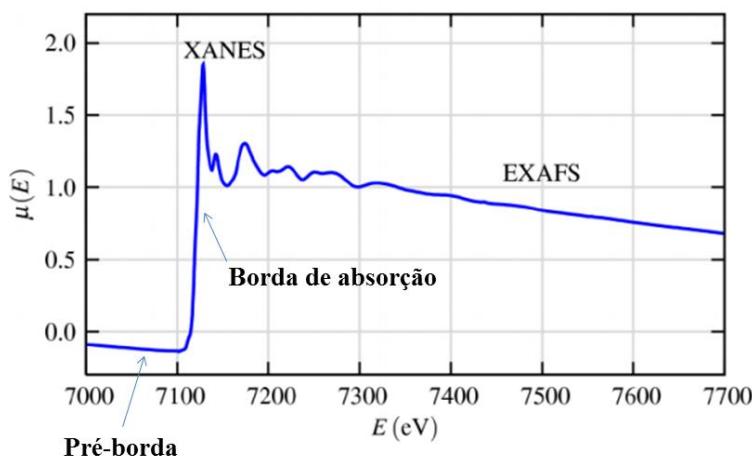


Figura 2.10 Espectro de absorção de raios X do FeO na região da borda K do Fe. Representação das regiões de pré-borda, borda e de transições para o contínuo (XANES e EXAFS). Adaptado de NEWVILLE (2004).

A pré-borda é a região relacionada a transições provocadas pela absorção de energia menor que a energia de ligação de um elétron mais interno ao átomo. Esta região somente acontece quando o absorvedor possui estados eletrônicos desocupados ou parcialmente ocupados.

A região da borda de absorção é caracterizada pelo forte aumento da intensidade de absorção e corresponde a transições em que a energia de excitação dos raios X incididos sobre a amostra é exatamente igual ou maior que a energia de ligação do elétron, o qual será ejetado do material após essa interação. Quando a energia de excitação é maior que a energia de ligação do elétron, o excesso de energia é carregado pelo fotoelétron na forma de energia cinética.

A região de transições para o *continuum* é subdividida nas regiões de i – XANES que está compreendida até 50 eV acima da borda e ii – EXAFS, que está na região maior do que 50 eV em relação da borda de absorção de uma das camadas do átomo absorvedor.

Na região de XANES, o fotoelétron é ejetado com baixa energia cinética, de zero algumas dezenas de elétron-volts acima da energia de Fermi. Nessa região, o livre caminho médio é grande e há múltiplos espalhamentos inelásticos entre os elétrons ejetados e os íons da matriz cristalina. Nestes espalhamentos, as funções de onda planas dos fotoelétrons serão distorcidas pelas interações sofridas com os centros espalhadores e o potencial Coulombiano nessa região será alterado. Assim, o espectro de XANES fornece informações sobre as características eletrônicas do absorvedor, como por exemplo, valência, tipo de ligante e ambiente de coordenação. A análise quantitativa de XANES é bastante complexa e não há um modelo estabelecido para a equação de Schrödinger considerando todas as variáveis de interação que são assumidas por estes elétrons (NEWVILLE, 2004).

A região de EXAFS corresponde às oscilações mais suaves do espectro de absorção de raios X. Nessa região, são analisadas as interações entre dois átomos: um absorvedor e outro retroespalhador. As interações entre essas duas espécies acontecem quando um fotoelétron, cuja energia cinética é maior que na região de XANES, interage com o átomo retroespalhador e retorna ao absorvedor através de um espalhamento simples, trazendo consigo informações geométricas da trajetória percorrida. EXAFS é sensível às espécies atômicas vizinhas e fornece informações sobre a ordem local do absorvedor. No ANEXO é mostrada a dedução heurística da equação de EXAFS.

A detecção do sinal de XAS é feita através de três modos principais: transmissão, fluorescência e *total electron yield* – TEY¹². As considerações experimentais para que as diferentes técnicas de medidas sejam utilizadas, estão relacionadas às características da amostra.

No modo de transmissão, que é o modo mais simples e mais utilizado nesse tipo de experimento, amostras com alta concentração da espécie de interesse e com espessura fina são requeridas. Neste modo, informações sobre o *bulk* do material são obtidas.

O modo de transmissão é baseado na Lei de Beer-Lambert, em que um feixe monocromático de radiação, com intensidade I_0 , passa por um meio absorvedor de espessura x , e é reduzido à intensidade I , conforme descrito na Figura 2.11 e na Eq. 2.19:

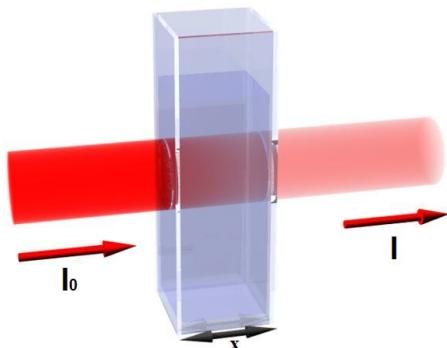


Figura 2.11 Ilustração do processo de transmissão da radiação através de um meio absorvedor de espessura x .

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x}$$

Eq. 2.19

O modo de fluorescência é utilizado no estudo de amostras com baixa concentração das espécies de interesse. Neste modo, o coeficiente de absorção é proporcional à fluorescência de raios X (Eq. 2.20) emitida, quando os elétrons de valência preenchem as camadas mais internas dos átomos ionizados pelo processo de absorção.

¹² Descrição dos modos de detecção de XAFS disponível em:

http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Spectroscopy/X-ray_Spectroscopy/XANES%3A_Application#Measurement_Methods. Acessado em 17 de Fevereiro de 2014.

$$\mu \sim I_f / I_0 \quad \text{Eq. 2.20}$$

Em que:

I_f : intensidade da fluorescência

Através de TEY, é possível conhecer principalmente sobre a absorção de espécies que estão na superfície da amostra. Neste modo, o coeficiente de absorção é proporcional à quantidade de elétrons emitidos, sejam eles fotoelétrons ou Auger.

2.10 Luminescência óptica estimulada por raios X

A história da luminescência óptica excitada por raios X (*X-ray excited optical luminescence* – XEOL) foi iniciada com a descoberta dos raios X, em 1895, quando Röntgen percebeu que aquela fonte de radiação gerava luminescência numa tela $K_2Pt(CN)_4$. Desde então, a emissão de luz devido à absorção de radiação ionizante é estudada.

A XEOL é uma técnica *photon in – photon out*, que está diretamente ligada ao fenômeno de absorção de raios X e ao estudo das propriedades ópticas de materiais emissores de luz. Com o advento da luz síncrotron, essa técnica se tornou uma poderosa ferramenta analítica capaz de mapear centros opticamente ativos, utilizando energias específicas para excitar elementos, cujas estruturas eletrônicas são ligadas aos canais de luminescência do material. Esta técnica é também bastante útil em estudos de fenômenos dependentes de tempos, da ordem de nanosegundos, através do monitoramento o tempo de emissão entre pulsos de raios X extremamente curtos (WARD, *et.al.*, 2013; ROGALEV e GOULON, 2002).

O processo de emissão luminescente quando um material é excitado por raios X, também chamado de radioluminescência ou cintilação, ocorre através de diversos mecanismos que envolvem a criação de pares elétrons-buracos, transferência de energia e relaxamento da rede (ver seção 2.8). Ao incidir radiação X sobre uma amostra, elétrons de camadas mais internas dos átomos são ejetados, ionizando a matéria. A fim de retornar ao seu estado de menor energia, os átomos ionizados passam por diversos processos de desexcitação, como transições radiativas e não radiativas emitindo energia,

que pode ser absorvida por centros opticamente ativos e desencadear o processo de emissão luminescente.

A técnica de XEOL combinada à absorção de raios X (XAS) permite que informações sobre as propriedades ópticas e eletrônicas de um material sejam conhecidas. Desta forma, o comportamento da luminescência é monitorado em função da energia de excitação, na região da borda de absorção, da espécie em análise. Nos espectros de emissão XEOL são observados os perfis de emissão dos centros opticamente ativos no material, após o processo de excitação iniciado pela absorção de raios X.

Os estudos de decaimento da XEOL são de fundamental importância na caracterização de cintiladores, uma vez que está relacionado a uma das principais características deste tipo de material: a constante de decaimento característico (τ).

A constante de decaimento característico (τ) está relacionada à média de tempo necessária para que estados excitados sejam esvaziados através de transições radiativas, e de maneira geral, esse processo segue um comportamento cinético de primeira ordem (YUKIHARA e MCKEEVER, 2011), conforme mostra a Eq. 2.21:

$$I(t) = I_{\infty} + Ae^{-t/\tau} \quad \text{Eq. 2.21}$$

Em que:

$I(t)$ é a intensidade luminescente no instante t

I_{∞} representa a intensidade relativa da constante residual

A é representa a intensidade relativa do processo de decaimento

t é a constante de decaimento característico.

Os estudos de XEOL com boa resolução temporal permitem que processos de excitação e emissão luminescente sejam melhor entendidos, ajudando a compor mecanismos que expliquem o processo de luminescência dos cintiladores.

Capítulo 3 – Metodología

3 METODOLOGIA

3.1 Apresentação

Neste capítulo são descritos os procedimentos de preparação dos cintiladores cerâmicos através das metodologias: síntese de estado sólido, sol-gel proteico, híbrida e suas variações. Também é apresentada a descrição dos procedimentos experimentais quanto às técnicas utilizadas na caracterização das amostras.

3.2 Preparação dos pós cerâmicos

Este trabalho é divido em duas etapas, sendo uma delas relacionada à comparação entre cinco diferentes formas de preparação das amostras de CAS e como isto influencia suas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas. Para o estudo das propriedades ópticas, foi preparado um sistema dopado por Ce, doravante chamado CAS:Ce. A outra etapa do trabalho está associada à investigação da obtenção de CAS, a partir da metodologia híbrida assistida por água de coco, e ao estudo das propriedades ópticas de cintiladores dopados com Ce, Eu, Mn, CeEu, CeMn e EuMn, preparados pela metodologia em questão.

As metodologias empregadas na obtenção de CAS e CAS:Ce foram o sol-gel proteico (SGP), a síntese de estado sólido (SES) e o método híbrido (MH). Na metodologia híbrida, foram utilizados diferentes tipos de solventes: água de coco, água e uma solução de 0,5 mol/L de treonina. Os demais cintiladores foram preparados através do método híbrido assistido por água de coco.

Os reagentes utilizados foram os seguintes:

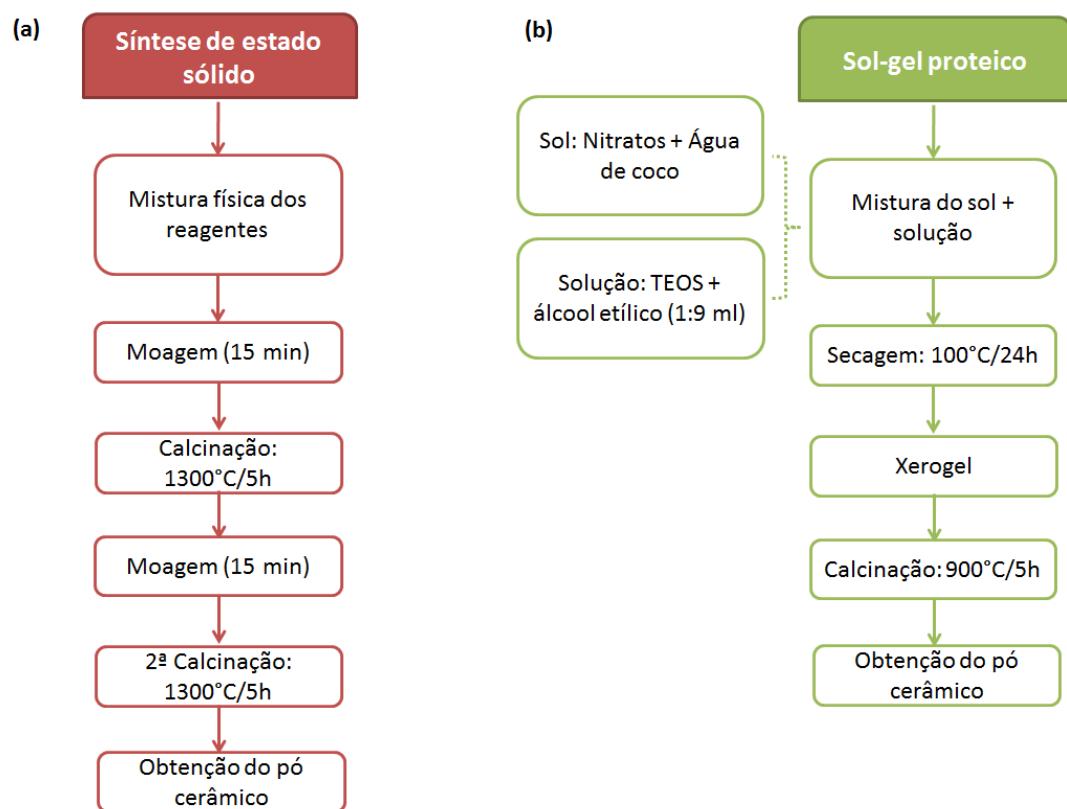
- Síntese de estado sólido: CaCO_3 (P.A., Neon), Al_2O_3 e SiO_2 (ambos da Indústria Cerâmica Sergipe S/A).
- Sol-gel proteico: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ambos P.A., Vetec). Como fonte de silício foi utilizado o $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$ (tetraetilortossilicato – TEOS), (P.A.,

Synth). Foram utilizados o C_2H_5OH (P.A., Synth) e a água de coco como solventes iniciais da síntese.

- Híbrido: $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ambos de pureza analítica, da Vetec), SiO_2 (Indústria Cerâmica Sergipe S/A). Os solventes iniciais foram: água deionizada, água de coco *in natura* e uma solução 0,5 mol/L de treonina ($C_4H_9NO_3$, 98%, Sigma). Foram feitas preparações distintas em função de cada solvente.

Na obtenção das amostras dopadas foram utilizados os seguintes reagentes: $Eu(NO_3)_3$ (99,999%, Aldrich), $Mn(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ (99,5%, Merck), $CeH_8N_8O_{18}$ (98,5%, Fluka).

Na Figura 3.1 são esquematizadas as etapas de preparação das amostras pelos diferentes métodos.



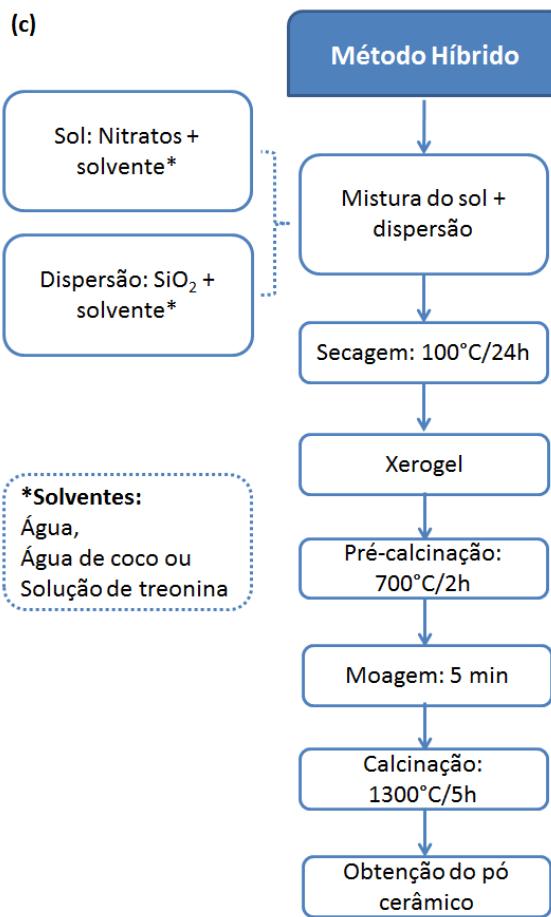


Figura 3.1 Esquema das etapas de preparação das amostras por diferentes metodologias (a) síntese de estado sólido, (b) sol-gel proteico e (c) híbrido.

As amostras dopadas foram preparadas segundo os cálculos de dopagem propostos nos trabalhos de LEJUS, *et al.*, (1996) e SIMONDI-TEISSEIRE, *et al.*, (1996). Estes autores propõem que os íons terras raras, trivalentes, neste caso Ce^{3+} e Eu^{3+} , substituem o sítio de Ca^{2+} com compensação de cargas através de $\text{Al}'\text{Si}$ ($\text{Ca}_{2(1-x)}\text{TR}_{2x}\text{Al}_{2(1+x)}\text{Si}_{1-x}\text{O}_7$, onde $\text{TR} = \text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$). Nas amostras dopadas por Mn^{2+} , espera-se que a substituição seja isovalente com o Mn^{2+} ocupando um sítio de Ca^{2+} ($\text{Ca}_{2(1-x)}\text{Mn}_{2x}\text{Al}_2\text{SiO}_7$).

Na Tabela 3.1 são listadas as amostras de CAS dopado e co-dopado, sintetizadas a partir das diferentes metodologias:

Tabela 3.1 Lista das amostras preparadas por diferentes metodologias.

Método	Amostra	Fórmula
Sol-gel proteico	CAS	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$
	CAS: 0,5%Ce ou CAS:Ce	$\text{Ca}_{1,99}\text{Ce}_{0,01}\text{Al}_{2,01}\text{Si}_{0,99}\text{O}_7$
Síntese de Estado sólido	CAS	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$
	CAS: 0,5%Ce ou CAS:Ce	$\text{Ca}_{1,99}\text{Ce}_{0,01}\text{Al}_{2,01}\text{Si}_{0,99}\text{O}_7$
Híbrido Água	CAS	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$
	CAS: 0,5%Ce ou CAS:Ce	$\text{Ca}_{1,99}\text{Ce}_{0,01}\text{Al}_{2,01}\text{Si}_{0,99}\text{O}_7$
Híbrido Treonina	CAS	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$
	CAS: 0,5%Ce ou CAS:Ce	$\text{Ca}_{1,99}\text{Ce}_{0,01}\text{Al}_{2,01}\text{Si}_{0,99}\text{O}_7$
Híbrido Água de coco	CAS	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$
	CAS: 0,5%Ce ou CAS:Ce	$\text{Ca}_{1,99}\text{Ce}_{0,01}\text{Al}_{2,01}\text{Si}_{0,99}\text{O}_7$
	CAS: 0,5%Eu	$\text{Ca}_{1,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Al}_{2,01}\text{Si}_{0,99}\text{O}_7$
	CAS: 0,5%Mn	$\text{Ca}_{1,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Al}_2\text{SiO}_7$
	CAS: 2%Ce	$\text{Ca}_{1,96}\text{Ce}_{0,04}\text{Al}_{2,04}\text{Si}_{0,96}\text{O}_7$
	CAS: 2%Eu	$\text{Ca}_{1,96}\text{Eu}_{0,04}\text{Al}_{2,04}\text{Si}_{0,96}\text{O}_7$
	CAS: 2%Mn	$\text{Ca}_{1,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Al}_2\text{SiO}_7$
	CAS: 0,25% (CeEu)	$\text{Ca}_{1,99}\text{Ce}_{0,005}\text{Eu}_{0,005}\text{Al}_{2,01}\text{Si}_{0,99}\text{O}_7$
	CAS: 0,25% (CeMn)	$\text{Ca}_{1,99}\text{Ce}_{0,005}\text{Mn}_{0,005}\text{Al}_{2,005}\text{Si}_{0,995}\text{O}_7$
	CAS: 0,25% (EuMn)	$\text{Ca}_{1,99}\text{Eu}_{0,005}\text{Mn}_{0,005}\text{Al}_{2,005}\text{Si}_{0,995}\text{O}_7$
	CAS: 1%Ce2%Mn	$\text{Ca}_{1,98}\text{Ce}_{0,02}\text{Mn}_{0,04}\text{Al}_{2,02}\text{Si}_{0,98}\text{O}_7$

No estudo sobre a formação do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, pelo método híbrido assistido com água de coco, foram obtidas amostras dos precursores tratados nas temperaturas de 100, 700, 900, 950, 1100 e 1300°C.

3.3 Análises térmicas

As análises térmicas têm sido desenvolvidas desde o final do século XIX e são poderosas ferramentas no estudo do comportamento térmico dos materiais. O emprego destas técnicas tem como objetivo monitorar e conhecer mudanças nas propriedades de uma amostra, quando esta é submetida a um programa controlado de aquecimento. Essas mudanças vão desde variações físicas, como transições cristalinas, a mudanças químicas, como reações com alteração na estrutura do material (HAINES, 2002).

Neste trabalho, a análise térmica diferencial (DTA) foi utilizada com o propósito de identificar possíveis eventos de cristalização, enquanto a termogravimetria (TG) foi empregada na verificação da estabilidade quanto à perda de massa dos precursores do aluminossilicato de cálcio. Combinando as duas técnicas, o principal objetivo foi determinar as melhores condições de calcinação das amostras.

As medidas foram feitas a partir dos xerogéis, no caso das amostras preparadas pelo processo sol-gel e pelo método híbrido, e, para a mistura física dos óxidos e carbonatos, no caso da amostra preparada pela síntese de estado sólido. Para isso, utilizou-se um equipamento SDT 2960 da *TA Instruments*, com atmosfera de ar sintético, fluxo 100 mL/min, porta amostra de platina e o programa de aquecimento variou desde a temperatura ambiente a 1200°C a uma taxa de 10°C/min. A Figura 3.2 ilustra o aparato de medidas de DTA/TG. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Análises térmicas dos Laboratórios Multiusuários da UFS.

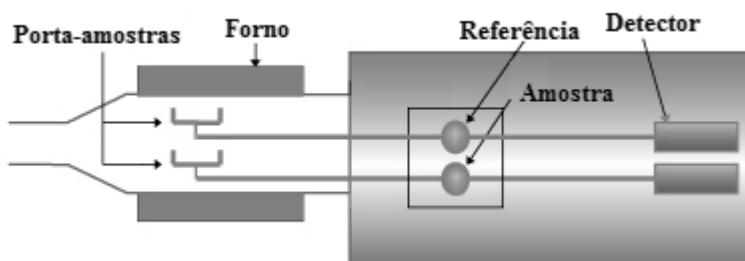


Figura 3.2 Diagrama do aparato de DTA/TG¹³.

3.4 Difração de raios X

Os raios X foram descobertos no final do século XIX e desde então muitas aplicações têm sido dadas a esse tipo radiação. Em 1912, von Laue, previu que era possível investigar a estrutura de materiais usando este tipo de onda eletromagnética. Uma vez que as distâncias interatômicas em um cristal são da mesma ordem que os comprimentos de ondas dos raios X, (10^{-10} m), os planos cristalinos poderiam difratar a radiação incidida sobre eles. Foi então que, usando esse princípio, ainda em 1912, W.H. Bragg e W.L. Bragg, determinaram experimentalmente a estrutura cristalina do NaCl e formularam uma equação simples, com a qual se tornou possível prever os ângulos em que as intensidades máximas de difração seriam encontradas, a Lei de Bragg (CULLITY, 1956).

¹³ Adaptado de http://www.hitachi-hitec-science.com/en/products/thermal/tec_descriptions/tg.html, acessado em 22 de julho de 2014

Observando a Figura 3.3, pode-se notar que ao incidir radiação X sobre os planos cristalográficos de um material, esta é espalhada. Quando o espalhamento ocorre de forma coerente, interferências construtivas acontecem formando o padrão de difração daquele cristal.

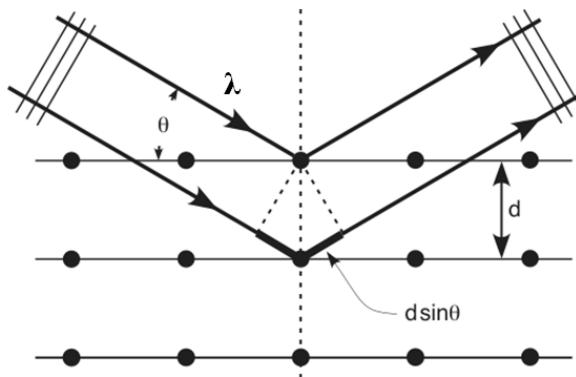


Figura 3.3 Ilustração do processo de difração de raios-X por um material cristalino.

O comportamento observado na Figura 3.3. é, matematicamente, expressado através da Eq. 3.1, Lei de Bragg, que relaciona o comprimento de onda do feixe incidente (λ), a distância entre os planos cristalográficos (d) e o ângulo de difração (θ) (CULLITY, 1956):

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad \text{Eq. 3.1}$$

As medidas de difração de raios X (DRX) foram obtidas de duas maneiras: *in situ* e *ex situ*. Os difratogramas *ex situ*, foram registrados à temperatura ambiente, no Laboratório de Difração de Raios X dos Laboratórios Multusuários da UFS, usando um difratômetro Rigaku Ultima+ RINT 2000/PC, operando no regime de 40 kV / 40 mA, radiação K_{α} Co ($\lambda = 1,70926 \text{ \AA}$), varredura contínua de $2^\circ/\text{min}$ e 2θ de 10 a 70° . Foram adquiridas medidas desse tipo para todas as amostras apresentadas neste trabalho.

As medidas de raios X *in situ*, dinâmicas ou em modo de alta resolução temporal, foram feitas somente para a amostra produzida pelo método híbrido, cujo solvente da síntese foi a água de coco. Esta amostra foi pré-tratada a 700°C e sua calcinação aconteceu simultânea à aquisição dos dados de difração de raios X. Os dados

foram adquiridos na linha *X-ray diffraction* (XRD2), no LNLS, proposta: #13475, usando um detector *Detrics*, modelo *Mythen 1 K*, linear e sensível à posição. A energia utilizada foi 8 keV ($\lambda = 1,55297 \text{ \AA}$), cada medida foi composta por cinco varreduras, as quais foram sobrepostas em $1,5^\circ$ e 2θ variou de 15 a 45° . A calcinação aconteceu desde a temperatura ambiente até a 1200°C , com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ sob fluxo de ar sintético.

A análise qualitativa das fases cristalinas foi feita através da comparação com padrões de difração disponíveis no banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) disponibilizado no Portal da Pesquisa (CAPES).

3.5 Microscopia eletrônica de varredura

Microscopia é uma ferramenta que é utilizada há séculos no estudo de materiais. A técnica consiste, basicamente, no uso de um conjunto de lentes e uma fonte de luz, para projetar imagens aumentadas de objetos. Na microscopia eletrônica, lentes eletromagnéticas e feixes de elétrons são usados no estudo da microestrutura de vários tipos de materiais. Neste trabalho, o tamanho e morfologia das partículas das cerâmicas cintiladoras foram investigados através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) por emissão de campo (*Field Emission Gun - Scanning electron microscopy – FEG-SEM*).

O processo de formação de imagens por MEV ocorre através da colisão inelástica de um feixe primário de elétrons com a amostra, seguida da emissão de elétrons secundários (*Secondary electrons – SE*), retroespelhados (*Backscattered electrons – BSE*), Auger, raios X característicos e UV/Visível (catodoluminescência) os quais são coletados por detectores apropriados. Os elétrons secundários são os mais utilizados no conhecimento da topografia de amostras (REIMER, 1998). Na Figura 3.4 é ilustrado o esquema de funcionamento de um MEV.

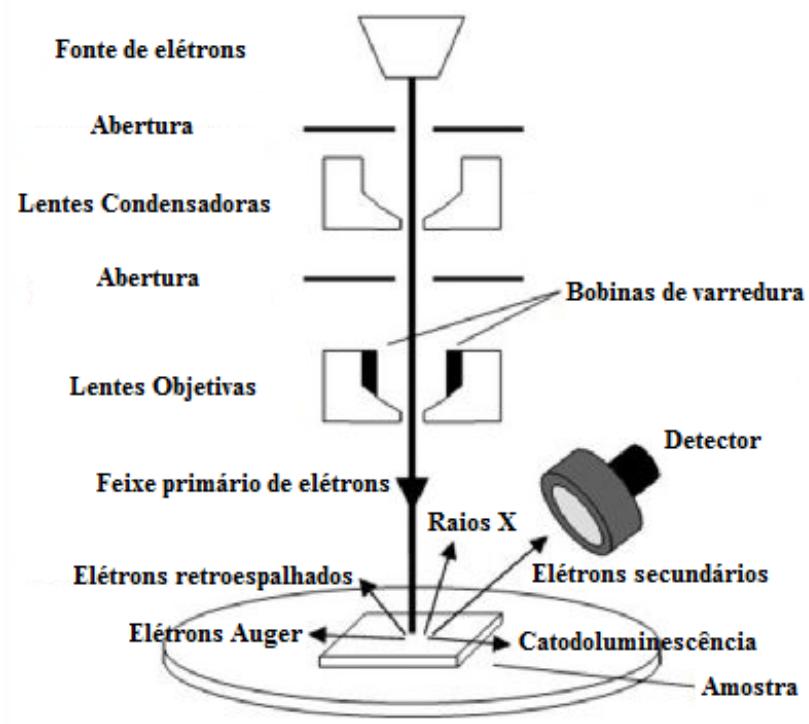


Figura 3.4 Esquema de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura¹⁴.

As micrografias foram adquiridas usando um microscópio JSM-7500F no Centro Multusuário de Nanotecnologia da Universidade Federal de Sergipe (CMNanó/UFS), proposta #019/2012. As imagens foram adquiridas em modo *gentle-beam*, com tensão de aceleração de 1 kV. O modo *gentle-beam*¹⁵ permite que o efeito de carregamento de amostras isolantes como o CAS seja minimizado, devido a uma diminuição na tensão de aceleração do feixe ao tocar a superfície do material em análise.

Para adquirir as imagens, os pós cerâmicos foram dispersados em álcool isopropílico (*Synth*) P.A., com o auxílio de um ultrassom de ponta *Ultrasonic Processor* CP 505 (*Coler Parmer Instruments*). Uma alíquota coletada à meia-altura da dispersão foi depositada em substrato de Si (111), secas em um dessecador, mantidas em vácuo e posteriormente analisadas.

¹⁴ Adaptado de <http://www2.warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/regs/mpags/ex5/techniques/electronic/sem-copy/>, Acessado em 22 de julho de 2014

¹⁵ Modo *Gentle-beam*: <http://mcf.tamu.edu/instruments/fe-sem>, Acessado em 23 de julho de 2014.

3.6 Espalhamento de luz

O conhecimento da distribuição de tamanho de partículas de um pó precursor é muito importante em processamentos e produção de materiais, tais quais as cerâmicas. Essa variável influencia características como a resistência mecânica, densidade e propriedades elétricas, ópticas e térmicas do produto final. A medida do tamanho de partículas ou distribuição de tamanhos pode ser feita por inúmeros métodos, dentre eles, o espalhamento de luz (NIST, US, 2001; MERKUS, 2009).

As medidas de distribuição de partículas foram realizadas com as amostras de SiO_2 , oriundo da Cerâmica Sergipe S/A (Escurial), precursor das preparações pelos métodos híbridos e pela síntese de estado sólido. O principal objetivo em caracterizar este reagente está relacionado ao seu comportamento durante a etapa de preparação dos cintiladores cerâmicos e à influência dessas características nos produtos finais.

Os dados foram adquiridos, considerando o volume e assumindo o modelo esférico de partículas. O equipamento utilizado foi um analisador *Mastersizer* (*Malvern*), modelo 2000, com fontes de luz He-Ne ($\lambda = 632,8$ nm, vermelha) e um diodo emissor de luz (LED), com comprimento de onda de emissão $\lambda = 470$ nm (azul). Na Figura 3.5 é ilustrado o processo de medidas com o *Mastersizer*¹⁶. A sensibilidade deste tipo de equipamento é para partículas com tamanhos entre 0,02 e 2000 μm . Foi utilizada a unidade de dispersão em meio líquido *Hydro 2000 MU* e a água como meio dispersante. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Tecnologia Cerâmica, do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (DCEM/UFS).

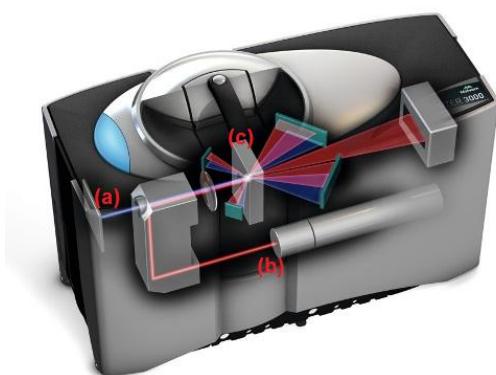


Figura 3.5 Esquema de funcionamento de um analisador de partículas por espalhamento de luz. (a) diodo emissor de luz azul, (b) laser emissor de luz vermelha e (c) amostra.

¹⁶ Adaptado de <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=9934>, Acessado em 23 de julho de 2014.

3.7 Fluorescência de raios X

A fluorescência de raios X (*X-ray fluorescence* – XRF) é usada no estudo da composição de materiais e consiste na avaliação de linhas de raios X característicos ou linhas de fluorescência, geradas através da interação entre a radiação de alta energia e um material (LOEHMAN, 2010).

Neste trabalho, a XRF foi empregada com o objetivo de fazer a análise elementar das amostras de CAS, preparadas pelas diferentes metodologias, bem como do dióxido de silício, insumo industrial, utilizado com precursor no método híbrido e na síntese de estado sólido.

As medidas foram obtidas através amostras na forma de pó, misturadas ao ácido bórico (H_3BO_3 , P.A., Vetec), prensadas com 10 toneladas. Utilizou-se um equipamento de fluorescência de raios X *Bruker*, modelo *S8 Tiger*, operando sob regime de 40 kV / 40 mA, monitorando as linhas de fluorescência κ_α . A detecção foi feita a partir de um sistema cintilador com cristal de $NaI(Tl)$ e um contador proporcional com fluxo de gás de P10 Ar + 10%CH₄. A Figura 3.6 esquematiza o aparato de XRF utilizado neste trabalho. As medidas foram feitas no Laboratório de Biomateriais, no DCEM/UFS.

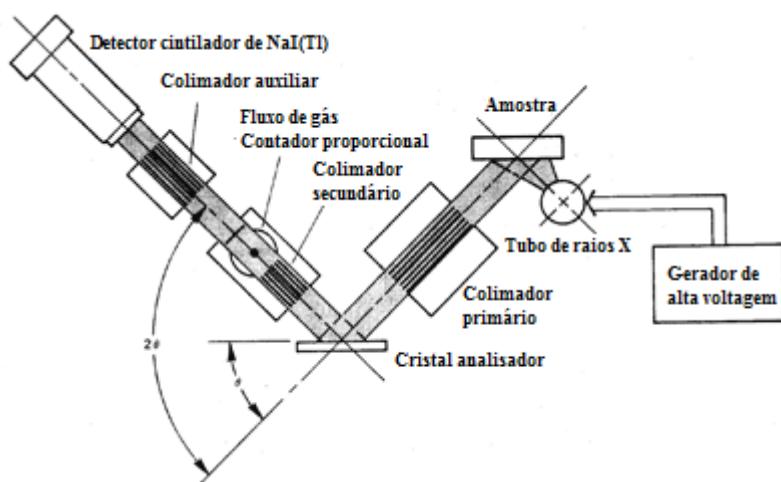


Figura 3.6 Diagrama do aparato de XRF¹⁷.

¹⁷ Adaptado de http://archaeometry.missouri.edu/xrf_overview.html, acessado em 22 de julho de 14.

3.8 Espectroscopia de emissão de fotoelétrons induzida por raios X

A espectroscopia de emissão de fotoelétrons (*X-ray photoelectron spectroscopy* – XPS) ou Espectroscopia de elétrons para análise química (*Electron spectroscopy for chemical analysis* – ESCA) foi desenvolvida por Seigbahn na década de 1960, é bastante utilizada no estudo da composição da superfície dos mais variados materiais.

A XPS é baseada no efeito fotoelétrico e a análise dos espectros, em geral, é feita considerando a energia de ligação (*binding energy* – BE) do fotoelétron emitido. A BE é obtida subtraindo da energia incidente $h\nu$, o valor medido da energia cinética do fotoelétron (E_k) e a função trabalho do analisador (Φ_A), conforme a Eq. 3.2 (HOFMANN, 2013).

$$BE = h\nu - E_k - \Phi_A \quad \text{Eq. 3.2}$$

Neste trabalho, foi utilizada uma fonte monocromática de radiação K_{α} Al (1486,5 eV), operando no regime de 15 kV / 20 mA, a câmara de amostras foi uma *Omicron Multiprobe* e operou em condições de ultra alto vácuo (UHV), $2,6 \cdot 10^{-10}$ mbar. Utilizou-se um analisador de elétrons hemisférico *Sphera EA125* e as medidas foram feitas à temperatura ambiente. Na Figura 3.7 é mostrado, esquematicamente, o aparato de medidas de XPS. A infraestrutura utilizada neste experimento foi a *The Surface Science Facility*, na linha *Resonant Elastic and Inelastic Soft X-ray Scattering* (REIXS) do *Canadian Light Source* (CLS).

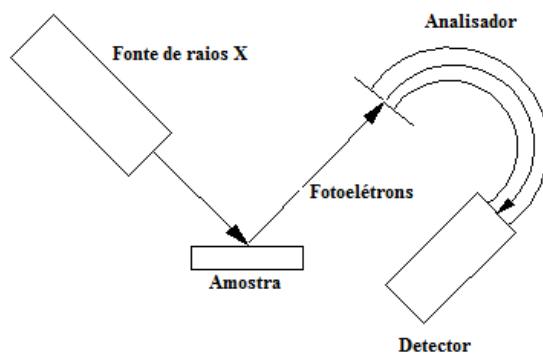


Figura 3.7 Diagrama do aparato de XPS¹⁸.

¹⁸ Adaptado de <http://www.chm.bris.ac.uk/pt/diamond/jamespthesis/chapter2.htm>, acessado em 22 de julho de 14.

3.9 Fotoluminescência

A técnica de fotoluminescência (*photoluminescence* – PL) é uma ferramenta analítica, qualitativa, capaz de identificar defeitos e impurezas de um material e a suas características ópticas.

Neste trabalho, as medidas de PL foram feitas utilizando um espectrofluorímetro ISS PC1™, com lâmpada de Xe de 300 W acoplada a um monocromador, usando fendas de 1 mm, espetrômetro HR2000 e fibras ópticas (*Ocean Optics*), disponíveis no Laboratório de Espectroscopia dos Laboratórios Multiusuários da UFS. Foram coletados espectros de emissão, fixando-se comprimentos de onda específicos para cada amostra estudada. Na Figura 3.8 é ilustrado o esquema de medidas utilizado na obtenção dos dados de PL.

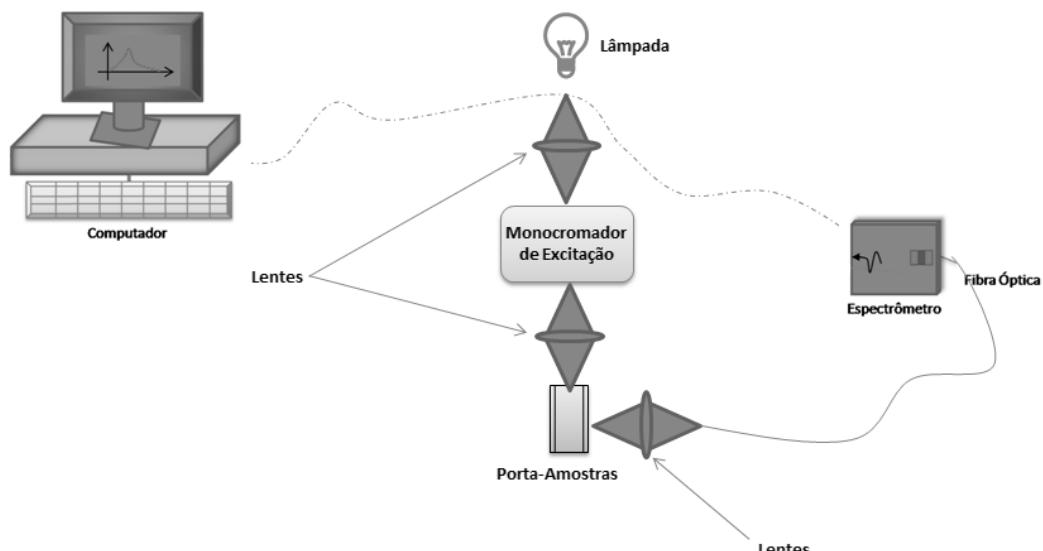


Figura 3.8 Diagrama do aparato do aparato de PL.

3.10 Espectroscopia de Absorção de raios X

Na técnica de absorção de raios X (XAS) é possível obter informações sobre a estrutura do material. Na região de XANES (~50eV acima da borda de absorção), informações sobre o estado de oxidação são possíveis. Na região de EXAFS, a ordem

local de um determinado elemento pode ser analisada através das oscilações referentes às esferas de coordenação daquele íon.

Os espectros de XAS, coletados na região de XANES, foram medidos com o intuito de conhecer os estados de oxidação dos dopantes e os perfis de absorção dos elementos da matriz de CAS, principalmente do Si frente a um estudo de evolução térmica da obtenção do aluminossilicato de cálcio. Na região de EXAFS, o objetivo foi identificar as primeiras esferas de coordenação e qual o sítio de ocupação de elementos como o Eu e o Mn na matriz de CAS.

As medidas foram feitas em modo de fluorescência e para isso utilizou-se detector de Ge da linha de absorção de raios X (*X-ray absorption fine structure - XAFS2*) e em modo TEY na linha de raios X moles (*Soft X-ray Spectroscopy – SXS*) LNLS, propostas: SXS#13497, XAFS2#13531 e XAFS2#15233. As amostras, na forma de pó, foram acomodadas nos porta-amostras e as energias de excitação utilizadas foram no entorno das bordas K do K do Si (1839 eV), K do Mn (6539 eV), L_{III} do Ce (5723eV) e L_{III} do Eu (6977 eV).

Na Figura 3.9 é mostrado o arranjo instrumental de medidas de absorção de raios X na linha SXS.



Figura 3.9 Foto do arranjo experimental para medidas de XAS na linha SXS. (a) porta-amostras, (b) câmara de amostras.

3.11 Luminescência óptica estimulada por raios X

A luminescência óptica estimulada por raios X (XEOL) foi empregada no estudo do comportamento luminescente dos cintiladores, quando excitados por raios X. Os estudos baseados em XEOL foram realizados a partir de medidas dos espectros de excitação simultâneo à absorção de raios X, espectro de emissão e do tempo de decaimento da luminescência.

As medidas do espectro de excitação foram adquiridas nas linhas XAFS2 e SXS do LNLS, simultâneo à absorção de raios X (XAS/XEOL). O sinal de XEOL foi coletado a partir de um arranjo com uma fotomultiplicadora *Hamamatsu* R928 acoplada a uma fibra óptica (*Ocean Optics*), conectada a eletrômetros. As medidas de XAS foram obtidas na região de XANES e coletadas de maneira usual por TEY (SXS) e por fluorescência (XAFS2).

As medidas de espectro de emissão XEOL foram obtidas com o uso de um arranjo experimental composto de fibra óptica e um espectrômetro modelo *Maya* (*Ocean Optics*). Na Figura 3.10 é mostrado o aparato utilizado na linha XAFS2 para a medida de XAS/XEOL e de espectro de emissão.

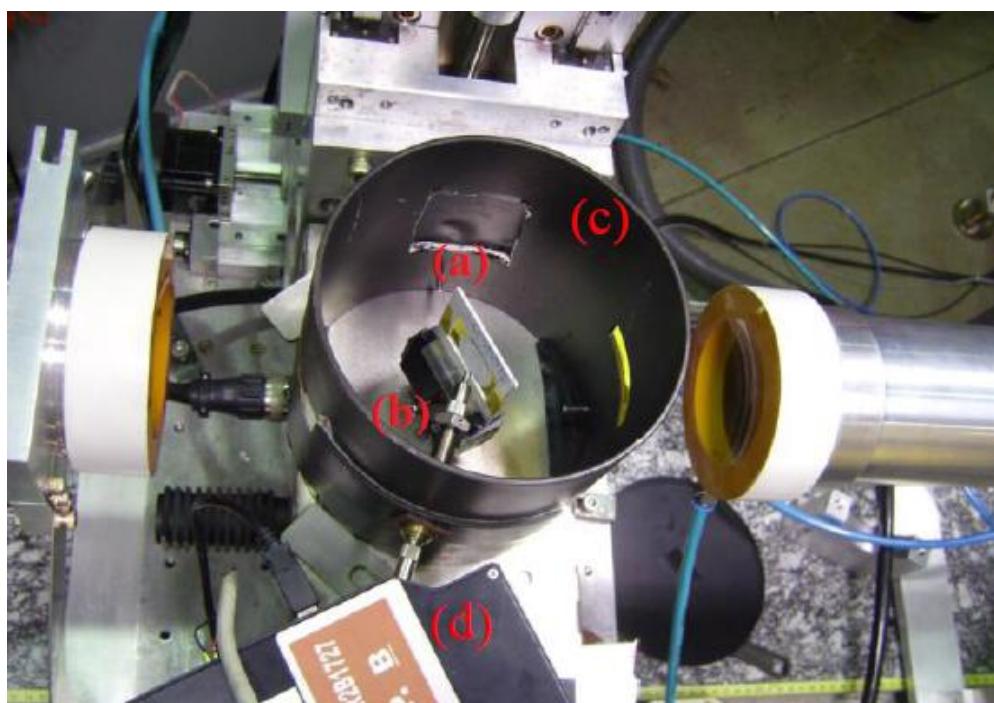


Figura 3.10 Foto do arranjo experimental para medidas de XAS/XEOL e espectro de emissão na linha XAFS2. (a) porta-amostras, (b) fibra óptica, (c) câmara escura, (d) espectrômetro.

As medidas de tempo de decaimento da XEOL foram obtidas durante o modo de operação *single bunch*. Nesse modo, um pulso de raios X é gerado a cada 311 ns com largura de \sim 100 ps. O rendimento total de luz ou *total light yield* foi obtido usando uma fotomultiplicadora *Hamamatsu* R928 acoplada a uma fibra óptica (*Ocean Optics*). O sinal da fotomultiplicadora foi obtido usando um osciloscópio *LeCroy Z WavePro 7 Zi-A*, no qual o pulso gerado pelo pacote de elétrons foi sincronizado, conforme mostra a Figura 3.11. As energias de excitação foram no entorno das bordas K do Si.



Figura 3.11 Foto da tela do osciloscópio durante medidas em modo *single bunch*. (a) pulso, (b) onda síncrona e (c) decaimento luminescente da amostra.

Todas as medidas foram feitas nas linhas SXS e XAFS2 do LNLS, sob as propostas: SXS#10052, SXS#15180, SXS#13497 e XAFS2#13531. As energias de excitação foram no entorno das bordas K do Al, Si, Ca, Mn e L_{III} do Ce e Eu.

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Apresentação

Neste trabalho foram estudadas as características estruturais, morfológicas e ópticas de amostras de CAS e CAS: Ce produzidos por diferentes metodologias e as características ópticas de cintiladores dopados e co-dopados com Ce, Eu, Mn, CeEu, CeMn e EuMn, obtidos pelo método híbrido assistido por água de coco.

Na parte inicial deste capítulo são apresentadas as condições de preparação, características do reagente SiO_2 e como ocorre a formação do aluminossilicato de cálcio através da rota híbrida. Paralelo a esta discussão, é mostrado um estudo comparativo entre as metodologias: híbrida, sol-gel proteico e a síntese de estado sólido, e discutida a influência de diferentes solventes nas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas do cintilador CAS:Ce obtido através do método híbrido.

Na sequência, são apresentados resultados sobre as propriedades ópticas do aluminossilicato de cálcio dopado e co-dopado com Ce, Eu e Mn. O conjunto de dados apresentado e discutido nesta parte do trabalho é a principal base para a elaboração de mecanismos de luminescência, que explicam o processo de emissão de luz pelos cintiladores cerâmicos apresentados neste trabalho.

Os resultados são mostrados quanto à técnica de caracterização, em blocos específicos, sobre: i – as características do SiO_2 ; ii – as preparações realizadas pelo método híbrido assistido por água de coco e iii – as demais amostras obtidas pelas diferentes condições de preparação.

4.2 Análises térmicas dos precursores de CAS

A atividade inicial deste trabalho foi a preparação das amostras e para isto foram feitos estudos relativos ao comportamento térmico dos precursores do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, preparados por diferentes metodologias. O principal objetivo do estudo térmico é identificar eventos associados a fenômenos de cristalização e assim estabelecer as

melhores condições de síntese do aluminossilicato de cálcio, a exemplo da temperatura de calcinação mais adequada à obtenção do material.

As medidas de análises térmicas foram obtidas a partir dos xerogéis e da mistura física de precursores, conforme descrito no Capítulo 3. Os resultados são apresentados na sequência do texto.

4.2.1 *Método híbrido assistido por água de coco*

Os resultados apresentados na Figura 4.1 mostram as curvas de análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TG) da amostra preparada pelo método híbrido assistido por água de coco. As curvas foram divididas em três regiões, em que diversas evidências de eventos térmicos podem ser observadas.

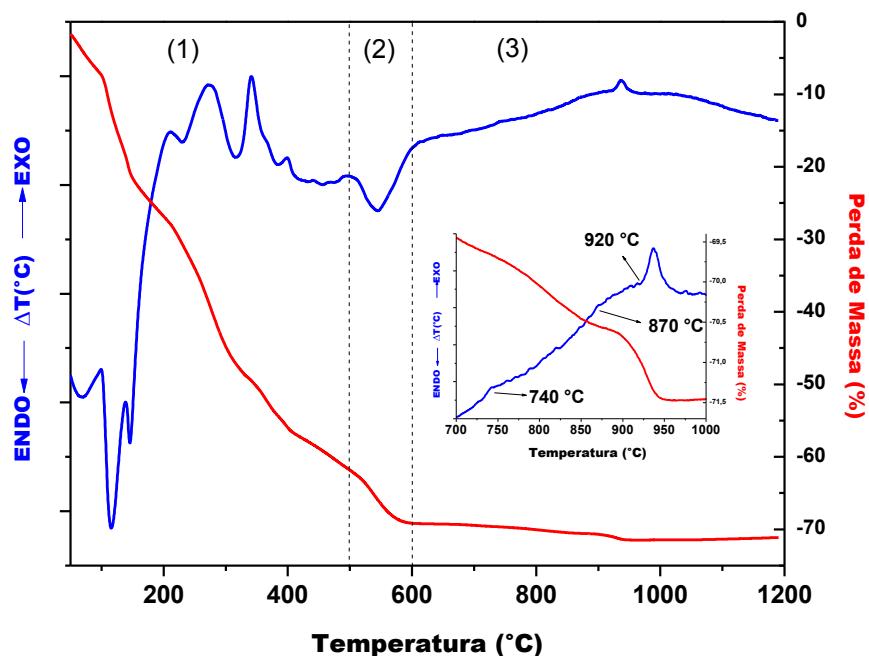


Figura 4.1 Curvas de TG e DTA do xerogel rico em cálcio-alumínio-sílico, preparado pelo método híbrido assistido por água de coco.

Na região (1), a curva de TG indica que há uma perda considerável da massa inicial do xerogel, cerca de 60% da massa inicial. Já a curva de DTA apresenta picos e vales associados à desidratação do xerogel e à decomposição, degradação e combustão

de precursores orgânicos, provenientes do solvente inicial da síntese. Um exemplo disto, é a degradação da treonina, que é um dos principais aminoácidos presentes na água de coco (ONSAARD, *et al.*, 2006; GUPTA, *et al.*, 2014), a qual ocorre entre 250 e 300°C (RAJ e RAJA, 2013; CONTINEAUNU, *et al.*, 2013; LIMA, *et al.*, 2013).

Na região (2), na faixa de temperatura entre 500 e 600°C, é observada uma região endotérmica, associada à decomposição dos nitratos, oriundos dos sais de cálcio e alumínio (PACEWSKA e KESHR, 2002; BROCKNER, *et al.*, 2007; FERNÁNDEZ, *et al.*, 2014). As curvas de TG mostram que há uma perda de massa da ordem de 5% nesta região.

Na região (3) é observado um *onset* acentuado na curva de DTA. Este início de processo térmico ocorre imediatamente após a decomposição dos nitratos, em aproximadamente 600°C, indicando uma banda exotérmica larga. Nesta região são observados picos pouco intensos, relacionados a eventos como a cristalização dos precursores, por exemplo, aqueles centrados em 740 e 870°C. Somente próximo a 920°C há a evidência de um evento exotérmico mais pronunciado, o qual pode estar associado à cristalização de fases como aluminossilicatos de cálcio. Estes eventos são melhor observados na região ampliada entre 700 e 1000°C.

A curva de TG mostra que na região (3), cerca de 2% da massa inicial da amostra é perdida e que a perda total, durante toda a queima, é da ordem de 70%.

Por se tratar de uma metodologia que será explorada ao longo do texto e como há a evidência de possíveis cristalizações acima de 600°C, as amostras preparadas pelo método híbrido assistido por água de coco foram calcinadas, em princípio, a 700, 800, 900 e 950°C. Os objetivos destas calcinações são: i – confirmar as diversas evidências de cristalizações indicadas nas curvas de DTA; e ii – conhecer a evolução das fases cristalinas que se formam ao longo do processo até chegar a obtenção do aluminossilicato de cálcio.

4.2.2 Método híbrido assistido por água

Na Figura 4.2 são observadas as curvas de DTA/TG relativas à amostra preparada pelo método híbrido assistido por água. As curvas também foram divididas em três regiões e as principais diferenças, em relação à amostra preparada com água de

coco, são notadas na primeira parte (1) dos gráficos. Na região mencionada, não são observados intensos picos e vales como aqueles relacionados à eliminação da matéria orgânica, vistos na Figura 4.1. Na parte (1), a ênfase é para o evento endotérmico, a qual ocorre abaixo de 200°C e está associado à perda de água estrutural, proveniente dos nitratos hidratados usados como precursores da síntese. (PACEWSKA e KESHR, 2002; BROCKNER, *et al.*, 2007; LAZAU, *et al.*, 2011). Este evento também é observado na Figura 4.1, mas, melhor evidenciado na Figura 4.2.

A perda de massa na região (1) é da ordem de 30% e este comportamento é esperado, uma vez que não há matéria orgânica oriunda do solvente para ser eliminada, ocorrendo principalmente a desidratação dos precursores. Isto explica porque não são observados os intensos picos e vales nesta região, tal qual é mostrado na Figura 4.1 para a amostra preparada com água de coco *in natura*.

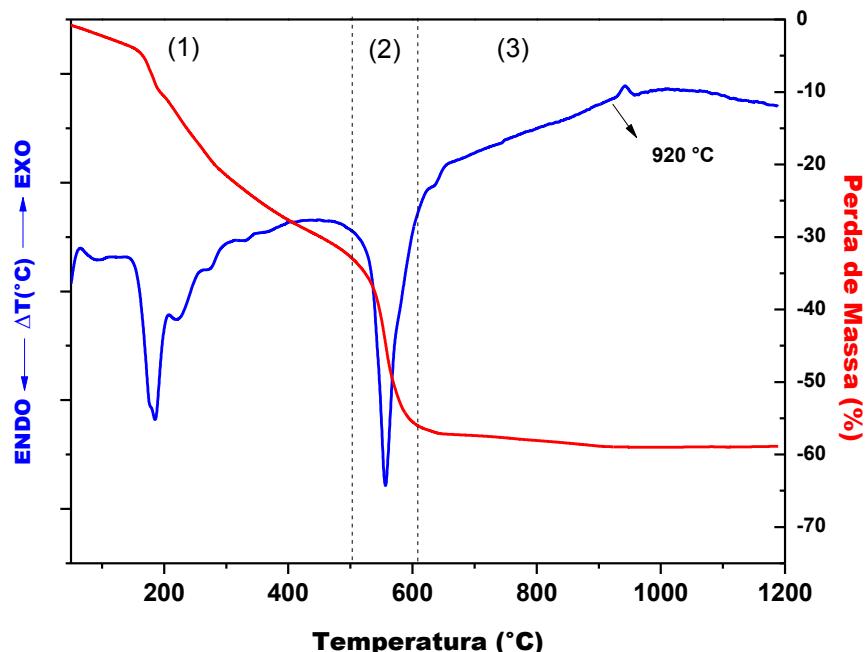


Figura 4.2 Curvas de TG e DTA do xerogel rico em cálcio-alumínio-sílico, preparado pelo método híbrido assistido por água.

4.2.3 *Método sol-gel proteico*

A Figura 4.3 mostra as curvas de análise térmica da amostra preparada pelo método sol-gel proteico. A principal diferença entre a amostra produzida pelo método

híbrido assistido por água de coco e esta é na fonte de Si utilizada na obtenção do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. Na Figura 4.1 foram apresentados resultados para o sistema cálcio-alumínio-silício, em que o Si é proveniente do SiO_2 . Já no resultado mostrado na Figura 4.3, a fonte de Si é o tetraetilortossilicato (TEOS). Em ambas as preparações o solvente empregado foi água de coco *in natura*.

As curvas de DTA/TG mostradas na Figura 4.3 foram divididas em três regiões e as principais diferenças quanto à amostra preparada com SiO_2 são observadas na região (3).

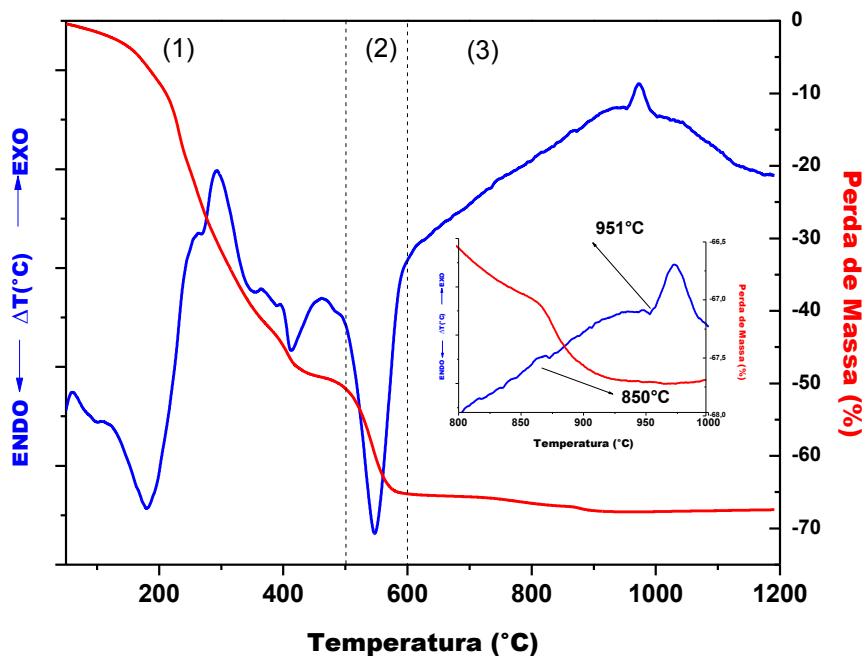


Figura 4.3 Curvas de TG e DTA do xerogel rico em cálcio-alumínio-sílico, preparado pelo método sol-gel proteico.

A região (3) mostra uma banda exotérmica larga entre 600 e 1200°C, em que os precursores do CAS tendem a cristalizar. A curva ampliada entre 800 e 1000°C mostra pelo menos duas regiões exotérmicas, sendo uma delas iniciada em aproximadamente 850°C, enquanto a segunda, começa acima de 950°C. De acordo com TRAORÉ, *et al.*, (2003), duas fases de aluminossilicato de cálcio cristalizam no intervalo entre 900 e 1000°C, a gelenita, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ e a anortita, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, assim estes picos podem ter relação com a formação destes materiais. Devido a isso, o tratamento térmico a ser

empregado em amostras preparadas pelo sol-gel proteico será a partir de 900°C, ou seja, superior à primeira evidência exotérmica nessa região.

4.2.4 Síntese de Estado Sólido

Na Figura 4.4 são mostradas as curvas de DTA/TG para o sistema CaCO_3 - SiO_2 - Al_2O_3 . A análise dos dados foi iniciada com a divisão das curvas em duas regiões.

Na região (1), a curva de TG mostra um perda de 8% da massa inicial da amostra, que está associada à eliminação de água adsorvida aos precursores e à decomposição de CaCO_3 em CaO e CO_2 , com a sequente eliminação de CO_2 . Este comportamento é esperado, devido à estabilidade dos demais precursores SiO_2 e Al_2O_3 nessa faixa de temperatura. A curva de DTA mostra regiões endotérmicas na parte (1), que estão ligadas ao processo de decomposição do CaCO_3 (ZHANG, *et al.* 2006; RODIGUEZ-NAVARRO, *et al.*, 2009; LAZAU, *et al.*, 2011).

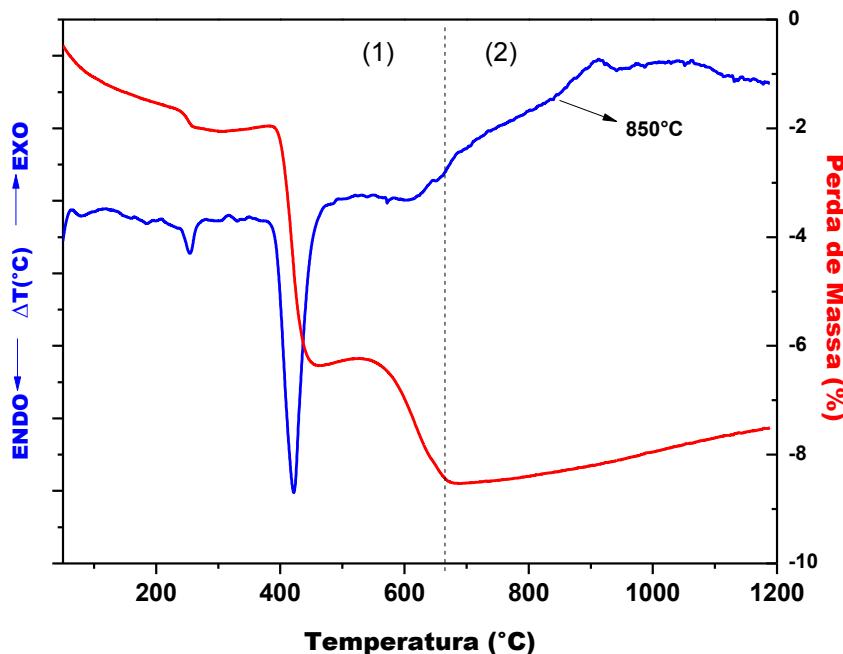


Figura 4.4 Curvas de TG e DTA do sistema CaCO_3 - Al_2O_3 - SiO_2 preparado pela síntese de estado sólido.

Na curva de DTA, região (2), um *onset* é observado a partir de aproximadamente 660°C que dá início a uma região exotérmica larga, na qual picos discretos são observados acima de 850°C.

Com os resultados apresentados, foi evidenciado que as calcinações dos precursores de CAS devem ocorrer em temperaturas maiores que 900°C, em todas as preparações. A fim de investigar melhor se estes tratamentos são suficientes para a obtenção do CAS, a técnica de difração de raios X foi empregada na investigação da estrutura cristalina destes materiais. No caso da amostra preparada pela metodologia híbrida, assistida por água de coco, além das calcinações acima de 900°C, também foram empregados tratamentos térmicos no entorno desta temperatura, com o objetivo de estudar a evolução das fases cristalinas precursoras do CAS.

4.3 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X foi empregada com o intuito de observar as fases cristalinas formadas, quando precursores do aluminossilicato de cálcio são tratados termicamente. Neste item os resultados são apresentados em três blocos. No primeiro, são mostrados resultados de difração de raios X do SiO_2 , utilizado na preparação do CAS pelos métodos híbridos e pela síntese de estado sólido; no segundo, um estudo sobre evolução térmica *ex situ* e *in situ* dos precursores do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ preparados pelo método híbrido assistido por água de coco; e no terceiro, o resultado dos tratamentos térmicos empregados na obtenção do CAS pelas diferentes metodologias.

4.3.1 Caracterização do SiO_2

Na preparação de cintiladores baseados em aluminossilicatos através dos métodos híbrido e síntese de estado sólido, o SiO_2 foi usado como fonte de Si, enquanto na preparação pelo sol-gel proteico foi empregado o $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$ (tetraetilortossilicato –

TEOS). Como o SiO_2 utilizado nas sínteses citadas é um insumo industrial, cedido pela Cerâmica Sergipe S/A (Escurial), este e outros itens, distribuídos ao longo da apresentação e discussão dos resultados, versarão sobre as características deste material.

A Figura 4.5 apresenta o padrão de difração de raios X do SiO_2 , cedido pela indústria cerâmica, em que este é comparado ao padrão de difração do dióxido de silício, na forma de quartzo- α , indexado no banco de dados cristalográficos ICSD, sob número 173226.

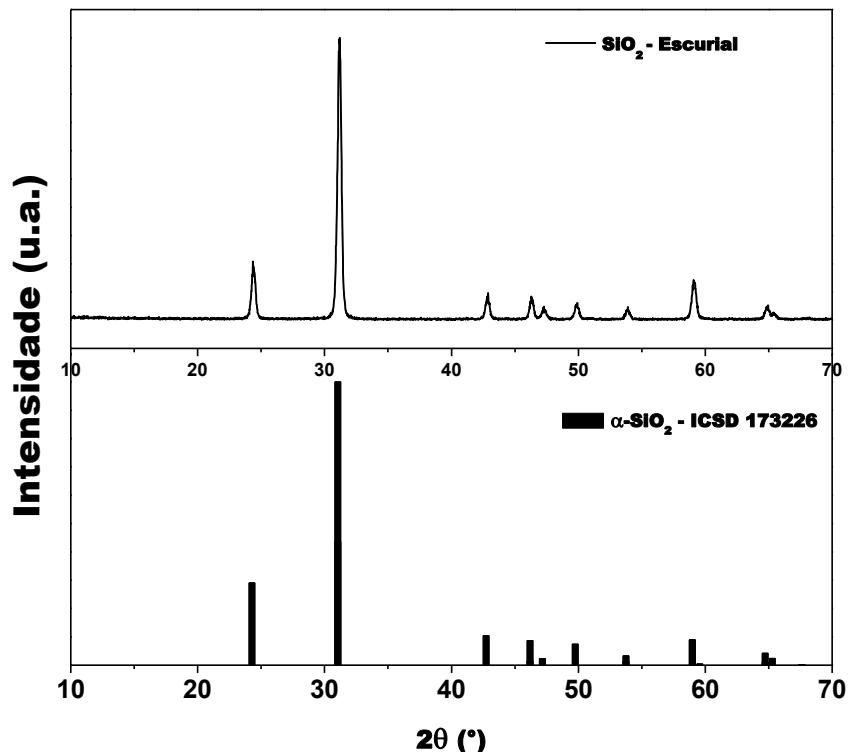


Figura 4.5 Difração de raios X do SiO_2 , oriundo da Indústria Cerâmica, comparado ao padrão do SiO_2 na forma de quartzo- α .

O resultado indica que o SiO_2 cedido pela indústria cerâmica é apresentado na forma mais abundante do SiO_2 na crosta terrestre, que é a forma de quartzo- α (NIKITIN, *et al.*, 2007) e que nenhuma fase espúria foi observada.

4.3.2 O método híbrido assistido por água de coco

Considerando os resultados de análise térmica, apresentados e discutidos no item 4.2.1, os precursores do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, preparados pelo método híbrido assistido por água de coco, foram calcinados nas temperaturas de 700, 800, 900, 950, 1100°C e 1300°C e a evolução das fases cristalinas foi investigada por difração de raios X. Os resultados são apresentados na Figura 4.6.

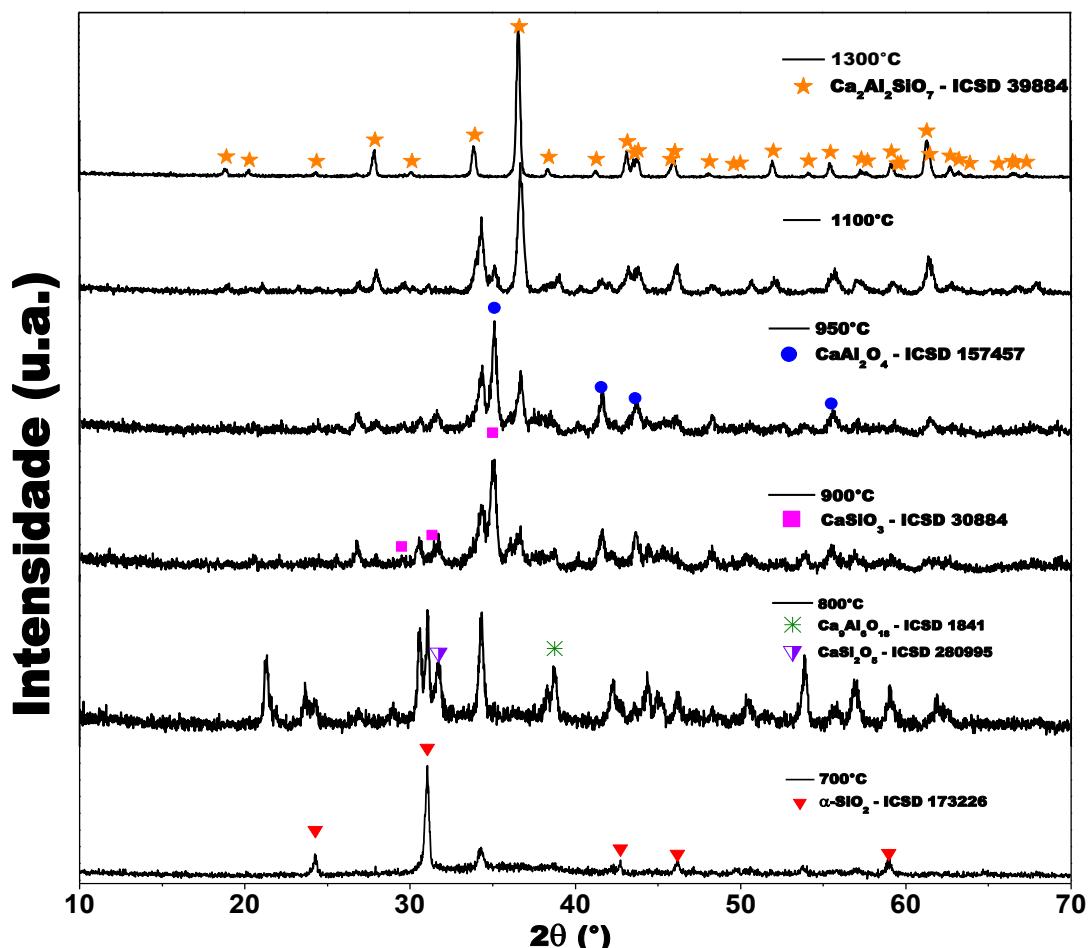


Figura 4.6 Difração de raios X, *ex situ*, dos precursores de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, tratado em diferentes temperaturas.

Na Figura 4.6, os difratogramas medidos à temperatura ambiente mostram a evolução térmica dos precursores do aluminossilicato de cálcio. No difratograma do xerogel calcinado a 700°C é observada uma mistura de fases, em que prevalece o SiO_2 -

α , uma pequena proporção de fase não identificada e um arcabouço amorfo. A presença da fase de quartzo- α indica que durante as etapas de preparação e calcinação, o SiO₂ se manteve relativamente estável e permaneceu nesta condição até 800°C, em que picos de difração deste óxido ainda são vistos.

Na curva de DTA da Figura 4.1, foi observada uma região exotérmica centrada em ~740°C, indicando que possíveis cristalizações podem ocorrer nesta região. No difratograma da amostra calcinada a 800°C, são observados vários picos de difração atribuídos a fases cristalinas como silicatos e aluminatos de cálcio. Este resultado indica que houve cristalizações entre 700 e 800°C, atribuídas à formação de Ca₉Al₆O₁₈ (ICSD 1841) e CaSi₂O₅ (ICSD 280995). No mesmo difratograma também são vistos picos de difração do SiO₂- α (ICSD 173226), indicando que este óxido ainda não foi completamente consumido no processo de síntese.

No difratograma da amostra tratada a 900°C, são observadas fases como o CaAl₂O₄ (ICSD 157457) e o CaSiO₃ (ICSD 30884), enquanto o SiO₂ já não apresenta picos de difração de nenhum dos seus polimorfos possíveis nesta temperatura: a tridimita (WRIEDT, 1990) ou mesmo o quartzo α ou β . Isto significa que em temperaturas acima de 900°C, o SiO₂ participa mais efetivamente da reação e permite que fases ricas em Si combinadas a Ca e Al sejam formadas, a exemplo do Ca₂Al₂SiO₇ (ICSD 39884). Este resultado é compatível com a análise térmica, em que é observada uma região exotérmica, centrada em aproximadamente 870°C. Ou seja, houve a cristalização dos precursores em fases como o Ca₂Al₂SiO₇ (ICSD 39884).

Com o objetivo de acompanhar, *in situ*, o processo de formação do material de interesse, medidas de difração de raios X foram feitas durante a calcinação dos precursores de CAS. O estudo foi realizado na linha XRD2 (proposta #13475) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), na qual um detector linear e sensível à posição foi utilizado para coletar os dados de difração do pó cerâmico. A energia usada para irradiar as amostras foi de 8 keV ($\lambda = 1,55297 \text{ \AA}$), e a principal consequência disto é a observação de picos de difração em posições angulares diferentes daqueles vistos na Figura 4.6, os quais foram obtidos com energia ~7 keV ($\lambda = 1,79026 \text{ \AA}$).

Na Figura 4.7 são apresentados resultados de difração de raios X *in situ*, em temperaturas semelhantes àquelas mostradas na difração *ex situ*, exceto no caso da amostra tratada a 1300°C. As amostras foram previamente tratadas a 700°C, a fim de eliminar a fase orgânica para evitar grandes perdas de massa, conforme mostrado na curva de TG da Figura 4.1 e consequentemente, evitar a maior perda na resolução das

medidas. Após o prévio tratamento térmico, a amostra foi resfriada à temperatura ambiente e reaquecida até próximo de 1200°C, haja vista o limite da instrumentação utilizada. Durante o reaquecimento foi realizado o estudo de difração de raios X *in situ*.

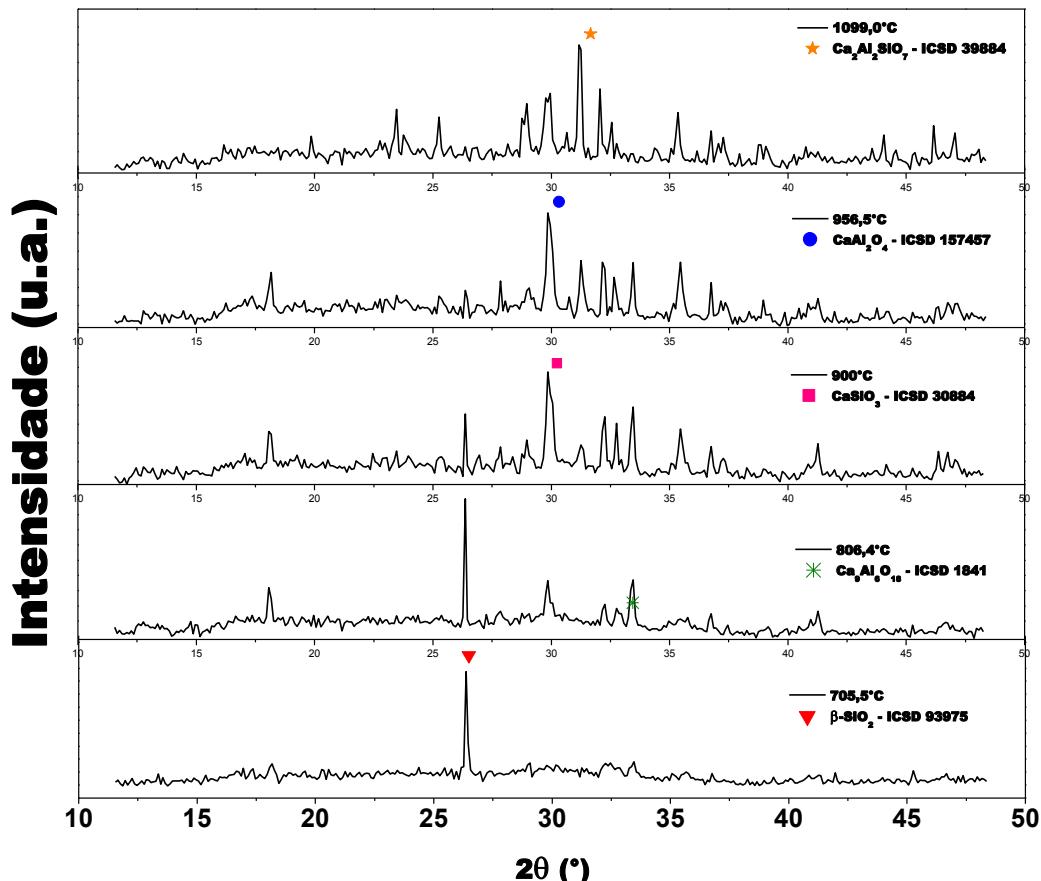


Figura 4.7 Difração de raios X, *in situ*, dos precursores de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, em diferentes estágios do tratamento térmico.

A primeira observação a ser feita nos difratogramas da Figura 4.7 é que o xerogel, pré-calcinado e aquecido novamente a 700°C, carrega características semelhantes àquele apresentado na Figura 4.6, somente calcinado a 700°C. Contudo, os picos relativos ao SiO_2 - α sofreram um pequeno deslocamento para valores diferentes de θ e se tornaram compatíveis com a fase de SiO_2 - β (ICSD 93975). O resultado indica que nas condições de aquecimento observadas, o SiO_2 sofre uma transição de fases reversível, entre as fases α e β do quartzo. A evidência de reversibilidade se dá quando são comparados os difratogramas *in situ* e *ex situ* tratados a 700°C. A amostra aquecida

e resfriada à temperatura ambiente possui características da fase α , enquanto a medida *in situ* apresenta o perfil da fase β . Esta transição é reportada nos trabalhos de NIKITIN, *et al.*, (2007) e TUCKER, *et al.*, (2001) e será melhor discutida na sequência do texto.

As principais fases cristalinas, identificadas nos demais difratogramas da Figura 4.7 são representadas pelo seu pico de difração mais intenso. É notório um pequeno deslocamento na posição angular dos dados experimentais, comparados àqueles indexados no banco de dados cristalográficos. Isto ocorre porque os padrões do ICSD foram medidos à temperatura ambiente e este deslocamento é decorrente da temperatura. Com o aquecimento, os átomos adquirem maior energia cinética e aumentam as vibrações provocando a expansão da rede cristalina, consequentemente, há mudança na posição angular dos picos de Bragg ou picos de difração (GRAEF e McHENRY, 2012).

Durante o aquecimento a fase de quartzo β é observada até temperaturas próximas a 950°C. Já a primeira evidência de cristalização surge entre 700 e 800°C, quando aparecem as fases de aluminatos e silicatos de cálcio. Esta etapa é coerente com os resultados de análises térmicas, os quais mostram regiões exotérmicas na mesma faixa de temperatura. Na evolução térmica, a difração de raios X apresenta indícios da formação do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ no entorno dos 900°C, imediatamente acima da temperatura de mudança de fase do SiO_2 - β para SiO_2 -tridimita que ocorre próximo a 870°C (WRIEDT, 1990). Isto também é coerente com os resultados de DTA, os quais mostram um processo exotérmico iniciado nesta mesma temperatura (870°C).

Os resultados de difração *in situ* são bastante parecidos com aqueles medidos *ex situ*, contudo são observadas algumas diferenças entre ambos. Por exemplo, a ausência da fase de CaSi_2O_5 no difratograma *in situ*, na temperatura de 800°C. Nesta região térmica, o material apresenta equilíbrio termodinâmico com as fases observadas na difração *in situ* e ao ser resfriado, o equilíbrio se dá com o rearranjo os íons e estruturas presentes no material, os quais podem resultar em fases cristalinas como o CaSi_2O_5 , como mostra a difração *ex situ*.

Para entender melhor o processo de formação do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (CAS), o comportamento do SiO_2 e a evolução do material de interesse é mostrado em detalhes e em diversas temperaturas, nas figuras a seguir. A Figura 4.8 mostra a evolução do SiO_2 desde a temperatura ambiente até o seu completo desaparecimento no processo de obtenção do CAS.

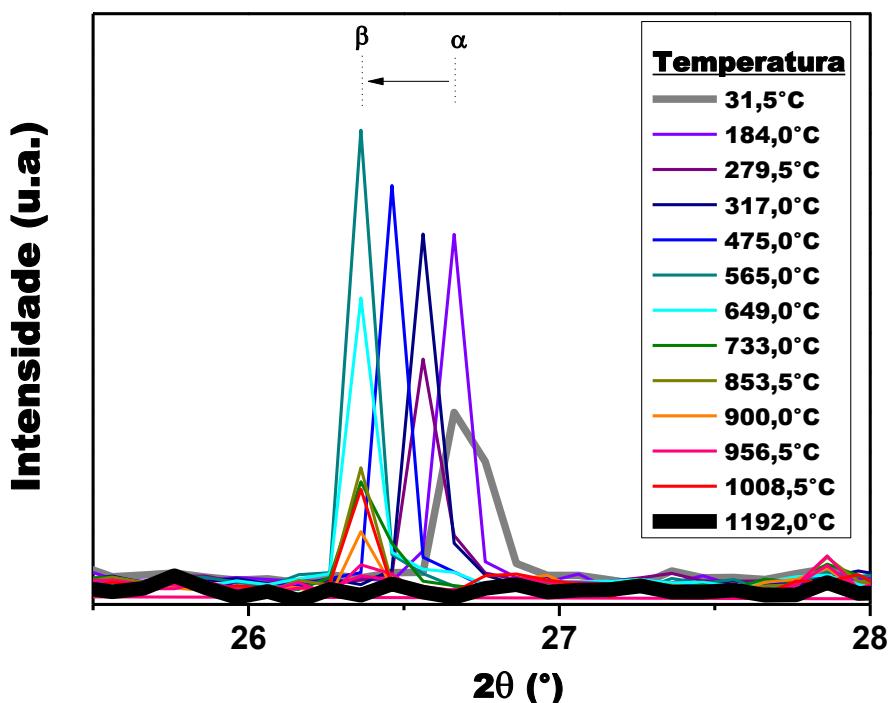


Figura 4.8 Difração de raios X, *in situ*, dos precursores de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. Ênfase na fase de SiO_2 , desde a temperatura ambiente até 1192°C.

A Figura 4.8 mostra que à temperatura ambiente, o principal pico de difração do SiO_2 , corresponde à fase $\text{SiO}_2\text{-}\alpha$ (ICSD 173226) e evolui, a partir de $\sim 180^\circ\text{C}$, à fase $\text{SiO}_2\text{-}\beta$ (ICSD 93975), que é estabilizada em $\sim 565^\circ\text{C}$ e assim permanece até ser consumido no processo de formação do CAS. Com o aumento da temperatura, os átomos ganham maior movimentação e podem formar novas fases, uma vez que frente à nova condição térmica, eles se reordenam e até encontrar uma nova posição de equilíbrio, diferente daquela observada a baixas temperaturas.

De acordo com a literatura, quando ocorre a transição de fases do quartzo- α para o β , o SiO_2 permanece com estrutura hexagonal e apresenta uma pequena diferença nos parâmetros de rede a , b e c (WREIDT, 1990; TUCKER, *et al.*, 2001; NIKITIN, *et al.*, 2007). Isto justifica a semelhança entre os padrões de difração das fases de quartzo α e β , em que há um pequeno deslocamento na posição angular dos picos de difração para valores menores.

De acordo com o diagrama de fases do dióxido de silício (WREIDT, 1990), nas condições e temperatura ambiente, a fase de quartzo- α é a mais estável e assim permanece até $\sim 574^\circ\text{C}$, quando sofre uma transição para a fase quartzo- β (NIKITIN, *et*

al., 2007; TUCKER, *et al.*, 2001). Ou seja, os resultados apresentados na Figura 4.8 são compatíveis com esta afirmação e de fato é observada uma transição de fases do SiO_2 durante a obtenção do CAS.

Observando as mudanças provocadas com a variação de temperatura, a fase de quartzo- β é consumida em paralelo à formação de novas fases cristalinas. Em 870°C, teoricamente surgiria a fase de tridimita, que é mais um dos polimorfos da sílica (WREIDT, 1990). Contudo, isto não é observado e indica que o gasto energético na transformação de fases deve ser maior do que a participação do SiO_2 no processo formação de novas fases cristalinas. Neste cenário, o SiO_2 é consumido durante o aquecimento e desaparece completamente, dando lugar a fases ricas em Si como o CaSiO_3 e o $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$.

Na Figura 4.9 é mostrada a evolução das fases de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, CaSiO_3 e CaAl_2O_4 . Nos difratogramas, são observados pequenos deslocamentos entre as posições angulares teóricas – representadas pelos símbolos “ \star ”, “ \blacksquare ”, e “ \bullet ”, respectivamente – e os resultados experimentais. Esta variação já foi discutida anteriormente, e ocorre devido às diferentes condições de medidas entre os dados experimentais e os padrões do ICSD.

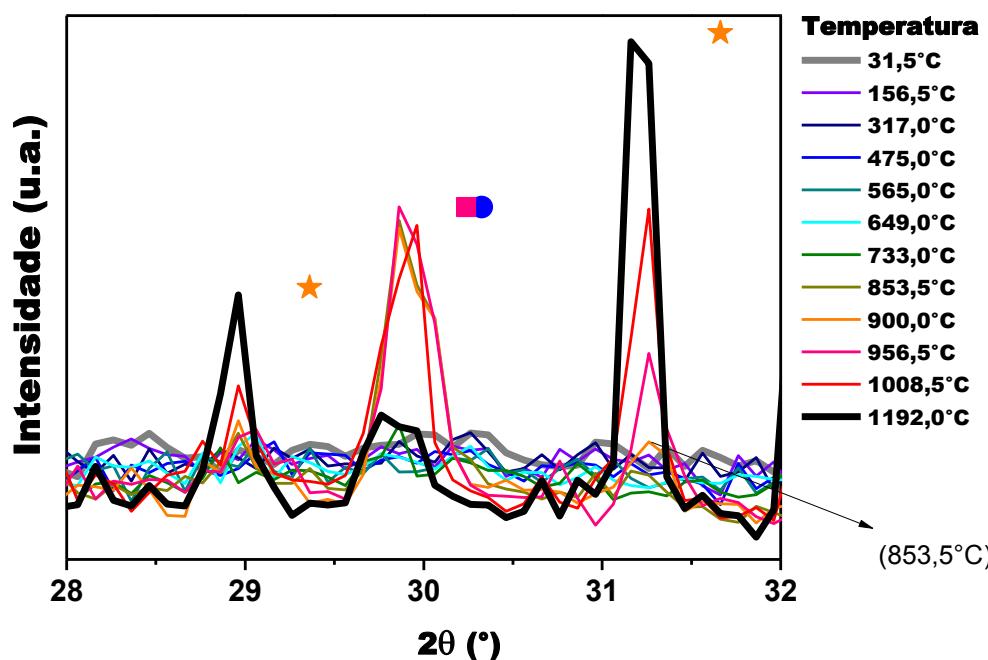


Figura 4.9 Difração de raios X, *in situ*, dos precursores de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. Ênfase nas fases de $\star\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, $\blacksquare\text{CaSiO}_3$ e $\bullet\text{CaAl}_2\text{O}_4$, desde a temperatura ambiente até 1192°C.

Na Figura 4.9, os resultados mostram que o próximo 850°C, são observados indícios da fase de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, e acima de 900°C, o principal pico de difração deste aluminossilicato é mais evidente. Na mesma faixa de temperatura, o SiO_2 apresenta picos de difração menos intensos, conforme mostrado na Figura 4.8, confirmando que paralelo à diminuição da fase de SiO_2 , surgem fases ricas em Si como o $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. Ou seja, o SiO_2 reage com as fases intermediárias ricas em Ca e Al para formar uma estrutura estável, naquela condição térmica, que é aluminossilicato de cálcio. O principal pico de difração das fases $\blacksquare\text{CaSiO}_3$ e $\bullet\text{CaAl}_2\text{O}_4$ também diminuem com o aumento na intensidade dos picos de $\star\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$.

O SiO_2 é um óxido bastante estável, cujas ligações entre o Si – O são fortemente covalentes e estáveis até aproximadamente 1700°C (CALLISTER Jr, 2007). No processo de formação dos silicatos e aluminossilicatos, as temperaturas empregadas não são suficientes para provocar a separação dos átomos de Si e O, portanto a obtenção dos materiais cristalinos ricos em Si ocorre através de um processo de difusão.

O processo de síntese em questão é considerado híbrido por possuir características do sol-gel e da síntese de estado sólido. Considerando que o processo sol-gel proteico é usado na preparação de cerâmicas nanoestruturadas através de precursores solúveis (MONTES, *et al.*, 2008; GOMES, *et al.*, 2011; REZENDE, *et al.*, 2012), pode-se inferir as fases cristalinas ricas em Al e Ca, são produtos do processo sol-gel. Ou seja, a obtenção do CAS acontece através da reação entre o SiO_2 e partículas ricas em Ca e/ou Al, devido ao efeito térmico, formando fases de silicatos e aluminossilicatos, num processo típico da síntese de estado sólido que é o transporte atômico através da matéria, ou a difusão no meio (CALLISTER Jr, 2007).

4.3.3 O $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ preparado por diferentes metodologias

De acordo com os resultados de análise térmica, as amostras preparadas pelos diversos métodos devem ser calcinadas acima de 900°C. Na Figura 4.6 foi observado que a fase única do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, preparado pelo método híbrido assistido por água de coco, foi obtida a 1300°C. Devido a isso as amostras preparadas pelos demais métodos híbridos também foram tratadas a 1300°C, uma vez que as curvas de DTA/TG das

Figuras 4.1 e 4.2 não apresentaram diferenças significativas quanto às possíveis regiões de cristalização dos precursores.

A amostra preparada pelo sol-gel proteico foi calcinada a 900°C, seguindo as informações obtidas pela análise térmica.

De acordo com a literatura, a obtenção do aluminossilicato de cálcio pela síntese de estado sólido (SES), ocorre após longos tempos de homogeneização e múltiplas calcinações, com temperaturas entre 1350 – 1400°C, durante tempos que variam de 3 até 5h (WANG, *et al.*, 2003; WU, *et al.*, 2011; YANG, *et al.*, 2013). A estratégia aqui estabelecida, foi o emprego de etapas de homogeneização dos precursores, durante 15 min, seguida de uma primeira calcinação a 1300°C/5h, re-homogeneização do pó obtido, seguida de uma recalcinação nas mesmas condições de tempo e temperatura. No APÊNDICE A é possível observar a evolução térmica da amostra preparada via síntese de estado sólido.

Na Figura 4.10 são mostrados os padrões de difração de raios X para todas as amostras citadas. Os resultados foram comparados ao padrão do banco de dados $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (ICSD 39884).

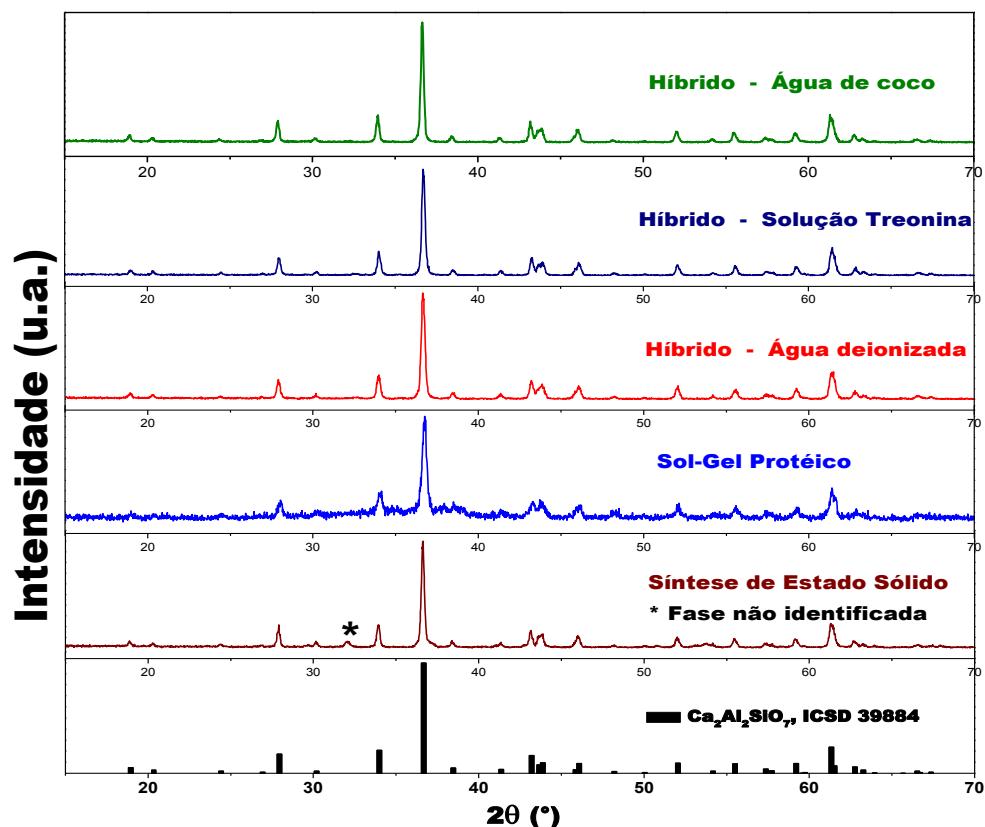


Figura 4.10 Difração de raios X do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ preparado por diferentes métodos.

Os resultados mostram que em todas as condições de preparação, a fase de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ foi obtida. Contudo, a amostra preparada pela síntese de estado sólido, uma fase espúria, pouco intensa ainda persistiu ao tratamento térmico. No APÊNDICE A, há a difração de raios X de amostras preparadas por esta metodologia, após as duas etapas de calcinação.

Na preparação pelo sol-gel proteico (SGP), em que o TEOS foi usado como fonte de Si, a amostra foi tratada a 900°C/5h. Alguns trabalhos como o de CAI, *et al.*, (2011) e DOVÁL, *et al.*, (2006) reportam que a temperatura empregada na obtenção do aluminossilicato de cálcio, a partir de métodos sol-gel convencionais utilizando o mesmo precursor de Si, é de 1100 e 1250°C, respectivamente. Isso significa que, com o processo sol-gel proteico, foi possível baixar a temperatura de síntese do material de interesse, quando comparada a outros métodos úmidos. Este tipo de observação também foi feito por MONTES, *et al.* (2010) e GOMES, *et al.* (2011).

A principal diferença entre os métodos sol-gel convencional e o sol-gel proteico é o uso da água de coco como solvente. A água de coco é rica em moléculas orgânicas, por exemplo, os aminoácidos, os quais contêm o grupo carboxílico e o grupo amina em suas estruturas (GUPTA, *et al.*, 2014). Este tipo de grupo orgânico é capaz de complexar os íons oriundos dos precursores metálicos e os manter melhor homogeneizados na solução coloidal. De acordo com autores que utilizam biomoléculas na síntese de materiais, isto favorece a diminuição da temperatura de tratamento das amostras de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, pois com a melhor distribuição dos íons no meio reacional (MONTES, *et al.*, 2010; GOMES, *et al.*, 2011; CUNHA, *et al.*, 2014; RAGUPATHI, *et al.*, 2014; FARAMARZI e SADIGHI, 2013).

A difração de raios X da amostra preparada pelo SGP apresenta picos mais largos e medida mais ruidosa que os demais difratogramas da Figura 4.10. Como todas as medidas foram realizadas nas mesmas condições, isso indica que a variação no padrão de difração é realmente oriunda da amostra e está associada a um menor grau de cristalinidade que as demais.

O grau de cristalinidade pode influenciar fortemente as características de um material, dentre elas as propriedade ópticas, uma vez que essa variável está relacionada à organização periódica dos átomos no cristal (CULLITY, 1956; CALLISTER Jr, 2007; GRAEF e McHENRY, 2012). Mais a frente, este ponto será abordado novamente, quando forem apresentados resultados sobre as propriedades ópticas do aluminossilicato de cálcio.

Nas preparações pelo método híbrido (MH), três diferentes solventes foram utilizados: água de coco, água e uma solução de treonina de 0,5 mol/L. A solução de treonina foi empregada com o objetivo de mimetizar a água de coco, haja vista ser um dos principais aminoácidos constituintes do solvente natural (GUPTA, *et al.*, 2014, ONSAARD, *et al.*, 2006).

Através dos resultados de DRX nenhuma variação significativa foi observada na obtenção do material, ou seja, o solvente não influenciou a formação do CAS. As amostras preparadas por estes métodos foram pré-calcinadas a 700°C/2h e calcinadas a 1300°C/5h.

Na Tabela 4.1 são resumidas as condições de tratamento térmico das amostras de CAS preparadas por diferentes metodologias.

Tabela 4.1 Resumo das condições de tratamento térmico das amostras preparadas por diferentes metodologias.

Método	Tratamento Térmico	
	<i>Etapa 1</i>	<i>Etapa 2</i>
Sol-gel proteico	-	900°C/5h
Síntese de Estado Sólido	1300°C/5h	1300°C/5h
Método Híbrido Água	700°C/2h	1300°C/5h
Método Híbrido Treonina	700°C/2h	1300°C/5h
Método Híbrido Água de coco	700°C/2h	1300°C/5h

Neste item foram apresentados resultados quanto à estrutura do material. Observou-se que nas preparações pelo método híbrido, o SiO₂ se mantém estável em uma ampla faixa de temperatura e passa por uma transformação de fases antes de ser consumido. Picos de difração atribuídos a silicatos e aluminatos são observadas durante a evolução térmica dos precursores de Ca₂Al₂SiO₇ e aparentemente, estes materiais reagem entre si e com o SiO₂ para formar o CAS. O CAS foi obtido por cinco diferentes condições de preparação e nelas foram observados os seguintes pontos: i – o solvente utilizado no método híbrido não influencia a obtenção do CAS; ii – a fonte de Si e o tratamento térmico em baixas temperaturas mostrou que a amostra obtida pelo sol-gel proteico possui menor grau de cristalinidade que as demais; iii – a preparação pela síntese de estado sólido necessitou de duas calcinações em altas temperaturas para a obtenção da fase cristalina de interesse.

4.4 Espalhamento de luz

Na Figura 4.11 é observada a distribuição de tamanho de partículas do SiO_2 , usado como precursor das síntese híbridas e estado sólido. Os resultados indicaram que o tamanho das partículas está compreendido entre 0,7 a 26,3 μm e a máxima distribuição ocorre quando o diâmetro médio é de 2,5 μm . É importante citar que a medida em questão, foi realizada considerado o modelo esférico para o espalhamento de luz. Isto significa que foi feita uma aproximação para que fosse determinada a curva de distribuição de tamanhos médios para as partículas de SiO_2 .

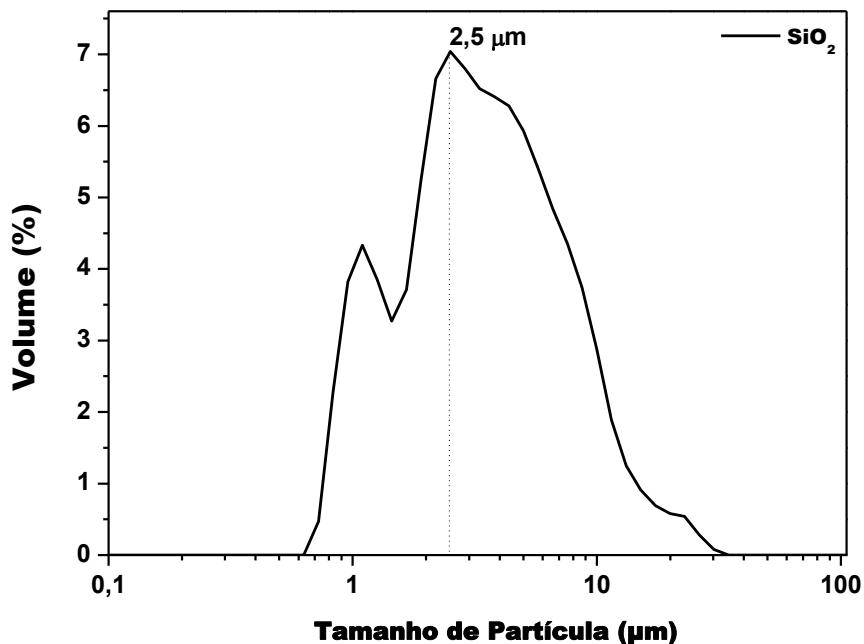


Figura 4.11 Curva de distribuição de tamanho de partículas do SiO_2 .

O resultado apresentado na Figura 4.11 é bastante importante, pois indica que o aluminossilicato de cálcio foi preparado com o precursor micrométrico, o qual durante a síntese híbrida reagiu fases cristalinas ricas em Ca e/ou Al, resultantes do processo sol-gel, até a formação do aluminossilicato de cálcio.

4.5 Microscopia eletrônica de varredura

A caracterização morfológica dos precursores e do pós cerâmicos de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ foi feita através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta seção será divida em três partes, semelhante ao que foi feito na seção de difração de raios X. Uma primeira parte será relacionada ao SiO_2 ; a segunda, à evolução térmica dos precursores de CAS; e uma terceira, em que são comparadas as cinco diferentes condições de preparação do aluminossilicato de cálcio usadas neste trabalho.

4.5.1 Caracterização do SiO_2

A Figura 4.12 apresenta imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura do SiO_2 , na qual são observados vários tamanhos e formatos de partículas, sendo a maior parte delas de formato irregular e tamanho médio ($1,8 \pm 0,9$ μm). Esse resultado é compatível com aquele apresentado pelo espalhamento de luz em que a máxima distribuição ocorre em 2,5 μm . O cálculo do tamanho médio de partículas foi feito considerando a medida de 150 partículas, em suas maiores dimensões, nas duas micrografias apresentadas na Figura 4.12 (a) e (b).

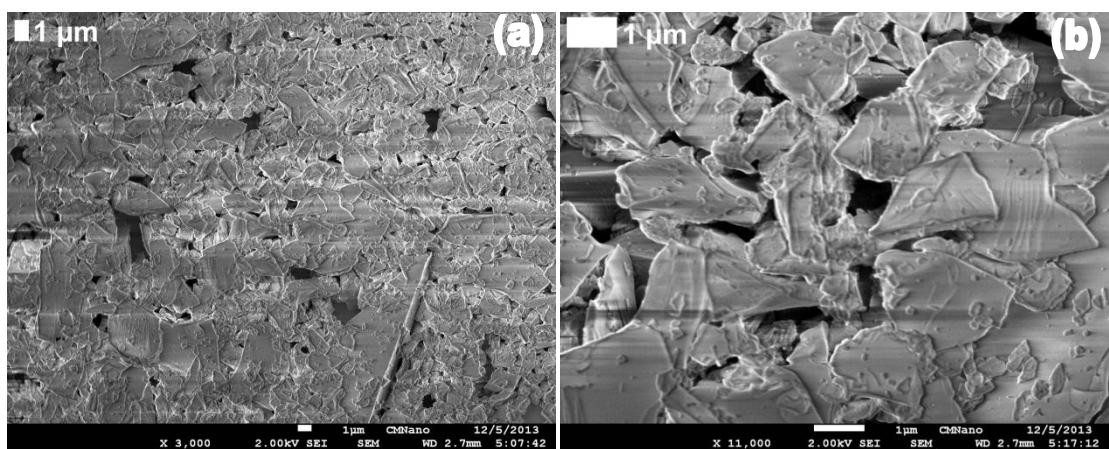


Figura 4.12 Micrografia eletrônica de varredura do SiO_2 precursor nas sínteses híbrida e estado sólido. (a) menor e (b) maior magnificação.

Na preparação de amostras para MEV, partículas de tamanhos intermediários são coletadas à largura à meia altura de uma dispersão do pó em álcool isopropílico e estas representam a distribuição média de partículas de um material. O que se observa neste resultado, é que partículas micrométricas e submicrométricas compõem o reagente SiO_2 .

4.5.2 *O método híbrido assistido por água de coco*

A fim de entender o processo de obtenção do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ pelo método híbrido assistido por água de coco, foi feito um estudo sobre a evolução morfológica dos precursores deste material, tratado em diferentes temperaturas.

A primeira observação deve ser feita no item anterior, em que o precursor rico em Si, o SiO_2 , apresenta formato variado e tamanho de partículas de ordem micrométrica. A segunda observação vem da difração de raios X, a qual mostrou que ao calcinar os precursores do CAS em 700°C, é obtida uma mistura de fases cristalinas, cuja predominância é do SiO_2 . No difratograma da Figura 4.6, da amostra tratada a 700°C, é observado um pico pouco intenso, associado a uma fase não identificada, além de um arcabouço amorfo que contém os demais precursores, Al e Ca.

Na Figura 4.13 são mostrados os precursores do CAS, preparado pelo método híbrido assistido por água de coco, calcinados a 700°C. Enquanto a segunda, (b), está relacionada ao $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ obtido com tratamento térmico a 1300°C.

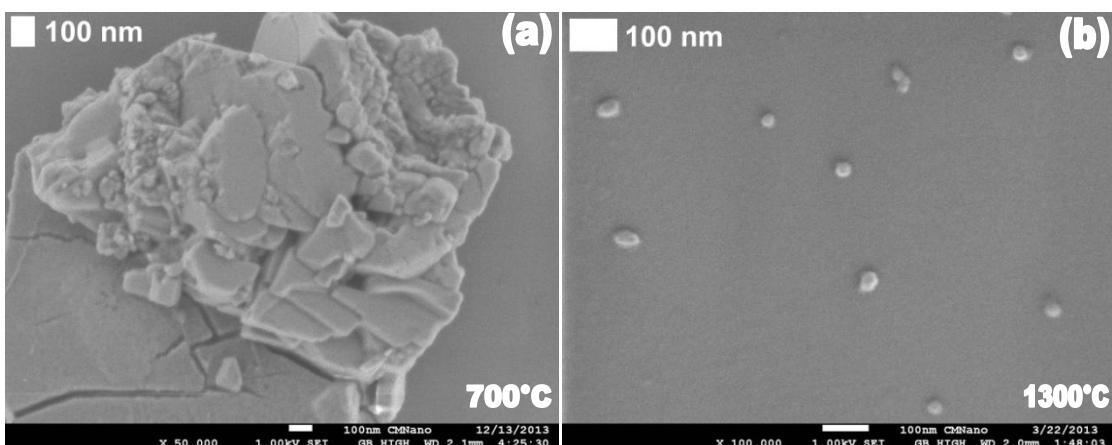


Figura 4.13 Micrografias eletrônica de varredura dos precursores do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, preparados pelo método híbrido assistido por água de coco, calcinados a (a) 700°C e (b) 1300°C.

Na Figura 4.13 (a) são vistos vários tipos de partículas, com tamanhos muito pequenos, menores que 50 nm e de tamanhos grandes, da ordem de micrometros. Isto significa que os precursores de Al e Ca estão, possivelmente, organizados em nanoestruturas, enquanto as partículas de SiO_2 são associadas às grandes estruturas.

Ao ser aplicado um tratamento térmico, suficiente para eliminar a fase orgânica, os cátions provenientes dos nitratos de Ca e Al podem se aproximar em nível atômico e formar diversos pontos de nucleação, dando início à formação de estruturas cristalinas, num processo típico da síntese sol-gel proteico. Enquanto isto, o SiO_2 permanece estável, tal qual mostrado na difração de raios X (Figura 4.6) e, possivelmente, associado às micropartículas observadas na Figura 4.13 (a).

Com o efeito térmico, os compostos ricos em Al e/ou Ca reagem com o SiO_2 , resultando na fase única de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ao tratar os precursores a 1300°C (Figura 4.6). As partículas resultantes deste processo, o qual é típico da síntese de estado sólido, apresentaram tamanho nanométrico, conforme observado na Figura 4.13 (b).

4.5.3 O $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, preparado por diferentes metodologias

Continuando a etapa de comparação entre as diferentes rotas de síntese do CAS, neste item são apresentadas micrografias das amostras preparadas pelas diferentes metodologias.

Nas Figuras 4.14 (a) e (b), observa-se que as partículas obtidas pela síntese de estado sólido (SES) estão coalescidas, têm formato irregular e tamanho médio da ordem de $(2,2 \pm 0,3) \mu\text{m}$. Para este cálculo foram medidos os tamanhos médios da maior dimensão de 50 partículas, em dez diferentes micrografias.

Neste tipo de síntese, dois ou mais precursores são misturados e se difundem entre si, gerando núcleos de uma nova fase. Estes pequenos núcleos crescem até a obtenção de um novo material, o qual apresenta características físicas e químicas diferentes dos precursores que o originaram. Ou seja, partículas estáveis, como óxidos, difundem-se entre si, de modo que há a nucleação e a formação da fase cristalina mais estável (CALLISTER Jr, 2007). Partículas formadas por este mecanismo, em geral, apresentam tamanhos micrométricos, conforme observado nas Figuras 4.14 (a) e (b).

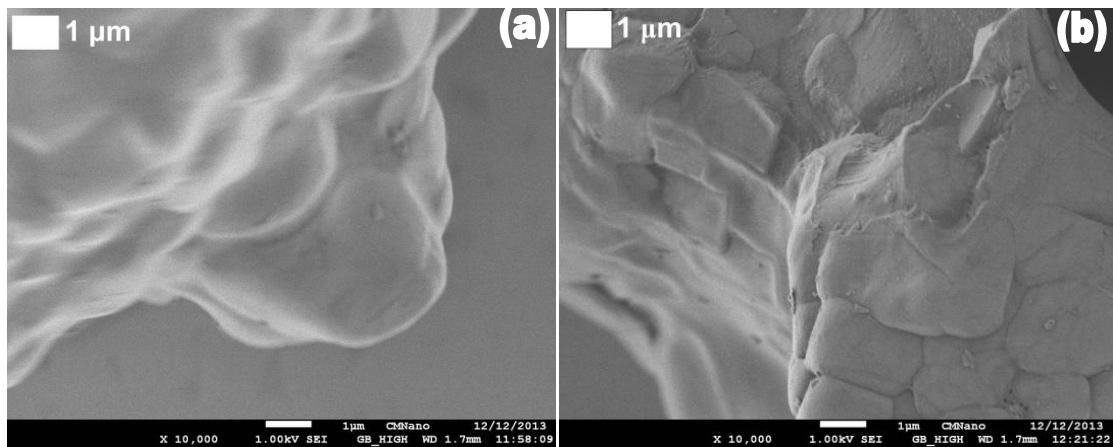


Figura 4.14 Imagens de MEV das amostras de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ produzidas pela síntese de estado sólido.

As Figuras 4.15 (a) e (b) apresentam as imagens das amostras preparadas pelo processo sol-gel proteico. As partículas estão dispostas em grandes aglomerados, da ordem de centenas de nanômetros. O tamanho médio observado para as partículas mais isoladas, em que o contorno de grão é mais nítido, é de (49 ± 13) nm. Neste cálculo foram medidas a maior dimensão de 100 partículas em quatro diferentes micrografias. O resultado está de acordo com os dados apresentados por CAI, *et al.*, (2011), em que o aluminossilicato de cálcio foi sintetizado através do sol-gel convencional e apresentou grandes aglomerados com partículas de formato esferoidal.

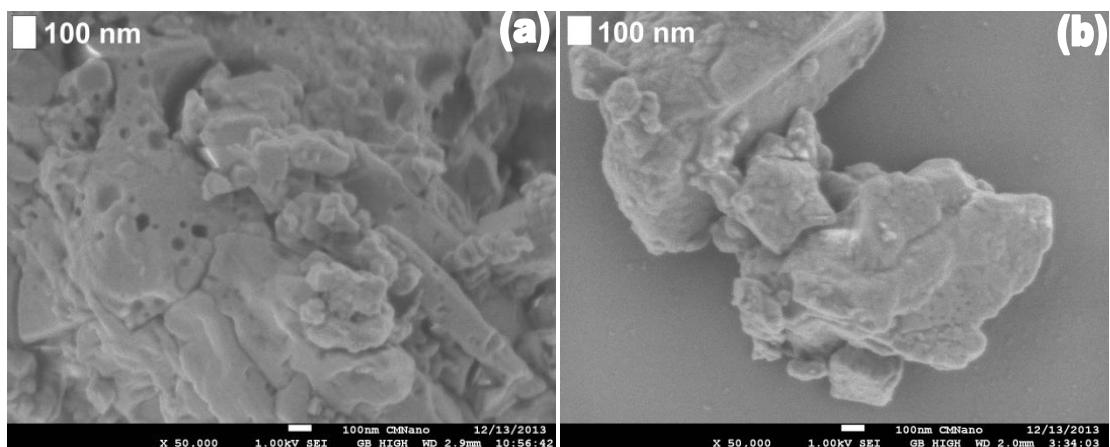


Figura 4.15 Imagens de MEV das amostras de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ produzidas pelo sol-gel proteico.

As imagens mostradas na Figura 4.16 (a) e (b) são referentes à amostra preparada pelo método híbrido, cujo solvente inicial foi água deionizada. Nestas imagens são observadas partículas aglomeradas com formatos e tamanhos variados. A distribuição de tamanhos é bastante irregular e apresenta partículas com tamanho médio abaixo de 100 nm, assim como partículas da ordem dos micrometros.

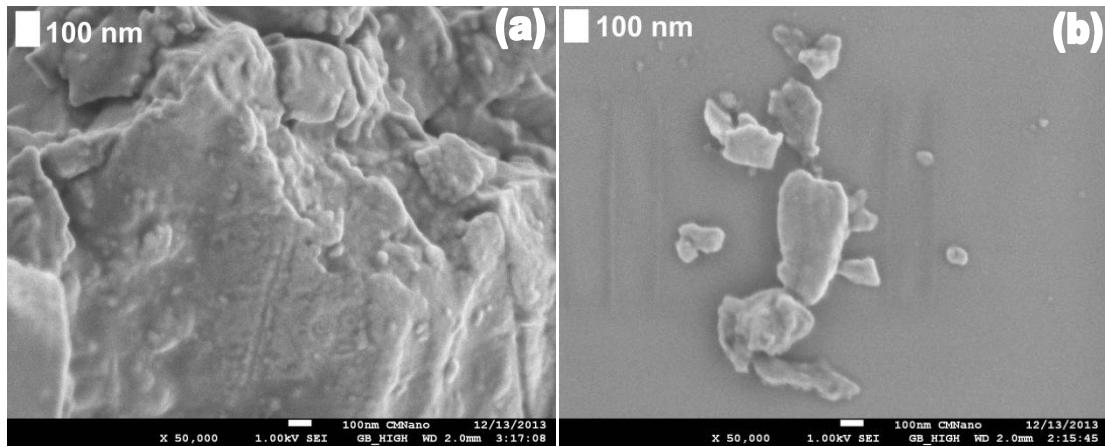


Figura 4.16 Imagens de MEV das amostras de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ produzidas pelo método híbrido assistido por água.

As micrografias mostradas na Figura 4.17 são referentes à amostra preparada pelo método híbrido assistido por treonina. Os resultados mostram que foram obtidas partículas com múltiplos formatos. Na imagem (a) são observadas partículas esféricas, com diâmetros médios de (35 ± 13) nm, enquanto a imagem (b) mostra um aglomerado com partículas de formatos variados, cuja maior dimensão tem tamanho médio (338 ± 69) nm. Nas estimativas de tamanhos foram consideradas onze micrografias.

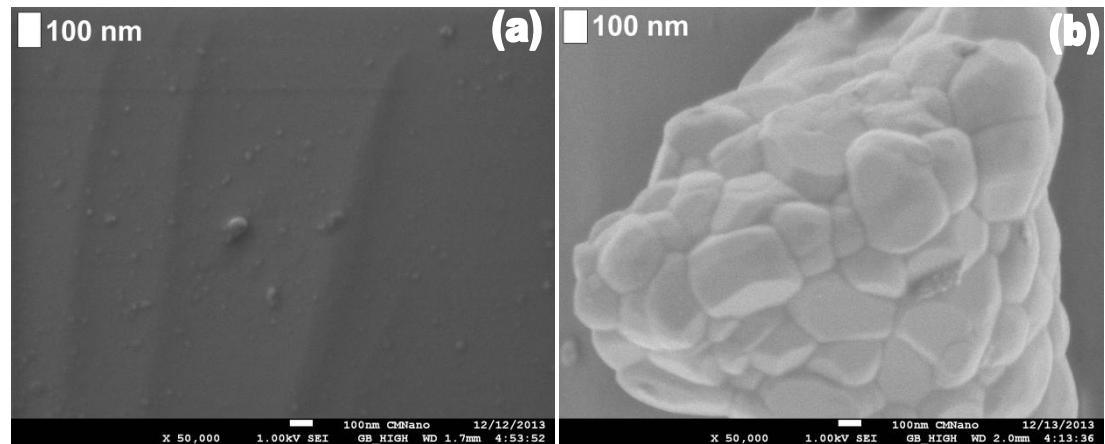


Figura 4.17 Imagens de MEV das amostras de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ produzidas pelo método híbrido assistido por uma solução de treonina.

As amostras produzidas pelo método híbrido assistido por água de coco resultaram em pó com tamanho médio de partículas de (36 ± 15) nm. As micrografias mostradas nas Figuras 4.13 (b) e 4.18 (a) e (b) indicam que os materiais produzidos por essa metodologia não sofrem grandes aglomerações e apresentam uma distribuição bastante regular quanto ao formato das partículas.

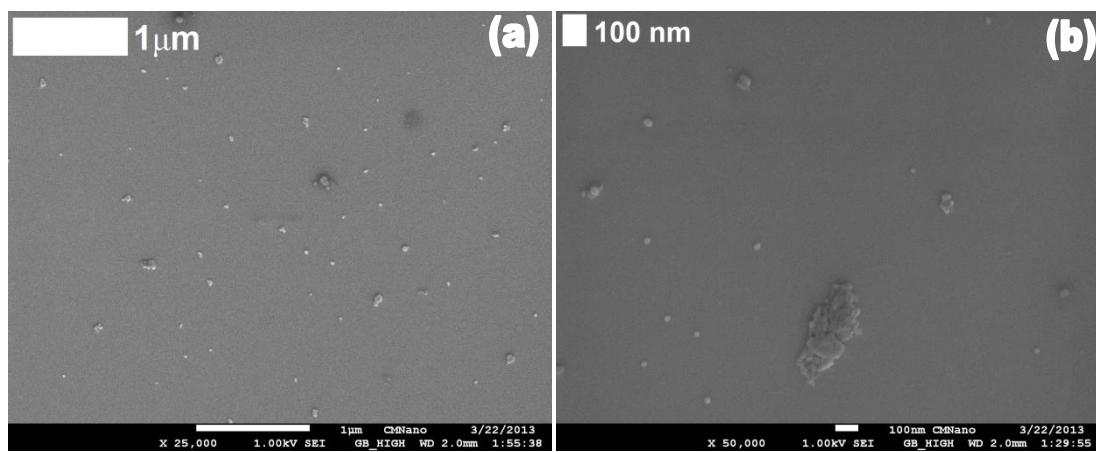


Figura 4.18 Imagens de MEV das amostras de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ produzidas pelo método híbrido assistido por água de coco.

A Figura 4.19 apresenta o histograma da distribuição do tamanho do diâmetro das partículas obtidas pelas rota híbrida assistida por água de coco.

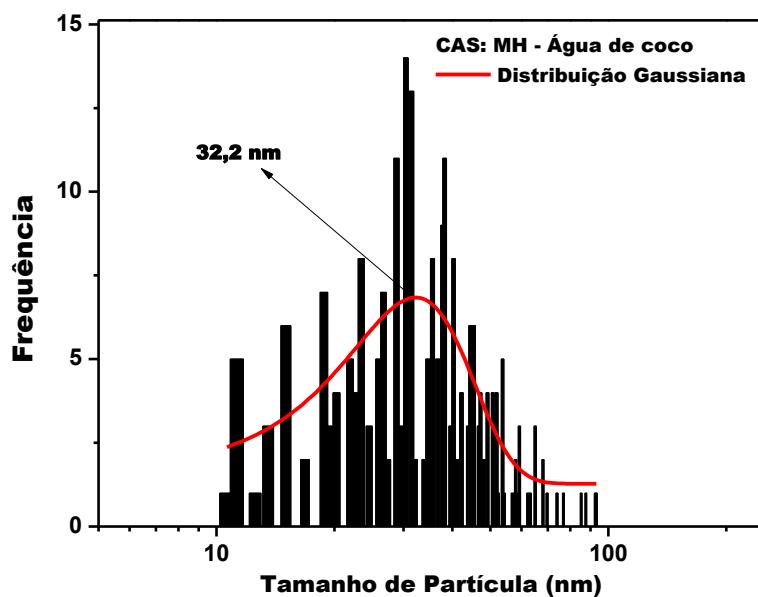


Figura 4.19 Distribuição Gaussiana do tamanho do diâmetro das partículas obtidas pelo método híbrido assistido por água de coco.

A distribuição Gaussiana observada no histograma apresentado na Figura 4.19 foi feita considerando dez micrografias e a medida do diâmetro de 230 partículas. Com estes resultados nota-se que, via rota híbrida assistida por água de coco, nanopartículas com tamanhos entre 10 e 100 nm são obtidos e que a frequência de tamanhos é máxima em 32,2 nm. Isto indica que, diferente das demais metodologias, o tipo de síntese em questão permite a obtenção de nanopartículas com tamanhos regulares.

Fazendo uma comparação quanto aos métodos de preparação do CAS, observa-se que as amostras obtidas pela síntese de estado sólido apresentam partículas de tamanhos micrométricos, enquanto, pelos métodos híbridos, foram obtidas partículas de ordem nanométrica ou submicrométrica, mesmo partindo de um precursor micrométrico, o SiO_2 .

Comparando as amostras obtidas pelo método híbrido assistido por água de coco e aquela preparada pelo sol-gel proteico, as principais diferenças entre elas são: a fonte de Si e o tratamento térmico empregado na síntese de CAS. As micrografias mostraram que a amostra preparada pelo SGP apresenta grandes aglomerados, enquanto aquela preparada pelo método híbrido assistido por água de coco mostra partículas regulares e bem dispersas.

Na preparação via SGP todos os íons precursores, Si^{4+} , Al^{3+} e Ca^{2+} , sofrem a aproximação em nível atômico e o gasto energético para a formação do CAS é menor (900°C) quando comparado às amostra preparada com SiO_2 (1300°C). Na preparação pelo método híbrido, o gasto de energia para que haja a reação entre o SiO_2 e os demais precursores é maior, porque as ligações Si – O são altamente covalentes e bastante estáveis, dificultando o processo de formação do CAS em baixas temperaturas (CALLISTER Jr, 2007).

A comparação entre os métodos híbridos foi pautada na influência dos diferentes solventes utilizados na etapa de preparação das amostras, haja vista que todas as amostras foram preparadas com os mesmos precursores (nitratos de Ca e Al, SiO_2) e tiveram o mesmo tratamento térmico ($1300^\circ\text{C}/5\text{h}$).

A primeira observação a ser feita é relacionada ao pH dos solventes e dos meios reacionais, os quais são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 pH dos solventes e dos meios reacionais na etapa de preparação das amostras obtidas pelos métodos híbridos.

Método	pH Solvente	pH Meio reacional
Método Híbrido Água	6,7	1,9
Método Híbrido Treonina	5,9	2,1
Método Híbrido Água de coco	5,1	1,9

Na preparação das amostras pelos métodos híbridos não foi feito controle de pH, mas foi observado que há uma mudança significativa entre o pH do solvente e o meio reacional, conforme descrito na Tabela 4.2. Esta característica pode influenciar decisivamente no processo de policondensação dos complexos *aquo*, *oxi* ou *hidroxi* que contêm os cátions de Al^{3+} e Ca^{2+} , uma vez que o Al^{3+} apresenta um comportamento especial em função da acidez do meio (MARTIN, 1986; BRINKER e SCHERER, 1990; WULFSBERG, 2000; SWADDLE, 2001).

Em meio aquoso, os íons de Al^{3+} assumem um comportamento especial e devido à sua característica anfotérica e podem reagir tanto como uma base, quanto como ácido (WULFSBERG, 2000). Em meios ácidos, abaixo de pH 3, compatível com as sínteses em questão, o Al^{3+} é coordenado por seis moléculas água e existe na forma $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Com o aumento do pH, há a formação de diferentes complexos, por exemplo, na região entre 4 e 5 é formado o complexo do tipo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ e em pHs mais altos, próximo do neutro, são observadas espécies como o íon aluminato $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (MARTIN, 1986; BRINKER e SCHERER, 1990; WULFSBERG, 2000; SWADDLE, 2001).

Na síntese assistida por água, os íons de Al^{3+} devem conduzir as etapas de hidrólise e a condensação, resultando em uma matriz rica em complexos de Al^{3+} e Ca^{2+} e partículas de SiO_2 imersas neste meio.

Na preparação com biomoléculas, sejam elas oriundas da água de coco *in natura* ou da solução de treonina, os complexos formados pelo Al^{3+} e Ca^{2+} em meio aquoso são ancorados pelos grupos funcionais das moléculas orgânicas. Neste mecanismo, as macromoléculas ligam-se aos complexos de Al^{3+} e Ca^{2+} e podem criar impedimentos estéricos impedindo a etapa de condensação (WULFSBERG, 2000; SINGH, 2014; PETRYKIN e KIKIHANA, 2005).

O impedimento estérico é um tipo de impedimento espacial, gerado pela repulsão eletrostática e a repulsão de van der Waals, criada pela sobreposição das nuvens eletrônicas de átomos e moléculas, que se aproximam muito de um centro

reativo. Este impedimento pode influenciar na disposição geométrica e a reatividade de uma molécula, além de dificultar reações químicas como a condensação e a polimerização (WULFSBERG, 2000; SINGH, 2014; PETRYKIN e KIKIHANA, 2005).

Nas sínteses híbridas, as misturas dos precursores são mantidas sob agitação e aquecimento até a formação de um gel denso. Nas rotas assistidas por biomoléculas, a água é evaporada e então são obtidos géis ricos em macromoléculas com íons Al^{3+} e Ca^{2+} e partículas de SiO_2 dispersas neste meio. Após o tratamento térmico dos xerogeis, os compostos de Ca e/ou Al e o SiO_2 reagem entre si formando o aluminossilicato de cálcio independente do solvente, conforme descrito em seções anteriores.

Nas preparações com biomoléculas foi observado que as partículas apresentam tamanhos mais uniformes (Figuras 4.17 e 4.18) que aqueles vistos nas amostras, cujo solvente inicial da síntese foi a água (Figuras 4.16). De acordo com a literatura, o mecanismo que controle de morfologia em função do uso de biomoléculas não é bem estabelecido. Porém acredita-se que, devido à interação inicial entre as biomoléculas e os complexos catiônicos, a exemplo do impedimento estérico, há um retardo no processo de nucleação. Isto favorece o ordenamento mais regular de partículas de uma nova fase em função da temperatura (XIONG, *et al.*, 2013; FARAMARZI e SADIGHI, 2013; LIVTIN e MINAEV, 2013; LIVTIN e MINAEV, 2014).

Nas amostras preparadas pelos métodos híbridos assistidos por biomoléculas são observados os menores tamanhos de partículas. Aquelas preparadas com a solução treonina formaram aglomerados com partículas de tamanhos relativamente grandes, da ordem de centenas de nanômetros, e também partículas da ordem de dezenas de nanômetros, bem dispersas. Na preparação com água de coco, o material apresentou maior regularidade quanto ao tamanho e à morfologia, embora pequenos aglomerados também sejam vistos na Figura 4.18. Um dos motivos que pode estar relacionados a este efeito é exatamente o uso de um único tipo de molécula orgânica para mimetizar/simular a água de coco.

A treonina apresenta um único tipo de molécula, o qual faz com que os complexos com Al^{3+} e Ca^{2+} sejam ancorados de maneira semelhante e se mantenham dispersos no meio com certa regularidade. Na água de coco a disponibilidade de compostos com vários tipos de grupos funcionais e tamanhos de cadeias variados pode influenciar a distribuição dos cátions no meio reacional e gerar diversos tipos de interações, tal qual um maior impedimento estérico, quando comparados à treonina (CARVALHO, *et al.*, 2006; LEHNINGER, *et al.*, 1995; PRADES, *et al.*, 2011). Isto

pode estar diretamente ligado ao maior controle da morfologia das partículas quando as amostras são preparadas com água de coco *in natura*.

Com os resultados de MEV foi possível concluir que: i – a formação de aluminossilicatos de cálcio, pelo método híbrido, se dá com a formação de nanopartículas, oriundas dos precursores de Al e/ou Ca, os quais reagem com o SiO_2 , devido ao efeito térmico; ii – as diferentes fontes de Si e o diferente tratamento térmico, influenciaram no tamanho e dispersão ou aglomeração das nanopartículas. Através do sol-gel proteico foram encontrados grandes aglomerados, enquanto pelo método híbrido assistido por água de coco, as partículas apresentaram formato regular e são bem dispersas. iii – solvente influencia fortemente as características morfológicas das amostras preparadas pelos métodos híbridos.

4.6 Fluorescência de raios X

A técnica de fluorescência de raios X (XRF) foi empregada com o objetivo de identificar possíveis contaminantes, oriundos do processamento das amostras. Os resultados são mostrados em dois blocos. O primeiro está relacionado ao SiO_2 , enquanto o segundo faz menção às amostras de aluminossilicato de cálcio, sintetizadas por diferentes metodologias.

4.6.1 Caracterização do SiO_2

O SiO_2 cedido pela Indústria Cerâmica Sergipe S/A (Escurial) é um material com baixo grau de pureza e neste trabalho foi amplamente utilizado nas síntese de aluminossilicato de cálcio, tanto pelos métodos híbridos, quanto pela síntese de estado sólido.

A análise dos dados de XRF do SiO_2 foi feita considerando o percentual em átomos no material normalizados pela massa atômica de cada espécie. A incerteza da medida é resultado da propagação do erro instrumental para cada elemento identificado

pelo sistema de medidas. Nos resultados, a contribuição do oxigênio não foi considerada uma vez que na preparação de amostras para as medidas, as mesmas foram misturadas ao H_3BO_3 e o oxigênio oriundo deste material pode interferir na real quantificação deste elemento no CAS.

Os resultados de XRF indicaram que o SiO_2 é composto principalmente por Si. Contudo, também apresenta contaminações por Al e P, que juntos somam quase 1,2% do total de cátions, e pela presença de elementos traços, em ordem crescente, de Zr, Cr, Ti e Fe, que juntos somam cerca de 0,21% do total, conforme apresentado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Elementos constituintes do SiO_2 cedido pela Escurial, sem a contribuição do O.

Elemento	(Percentual normalizado $\pm \sigma$)(%)
Si	(99 \pm 14)
Al	(0,94 \pm 0,02)
Fe	(0,0995 \pm 0,0004)
P	(0,239 \pm 0,003)
Ti	(0,0644 \pm 0,0004)
Cr	(0,0349 \pm 0,0002)
Zr	(0,00677 \pm 0,00001)

A contaminação por Al não representa um problema na síntese de $Ca_2Al_2SiO_7$, contudo evidencia o baixo grau de pureza deste reagente. Os demais contaminantes representam elementos traços, oriundos do processamento do SiO_2 , desde a extração de fontes naturais à moagem para a obtenção do produto final.

4.6.2 O $Ca_2Al_2SiO_7$ preparado por diferentes metodologias

A composição química das amostras preparadas pelas diferentes metodologias foi estudado através da técnica de XRF e os resultados foram apresentados e discutidos de maneira semi-quantitativa e apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 Concentração dos cátions (em átomos %) presentes nas amostras de CAS preparado por diferentes métodos e determinadas via XRF.

Método	Elemento	(Percentual normalizado $\pm \sigma$)(%)
Síntese de estado sólido	Ca	(45 \pm 7)
	Al	(29 \pm 5)
	Si	(25 \pm 4)
	Fe	(0,289 \pm 0,007)
	Sr	(0,289 \pm 0,003)
	Mg	(0,74 \pm 0,03)
	Zn	(0,106 \pm 0,02)
Sol-gel proteico	Ca	(38 \pm 5)
	Al	(41 \pm 7)
	Si	(20 \pm 3)
	K	(1,89 \pm 0,05)
	Fe	(0,0202 \pm 0,0003)
	P	(0,255 \pm 0,06)
	Sr	(0,0451 \pm 0,0003)
Híbrido – Água de coco	Ca	(35 \pm 8)
	Al	(42 \pm 6)
	Si	(22 \pm 2)
	Na	(0,27 \pm 0,01)
	K	(0,62 \pm 0,03)
	Fe	(0,17 \pm 0,02)
	Zn	(0,04 \pm 0,01)
Híbrido - Treonina	Ca	(34 \pm 3)
	Al	(43 \pm 6)
	Si	(22 \pm 2)
	Cl	(0,57 \pm 0,01)
	Fe	(0,110 \pm 0,001)
	P	(0,144 \pm 0,002)
Híbrido - Água	Ca	(41 \pm 4)
	Al	(38 \pm 5)
	Si	(19 \pm 2)
	Fe	(1,42 \pm 0,02)
	Zn	(0,042 \pm 0,003)

A primeira questão importante é comparar as concentrações dos elementos principais, Ca, Al e Si com a concentração estequiométrica esperada para o CAS, que é de 40,40 e 20%, respectivamente. Pode-se notar que, com exceção da amostra da síntese de estado sólido, todas as outras apresentam as concentrações dos elementos principais dentro das concentrações esperadas.

Na amostra preparada pela síntese de estado sólido, além dos elementos esperados: Ca, Al e Si, exceto o oxigênio, foram observados contaminações por Zn < Sr < Fe < Mg.

Na amostra preparada pelo sol-gel proteico as contaminações por K são bastante evidentes, seguida da presença de P, os quais são oriundos do solvente água de coco *in natura*. A presença de metais como o K, Ca, P, Mg e Na neste isotônico é, em geral, independente das variáveis citadas, contudo suas quantidades variam de acordo com as características do solo e a idade do coco (CARVALHO, *et al.*, 2006; YONG, *et al.*, 2009; PRADES, *et al.*, 2011; NAOZUKA, *et al.*, 2011; MEDEIROS e MEDEIROS, 2012). Seguindo a ordem crescente de contaminações, Fe < Sr < Zn < P < K, encontradas nas amostras de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, preparadas pelo sol-gel proteico, pode-se atribuir as contaminações por K e P à água de coco.

O $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ preparado pelo método híbrido assistido por água de coco, apresentou em sua composição traços de Zr, Zn, Fe, Na e K, em ordem crescente. As contaminações por K e Na, têm origem na água de coco. As preparações pelo método híbrido assistido por treonina apresentou traços de Cl > Fe > P. Na amostra obtida pelo método híbrido assistido por água, foram observadas contaminações por Fe e Zn.

A amostra que apresentou a menor contaminação foi aquela preparada pelo método híbrido com treonina, com cerca de 0,82% de contaminação. Em seguida vem a amostra produzida pelo método híbrido com água de coco, com ~1,1% de contaminantes, a amostra obtida via síntese de estado sólido com ~1,4%, a amostra produzida via método híbrido com água deionizada, com 1,46%, e por último a amostra produzida via sol-gel proteico com cerca de 2,2% de cátions contaminantes.

Com os resultados de XRF, foi evidenciado que em nenhuma das preparações, o $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ foi obtido com 100% de pureza. Em todas as preparações e no reagente SiO_2 , foram identificados traços de Fe. Nas amostras produzidas com água de coco, o K foi o principal contaminante. Nas metodologias, cujo controle de pureza dos reagentes foi maior, foram encontrados Fe e traços de elementos como o Cl e o P na amostra preparada pelo método híbrido assistido por treonina e Zn, na preparação assistida por água. Mais adiante, os estudos das propriedades ópticas mostrarão se os contaminantes identificados influenciam na qualidade óptica dos cintiladores em questão.

4.7 Espectroscopia de emissão de fotoelétrons induzida por raios X

Nesta seção são apresentados os resultados de espectroscopia de emissão de fotoelétrons induzida por raios X (XPS) das amostras de aluminossilicato de cálcio, preparadas por diferentes metodologias. Os principais objetivos neste estudo são a investigação da composição química e como estão distribuídos estes elementos na superfície das partículas de CAS, em função do método de síntese.

Nos espectros de XPS, mostrados na Figura 4.20, são observadas as linhas de fotoemissão características dos elementos que compõem o $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. O Carbono foi a única contaminação observada nestas análises e é oriunda da exposição dos pós cerâmicos ao ambiente. A presença deste contaminante não afeta a identificação dos componentes superficiais do material e serve como referência para o cálculo da energia de ligação dos demais elementos (WAGNER, *et al.*, 1979).

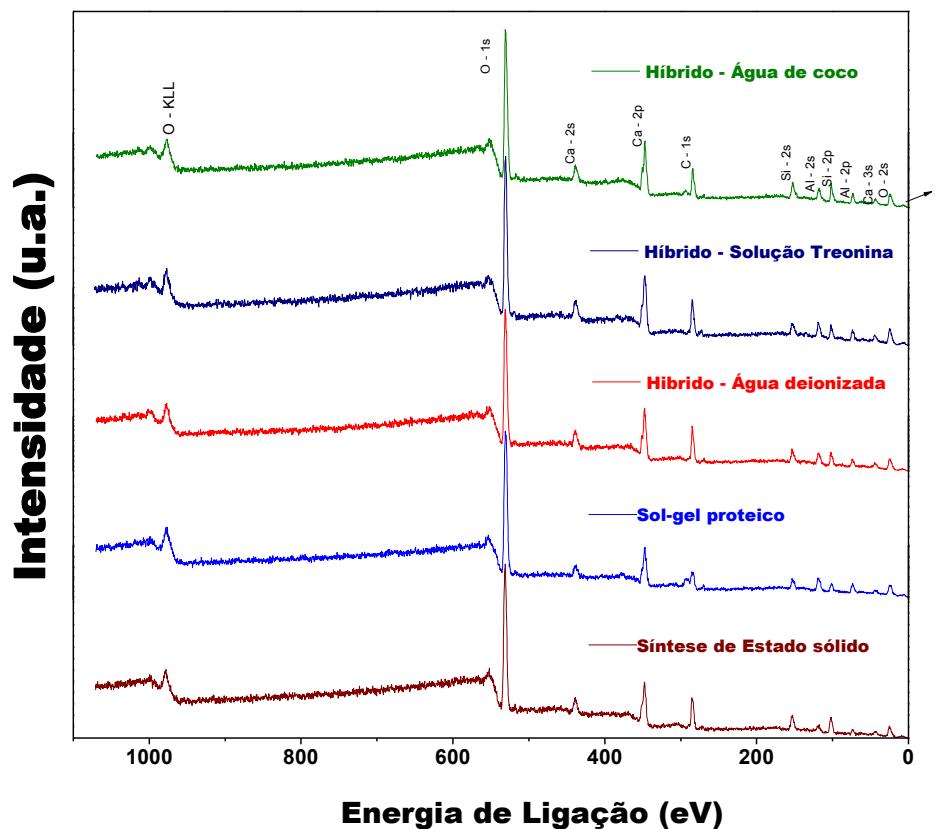


Figura 4.20 Espectro de fotoemissão do aluminossilicato de cálcio, produzido por diferentes metodologias.

A concentração relativa dos componentes da superfície das partículas de CAS foi obtida de forma semi-quantitativa, com base no cálculo da área sob os picos, que é diretamente proporcional à quantidade de uma determinada espécie na superfície¹⁹ (WAGNER, *et al.*, 1979). Para isto foram subtraídos os *background*, usando o modelo linear, e calculadas as áreas sob os picos de fotoemissão medidos em alta resolução (APÊNDICE B). Estes resultados foram divididos pelo fator de sensibilidade atômica de cada espécie²⁰ e o total normalizado a 100%. Os picos utilizados na análise correspondem às linhas Al (2p), Ca (2p) e Si (2s). O oxigênio não foi considerado, pois na superfície, a presença deste elemento pode ter origem não da amostra, mas de compostos adsorvidos do meio como a água, o dióxido de carbono e carbonatos. Ou seja, o sinal pode não ser proveniente somente do material em análise e assim afetar a sua real proporção nas amostras. Os resultados são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Proporção relativa dos elementos Al, Si e Ca na superfície de amostras de CAS, em função do método de síntese.

Métodos / Área (%)	Si	Al	Ca
Síntese de estado sólido	(47 ± 7)	(25 ± 7)	(28 ± 3)
Sol-gel proteico	(35 ± 7)	(41 ± 4)	(24 ± 2)
Híbrido – Água	(44 ± 4)	(30 ± 8)	(27 ± 4)
Híbrido – Treonina	(42 ± 7)	(30 ± 3)	(28 ± 2)
Híbrido – Água de coco	(46 ± 4)	(30 ± 3)	(24 ± 2)

A comparação entre os resultados apresentados na Tabela 4.5 foi feita em relação à proporção de um determinado elemento na superfície das partículas, em função do método de síntese. As quantidades esperadas de Ca, Al e Si no $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ são 40, 40 e 20%, respectivamente. Com os resultados, nota-se que em nenhum das amostras, o resultado teórico foi encontrado, o que indica a presença de diferentes proporções de uma determinada espécie na superfície das partículas de CAS.

Em todas as preparações é observado aproximadamente o dobro de Si na superfície das partículas. A amostra preparada via sol-gel proteico apresenta mais alumínio e menos silício na superfície. Comparando os resultados da Tabela 4.5 àqueles

¹⁹ Manual do software CASA XPS, disponível em http://www.casaxps.com/help_manual/manual_updates/Basic_Quantification_of_XPS_Spectra.pdf, Acessado em 19 de maio de 2014.

²⁰ Fator de sensibilidade atômica: <http://www.cem.msu.edu/~cem924sg/XPSASFs.html>. Acessado em 02 de junho de 2014

obtidos via XRF, os quais dão informações sobre a composição do *bulk* do material, nota-se que nos materiais obtidos via síntese de estado sólido e híbrido, há mais Ca e Al no *bulk*, o que está em concordância com a maior quantidade de Si na superfície, conforme indicaram os resultados de XPS.

4.8 Absorção de raios X próximo à estrutura da borda

A absorção de raios X próxima à estrutura da borda (XANES) foi empregada no estudo do comportamento do Si durante a evolução térmica, *ex situ*, dos precursores de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ e também na investigação dos estados de oxidação dos elementos dopantes, utilizados na obtenção da propriedade óptica dos cintiladores. As medidas foram feitas nas linhas de luz SXS (proposta #13497) e XAFS2 (propostas #13531 e #15233) do LNLS, em modo de *total electron yield* – TEY e fluorescência de raios X.

4.8.1 O método híbrido assistido por água de coco

Na preparação do aluminossilicato de cálcio, pelo método híbrido com água de coco, claramente ocorrem mudanças na vizinhança do dióxido de silício durante a evolução térmica dos precursores. Inicialmente, após a secagem, a amostra é formada por um arcabouço amorfo rico em matéria orgânica, Al, Ca e partículas de SiO_2 dispersas no meio (ver APÊNDICE C). Nas amostras tratadas em temperaturas inferiores a 1300°C, os dados de difração de raios X mostraram que são formadas fases cristalinas intermediárias ao $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (Figura 4.6). Ou seja, segundo esta análise, a ordem local de alguns elementos varia em função da temperatura, devido à formação de diferentes compostos ao longo da etapa de calcinação.

Neste item, foi verificado como se comporta o Si, frente ao tratamento térmico, se houve perturbação na ordem local deste elemento e ainda se o ambiente químico do Si foi preservado durante o aquecimento. Para isto, foram feitas medidas de absorção de raios X na região da borda K do Si dos precursores do CAS tratados em diferentes temperaturas: 100, 700, 950 e 1300°C. Os resultados são mostrados na Figura 4.21.

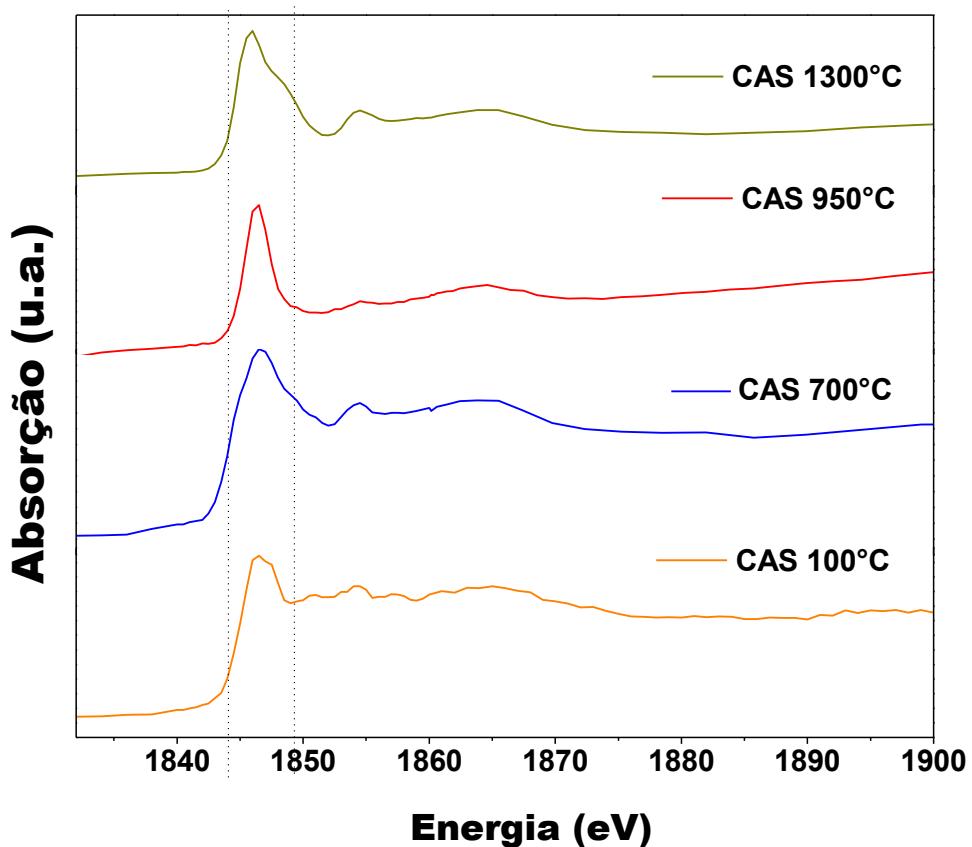


Figura 4.21 Espectros de absorção de raios X dos precursores do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, calcinados em diferentes temperaturas. Medidas no entorno da borda K do Si.

Os resultados mostrados na Figura 4.21 indicam que o Si, aparentemente, se encontra no mesmo tipo de ambiente desde a preparação à obtenção da fase de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$.

Na Figura 4.22, as derivadas das curvas de absorção mostram com precisão a posição da borda de absorção do Si em todos os casos estudados.

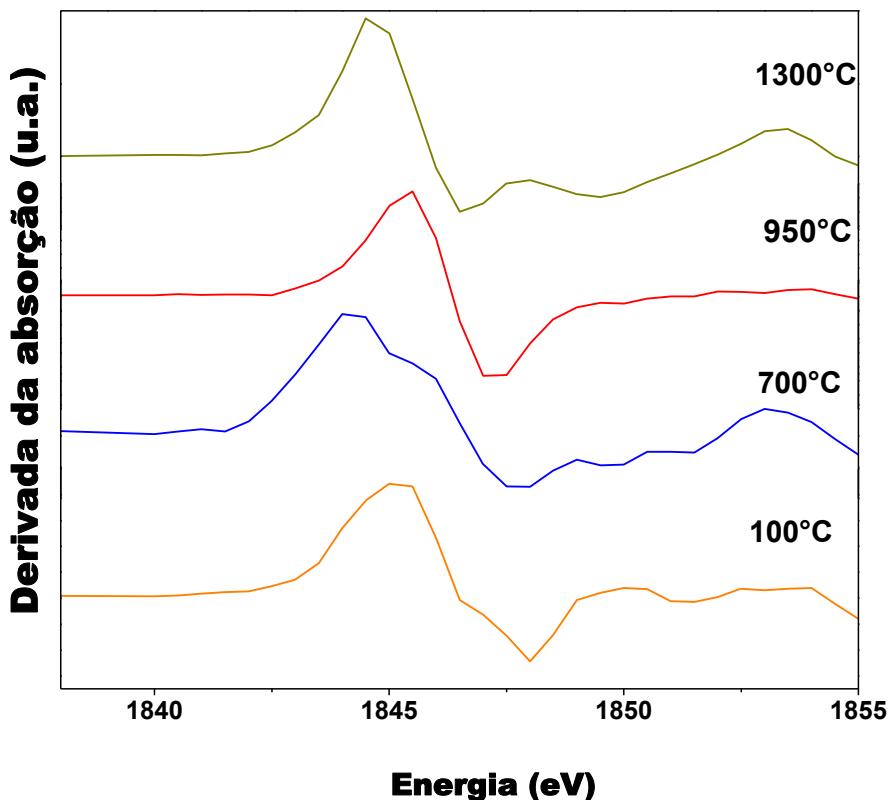


Figura 4.22 Derivada da absorção de raios X dos precursores do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, calcinado em diferentes temperaturas. Medidas no entorno da borda K do Si.

Com as derivadas das curvas de absorção (Figura 4.22) é possível observar que a posição da borda do K do Si é de aproximadamente 1845 eV na amostra tratada a 100°C, a qual é compatível com o Si no dióxido de silício (HENDERSON, 1995; CHABOY, 2007). Na amostra calcinada a 700°C é observada uma variação de aproximadamente -1 eV na posição da borda K do Si em relação ao Si no SiO_2 , indicando que o Si pode sofrer instabilidades durante o processo térmico e ter sua ordem local perturbada.

Na medida da amostra tratada a 950°C, a posição da borda é 1845,5 eV e na amostra tratada a 1300°C, é de 1844,5 eV. Estes deslocamentos sutis, segundo LI, *et al.*, (1994), não significam, necessariamente, uma grande alteração no tipo de ambiente ocupado pelo íon. Segundo o mesmo autor, estas variações são compatíveis com o Si em ambiente tetraédrico e este tipo de perturbação está associado à formação de silicatos e aluminossilicatos, em que a presença de um segundo tipo de íon no material, a exemplo do Al, pode provocar pequenas distorções, devido a interações eletrostáticas.

De acordo com PANINA, *et al.*, (1995), o Si está disposto em sítios tetraedrais distorcidos na estrutura de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, ao contrário do Si no SiO_2 , em que a estrutura é regular (PANINA, *et al.*, 1995; LEJUS, *et al.*, 1996; HENDERSON, 1995; CHABOY, 2007). Diante disto, pode-se afirmar que, durante a síntese, o sítio ocupado pelo Si apresenta pequenas distorções desde o SiO_2 à formação de silicatos e aluminossilicato.

Este resultado reforça a ideia de que a formação do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, através do método híbrido assistido por água de coco, acontece devido à difusão do SiO_2 no meio e a reação com diferentes estruturas ricas em Ca e/ou Al ao longo do tratamento térmico. A ambiente químico do Si se mantém estável, tetraédrico e sofre perturbações sutis devidos à formação dos silicatos e aluminossilicatos durante a síntese (Figura 4.6).

4.8.2 O $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ preparado por diferentes metodologias

Com o objetivo de utilizar o $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ na preparação de materiais luminescentes para aplicação como cintiladores, foram preparados sistemas dopados por Ce, Mn e Eu, e pela combinação destes dopantes. As preparações foram feitas a partir do método híbrido assistido com água de coco *in natura* conforme descrito no Capítulo 3.

Na seção 4.6, os resultados de XRF indicaram a presença de alguns contaminantes oriundos da água de coco, nas amostras preparadas pela metodologia em questão. Além disto, as imagens obtidas por MEV mostraram a formação de pós cerâmicos compostos por nanopartículas, com morfologia regular e bem dispersas no meio, como foi visto no item 4.5. Conforme apresentado no Capítulo 2, tanto a presença de impurezas, quanto a disposição na forma nanométrica, podem influenciar as características ópticas de um material. Estas variáveis são consequências diretas das condições de preparação das amostras e devido a isto, um dos sistemas de interesse, o aluminossilicato de cálcio dopado com cério (CAS:Ce), foi preparado por todas as metodologias envolvidas neste trabalho e as suas propriedades ópticas foram investigadas. Materiais cerâmicos dopados com Ce^{3+} são potenciais cintiladores, devido às características do dopante, conforme descrito no Capítulo 2. Paralelo a isto, também foram estudados os demais sistemas preparados pelo método híbrido com água de coco com diferentes dopagens.

A técnica de XANES foi empregada com o objetivo de verificar o estado de oxidação mais abundante de cada dopante nas diversas preparações. Especificamente, neste item, foi verificada a valência mais abundante do Ce em amostras preparadas por diferentes condições de síntese. Os resultados apresentados na Figura 4.23 e 4.24 foram analisados de forma qualitativa ao ser comparados a padrões que contêm Ce^{3+} (Ce(OH)CO_3) e Ce^{4+} (CeO_2).

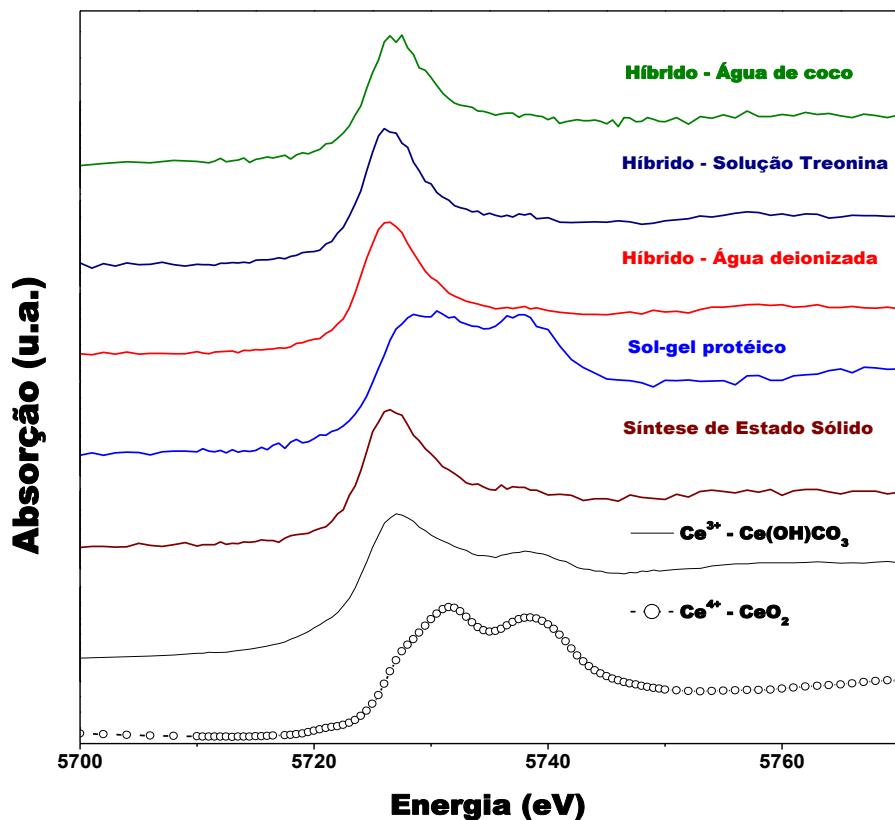


Figura 4.23 Espectros de absorção de raios X do $\text{Ca}_{1,99}\text{Ce}_{0,01}\text{Al}_{2,01}\text{Si}_{0,99}\text{O}_7$, preparados por diferentes metodologias. Medidas no entorno da borda L_{III} do Ce.

É visto na Figura 4.23 que a amostra preparada via sol-gel proteico apresenta, predominantemente, Ce^{4+} em sua estrutura, enquanto as demais contêm principalmente Ce^{3+} .

Na Figura 4.24 são observados dois máximos, indicando que há também resquícios de Ce^{3+} na amostra preparada via sol-gel proteico.

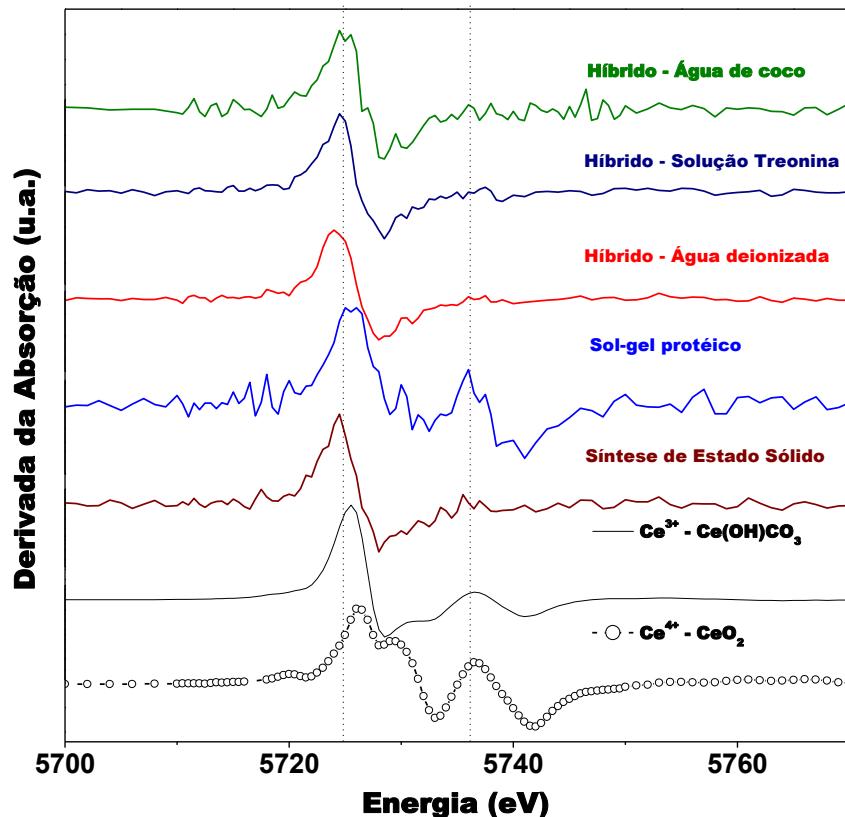


Figura 4.24 Derivada das curvas de absorção do $\text{Ca}_{1,99}\text{Ce}_{0,01}\text{Al}_{2,01}\text{Si}_{0,99}\text{O}_7$, preparados por diferentes metodologias. Medidas no entorno da borda L_{III} do Ce.

No estado 4+, o Ce não apresenta atividade óptica, devido à configuração eletrônica $4\text{f}^05\text{d}^0$ (XU, *et al.*, 2007; ORERA, *et al.*, 1994). No estado de oxidação 3+, o íon possui configuração $4\text{f}^15\text{d}^0$, o que permite a transição eletrônica $5\text{d}^1 \rightarrow 4\text{f}^1$. Esta transição é permitida pelas regras de seleção espectroscópicas, com emissão em uma ampla faixa do espectro eletromagnético, em intervalo de tempo muito curtos, o que faz do Ce^{3+} um íon bastante utilizado na preparação de cintiladores, conforme descrito no Capítulo 2 (BLASSE e GRABMAIER, 1994; NIKL, 2006; KNOLL, 2010).

Com os resultados apresentados nas Figuras 4.23 e 4.24, observa-se que as condições de síntese influenciaram na disposição do íon na matriz de CAS. É importante lembrar que todas as preparações ocorreram em atmosfera de ar, ou seja, atmosfera oxidante e mesmo assim, nas amostras tratadas a maiores temperaturas, o íon estabilizou na forma reduzida 3+. Isto significa que as condições de preparação via sol-gel proteico favoreceram a disposição íon na forma 4+, seja pela necessidade da temperatura de síntese menor, seja pelo ordenamento estrutural do material, o qual apresenta menor grau de cristalinidade, conforme mostram os resultados de difração de

raios X (Figura 4.10). A principal consequência disto é a menor atividade óptica deste material em relação às outras amostras, as quais contêm abundantemente o Ce³⁺.

4.8.3 O método híbrido assistido por água de coco

Utilizando o método híbrido assistido por água de coco, foram preparados cintiladores dopados com Ce, Eu e Mn e pela combinação destes dopantes. Em princípio, as preparações foram baseadas na obtenção e amostras com 2% e 0,5 mol% dos dopantes Ce, Eu ou Mn e dos sistemas co-dopados com: 0,25%Ce0,25%Eu, 0,25%Ce0,25%Mn e 0,25%Eu0,25%Mn e 1%Ce2%Mn (os resultados de difração de raios X destas amostras são apresentados no APÊNDICE D). Na dopagem com 2mol% de Ce, o sistema apresentou fase espúria, correspondente ao CeO₂ (ICSD 165720) e por este motivo, esta amostra foi desconsiderada nos estudos a seguir. Neste item, a técnica de XANES foi empregada na investigação dos estados de oxidação mais abundantes para cada dopante inserido no CAS.

Os resultados de XANES e as derivadas da absorção para os sistemas dopados com Ce são apresentados na Figura 4.25 e 4.26.

Os espectros de XANES (Figura 4.25) mostram que em todas as preparações prevaleceu a valência 3+, independente da presença de outros dopantes como o Eu e o Mn.

Na Figura 4.26 as derivadas das curvas de absorção confirmam a predominância do Ce³⁺ nas amostras CAS:Ce, CAS:(0,25%) CeMn, CAS:(0,25%) CeEu e CAS:1%Ce2%Mn.

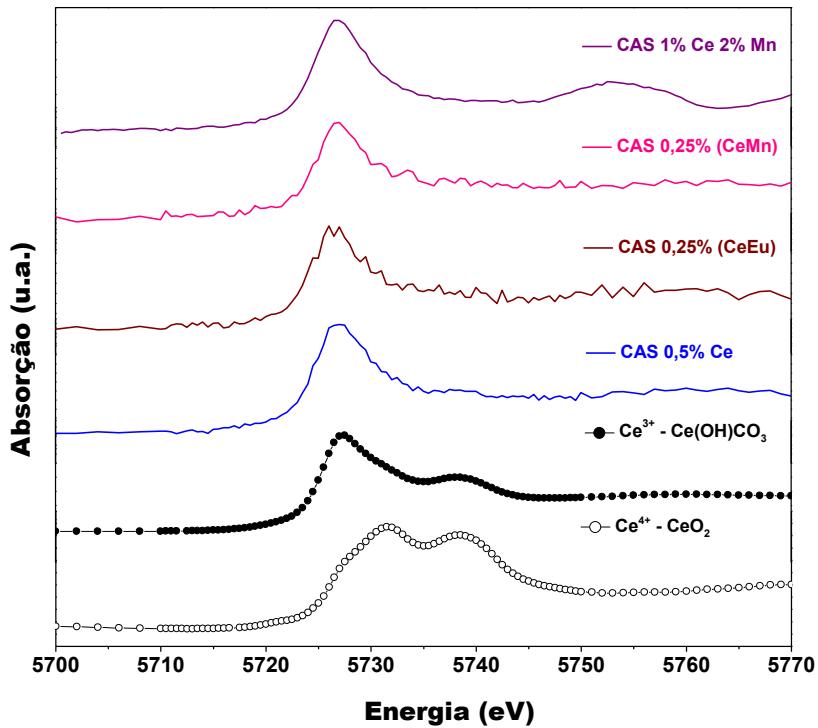


Figura 4.25 Espectros de absorção de raios X do CAS:Ce e CAS: Ce, M. Medidas no entorno da borda L_{III} do Ce, M = Mn ou Eu.

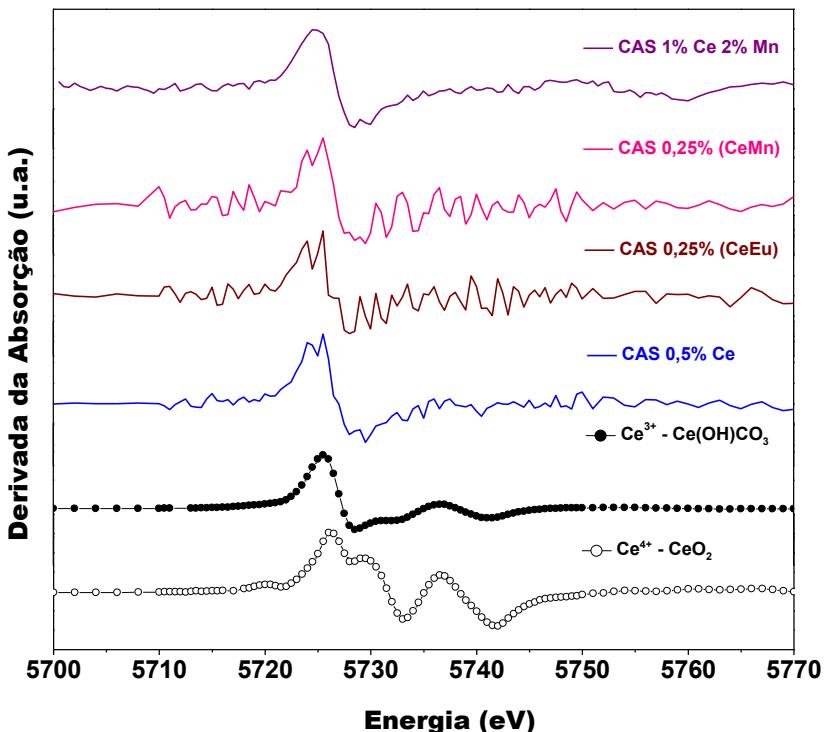


Figura 4.26 Derivada das curvas de absorção do CAS:Ce e CAS: Ce, M. Medidas no entorno da borda L_{III} do Ce, M = Mn ou Eu.

Nos resultados mostrados na Figura 4.27 e 4.28 são observados os sistemas dopados com Eu. Nota-se que em todas as amostras o Eu encontra-se na forma Eu^{3+} .

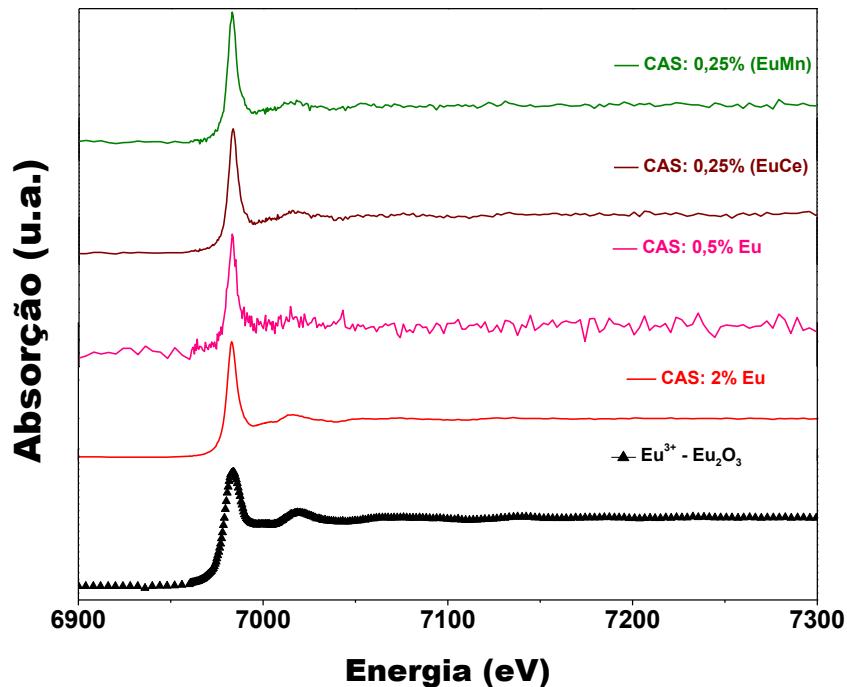


Figura 4.27 Espectros de absorção de raios X do CAS:Eu e CAS: Eu, M. Medidas no entorno da borda L_{III} do Eu, M = Mn ou Ce.

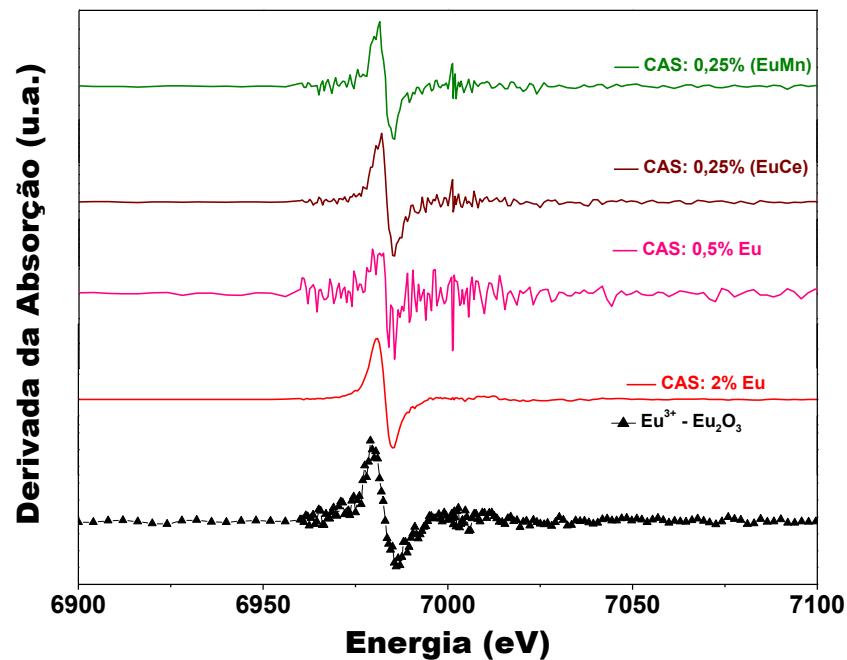


Figura 4.28 Derivada das curvas de absorção do CAS:Eu e CAS: Eu, M. Medidas no entorno da borda L_{III} do Eu, M = Mn ou Ce.

A Figura 4.29 exibe resultados de XANES para amostras que contêm Mn. Os espectros foram comparados a padrões, nos quais o íon assume valências 0, 2+, 3+ e 4+.

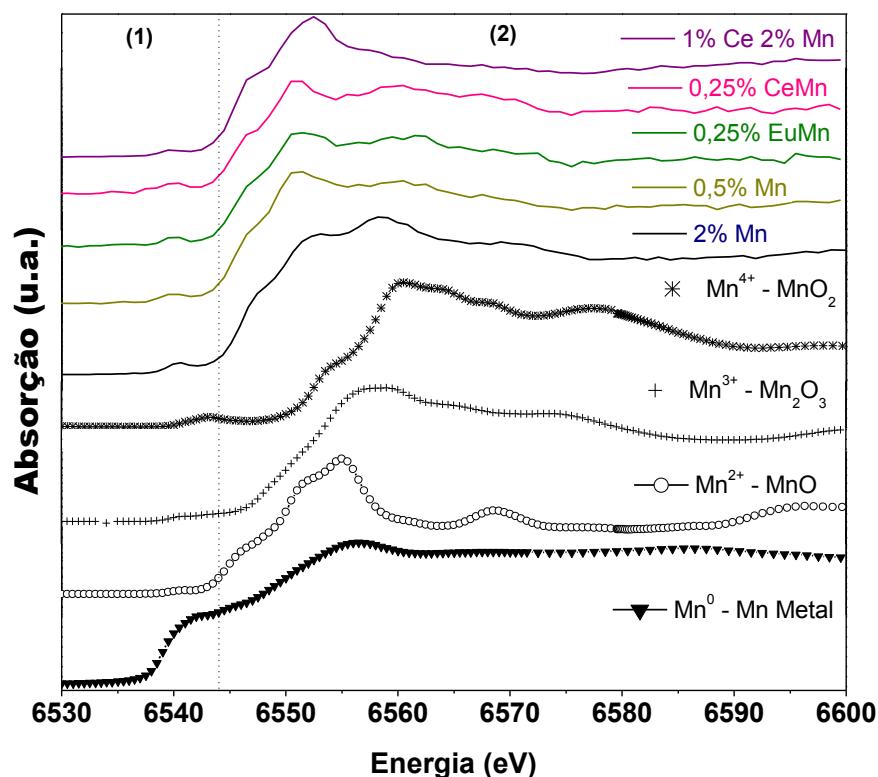


Figura 4.29 Espectros de absorção de raios X do CAS: Mn e CAS: Mn, M. Medidas no entorno da borda K do Mn (6539 eV), M = Eu ou Ce.

Na Figura 4.29 é observada, na região de pré-borda (1) dos espectros de XANES, um pequeno pico nas curvas de absorção das amostras de CAS: 0,5% Mn, CAS: 0,25% (MnM) (M = Ce ou Eu) e CAS: 1%Ce2%Mn, semelhante aquele visto no padrão de Mn^{2+} . Isto indica a presença do íon na forma divalente nestes compostos. A segunda região (2) também sugere a predominância o Mn na valência 2+, devido à semelhança entre o padrão com Mn^{2+} e as amostras. A curva de absorção do CAS:2%Mn apresenta características tanto do padrão de Mn^{2+} quanto daquele de Mn^{3+} .

O CAS:1%Ce2%Mn foi preparado com o objetivo de verificar a influência da quantidade de dopantes nas propriedades ópticas do sistema CAS:CeMn e foi investigado, comparativamente ao CAS: 0,25% (CeMn). A dopagem nas proporções de 1%Ce e 2%Mn foi feita com base na literatura, a qual mostra um sistema de transferência de energia eficiente entre o Ce^{3+} e Mn^{2+} , no CAS dopado com estas proporções (WANG, *et al.*, 2003; TEIXEIRA, *et al.*, 2014). No espectro de XANES da

Figura 4.29 nota-se que o Mn apresenta-se predominantemente na valência 2+ nesta amostra.

Na Figura 4.30 as derivadas das curvas experimentais são comparadas ao padrões de Mn^{2+} e Mn^{3+} .

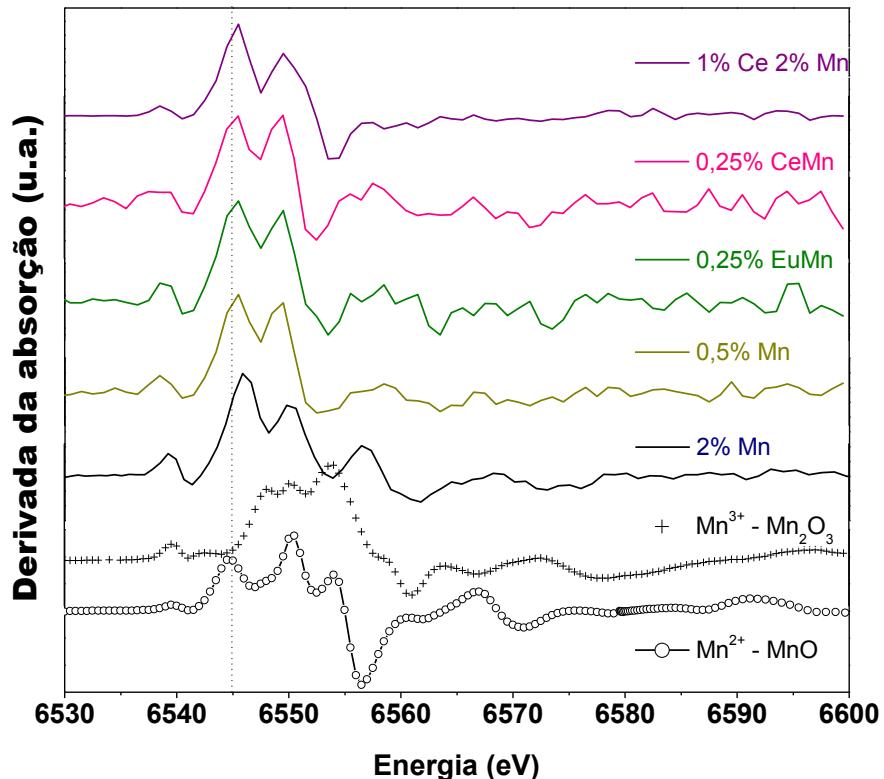


Figura 4.30 Derivada das curvas de absorção do CAS: Mn e CAS: Mn, M. Medidas no entorno da borda K do Mn (6539 eV), M = Eu ou Ce, comparadas aos padrões de Mn^{2+} e Mn^{3+} .

Na amostra CAS: 2% Mn há evidências do íon manganês em diferentes estados de oxidação. Na Figura 4.30 esta observação é mais clara, pois esta amostra apresenta um deslocamento na borda de absorção para valores maiores que aquele correspondente à posição da borda de absorção para íon na valência 2+, o que indica a presença do Mn na forma 3+.

Considerando a tendência linear da posição das bordas de absorção dos íon de Mn (MANCEAU, *et al.*, 2012) (Figura 4.31), foi feito um ajuste considerando a equação da reta ($y = A + BE$), em que E é a energia da posição da borda de absorção do Mn nas múltiplas valências (Figura 4.32).

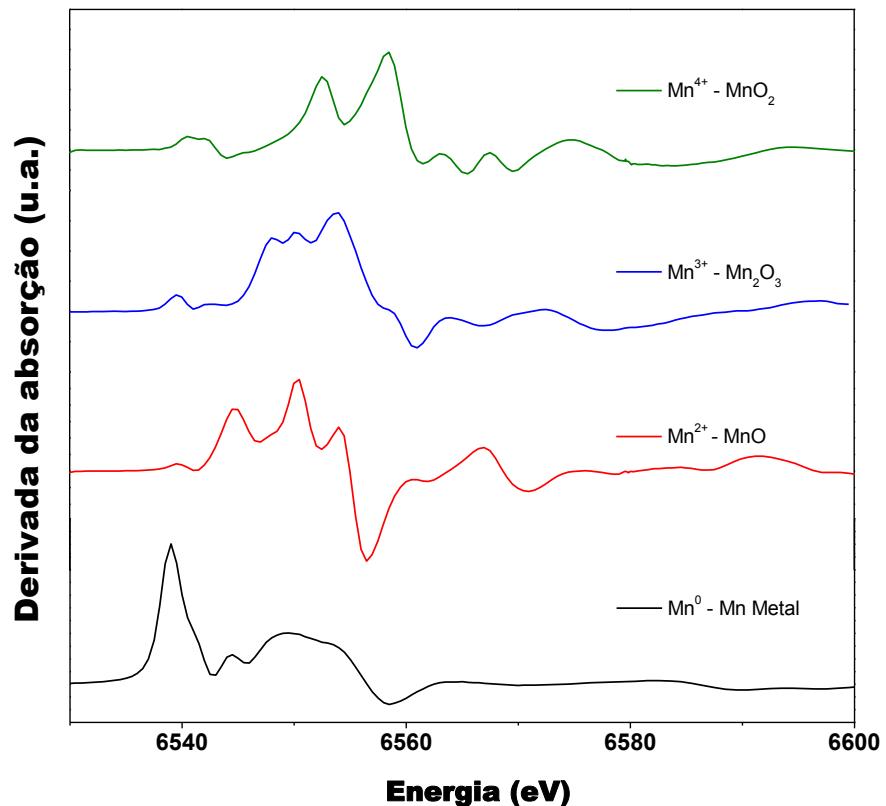


Figura 4.31 Derivada das curvas de absorção dos padrões de Mn nas formas Mn^0 , Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} .

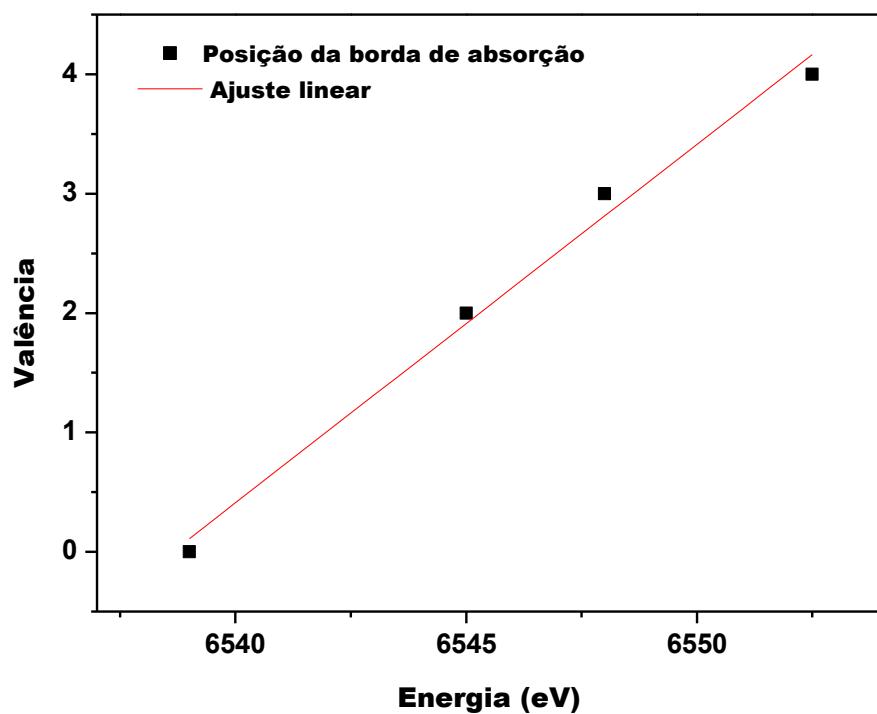


Figura 4.32 Ajuste linear considerando a posição das bordas de absorção do Mn em diferentes valências.

O objetivo em fazer o ajuste linear das posições das bordas de absorção do Mn é estimar a valência efetiva do Mn nas amostras de CAS. Os resultados são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 Valência efetiva do Mn nas amostras de CAS dopadas por Mn.

Amostra	Posição da Borda (eV)	Valência efetiva	%Mn ²⁺	%Mn ³⁺
CAS: 0,25% (CeMn)	6545,5	2,030	97,0%	3%
CAS: 0,25% (EuMn)	6545,5	2,030	97,0%	3%
CAS: 1%Ce2%Mn	6545,5	2,030	97,0%	3%
CAS: 0,5% Mn	6545,5	2,030	97,0%	3%
CAS: 2%Mn	6545,85	2,135	87,5%	13,5%

Os resultados mostrados na Tabela 4.6 indicaram a mistura de valências em todas as preparações. Contudo, o CAS: 2%Mn apresentou uma proporção ainda maior de Mn³⁺ do que as demais amostras. Alguns trabalhos relatam que a presença do Mn³⁺ gera uma intensa absorção na região do visível (530 nm) e isto resulta no escurecimento da amostra (NOGINOV, *et al.*, 1998; LOTTUS, *et al.*, 1998; DENG, *et al.*, 2011; TEIXEIRA, *et al.*, 2014). Esta característica não seria de interesse na preparação de materiais luminescentes, pois a luz gerada pelo material pode ser autoabsorvida. Vale citar que dentre todas as preparações apresentadas neste trabalho, a amostra o CAS: 2%Mn apresenta coloração acinzentada, enquanto as demais são claras.

Os resultados apresentados neste subitem indicam que a maior parte dos sistemas em questão apresentam íons, cuja atividade óptica é de interesse na preparação fontes fotônicas, tais quais os cintiladores baseados em aluminossilicato, conforme a proposta deste trabalho. Por exemplo, o Ce³⁺ é bastante utilizado na preparação de cintiladores rápidos, devido à transição 5d¹ → 4f¹ (BLASSE e GRABMAIER, 1994; BLASSE, 1994; KANO, 2007; NIKL, 2007; KNOLL, 2010). O Eu³⁺ é amplamente utilizado na preparação de materiais fosforescentes (CAI, *et al.*, 2011; MONTES, *et al.*, 2008; CHUAI, *et al.*, 2004), a exemplo do cintilador de (Y, Gd)₂O₃: Eu³⁺ (GRESKOVICH e DUCLOS, 1997; NIKL, 2006). O Mn²⁺, por sua vez, usado na preparação de fósforos e para aumentar a persistência na luminescência de alguns sistemas (SHANG, *et al.*, 2012; SHI, *et al.*, 2010; WANG, *et al.*, 2003; SURYAMURTHY e PANIGRAHI, 2007; LI, *et al.*, 2011), foi empregado como co-

dopante com o objetivo de se preparar cintiladores com espectros sintonizáveis e curtos tempos de resposta, como mostraram TEIXEIRA, *et al.*, (2014).

4.9 Fotoluminescência

A técnica de fotoluminescência foi empregada com os objetivos de i – verificar a influência dos métodos de síntese na emissão luminescente do sistema CAS:Ce; ii – identificar transições características dos íons dopantes das amostras preparadas pelo método híbrido assistido por água de coco.

Em todos os casos as medidas foram feitas com as amostras na forma de pó, depositadas sobre fita de carbono e prensadas ao máximo, para evitar a influência do substrato e da quantidade de mostra na intensidade luminescente. A luz emitida foi coletada por meio de uma fibra óptica acoplada a um espectrômetro HR2000 (*Ocean Optics*). As medidas foram feitas em sequência, conservando rigorosamente a mesma geometria. A excitação das amostras foi feita em comprimentos de ondas específicos, baseados na literatura. Os resultados serão apresentados em duas partes, em que cada uma faz menção a um dos objetivos.

4.9.1 O $Ca_2Al_2SiO_7$ preparado por diferentes metodologias

Neste bloco serão apresentados os espectros de emissão das amostras de CAS:Ce, preparados por diferentes metodologias. O comprimento de onda utilizado para excitar as amostras foi de 352 nm (3,53 eV), sendo este suficiente para excitar os níveis $4f^1$ do Ce^{3+} na matriz de CAS (TEIXEIRA, *et al.*, 2014; WANG, *et al.*, 2003; YAMAGA, *et al.*, 2009; WU, *et al.*, 2011).

Os espectros de emissão vistos na Figura 4.33 mostram a transição $5d^1 \rightarrow 4f^1$ do Ce^{3+} nas amostras CAS:Ce. Aquela preparada pelo método sol-gel proteico apresentou a menor intensidade luminescente e a explicação para isto é a presença de Ce abundantemente na valência 4+, conforme indicaram os resultados de absorção de raios X (Figuras 4.23 e 4.24). Vale ressaltar que o Ce^{4+} possui configuração eletrônica $4f^05d^0$,

ou seja, não apresenta atividade óptica (XU, *et al.*, 2007; ORERA, *et al.*, 1994). A baixa intensidade luminescente observada no espectro de emissão do CAS:Ce obtido via SGP está relacionada à presença de uma pequena proporção de Ce no estado de oxidação 3+, a qual resulta na transição $5d^1 \rightarrow 4f^1$.

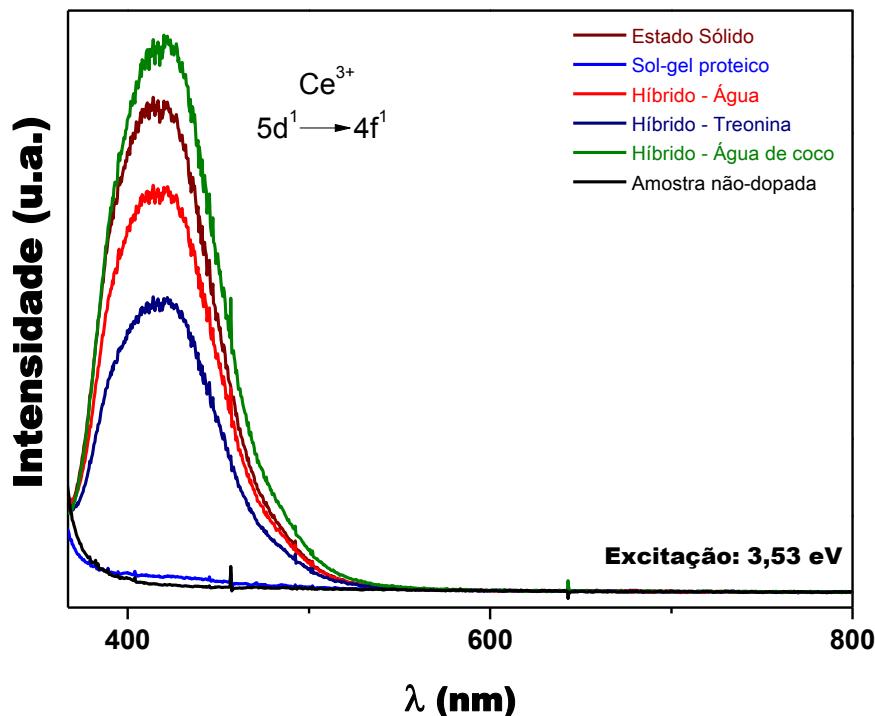


Figura 4.33 Espectros de emissão do $\text{Ca}_{1,99}\text{Ce}_{0,01}\text{Al}_{2,01}\text{Si}_{0,99}\text{O}_7$, preparados por diferentes metodologias.

Os demais sistemas CAS:Ce, preparados via MHs e SES apresentaram emissão luminescente compatível com a transição característica do Ce^{3+} : $5d^1 \rightarrow 4f^1$. Vale citar que as medidas foram adquiridas com rigoroso cuidado experimental, descrito no início desta seção, de modo que as condições e geometria de medidas não influenciassem a quantidade de luz coletada. Desta forma, a diferença observada na intensidade luminescentes, das amostras sintetizadas pelos MHs e SES, pode estar relacionada à presença dos contaminantes identificados por XRF, ou mesmo à disposição morfológica, que pode alterar o campo cristalino local e influenciar o processo de emissão de luz. Diante dessas considerações, a amostra preparada pelo método híbrido

com água de coco apresenta vantagens para o uso como detectores de radiação, por apresentar a maior intensidade luminescente.

4.9.2 *O método híbrido assistido por água de coco*

Diante dos resultados apresentados até aqui, nota-se que o método híbrido assistido por água de coco é bastante útil na preparação de nanomateriais luminescentes, baseados em aluminossilicatos. Devido a isso, outros sistemas dopados por metais de transição foram preparados a partir desta metodologia, conforme destacado no item 4.8.3, na seção de absorção de raios X.

Neste subitem são apresentados os resultados de emissão fotoluminescente quando as amostras são excitadas em comprimentos de onda específicos, na região do ultravioleta e visível. As amostras dopadas com Eu^{3+} foram excitadas com comprimento de onda de 265 nm (4,69 eV) (CHUAI, *et al.*, 2004; MONTES, *et al.*, 2008; CAI, *et al.*, 2011). Aquelas dopadas com Ce^{3+} foram irradiadas com luz de $\lambda = 352$ nm (3,53 eV) (YAMAGA, *et al.*, 2009; WU, *et al.*, 2011; TEIXEIRA, *et al.*, 2014). Os sistemas, os quais contêm Mn^{2+} , foram excitadas com comprimentos de onda de 360 e 420 nm (3,45 e 2,96 eV), isto porque é relatado na literatura que a emissão do Ce^{3+} (~420 nm) excita o Mn^{2+} , o que justifica a excitação em 420 nm (WANG, *et al.*, 2003; SURYAMURTHY e PANIGRAHI, 2007). No trabalho de TEIXEIRA, *et al.*, (2014), foi visto no espectro de excitação relacionado à emissão do Mn^{2+} , que a energia necessária para excitar a transição $4f^1 \rightarrow 5d^1$ do Ce^{3+} , também excita o Mn^{2+} .

Os resultados mostrados na Figura 4.34 são referentes às amostras que contêm Eu^{3+} como dopante. Nos espectros de emissão, as linhas estreitas entre 550 e 750 nm são referentes às transições $4f - 4f$ ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{n=0, 1, 2, 3, 4}$) do Eu^{3+} . No caso da amostra co-dopada por Ce^{3+} e Eu^{3+} , uma banda larga de emissão centrada entre 415 e 420 nm é referente à transição $5d^1 \rightarrow 4f^1$ do Ce^{3+} , indicando que este íon pode ser excitado sob irradiação UV de 265 nm (YAMAGA, *et al.*, 2009; TEIXEIRA, *et al.*, 2014). Na amostra co-dopada por Eu^{3+} e Mn^{2+} , não foram observadas emissões características do Mn^{2+} , o que pode estar relacionado a não excitação deste íon no comprimento de onda de 265 nm.

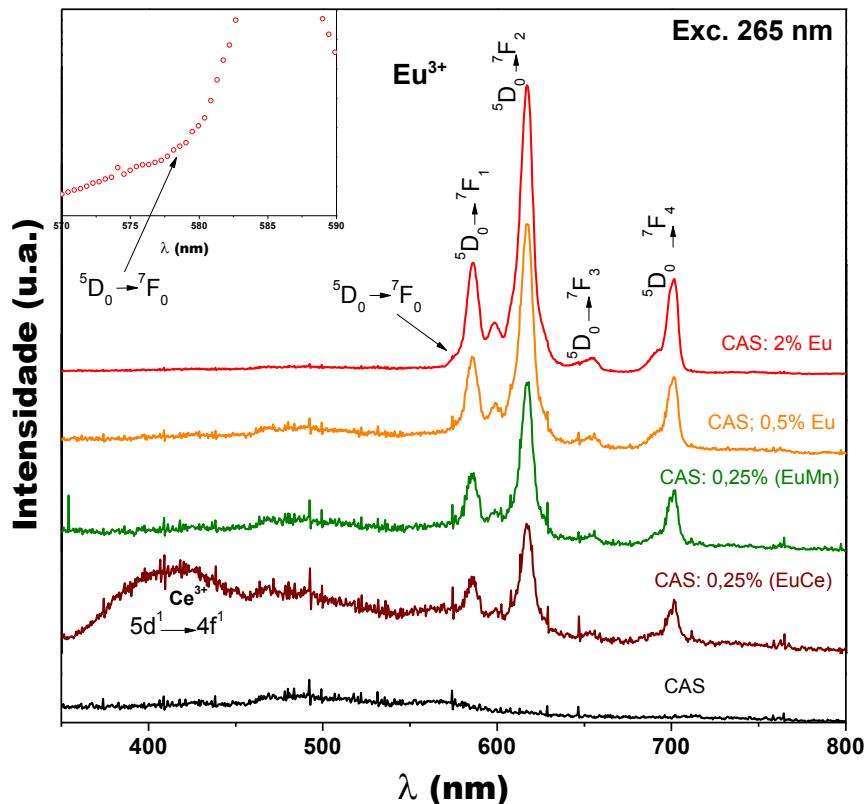


Figura 4.34 Espectros de emissão do CAS: Eu e CAS: Eu, M, (M = Ce, Mn), excitados em 265 nm. Região ampliada, mostrando a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ da amostra CAS: 2% Eu.

As transições referentes ao Eu^{3+} podem dar informações quanto ao ambiente em que o íon se encontra na matriz de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, a exemplo da simetria do sítio ocupado pelo dopante. A primeira evidência é descrita quanto à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ é vista no espectro de emissão da amostra CAS: 2%Eu, mostrada na região ampliada da Figura 4.34. A presença desta transição indica a ocupação de um sítio de baixa simetria pelo Eu^{3+} .

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é permitida por dipolo magnético e não é sensível ao ambiente em que o íon se encontra na matriz. A mesma é evidenciada no espectro de emissão do Eu^{3+} nas posições 586 e 598 nm. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, centrada em 617 nm, é permitida por dipolo elétrico, fortemente influenciada pelo ambiente e é a transição mais intensa, o que indica a presença do íon num sítio sem centro de simetria. A simetria do sítio ocupado pelo dopante influencia fortemente as características ópticas de um material, por exemplo, no caso do Eu^{3+} , se este se encontrar num sítio altamente simétrico, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é menos intensa e isto pode inviabilizar alguns tipos de aplicações (BLASSE e GRABMAIER, 1994; KANO, 2007; CAI, *et al.*, 2011).

De acordo com LEJUS, *et al.*, (1996), a semelhança entre o número de coordenação e os raios iônicos do Ca^{2+} e de terras raras trivalentes torna mais provável a inserção do dopante no sítio de Ca^{2+} , com compensação de cargas na própria matriz, em que um Al^{3+} passa a ocupar um antissítio de Si^{4+} . Ou seja, é provável que o Eu^{3+} e o Ce^{3+} ocupem um tipo de sítio antes ocupado por Ca^{2+} , o qual não apresenta centro de simetria. CAI, *et al.*, (2011) citam a não simetria do sítio ocupado pelo Eu^{3+} na matriz de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ e como consequência disto, a observação da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ como a mais intensa.

Nos espectros de emissão da Figura 4.34 são observadas as linhas relacionadas às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ do Eu^{3+} . A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ também é sensível ao ambiente e sua presença na forma de um pico relativamente intenso, reforça a possível ocupação de um sítio sem centro de simetria por parte do Eu^{3+} .

A Figura 4.35 mostra os espectros de emissão das amostras dopadas com Ce e co-dopadas com CeMn e CeEu.

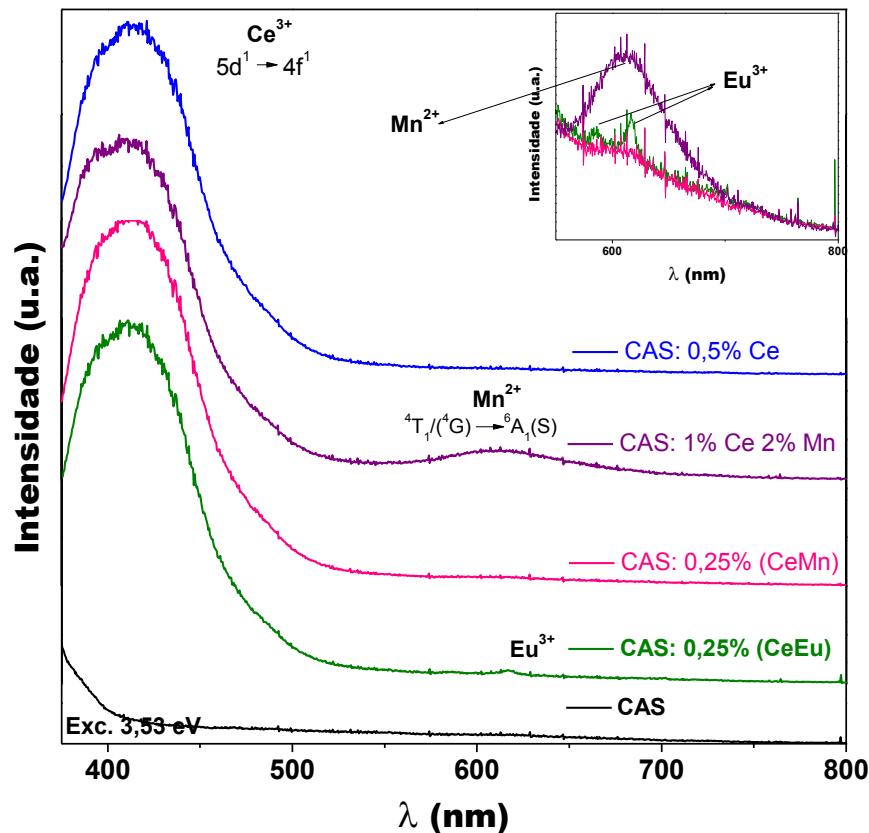


Figura 4.35 Espectros de emissão do CAS: Ce e CAS: Ce, M, (M = Eu, Mn), excitados em 352 nm.

Na Figura 4.35 é possível observar a transição característica do Ce^{3+} ($5d^1 \rightarrow 4f^1$), com máxima emissão entre 415 e 420 nm. Também são observadas transições associadas ao Eu^{3+} ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) e ao Mn^{2+} ($^4T_1/(^4G) \rightarrow ^6A_1(S)$). As amostras co-dopadas com Ce e Mn apresentam duas bandas de emissão, características dos dopantes. A primeira é referente à transição típica do Ce^{3+} e a segunda banda, associada à transição $^4T_1/(^4G) \rightarrow ^6A_1(S)$ do Mn^{2+} (WANG, *et al.*, 2003, SURYAMURTHY e PANIGRAHI, 2007; TEIXEIRA, *et al.*, 2014).

A presença desta transição $^4T_1/(^4G) \rightarrow ^6A_1(S)$ do Mn^{2+} indica que o principal centro luminescente associado ao Mn é o íon divalente na configuração *high spin*. Para que isso ocorra, o campo cristalino não pode ser muito intenso na região do Mn^{2+} , pois na configuração com *spin* 5/2 (multiplicidade $2S+1=6$), os 5 elétrons $3d$ têm que ocupar os cinco orbitais disponíveis e isso só é possível se a separação entre os estados $3d$ não forem grandes, de forma que a interação *spin-orbita* seja dominante. O segundo ponto a ser observado é que ou a energia de excitação usada para excitar o Ce^{3+} é suficiente para excitar o Mn^{2+} ou há um mecanismo de transferência de energia entre os dopantes, que resultam na emissão do Mn^{2+} , ou os dois mecanismos podem acontecer simultaneamente. O mesmo é observado no caso da amostra co-dopada por Ce e Eu.

Alguns trabalhos reportam o mecanismo de transferência de energia entre o Ce^{3+} e o Mn^{2+} por meio da excitação e emissão do Ce^{3+} coincidentes com excitações do Mn^{2+} (WANG, *et al.*, 2003, SURYAMURTHY e PANIGRAHI, 2007; TEIXEIRA, *et al.*, 2014). No caso do Eu^{3+} , PAULOSE, *et al.*, (2010) citam um mecanismo de transferência de energia não radiativo do estado excitado $5d$ (2D) do Ce^{3+} para o estado 5D_1 do Eu^{3+} , do qual ocorre a transição não radiativa $^5D_1 \rightarrow ^5D_0$ e consequentemente são observadas as linhas de emissão do Eu^{3+} por meio das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_n$.

Nas Figuras 4.36 e 4.37 são vistos os espectros de emissão das amostras dopadas com Mn, quando as mesmas são excitadas com comprimento de onda e 360 e 420 nm, respectivamente.

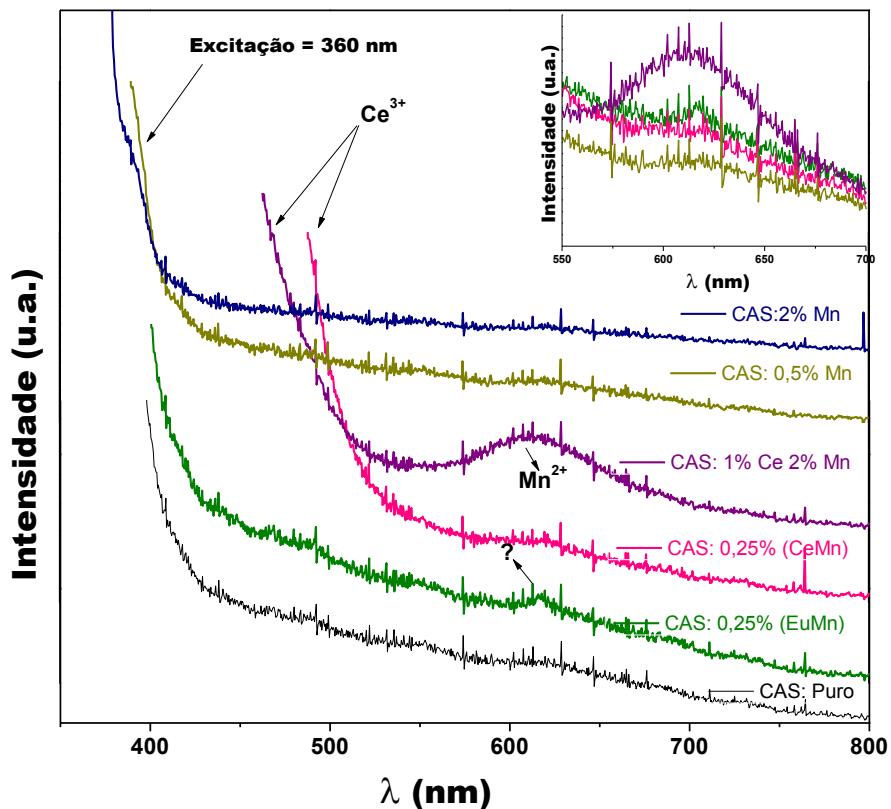


Figura 4.36 Espectros de emissão do CAS: Mn e CAS: Mn, M, (M = Eu, Ce), excitados em 360 nm.

No espectro associado à amostra co-dopada com 1%Ce2%Mn e 0,25% (CeMn) são vistas duas bandas de emissão compatíveis com a discussão anterior, de quando a mesma amostra foi excitada com 352 nm. No espectro de emissão da amostra co-dopada com 0,25%(EuMn) nota-se um pequeno pico com máximo em aproximadamente 620 nm, o qual pode estar associado tanto ao Eu quanto ao Mn, ou ainda à combinação da emissão dos dois dopantes.

As amostras somente dopadas com Mn não apresentaram sinal luminescente detectável. Isto pode ocorrer devido a três fatores principais: i – o sinal emitido pela amostra esteja abaixo do limite de detecção do aparato instrumental utilizado; ii – a quantidade de dopante na valência 3+, o qual tem intensa absorção no visível pode suprimir o sinal luminescente vindo do íon em outras valências); iii – a luminescência observável atribuída ao Mn^{2+} nas amostras co-dopadas for resultado de um mecanismo de transferência de energia entre os dopantes, por exemplo, no caso da amostra CAS: 1%Ce2%Mn.

Para testar esta última hipótese, as amostras foram excitadas com comprimento de onda de 420 nm, compatível com a emissão do Ce^{3+} e baseado na literatura (WANG, *et al.*, 2003; SURYAMURTHY e PANIGRAHI, 2007; TEIXEIRA, *et al.*, 2014). Os resultados são mostrados na Figura 4.37.

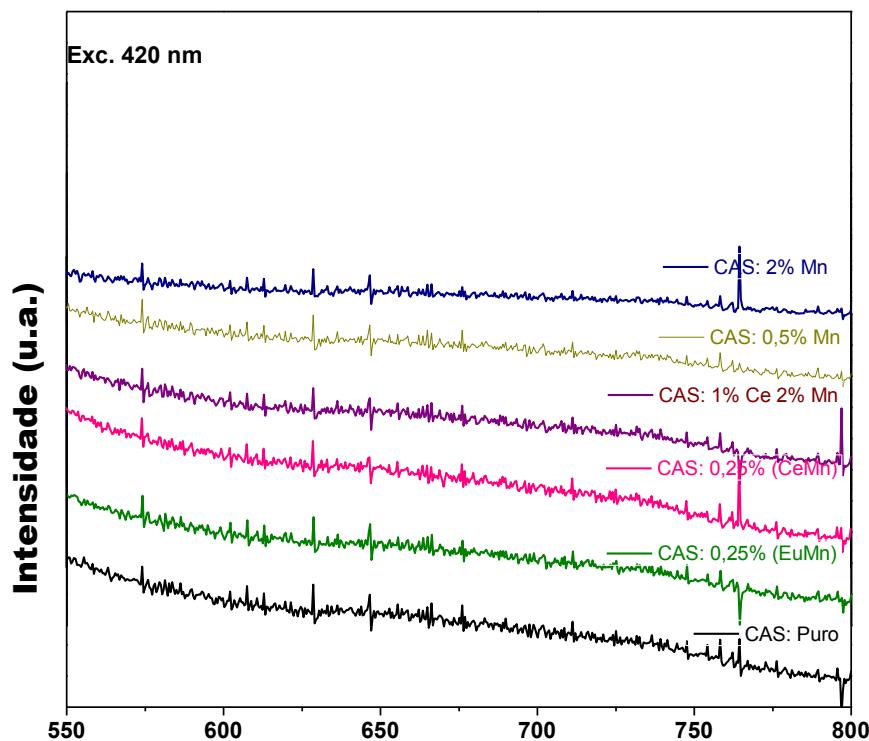


Figura 4.37 Espectros de emissão do CAS: Mn e CAS: Mn, M, (M = Eu, Ce), excitados em 420 nm.

Nos espectros vistos na Figura 4.37 nenhuma transição observável do Mn^{2+} foi identificada. Isto pode estar relacionado a não excitação dos sistemas pelo comprimento de onda descrito ou a baixa intensidade na emissão, não detectável pelo sistema de medidas.

Com os resultados de fotoluminescência foi observado que o Eu^{3+} encontra-se sem centro de simetria, desta forma é provável que tanto o Ce^{3+} , quanto o Mn^{2+} ocupem ambientes semelhantes. Foram identificadas as transições características dos dopantes, excitadas no ultravioleta e visível. Nos sistemas co-dopados por CeMn e CeEu foram observados que possíveis mecanismos de transferência de energia entre os dopantes, resultam em materiais com espectros de emissão sintonizáveis. As concentrações de

dopantes merecem um estudo mais aprofundado no futuro e desta forma poder-se-á preparar cintiladores com qualidade óptica para sistemas de detecção com múltiplos componentes eletrônicos, a exemplo de fotomultiplicadoras e fotodiodos, os quais têm regiões específicas de detecção (DERENZO, *et al.*, 2006; NIKL, 2006; GRESKOVICH e DUCLOS, 1997; BLASSE, 1994).

4.10 *Extended X-ray absorption fine structure*

A técnica de *Extended X-ray absorption fine structure* (EXAFS) é uma poderosa ferramenta analítica usada na investigação da estrutura da matéria e permite que sejam obtidas informações sobre a ordem local de um determinado absorvedor. O sinal de EXAFS $\chi^2(k)$ (k representa o vetor momento do fotoelétron ejetado da camada interna do átomo ou íon absorvedor) corresponde a uma soma de oscilações e a transformada de Fourier do espectro $\chi^2(k)$ resulta numa função de distribuição radial, com máximos relacionados às distâncias dos vizinhos mais próximos ao átomo central, desta forma é possível identificar o sítio de ocupação de um determinado elemento.

Neste trabalho, a EXAFS foi empregada com o objetivo de identificar qual o sítio ocupado pelos íons terras raras e o manganês na estrutura cristalina do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ e consequentemente, auxiliar na proposta de elaboração de mecanismos que expliquem o processo luminescente nos cintiladores de CAS.

As medidas foram obtidas apenas para as amostras CAS: 2%Eu, CAS: 0,5%Mn e CAS: 2%Mn, preparadas pelo método híbrido assistido por água de coco. As amostras dopadas com Ce e os sistemas co-dopados não foram estudados por esta técnica, devido à existência de múltiplas bordas de absorção nas regiões em energia de interesse, o que torna impossível executar medidas num intervalo mínimo de energias após a borda de absorção dos dopantes.

Os dados foram adquiridos em modo de fluorescência, nas regiões das bordas de absorção K do Mn e L_{III} do Eu, na linha XAFS2 (proposta #13531) do LNLS. Os resultados foram analisados através do pacote de programas para a análise de XAS, IFEFFIT (NEWVILLE, 2004) e serão apresentados em três blocos, separados por amostra.

4.10.1 CAS:2%Eu

Na Figura 4.38, são apresentados os resultados da transformada de Fourier do sinal de EXAFS $FT(\chi^2(k))$ no espaço R, da medida do CAS:2% Eu no entorno da borda L_{III} do Eu. O resultado experimental é comparado a três possíveis modelos, nos quais o Eu^{3+} ocuparia um dos três sítios catiônicos na matriz do $Ca_2Al_2SiO_7$, ou seja, Al1, Al2/Si, Ca (Figura 2.8). É importante salientar que nenhum ajuste foi feito e os três modelos representam apenas substituição simples de um dos três sítios pelos pelo Eu^{3+} .

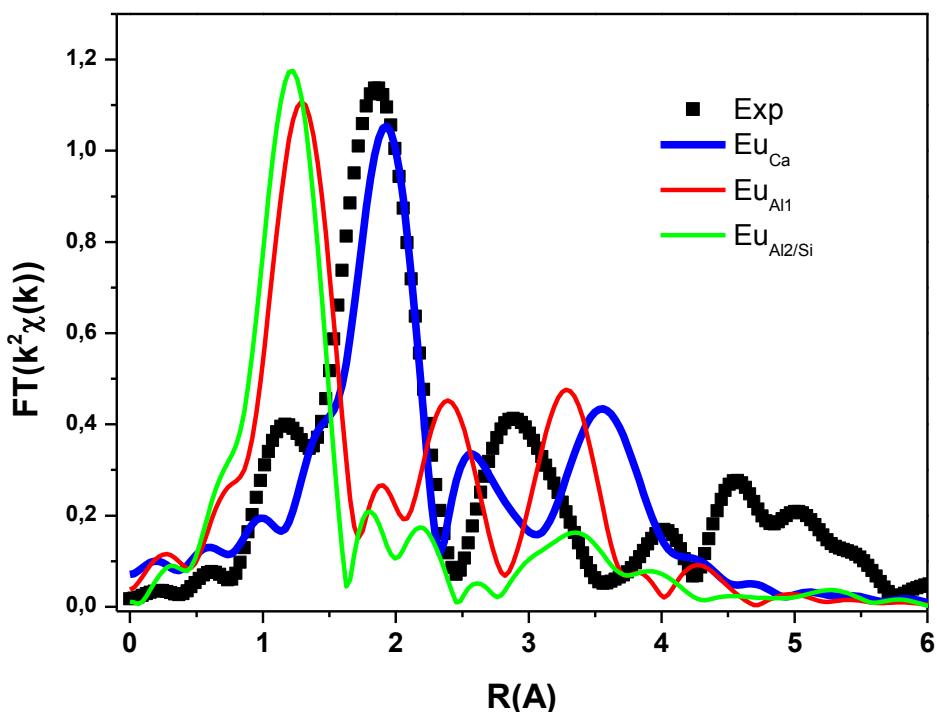


Figura 4.38 Transformada de Fourier do sinal de EXAFS no entorno da borda L_{III} do Eu, comparada aos sítios de Al1, Al2/Si e Ca da rede não relaxada.

Na Figura 4.38 é observada uma maior semelhança entre a curva experimental com o modelo, no qual o Eu ocuparia um sítio de Ca. A primeira esfera de coordenação, representada pelo pico em ~ 2 \AA , coincide em posição e intensidade com o pico do modelo para o Eu^{3+} substituindo o Ca^{2+} . Isto indica uma grande similaridade de ambiente, tanto em termos de distância aos primeiros vizinhos, quanto em número de

coordenação. Pode-se concluir então que o Eu^{3+} deve ser acomodado na rede cristalina do CAS no sítio de Ca^{2+} .

Partindo do modelo, no qual o Eu^{3+} substitui o Ca^{2+} , o ajuste foi feito permitindo que as distâncias inter-iônicas, a amplitude total e o fator de Debye-Waller variassem. Considerando que o Eu^{3+} cria um defeito com uma carga positiva extra, foram propostos três modelos, sendo o primeiro sem compensação local de cargas, o segundo considerando um íon O^{2-} intersticial, o que na prática foi feito aumentando o número dos primeiros vizinhos, e o terceiro modelo no qual um Al^{3+} substitui um Si^{4+} na primeira esfera de cátions circundantes do dopante. Na Figura 4.39 são mostrados os ajustes obtidos a partir dos três modelos.

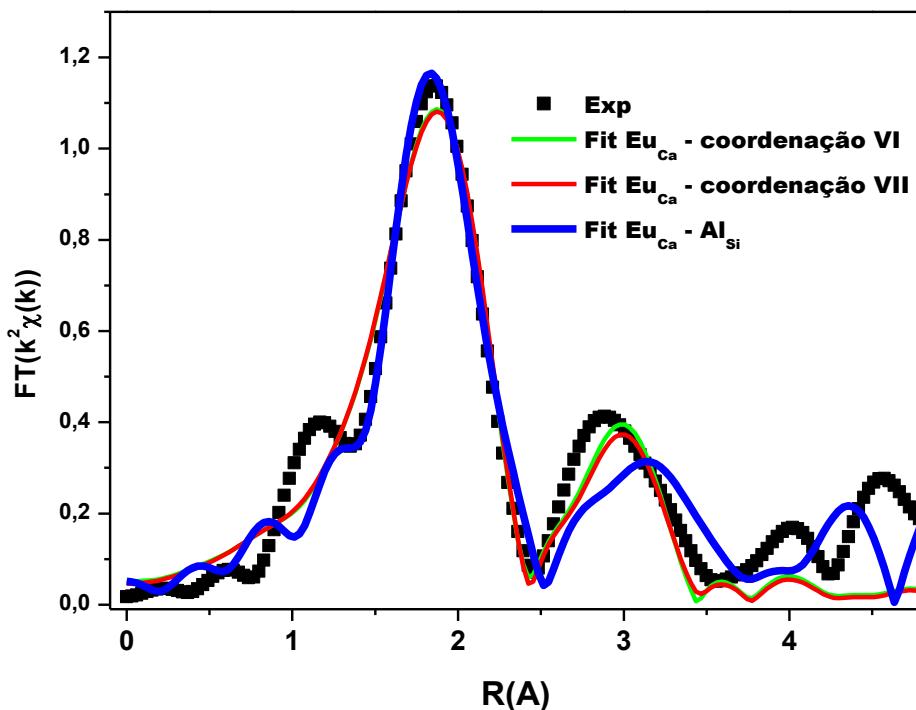


Figura 4.39 Transformada de Fourier da medida de EXAFS no entorno da borda L_{III} do Eu, comparada com os ajustes feitos a partir dos modelos nos quais o Eu ocupa um sítio de Ca.

Os resultados mostrados na Figura 4.39 são similares entre si, mas o modelo no qual a compensação de cargas é dada pela troca de um Si^{4+} por um Al^{3+} em sítio próximo ao dopante possui um ajuste com reprodução mais fidedigna, principalmente da primeira e segunda esferas de coordenação.

A inserção de um elemento num determinado tipo de sítio na rede cristalina é mais provável quando o íon substituinte é semelhante ao íon substituído quanto ao

ambiente químico, raio iônico e carga (CALLISTER Jr, 2007). No caso da dopagem do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ com terras taras, segundo LEJUS, *et al.*, (1996) é mais provável que um íon como o Nd^{3+} , por exemplo, ocupe o sítio de Ca^{2+} e a compensação de cargas aconteça com o Al^{3+} num sítio de Si^{4+} .

Considerando as informações obtidas por EXAFS e a hipótese sugerida por LEJUS, *et al.*, (1996), se o Eu^{3+} assumir coordenação VI ou VII, os raios iônicos serão 0,95 e 1,01 Å, respectivamente. Já o Ca^{2+} assume raios iônicos de 1,00 e 1,06 Å, respectivamente (SHANNON, 1976). Desta forma é mais provável que o Eu^{3+} ocupe o sítio de Ca^{2+} , com coordenação VI e a compensação de cargas aconteça conforme sugere LEJUS, *et al.*, (1996), o que está de acordo com o resultado da Figura 4.39.

Considerando os demais sítios catiônicos e fazendo uma comparação semelhante, a ocupação de um sítio de Al^{3+} ou Si^{4+} por um íon Eu^{3+} é pouco provável, devido ao tamanho de seus raios iônicos. Na coordenação VI, que o menor número de coordenação para o Eu^{3+} , o Al^{3+} possui raio iônico 0,54 Å, enquanto o Si^{4+} possui raio iônico de 0,40 Å. Isto indica que a presença do Eu^{3+} num sítio de Al^{3+} ou Si^{4+} provocaria grandes distorções na rede. Além disto, os sítios assumidos pelo Al^{3+} e o Si^{4+} na matriz de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ possuem coordenação IV, o que sugere a não ocupação destes sítios pelo Eu^{3+} .

Considerando os resultados de fotoluminescência, a alta intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ indica que o Eu^{3+} está localizado num sítio sem centro de simetria. Isto está de acordo com o tipo de sítio assumido pelo Ca^{2+} no $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (PANINA, *et al.*, 1996; CAI, *et al.*, 2011; TEIXEIRA, *et al.*, 2014) e reforça ainda mais a localização do Eu^{3+} quando dopante do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$.

A análise de EXAFS para o íon Ce^{3+} não pode ser realizada devido à proximidade das bordas L_{III} e L_{II} . Devido a isso, considerando a semelhança de carga (3+), número de coordenação (VI ou VII) e raio iônico (1,01 e 1,07 Å, respectivamente) com o Eu^{3+} , pode-se afirmar que este dopante também ocupa um sítio de Ca^{2+} no CAS, com compensação de cargas através da troca de posição entre um Al^{3+} e um Si^{4+} .

4.10.2 CAS:0,5%Mn

Os resultados de absorção de raios X na região de XANES indicaram que a amostra CAS: 0,5%Mn apresenta uma mistura de valências (ver Tabela 4.6), sendo mais abundante no estado 2+.

Na análise de EXAFS da amostra dopada com 0,5%Mn, considerou-se as três possibilidades de inserção do dopante, nos três tipos de sítios catiônicos da estrutura do CAS, tal qual mostrado no item anterior para o Eu. Na Figura 4.40 são apresentadas as simulações para os três casos sem qualquer ajuste das distâncias inter-iônicas ou dos fatores de Debye-Waller. Pode-se notar que o modelo, no qual o Mn ocupa o sítio Al1 é que mais se aproxima dos resultados experimentais indicando que, provavelmente este é o sítio de substituição para o dopante nesta amostra.

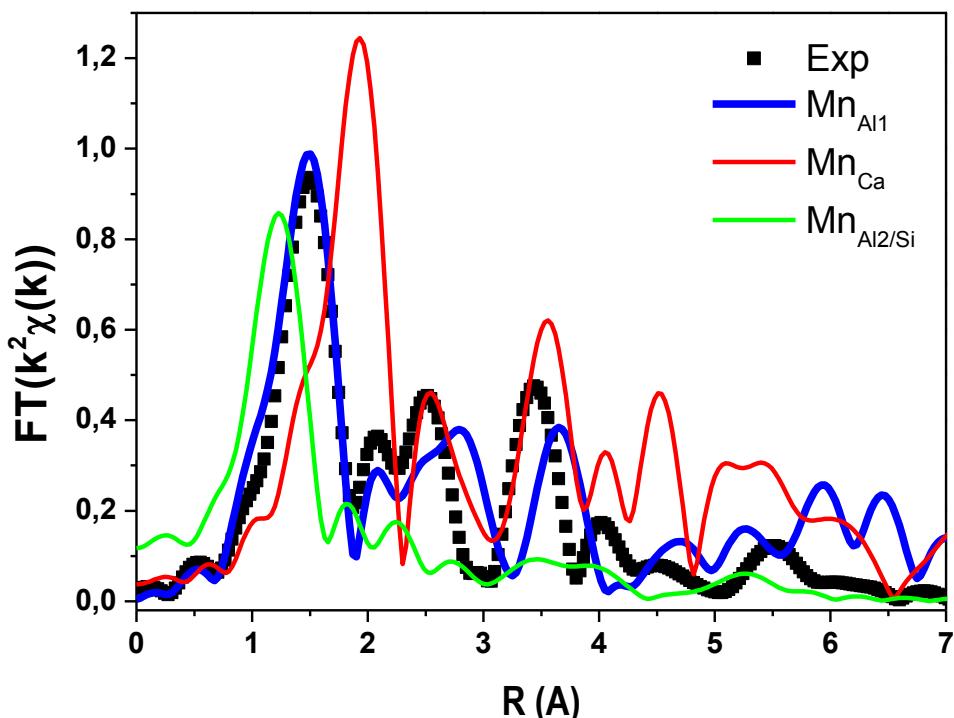


Figura 4.40 Transformada de Fourier do sinal de EXAFS no entorno da borda K do Mn, comparada com os modelos nos quais o dopante é incorporado nos sítios Al1, Al2/Si ou Ca no $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$.

O sítio de Al1 tem coordenação tetraédrica e é regular (PANINA, *et al.*, 1995; LEJUS, *et al.*, 1996). O raio iônico do Mn^{2+} na coordenação IV e em configuração *high spin* é 0,66 Å (SHANNON, 1976), enquanto o Al^{3+} na mesma coordenação tem raio iônico de 0,39 Å. A compensação de cargas, devido a substituição do Al^{3+} pelo Mn^{2+} , não está clara no presente caso e não parece ocorrer nas primeiras esferas de coordenação. O modelo apresentado na Figura 4.40, o qual que não considera qualquer distorção da rede, e trata apenas de uma simples substituição do Al^{3+} do sítio Al1 pelo Mn^{2+} , descreve uma aproximação para a posição e intensidade relativa das 4 primeiras esferas de coordenação. Assim, a compensação de cargas deve ocorrer mais distante do dopante e não é possível descartar a substituição de um Al^{3+} do sítio Al1 ou do sítio Al2/Si por um Si^{4+} ou ainda a formação de vacâncias de oxigênio (V_O^-).

A configuração eletrônica do Mn^{2+} , na forma de *high spin*, foi usada nesta discussão, porque o Mn^{2+} em coordenação tetraédrica só é encontrado nesta forma (SHANNON, 1976). Este efeito ocorre, porque os ligantes O^{2-} , sendo muito maiores do que o íon de Mn^{2+} , estão colocados razoavelmente distantes do cátion. Além disso, o campo cristalino oriundo de uma vizinhança de coordenação tetraédrica é sempre muito menor do que o que seria produzido e coordenação octaédrica. Sendo, então o campo cristalino pouco intenso, a interação spin-órbita domina a correção em primeira ordem nos níveis de energia $3d$ favorecendo a configuração eletrônica $3d^5$, no qual todos os elétrons estão emparelhados ocupando cada um deles um dos orbitais $3d$, produzindo um spin total $5/2$.

Este resultado é consistente com os resultados de fotoluminescência discutidos na seção anterior. Na amostra que claramente apresenta uma quantidade considerável de Mn^{2+} (CAS: 1%Ce2%Mn), a emissão centrada em ~620 nm está associada a transições que acontecem somente para o Mn^{2+} na forma *high spin*.

Uma observação interessante, é que no sistema co-dopado 1%Ce2%Mn, a presença do Mn^{2+} é mais nítida que nos demais casos e a explicação para isto seria: o Mn^{2+} no sítio de Al^{3+} e o Ce^{3+} no sítio de Ca^{2+} , formando um sistema que se autocompensaria, favorecendo a estabilização do Mn principalmente na valência 2+.

4.10.3 CAS:2%Mn

A amostra CAS:2%Mn apresenta Mn abundantemente nas formas 2+ e 3+. O íon na forma 3+ tem absorção muito intensa na região do visível, conforme discutido na seção anterior. Isto faz com que a amostra assuma uma coloração escurecida e não seja tão interessante na preparação de materiais luminescentes devido à auto absorção de luz visível. Contudo, o conhecimento da localização do Mn na matriz de CAS, em dopagens mais altas, é importante para que seja compreendido o comportamento do Mn no $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. Na Figura 4.41 são comparados os dados experimentais ao possíveis sítios de ocupação no CAS. Nesta Figura foi repetida a análise feita na Figura 4.40, com os três possíveis sítios catiônicos para o Mn, sem quaisquer ajustes.

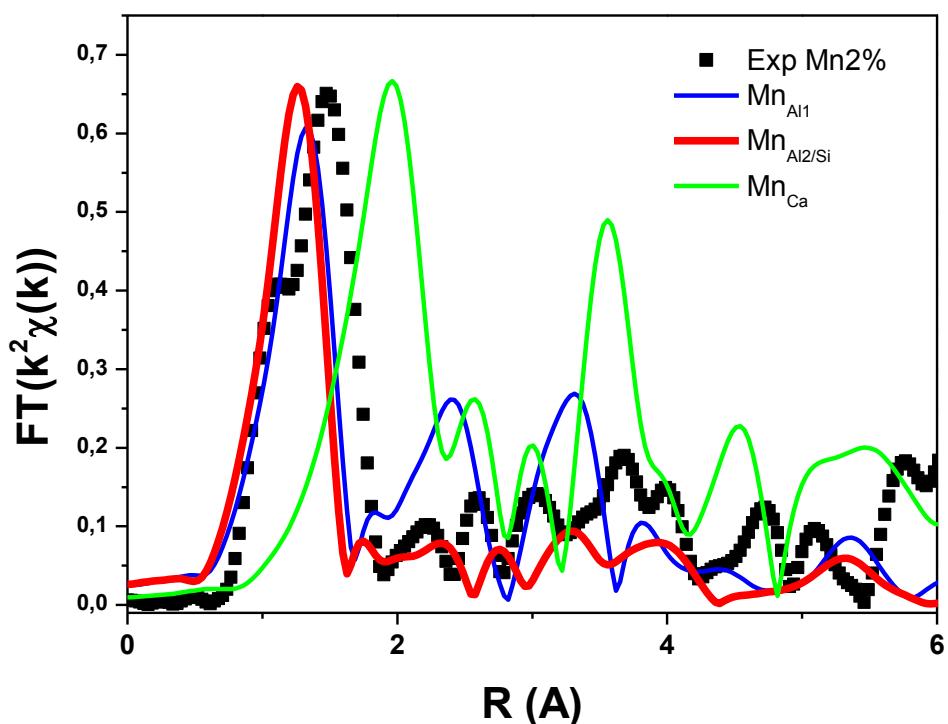


Figura 4.41 Transformada de Fourier do sinal de EXAFS no entorno da borda K do Mn, comparada com os modelos nos quais o dopante é incorporado nos sítios Al1, Al2/Si ou Ca no $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$.

Diferente do resultado obtido para a amostra com 0,5mol%Mn, na Figura 4.41 não é possível discernir qual o sítio de ocupação preferencial para os íons de Mn na

amostra CAS:2%Mn. Observando apenas a primeira esfera de coordenação, parece existir uma preferência pelo sítio Al1. No entanto, se a distribuição radial da curva simulada for comparada com o sinal medido para a segunda e terceira esferas de coordenação, é possível notar uma grande diferença na posição, e, principalmente na intensidade. O modelo com o Mn ocupando um sítio Al2/Si parece ser adequado, apesar da posição da primeira esfera de coordenação estar deslocada para distâncias menores. Fazendo um ajuste com o aumento da distância desta primeira esfera de coordenação para os primeiros O^{2-} vizinhos em 0.3 Å e refazendo o modelo, o ajuste parece mais adequado, conforme mostra a Figura 4.42.

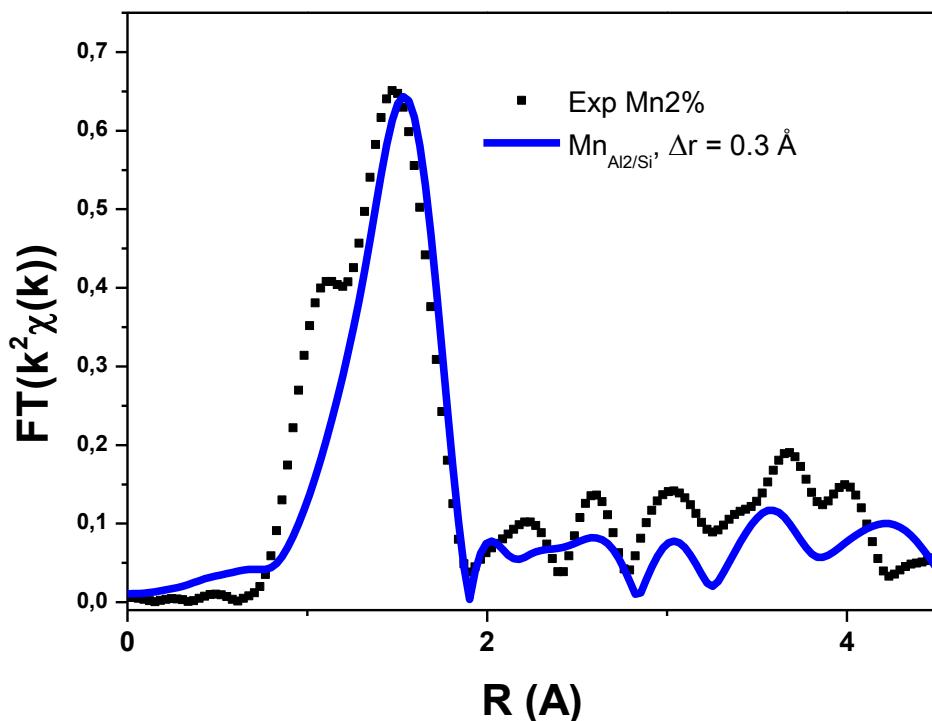


Figura 4.42 Transformada de Fourier do sinal de EXAFS no entorno da borda K do Mn, comparada ao modelo em que o dopante é incorporado no sítio Al2/Si. Distância ajustada em 0,3 Å.

Pode ser visto na Figura 4.42 que a posição da primeira esfera está mais coerente com os dados experimentais, quando comparado à mesma análise mostrada na Figura 4.41. No entanto, o desdobramento da 1^a esfera em duas distâncias ligeiramente diferentes não é visível no modelo, mas é bastante pronunciado nos resultado experimental. Adicionalmente, a intensidade das demais esferas de coordenação

parecem não coincidir com o resultado experimental, principalmente nas distâncias entre 3 e 4 Å.

Entendendo que nenhuma das três possibilidades isoladas pode reproduzir o resultado experimental do EXAFS para esta amostra, foram feitas várias tentativas de combinações das três possibilidades, duas a duas, supondo diferentes proporções de Mn para cada um dos sítios. Exemplos disso estão na Figura 4.43.

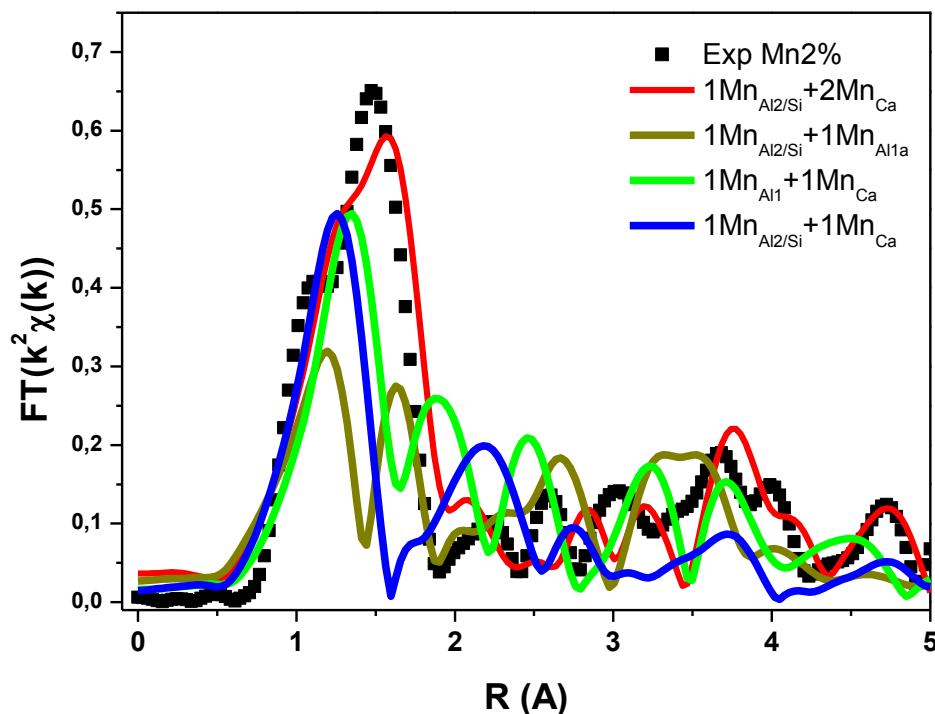


Figura 4.43 Transformada de Fourier da medida no entorno da borda K do Mn, comparada à combinação de vários modelos para a ocupação do Mn no $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$.

Os resultados vistos na Figura 4.43 mostram que as melhores combinações para a determinação do sítio de ocupação dos íons de Mn são para o Mn nos dois sítios de Al, compensado por Si substituindo Al, e a para a combinação de Mn no sítio de Ca com Mn no sítio Al1. Estes dois modelos iniciais foram ajustados aos dados experimentais e os resultados para as oscilações e para a transformada de Fourier das oscilações de EXFAS são mostradas nas Figuras 4.44 (a) e (b).

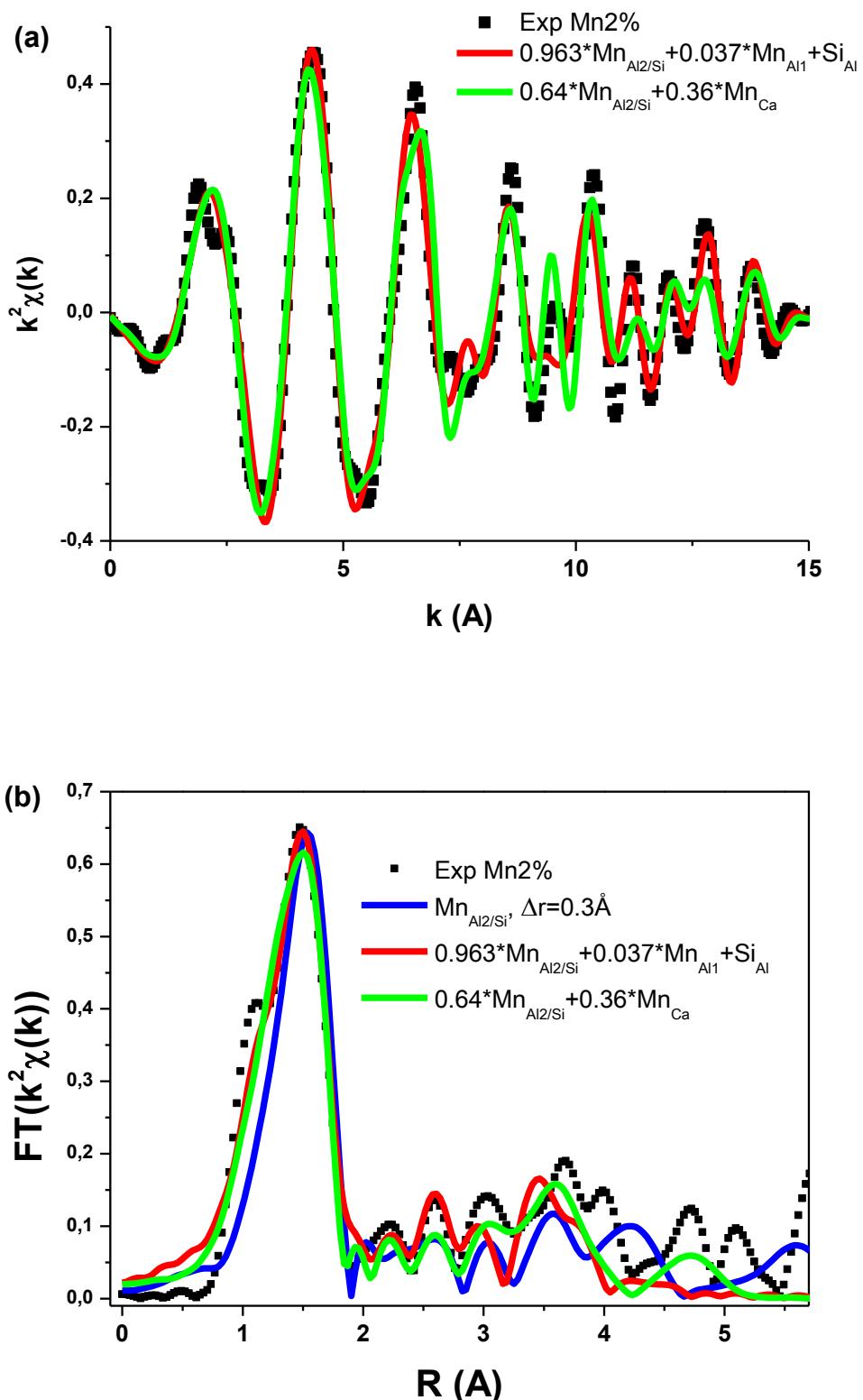


Figura 4.44 Oscilações de EXAFS (a) e transformada de Fourier das oscilações de EXAFS (b) para a amostra com 2% Mn comparada com os ajustes feitos para os modelos $Mn_{Ca}+Mn_{Al2}$ e $Mn_{Al2}+Mn_{Al1}+Si_{Al}$. Para efeito de comparação a curva da transformada de Fourier do modelo simples com Mn_{Al2} com deslocamento da 1^a esfera de coordenação (resultado da Figura 4.42) é também mostrado.

O ajuste considerando o Mn ocupando tanto sítios de Al2/Si e Ca mostrado na Figura 4.44 parece ser o melhor. Este modelo reproduz com mais acurácia tanto as oscilações de EXAFS, quanto a posição das esferas de coordenação na curva da transformada de Fourier. A composição que melhor ajustou os dados experimentais foi com $\sim 64\%$ de $\text{Mn}_{\text{Al}2}$ e $\sim 36\%$ de Mn_{Ca} . Os estados de oxidação mais abundantes do íon na amostra CAS: 2%Mn são, 3+ e 2+, com $\sim 86,5\%$ das espécies na valência 2+ e $\sim 13,5\%$ na valência 3+, conforme indicado na Tabela 4.6.

Este resultado indica que o Mn^{2+} ocupa ambos os sítios, provavelmente, disputando o sítio do Ca com a espécie 3+. O Mn na valência 3+ não é encontrado em ambiente em coordenação abaixo de V (SHANNON, 1976). Assim, o Mn^{3+} ocupando o sítio de Ca e o Mn^{2+} ocupando ambos os sítios Ca e Al2, parece ser responsável pela autocompensação de cargas.

Neste item foram estudados e discutidos os resultados de EXAFS, os quais indicam os sítios de ocupação mais prováveis pelos dopantes Eu e Mn. Foi verificado que a ocupação mais provável para o terra rara Eu^{3+} é o sítio de Ca, enquanto para o Mn, dependendo da mistura de estados de oxidação em função da concentração de dopante, pode ser encontrado em diferentes tipos de sítios na rede cristalina.

4.11 Luminescência óptica estimulada por raios X

Os espectros de luminescência óptica estimulada por raios X (XEOL) foram obtidos com os objetivos de i – identificar os centros luminescentes dos materiais e ii – observar se o uso de radiação X interfere nas características ópticas, tal qual a mudança de valência de dopantes, como foi observado por MONTES, *et al.*, (2008, 2010, 2013).

Os espectros XEOL apresentados nesta seção foram obtidos a partir da excitação das amostras com fôtons, cujas energias estão no entorno da borda K do Si (1839 eV). Os resultados são mostrados nas Figuras 4.45 a 4.52.

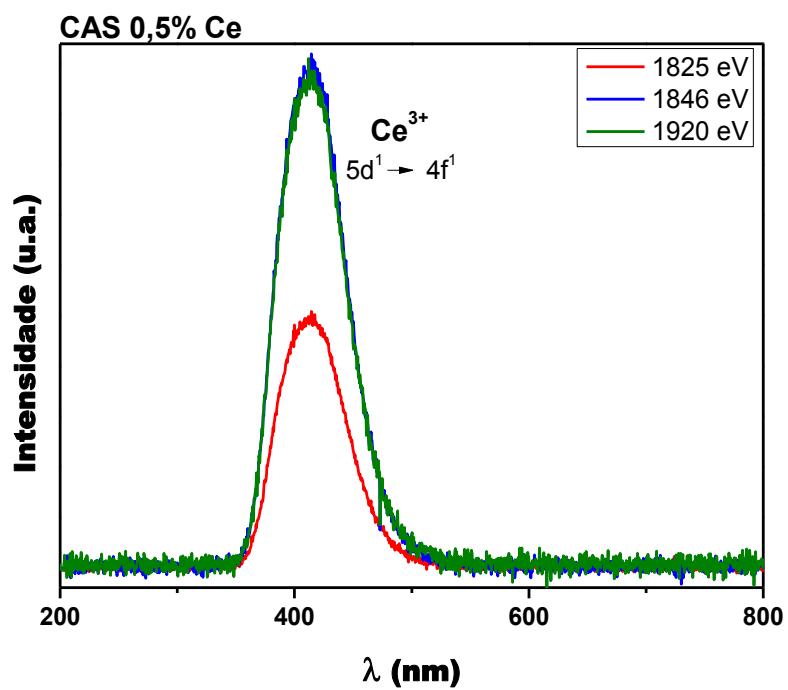


Figura 4.45 Espectro de emissão do sistema CAS:0,5%Ce, excitado com raios X.

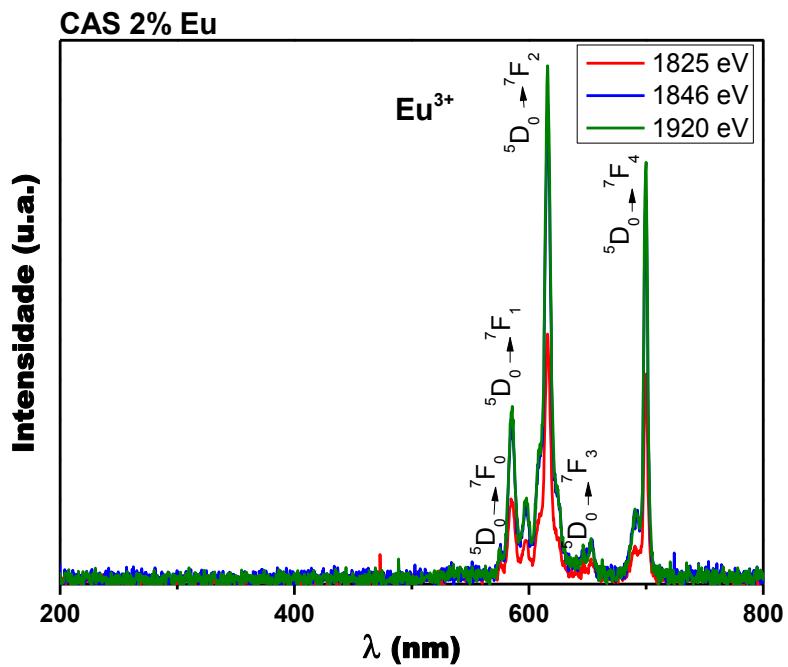


Figura 4.46 Espectro de emissão do sistema CAS:2,0%Eu, excitado com raios X.

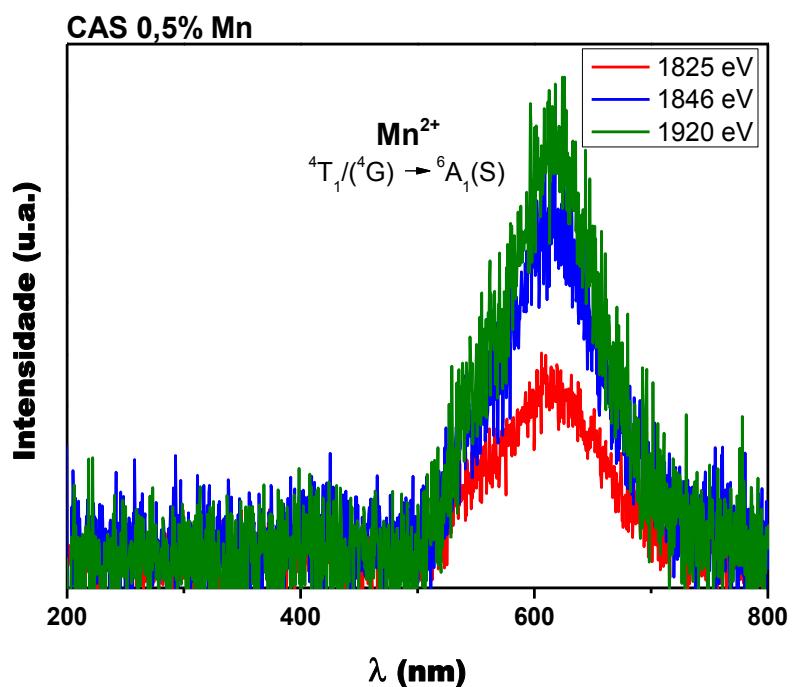


Figura 4.47 Espectro de emissão do sistema CAS:0,5% Mn, excitado com raios X.

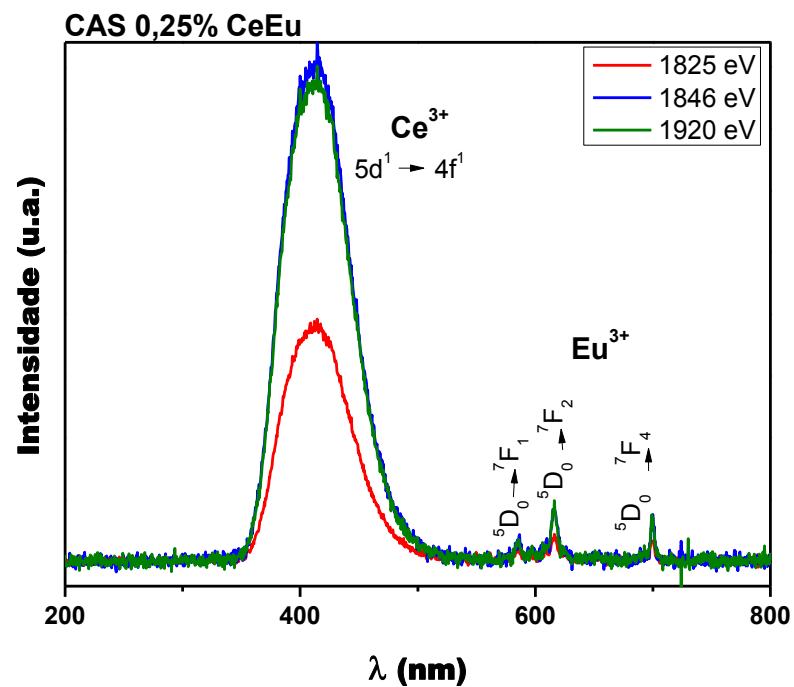


Figura 4.48 Espectro de emissão do sistema CAS:0,25% (CeEu), excitado com raios X.

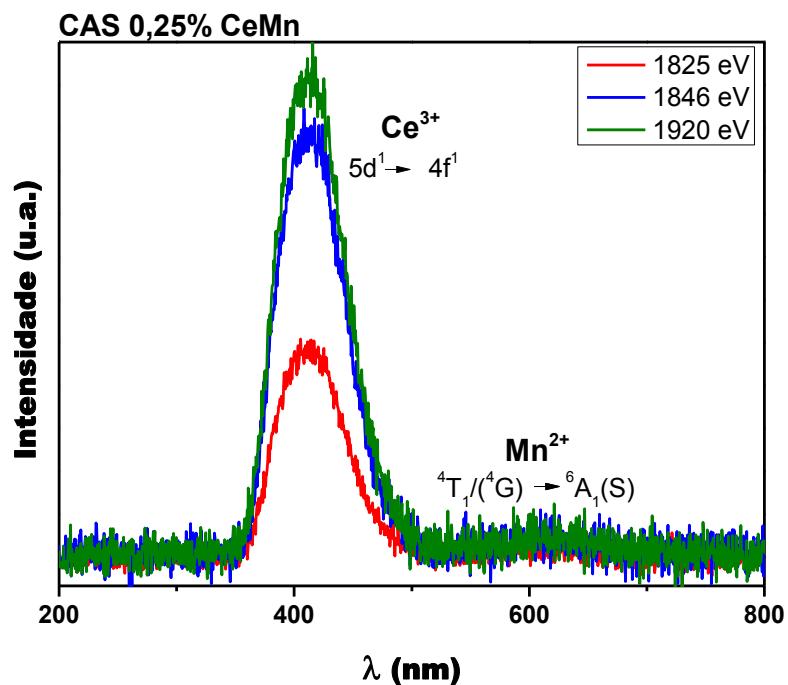


Figura 4.49 Espectro de emissão do sistema CAS:0,25% (CeMn), excitado com raios X.

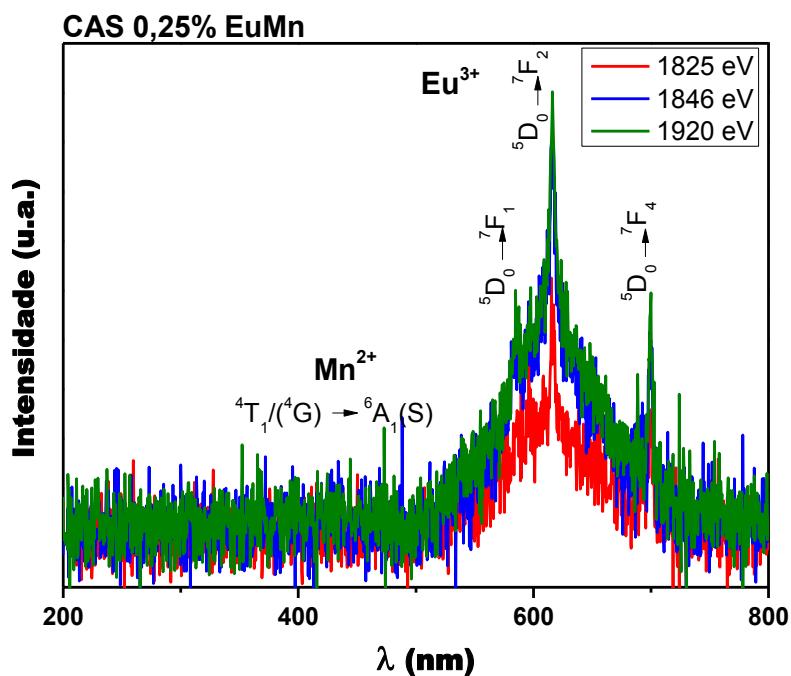


Figura 4.50 Espectro de emissão do sistema CAS:0,25% (EuMn), excitado com raios X.

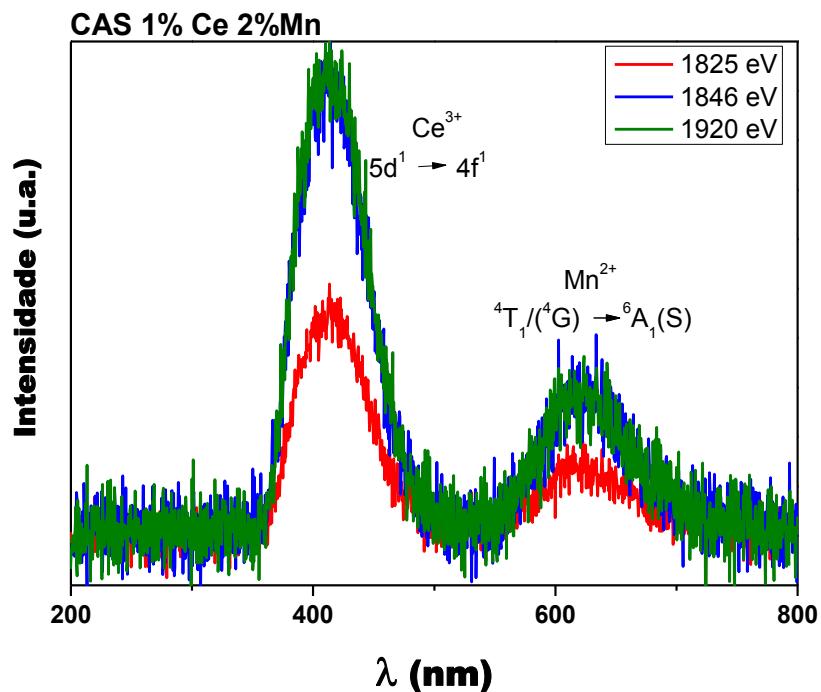


Figura 4.51 Espectro de emissão do sistema CAS:1%Ce2%Mn, excitado com raios X.

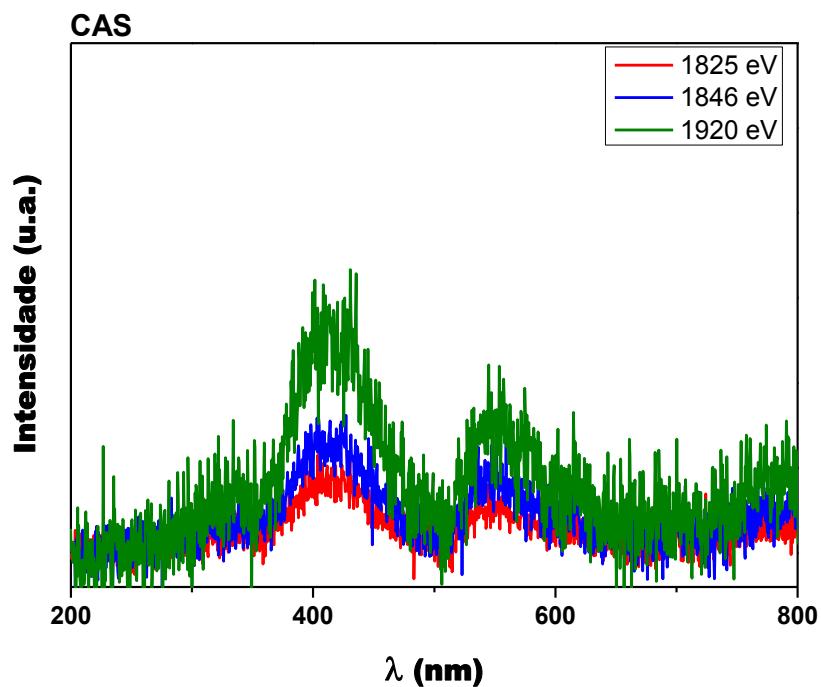


Figura 4.52 Espectro de emissão do sistema CAS, excitado com raios X.

Nos espectros de emissão das Figuras 4.45 a 4.51 são observadas transições características dos Ce, Eu e/ou Mn semelhantes àqueles vistos por PL. No caso das

amostras dopadas com 0,5%Mn e 0,25% (EuMn) (Figuras 4.47 e 4.50), as transições referentes ao Mn²⁺ ($^4T_1/{}^4G \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$) e Eu³⁺ (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{n=0,1,2,4}$) são bem evidentes. No espectro de emissão da amostra dopada com 2%Eu (Figura 4.46), a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ foi observada com mais clareza que na PL, o que confirma a presença do íon num sítio sem centro de simetria.

A amostra de CAS (Figura 4.52) apresentou sinais luminescentes pouco intensos, os quais podem estar associados à presença de contaminantes, oriundos do processo de síntese dos materiais, ou ainda a possíveis defeitos intrínsecos na rede cristalina. A observação destes sinais não afetou significativamente a qualidade óptica dos materiais dopados com metais de transição. Nos materiais dopados e co-dopados a principal resposta óptica vem de transições associados ao Ce, Eu ou Mn, tanto nos resultados de fotoluminescência, quanto nos de XEOL.

Na XEOL, após a ionização da matéria, múltiplos processos de decaimentos e espalhamentos geram elétrons na banda de condução e deixam buracos na banda de valência. Estes pares elétrons-buracos, ao recombinação, emitem fótons que podem excitar os centros luminescentes, gerando a emissão de luz através de múltiplos canais de luminescência que existam no material. Na PL, as energias usadas no processo de excitação dos elétrons estão compreendidas entre o ultravioleta e visível e não são suficientes para ionizar a matéria. Neste tipo de estudo, dependendo do *gap* óptico do material e da energia de excitação, os elétrons podem ser promovidos diretamente a níveis eletrônicos criados pelos dopantes ou defeitos intrínsecos do material, e ao recombinação resultam na emissão específica de um determinado centro óptico.

No presente caso, o Ca₂Al₂SiO₇, apresenta *gap* óptico de aproximadamente 6 eV (TEIXEIRA, *et al.*, 2014) e as energias utilizadas para excitar as amostras na fotoluminescência foram de 2,96 a 4,69 eV, ou seja, as transições ópticas ocorreram diretamente entre os níveis eletrônicos criados pelos dopantes e a banda de valência do CAS, dando respostas ópticas associadas aos dopantes. Na XEOL, as energias foram da ordem de 1,8 keV, e o processo de recombinação entre elétrons e buracos presentes nas bandas de condução e valência, respectivamente, gerou energia suficiente para excitar os centros ópticos dos materiais e confirmar que os dopantes são os principais responsáveis pela emissão luminescente dos cintiladores envolvidos neste trabalho.

As medidas de XEOL foram feitas para três energias no entorno da borda K do Si e indicaram que o perfil espectral sofre apenas variação da intensidade em função da energia. Mesmo quando excitados em outras faixas de energia, o comportamento

luminescente destas amostras foi semelhante aos observados nesta seção. No APÊNDICE E é mostrado um exemplo disto para a amostra CAS:2%Eu, nas regiões de absorção da borda L_{III} do Eu (6977 eV).

Observando os espectros XEOL das Figuras 4.48, 4.49 e 4.51 nota-se a maior intensidade para as transições associados ao Ce³⁺ comparadas às transições do Eu³⁺ e Mn²⁺. Isto deve ocorrer porque a transição do Ce³⁺, permitida pelas regras de seleção é caracterizada pelas altas taxas de transição, enquanto no caso do Eu³⁺ (4f – 4f) e do Mn²⁺ (3d – 3d) as transições são proibidas pela regra da paridade e, como consequência, possuem taxas de transição menores (FOX, 2003).

Com estes resultados, nota-se que na preparação de detectores de radiação com espectros sintonizáveis, cuja eficiência luminescente seja semelhante em ambas as regiões de emissão, a concentração do Eu³⁺ e/ou Mn²⁺ deve ser maior que a concentração de Ce³⁺ nos sistemas co-dopados com Ce³⁺. Por exemplo, no caso da amostra com 1%Ce 2%Mn, é perceptível que a intensidade da segunda banda de emissão, associada ao Mn²⁺, é melhor evidenciada e que este material pode ser empregado como detector de espectro sintonizável. Em princípio o aumento da concentração de dopantes não evidenciou mudanças significativas nas propriedades do material, somente o aumento na intensidade da emissão do Mn²⁺.

Na aplicação de materiais luminescentes, a cor e a região espectral de emissão são fatores muito importantes. Por exemplo, a cor da emissão pode determinar aplicações destes materiais, por exemplo, em sinalização de emergência, tratamentos por terapia fotodinâmica, etc. (ZHANG, *et al.*, 2011; ZHANG, *et al.*, 2014; CHANG, *et al.*, 2012; WANG, *et al.*, 2014). Já a região espectral de emissão pode determinar o tipo de eletrônica que pode ser associado a um cintilador no processo de detecção da radiação. Por exemplo, em materiais que emitem na região espectral do azul, é preferível que o sistema de detecção seja composto por fotomultiplicadoras, já na região do laranja/vermelho, o uso de fotodiodos é mais eficiente (DERENZO, *et al.*, 2006; NIKL, 2006; GRESKOVICH e DUCLOS, 1997; BLASSE, 1994).

A cor está relacionada à percepção visual da emissão e pode ser descrita numericamente, como um conjunto de coordenadas (x, y, z), em que x e y estão relacionadas à região espectral e z, à intensidade da emissão. Neste trabalho, as cores

foram identificadas, de acordo com o sistema de coordenadas cromáticas da Comissão Internacional de Iluminação (CIE 1931)²¹ e os resultados são mostrados na Figura 4.53.

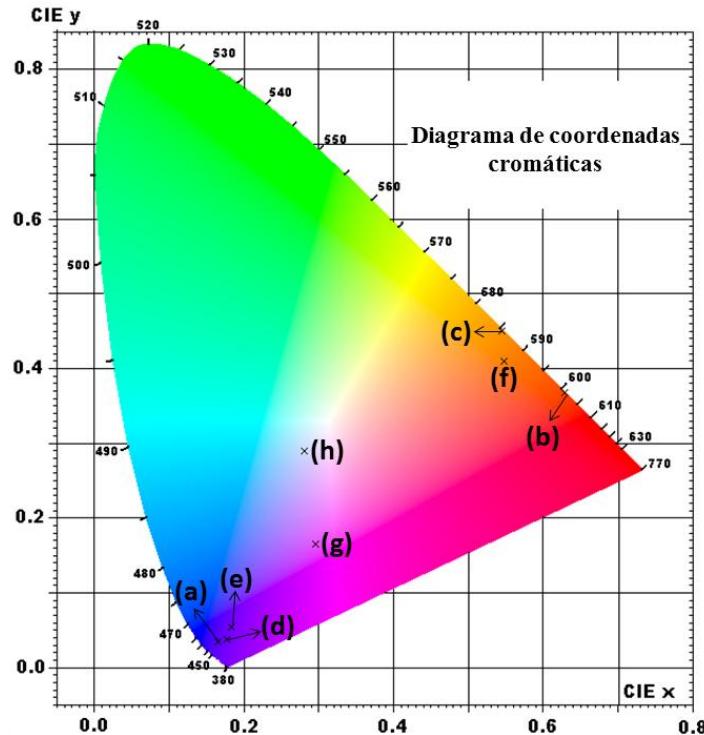


Figura 4.53 Diagrama de coordenadas cromáticas da emissão das amostras de (a) CAS:0,5%Ce, (b) CAS:2%Eu, (c) CAS:0,5%Mn, (d) CAS:0,25% CeEu, (e) CAS:0,25% CeMn, (d) CAS:0,25% EuMn, (g) CAS:1%Ce2%Mn e (h) CAS.

Com os resultados da Figura 4.53, nota-se que as cores de emissão dos cintiladores descritos neste trabalho, são compatíveis com a região de operação de fotomultiplicadoras e fotodiodos. No caso das amostras co-dopadas, a cor da emissão é uma combinação entre as múltiplas emissões do material. Por exemplo, na amostra co-dopada com 1%Ce2%Mn, a cor resultante da emissão está entre o azul e o vermelho, enquanto o espectro de emissão mostra duas bandas largas, sendo uma no azul e outra no vermelho.

²¹ <http://www.cie.co.at/index.php/LEFTMENUE/About+us?service=restart>, acessado em 28 de maio de 2014.

Nesta seção foi evidenciado que os principais centros ópticos dos cintiladores em questão são os dopantes e que a irradiação com raios X não altera o perfil de emissão das amostras.

As coordenadas cromáticas da luminescência óptica excitada por raios X foram calculadas e indicaram que os cintiladores emitem, principalmente na região do azul ou do vermelho, compatível com os principais sistemas eletrônicos de detecção de luz. No caso do sistema co-dopado CAS:1%Ce2%Mn são observadas duas regiões com intensa emissão, o que possibilita a aplicação deste material acoplado a sistemas eletrônicos compostos de fotomultiplicadoras e/ou fotodiodos.

4.12 Absorção de raios X e Luminescência óptica estimulada por raios X (XAS/XEOL)

A luminescência óptica estimulada por raios X (XEOL) é uma técnica sítio-seletiva, que está relacionada à conversão de parte da energia absorvida por uma espécie em emissão óptica. Combinada à absorção de raios X (XAS), a XEOL se torna uma ferramenta bastante útil na investigação do processo de transferência de energia, por uma espécie específica, aos canais de emissão óptica existentes num material. Esta técnica é sensível à estrutura de sítios luminescente e sua vizinhança imediata (KELLY, *et al.*, 2010; LV, *et al.*, 2011).

Nesta etapa do trabalho, as técnicas de XAS e XEOL foram combinadas com o objetivo de compreender o comportamento luminescente dos cintiladores, no entorno das bordas de absorção dos elementos da matriz e dopantes. As medidas apresentadas neste item consistiram em excitar o material com fótons numa determinada faixa de energia e simultaneamente coletar a área integral do espectro luminescente, utilizando uma fotomultiplicadora.

As medidas de XAS foram colatadas na região de XANES, no entorno das bordas K dos elementos da matriz, Ca, Si e Al, na linha SXS do LNLS, em modo de *total electron yield* – TEY (propostas #10052 e #13497). No entorno das bordas K do Mn, L_{III} do Ce e L_{III} do Eu, o dados foram adquiridas em modo de fluorescência na linha XAFS2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS/CNPEM), proposta #13531.

Os resultados são apresentados em blocos separados por amostra e discutidos na última parte desta seção. Vale lembrar que as amostras foram preparadas pelo método híbrido assistido por água de coco.

4.11.1 CAS:0,5% Ce

Na Figura 4.54 são mostradas as curvas de absorção de raios X e da área integrada XEOL da amostra CAS:0,5%Ce, nas regiões das bordas K do (a) Al, (b) Si e (c) Ca e (d) L_{III} do Ce. Em princípio, são observados diferentes comportamentos da área integrada XEOL em relação às diferentes regiões de bordas de absorção.

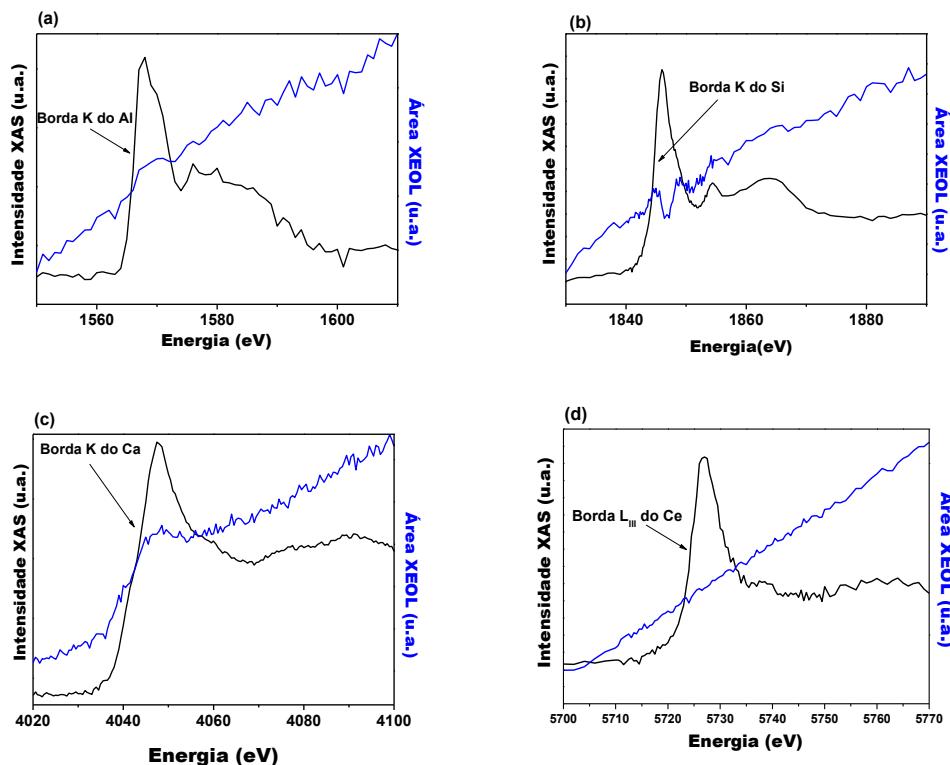


Figura 4.54 Espectros de XANES e área XEOL da amostra CAS: Ce, no entorno das bordas (a) K do Al, (b) K do Si, (c) K do Ca e (d) L_{III} do Ce.

4.11.2 CAS:2% Eu - (0,5% Eu)

Os resultados referentes à amostra dopada somente com Eu^{3+} , são apresentados na Figura 4.55. Os espectros (a) e (b) são relativos às medidas de XANES/XEOL para a amostra dopada com 2% Eu, nas regiões das bordas K do Si e do Ca, respectivamente. No espectro (c) da Figura 4.55, é mostrada a curva de absorção e área XEOL para a amostra dopada com 2% na região de absorção da borda L_{III} do Eu.

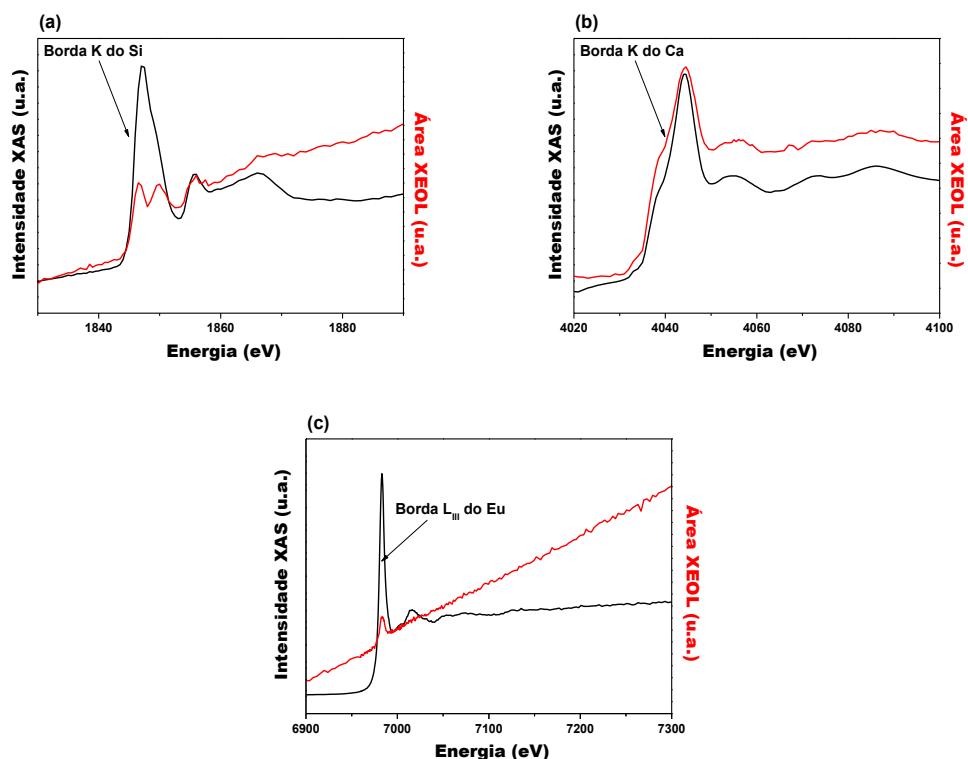


Figura 4.55 Espectros de XANES e área XEOL da amostra CAS: Eu, no entorno das bordas (a) K do Si, (b) K do Ca e (c) L_{III} do Eu.

4.11.3 CAS:0,5%Mn

As medidas de XANES/XEOL da amostra dopada com 0,5%Mn obtidas nas regiões das bordas (a) K do Si, (b) K do Ca e (c) K do Mn e são apresentadas na Figura 4.56.

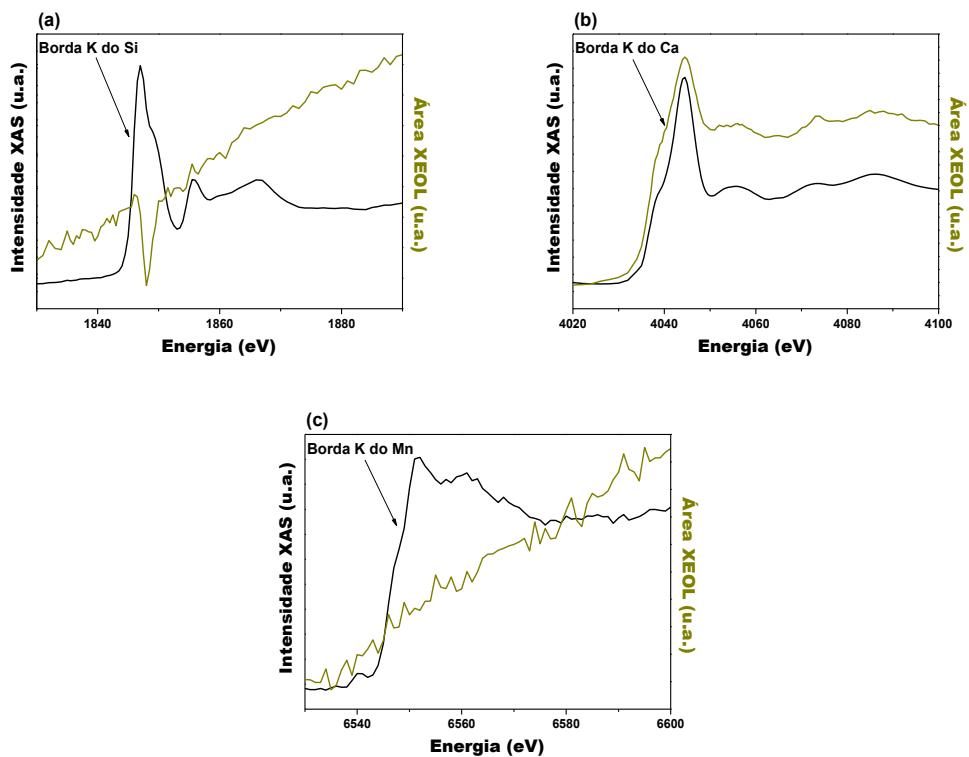


Figura 4.56 Espectros de XANES e área XEOL da amostra CAS: Mn, no entorno das bordas (a) K do Si, (b) K do Ca e (c) K do Mn.

4.11.4 CAS:1%Ce 2%Mn – (0,25% CeMn)

O comportamento da área XEOL nas regiões das bordas (a) K do Si, (b) K do Ca, (c) L_{III} do Ce e (d) K do Mn é mostrados na Figura 4.57. No gráfico (d) são vistas as curvas de área XEOL na região da borda K do Mn, indicando que independente da concentração do Mn na forma 2+, a tendência da luminescência é a mesma.

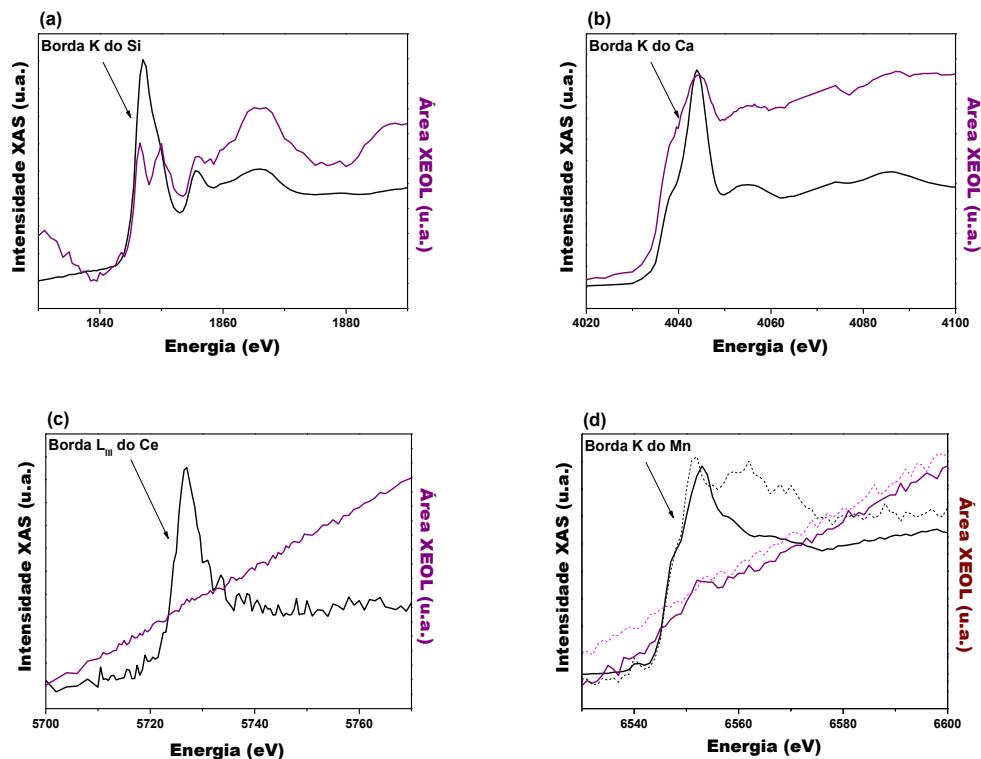


Figura 4.57 Espectros de XANES e área XEOL da amostra CAS: CeMn, no entorno das bordas (a) K do Si, (b) K do Ca, (c) L_{III} do Ce e (d) K do Mn.

4.11.5 CAS: 0,25% (EuMn)

A Figura 4.58 mostra o comportamento da área XEOL do sistema co-dopado com EuMn, em função da energia nas regiões de borda (a) K do Si, (b) K do Ca, (c) L_{III} do Eu e (d) K do Mn.

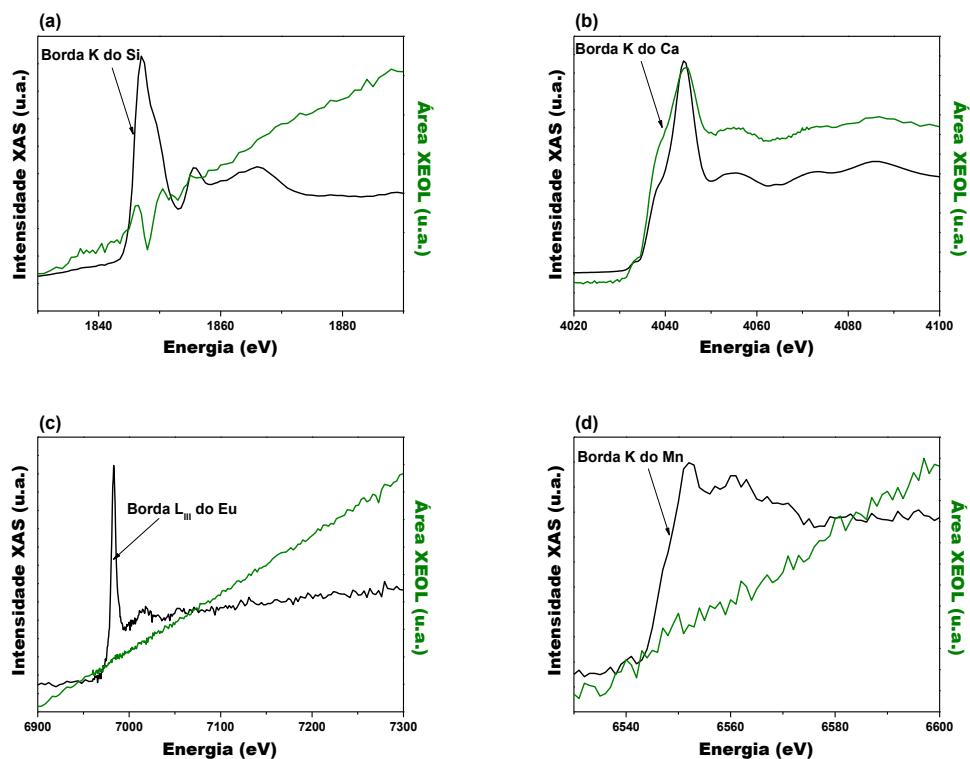


Figura 4.58 Espectros de XANES e área XEOL da amostra CAS: EuMn, no entorno das bordas (a) K do Si, (b) K do Ca, (c) L_{III} do Eu e (d) K do Mn.

4.11.6 CAS: 0,25% (CeEu)

Os resultados observados na Figura 4.59 mostram que o comportamento da área XEOL na região das bordas (a) K do Si, (b) K do Ca, (c) K do Mn e (d) L_{III} do Eu.

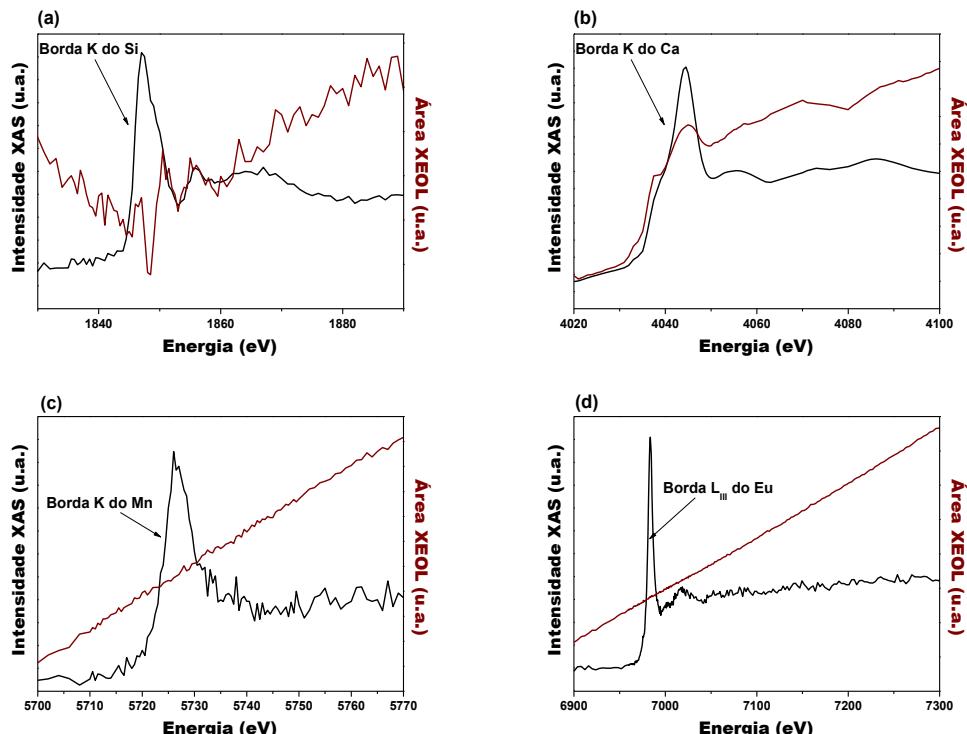


Figura 4.59 Espectros de XANES e área XEOL da amostra CAS: CeEu, no entorno das bordas (a) K do Si, (b) K do Ca, (c) L_{III} do Ce e (d) L_{III} do Eu.

4.11.7 Análise dos resultados de XAS/XEOL

Os resultados mostrados desde a Figura 4.54 a 4.59 são caracterizados pelos espectros típicos de XANES, em que o aumento abrupto na absorção indica as bordas dos elementos da matriz e dopantes do Ca₂Al₂SiO₇, e também pela medida da luminescência integrada ou espectro de excitação nas mesmas regiões em energia.

De forma geral, é observado nos espectros que a luminescência (área XEOL) cresce com o aumento da energia e esta é uma afirmação razoável, já que com o aumento da energia de excitação, aumenta também o número de pares elétrons-buracos,

os quais recombina e transferem energia aos centros luminescentes do material, concluindo o processo com a emissão de fótons ópticos. Contudo, o comportamento da luminescência integrada possui características diferenciadas nas regiões de algumas bordas de absorção, a exemplo das regiões da borda K do Si e K do Ca.

De acordo com a literatura, o comportamento da luminescência na região da borda K do Si representa a formação de uma “borda negativa” e na região de absorção da borda K do Ca, é formada uma “borda positiva”. A origem destes comportamentos é discutida há bastante tempo e existem diversas descrições fenomenológicas, as quais são suportadas em situações muito específicas, a exemplo da relação entre a luminescência e a absorção total, devido à espessura do material (SHAM e COULTHARD, 1999; NAFTEL, *et al.*, 2001; ROGALEV e GOULON, 2002).

Segundo O’MALLEY, *et al.*, (2011), a existência da “borda positiva” na curva de XEOL é esperada, tal qual visto na região da borda K do Ca (Figuras 4.54 (c), 4.55 (b), 4.56 (b), 4.57 (b), 4.58 (b) e 4.59 (b)). Isto porque a rendimento luminescente é resultado da soma da contribuição de diversas excitações em níveis eletrônicos mais internos ao elemento absorvedor, e quando a excitação ocorre na região das bordas de absorção, há um aumento abrupto quantidade de pares elétrons-buracos, os quais ao recombinarem transferem energia aos centros luminescentes (O’MALLEY, *et al.*, 2011; LIU, *et al.*, 2013).

A formação da “borda negativa”, ou a diminuição da eficiência na conversão de fótons absorvidos em luz, tal qual observado na região da borda K do Si (Figuras 4.54 a 4.59), segundo LIU, *et al.*, (2013) pode ser explicado da seguinte forma: antes da borda de absorção a luminescência observada é oriunda de decaimentos radiativos, gerados pela excitação de níveis eletrônicos mais rasos no material. Na região da borda, a atenuação de raios X diminui significativamente, então quando a excitação ocorre nestas energias para um determinado elemento absorvedor que não é responsável direto pelos canais luminescentes do material, elétrons Auger, por exemplo, podem escapar da superfície do material sem contribuir com a termalização dos portadores de cargas e assim diminuir a eficiência no processo de transferência de energia aos canais luminescentes do material.

A formação de bordas “positivas” observadas nas curvas de XEOL integrada na região de absorção da borda L_{III} do Eu (Figura 4.55 (c)) e K do Mn (Figura 4.57 (d)) mostram o comportamento esperado para a luminescência segundo alguns autores (O’MALLEY, *et al.*, 2011; LIU, *et al.*, 2013). A explicação para isto é semelhante

àquela dada para a luminescência na região da borda K do Ca. No caso dos demais dopantes, as quantidades destes elementos nas amostras afetam a resolução dos espectros e não fica claro se o comportamento luminescente segue a mesma tendência descrita no início do parágrafo.

De qualquer forma, nota-se que a luminescência cresce em função da energia de excitação e isto é justificável pela presença de mais portadores de carga recombinação e emitindo energia suficiente para excitar os centros ópticos no material.

Um comportamento que chama a atenção e não é descrito na literatura é mostrado na Figura 4.60. Na região da borda K de absorção do Si em amostras como Ce, Mn, EuMn e CeEu, a intensidade luminescente (I_L), é proporcional à derivada da absorção ($d\mu$) em função da energia (dE) (Eq. 4.1) acrescida de um termo linear ($AE + B$) e são coincidentes em energia.

$$I_L \propto \frac{d\mu}{dE} \quad \text{Eq. 4.1}$$

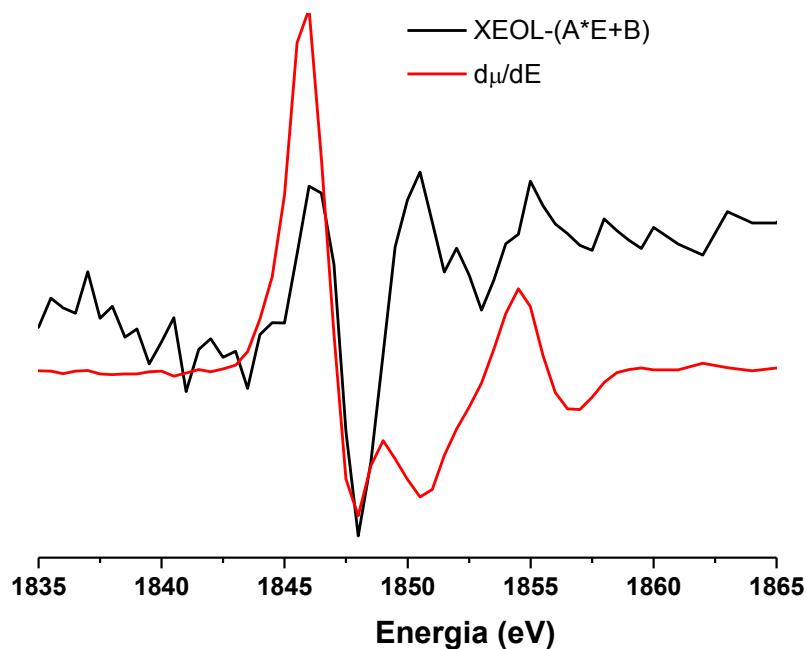


Figura 4.60 Espectros de (a) XANES, (b) área XEOL e (c) derivada da absorção da amostra CAS: EuMn, no entorno da borda K do Si.

Neste item foram expostas as explicações encontradas na literatura para o comportamento da luminescência integrada em função da energia de excitação, no entorno das bordas de absorção dos elementos da matriz e dopantes. Vale lembrar que a XEOL é uma técnica que vem sendo descrita há alguns anos e alguns comportamentos ainda não são completamente estabelecidos (ROGALEV e GOULON). A discussão levanta hipóteses possíveis, mas não explica, por exemplo, qual a relação entre a luminescência e a derivada da absorção, em função da energia, nas chamadas “bordas negativas”.

De forma geral, nenhuma das explicações descritas até então é suficiente para explicar todos os comportamentos que a luminescência integrada apresenta em função das bordas de absorção dos elementos da matriz, Al, Si e Ca. Na última parte deste Capítulo será mostrada a interpretação dada a estes fenômenos na seção sobre Mecanismos de Luminescência.

O que pode ser concluído imediatamente é que a absorção na região da borda K do Al, a luminescência cresce linearmente com a energia. Na região da borda K do Si há um processo competitivo com a luminescência fazendo com que a eficiência na excitação dos canais ópticos seja menor e na região da borda K do Ca, a luminescência cresce tal qual a absorção, indicando um processo altamente eficiente na conversão da radiação absorvida em excitação dos canais luminescentes do material.

4.12 Tempo de decaimento da luminescência óptica estimulada por raios X

Nesta etapa do trabalho é descrita uma das variáveis mais importantes no uso de cintiladores, que é a constante característica de decaimento da luminescência após cessada a excitação. Em um cintilador ideal, esta variável não deve ser maior que o intervalo entre dois pulsos de excitação, para que haja boa resolução temporal no processo de detecção.

Os principais objetivos ao realizar este estudo foram: i – observar a influência das condições de síntese no tempo de decaimento luminescente de cintiladores CAS: Ce; ii – conhecer o perfil de decaimento das amostras preparadas pelo método híbrido assistido por água de coco e verificar se a concentração de dopantes e co-dopantes influenciam a constante de decaimento dos cintiladores.

As medidas foram obtidas na linha SXS (proposta #15180) do LNLS/CNPEM, no modo de operação *single bunch*, conforme descrito no Capítulo 3. A energia de excitação foi de 2 keV, pouco acima da borda K do Si (1839 eV).

Os resultados foram organizados de acordo com os objetivos e são apresentados na sequência do texto.

4.12.1 O $Ca_2Al_2SiO_7$ preparado por diferentes metodologias

Neste item é descrito o comportamento do decaimento da XEOL das amostras de CAS: Ce preparadas por diferentes metodologias. Na Figura 4.61 são apresentados os resultados da excitação e decaimento luminescente, comparadas ao sinal de fundo, ou seja, sem a excitação com fótons de raios X. O sinal de fundo, lido pelo sistema de detecção, foi subtraído dos sinais luminescentes antes da análise.

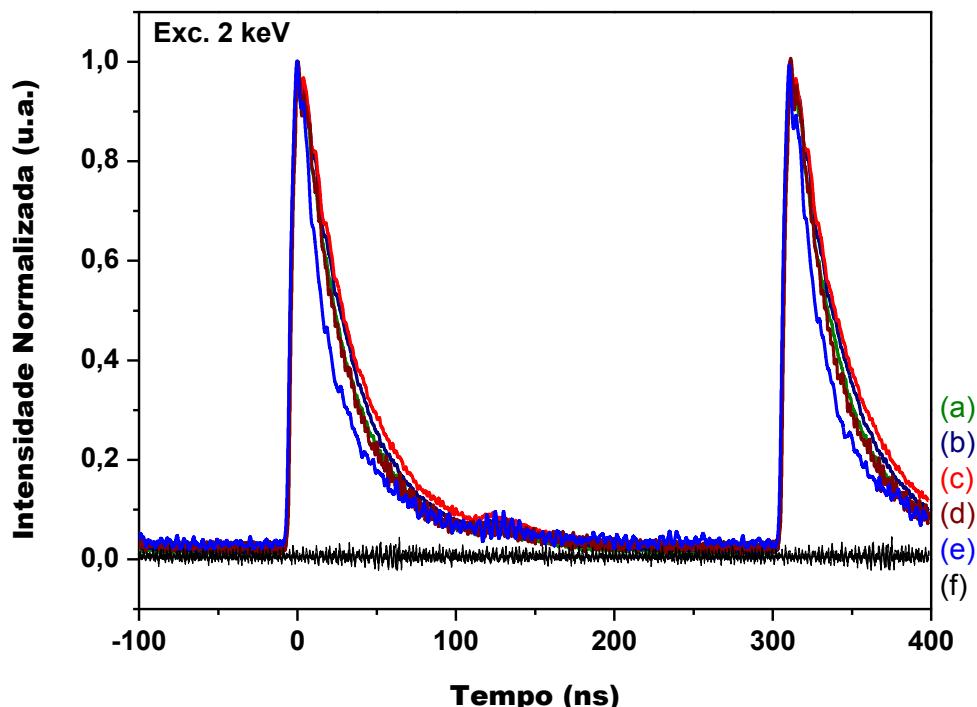


Figura 4.61 Curvas de decaimento da luminescência dos cintiladores CAS:Ce, preparado por diferentes metodologias: (a) híbrida assistida por água de coco, (b) híbrida assistida por treonina, (c) híbrida assistida por água, (d) síntese de estado sólido e (e) sol gel proteico. A curva (f) representa o sinal medido pela sistema de detecção na ausência de raios X.

Com os resultados mostrados na Figura 4.61, nota-se que o perfil de decaimento das amostras não sofre mudanças significativas em função do método de preparação das amostras. Comparando os decaimentos ao sinal de fundo, nota-se ainda que o processo luminescente é, praticamente, todo concluído no intervalo entre dois pulsos gerados a cada 311 ns.

Na Figura 4.62 a intensidade normalizada do decaimento luminescente é mostrada em escala logarítmica.

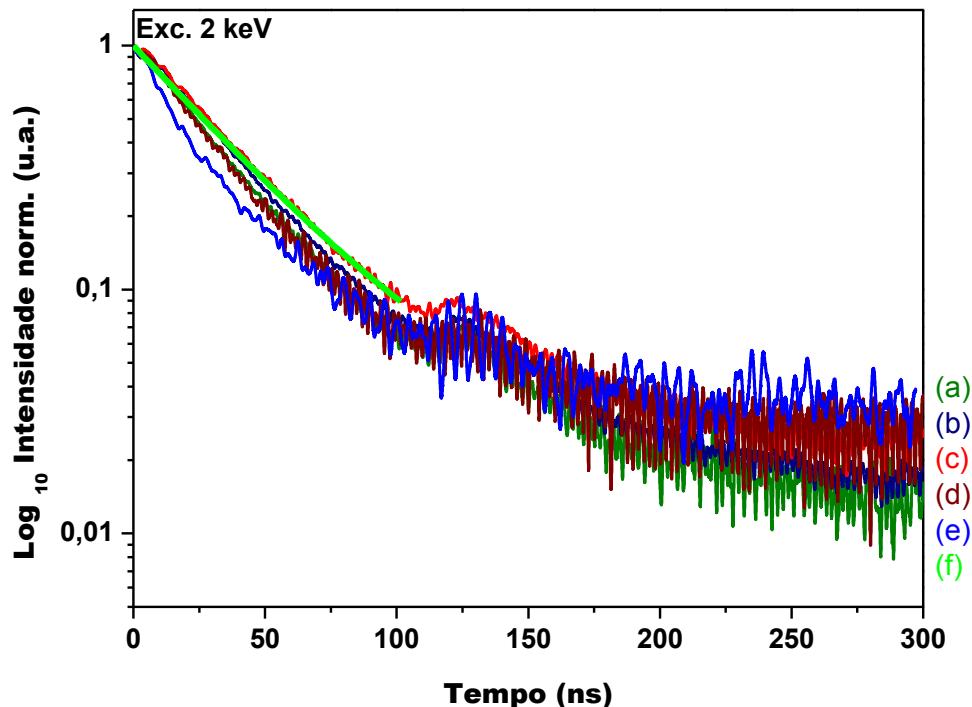


Figura 4.62 Curvas de decaimento da luminescência dos cintiladores CAS:Ce, preparado por diferentes metodologias: (a) híbrida assistida por água de coco, (b) híbrida assistida por treonina, (c) híbrida assistida por água, (d) síntese de estado sólido e (e) sol gel proteico. (f) representa o ajuste exponencial do decaimento da amostra preparada pela rota híbrida assistida por água.

Os resultados apresentados na Figura 4.62 indicam que o decaimento da luminescência não segue um processo de primeira ordem, uma vez que é observado um aumento na intensidade luminescente no final do processo de emissão. Este crescimento

na intensidade luminosa, seguido de uma nova emissão, pode estar relacionado à probabilidade de recombinação, por exemplo de elétrons armadilhados em defeitos na estrutura eletrônica do material.

Separando a primeira parte do decaimento, correspondente a aproximadamente 93% do processo de emissão de luz, e fazendo um ajuste simples, de primeira ordem, foi possível estimar a constante característica (τ) para esta etapa do processo. Para isto, foi utilizado o modelo de decaimento exponencial simples, descrito no Capítulo 2 e os resultados são mostrados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 Constantes de decaimento características dos cintiladores CAS:Ce sintetizados através de diferentes metodologias

Método de Síntese do cintilador CAS:Ce	$(\tau \pm \sigma_\tau)$ ns
Híbrido – Água de coco	$31,2 \pm 0,1$
Híbrido – Treonina	$35,5 \pm 0,2$
Híbrido – Água	$37,2 \pm 0,2$
Síntese de Estado Sólido	$30,8 \pm 0,2$
Sol-gel proteico	$21,1 \pm 0,1$

Embora os resultados apresentados na Tabela 4.7 não representem a constante de decaimento característico de todo o processo luminescente, foi possível observar que, em todos as preparações, o valores encontrados para τ são compatíveis com outros sistemas cintiladores dopados com Ce^{3+} , a exemplo do $\text{LuPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ (25 ns), $\text{CsGd}_2\text{F}_7:\text{Ce}^{3+}$ (30 ns) (BLASSE e GRABMAIER, 1994), $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ (44 ns) (REZENDE, *et al.*, 2012), $\text{YAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$ (20 – 30 ns), $\text{LuAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$ (18 ns), $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (90 – 120 ns), $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (55 ns), $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ (60 ns), $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ (30 ns) (NIKL, 2006), etc.

O principal centro óptico nestes materiais é o Ce^{3+} , o qual está associado a transições permitidas pelas regras de seleção espectroscópicas, consequentemente a altas taxas de transição, resultando em constantes de decaimento luminescente muito curtas. Portanto, os valores de τ , estimados na primeira parte do decaimento luminescente das amostras CAS:Ce, devem estar de acordo com média de tempo necessária para que estados excitados do Ce^{3+} ($5d^1$) sejam esvaziados através de transições radiativas.

A variação de τ em função do método de síntese deve estar associado à disposição dos íons de Ce^{3+} no material. Vale lembrar que características como o tamanho de partículas e a disposição dos elementos na superfície do material, alteram o campo cristalino local e podem afetar os orbitais 5d do Ce^{3+} , gerando estas diferentes constantes características de decaimento luminescente.

A amostra preparada pelo sol-gel proteico apresentou o menor valor de τ , contudo é importante lembrar que somente uma pequena proporção do Ce adicionado a este sistema é responsável pela emissão de luz por este material. A maior parte do Ce, foi incorporado ao CAS preparado pelo sol-gel proteico, está na forma Ce^{4+} , o qual não apresenta atividade óptica. E embora o sistema apresente resposta mais curta que os demais, a pequena incorporação de Ce^{3+} ao material, torna o CAS:Ce preparado via SGP menos interessante em relação aos demais cintiladores apresentados nesta parte do texto, pois tende a ser menos eficiente na conversão da radiação em luz.

4.12.2 *O método híbrido assistido por água de coco*

Os cintiladores preparados pelo método híbrido assistido por água de coco, dopados com Ce, Eu e/ou Mn, apresentam características bem distintas uns dos outros e são candidatos a aplicações diversas. A fim de conhecer melhor as características destes materiais, a constante característica de decaimento da XEOL foi investigada, através da irradiação com fótons de 2 keV, em modo de raios X pulsados, conforme descrito no Capítulo 3 e no início desta seção.

Os resultados apresentados na Figura 4.63 mostram as intensidades normalizadas em função do tempo de decaimento da luminescência, entre dois pulsos, gerados a cada 311 ns.

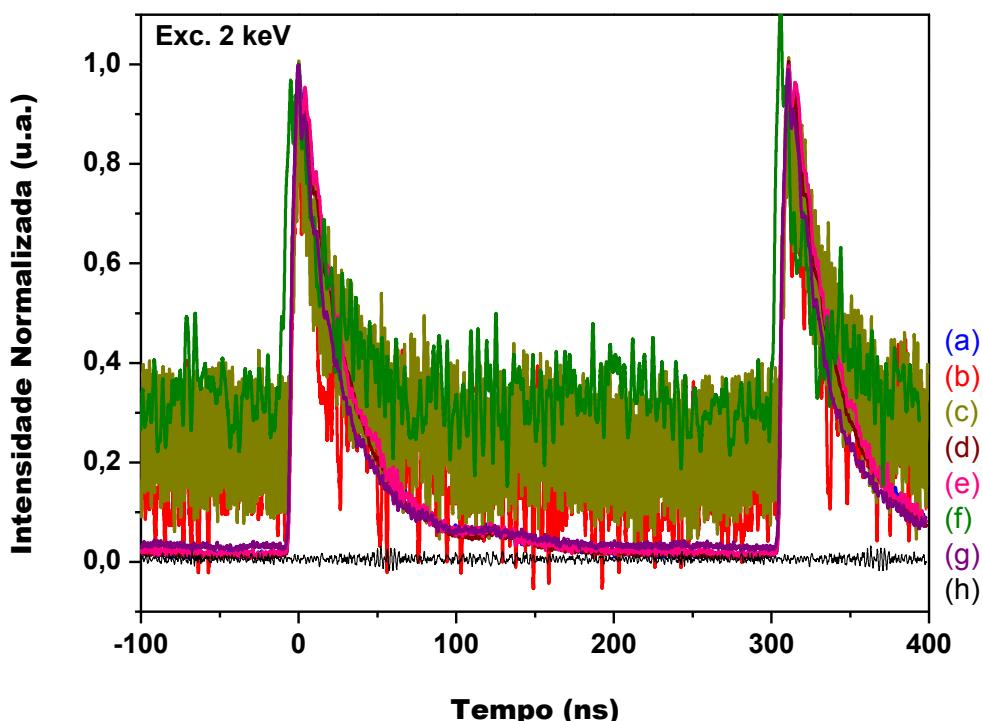


Figura 4.63 Curvas de decaimento da luminescência dos cintiladores preparado pela metodologia híbrida assistida por água de coco e dopados com (a) 0,5%Ce, (b) 0,5% Eu, (c) 0,5%Mn, (d) 0,25% (CeEu), (e) 0,25% (CeMn), (f) 0,25% (EuMn), (g) 1%Ce2%Mn. (h) representa o sinal medido pela sistema de detecção na ausência de raios X.

Na Figura 4.63 é possível observar que os decaimentos das amostras (b) CAS:0,5% Eu, (c) CAS:0,5% Mn e (f) CAS:0,25% (EuMn) estão associadas processos longos, maiores que o intervalo entre os pulsos que as excitam. Este resultado é esperado, uma vez que estas amostras possuem centros luminescentes, cujas transições $4f-4f$ (Eu^{3+}) e $3d-3d$ (Mn^{2+}) são proibidas pela regra de La Porte (BLASSE, 1994; FOX, 2003; KANO, 2007). Por outro lado, nota-se que as amostras dopadas com Ce^{3+} e aquelas co-dopadas com Eu^{3+} e Mn^{2+} , decaem rapidamente, indicando que independente da presença do Eu^{3+} e do Mn^{2+} , os processos de emissão são tão rápidos quanto nas amostras dopadas somente com Ce^{3+} .

Na Figura 4.64 são vistas as curvas de decaimento luminescente trazem a intensidade normalizada, em escala logarítmica em função do tempo.

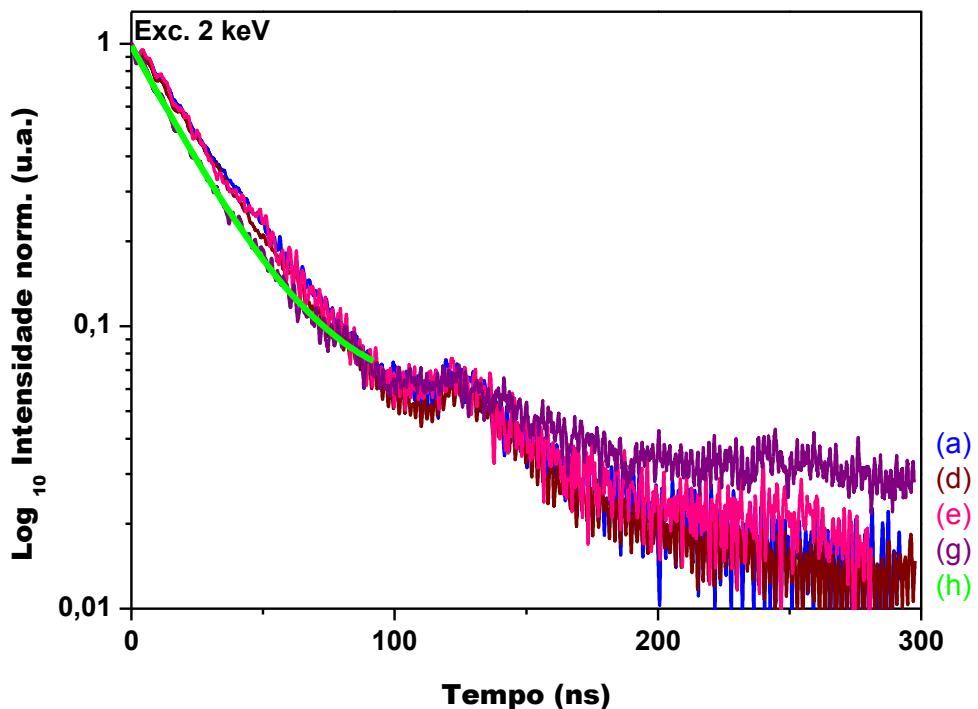


Figura 4.64 Curvas de decaimento da luminescência dos cintiladores preparado pela metodologia híbrida assistida por água de coco e dopados com (a) 0,5%Ce, (d) 0,25% (CeEu), (e) 0,25% (CeMn) e (g) 1%Ce2%Mn. (h) representa o ajuste exponencial do decaimento da amostra dopada por 1%Ce2%Mn.

Nos resultados da Figura 4.64 são vistos comportamentos semelhantes àqueles observados para a amostra de CAS:Ce. Há um processo de decaimento, seguido do aumento na intensidade luminescente e um novo decaimento. Ou seja, mesmo com a presença de um novo canal luminescente, a matriz parece armadilhar alguns portadores de carga, os quais são liberados das armadilhas probabilisticamente e se recombinam gerando este crescimento na intensidade da emissão luminescente.

Da mesma maneira que no item anterior, as constantes características do decaimento luminescente na primeira etapa da emissão, foram estimadas com um ajuste exponencial simples. Os resultados são mostrados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 Constantes de decaimento característico dos cintiladores sintetizados através do método híbrido assistido por água de coco, dopado por diferentes elementos.

Dopagem	$(\tau \pm \sigma_\tau)$ ns
0,5%Ce	$31,2 \pm 0,1$
0,25% (CeEu)	$30,8 \pm 0,1$
0,25% (CeMn)	$30,7 \pm 0,2$
1% Ce 2% Mn	$24,2 \pm 0,1$

Os resultados mostrados na Tabela 4.8 indicam que os vários cintiladores, mesmo com a presença de co-dopantes, os quais possuem transições proibidas pela regra de La Porte, possuem constantes características de decaimento curtas, mais próximas à do material dopado somente com Ce^{3+} .

Uma das possíveis explicações pode estar ligada às intensidades relativas das emissões. No caso da amostra dopada somente com Ce^{3+} , a transição $5d^1 \rightarrow 4f^1$ é permitida pelas regras de seleção espectroscópicas e está associada a processos de recombinação radiativos muito rápidos, consequentemente, a resposta luminescente é mais intensa e mais rápida do que nos materiais dopados por Eu^{3+} e Mn^{2+} . Desta forma, nas amostras co-dopadas por $\text{Ce}^{3+}\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Ce}^{3+}\text{Mn}^{2+}$, embora a quantidade das espécies luminescentes no material sejam semelhantes, o processo de decaimento luminescente associado ao Ce^{3+} passaria a governar o comportamento óptico da amostra se sobrepondo à intensidade da emissão e ao decaimento do segundo sítio opticamente ativo no material, Eu^{3+} ou Mn^{2+} , trazendo respostas ópticas mais próximas de sua característica individual do que dos co-dopantes.

O argumento acima seria válido se os dados da Tabela 4.8 não indicassem a redução do valor de τ em função da presença de um co-dopante. Embora trate de um estimativa, outra possibilidade para explicar o rápido decaimento e a redução de τ nos materiais co-dopados em relação ao material só com Ce, está associada a alteração do campo cristalino local, devido à morfologia e ao tamanho das partículas de CAS.

Foi demonstrado anteriormente que o método híbrido assistido por água de coco é bastante útil na preparação de nanopartículas. Sabe-se também que em nanopartículas a razão área superficial por volume é grande (CAO e WANG, 2011, MITIN, *et al.*, 2010) e isto pode influenciar fortemente o campo cristalino, devido a distorções na rede ou pelos efeitos de confinamento quântico. Supondo, por exemplo, que os íons de Mn^{2+} estejam mais próximos da superfície, transições $d-d$, as quais são altamente sensíveis a

campo cristalino, poderão experimentar diferentes intensidades do campo cristalino e isto pode alargar a região de absorção do Mn^{2+} , sobrepondo ainda mais à emissão do Ce^{3+} . Como consequência, há um aumento no processo ressonante de transferência de energia e isto cria novos canais para a relaxação dos íons. Uma das principais características observáveis devido a este fenômeno seria diminuição na constante de decaimento da luminescência. No caso do da amostra co-dopada por Eu^{3+} é possível que haja um efeito semelhante. Contudo, mais discreto devido à blindagem dos orbitais $4f$ pelos orbitais $5s^2$ e $5p^6$.

Neste item foram investigadas as constantes de decaimento característico dos cintiladores CAS:Ce preparado por diferentes metodologias e daquele dopados por Ce, Eu e/ou Mn, obtidos via rota híbrida, assistida por água de coco.

Os resultados indicaram que em todas as preparações com Ce^{3+} , independente do método de síntese ou da presença de co-dopante, os materiais apresentam constante de decaimento característico curtas. O que torna estes materiais interessantes para o uso em sistemas de detecção coincidentes, segurança, etc. Já os que apresentaram tempo de vida da luminescência longos, precisam de um estudo mais aprofundado desta variável, para que sejam indicadas as aplicações possíveis.

Foi visto também que o processo de decaimento luminescente não segue um modelo simples. Após mais de 90% do decaimento, há um aumento na intensidade luminescente seguida de uma nova emissão. Este efeito pode estar ligado à presença de portadores de cargas armadilhados na estrutura eletrônica da matriz, os quais se recombina probabilisticamente e em função do tempo.

4.13 Mecanismos de Luminescência

Conforme descrito no Capítulo 2 os mecanismos de luminescência em cintiladores inorgânicos dependem dos estados de energia, determinados pela rede cristalina e, em geral, não estão ligados a processos simples. Neste trabalho foram estudadas e identificadas várias características que permitem que seja composto um modelo, o qual explique, em primeira aproximação, o processo de luminescência nos

cintiladores baseados em CAS. Os principais resultados, que levam a isso são resumidos da seguinte forma:

i – os íons terras raras são incorporados na matriz de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ no estado de oxidação 3+ e ocupam, preferencialmente o sítio de Ca.

ii – O Mn assume uma mistura de valências ao ser incorporado no material e no caso das amostras dopadas com 0,5%, 0,25% e no sistema co-dopado 1%Ce2%Mn, assume preferencialmente a valência 2+. Nestas condições, o íon é incorporado no sítio de Al1.

iii – o sítio de Ca, ocupado preferencialmente pelos terras raras, é distorcido. Já o sítio de Al1, ocupado pelo Mn^{2+} é regular e se torna distorcido pela presença deste íon.

iv – durante a irradiação com fótons UV e de raios X, são observadas emissões associadas aos dopantes, indicando que estes são os principais centros luminescentes do material.

v – a absorção de raios X no entorno das bordas K dos elementos da matriz, indica comportamentos diferenciados para a luminescência integrada.

vi – as constantes de tempo características do decaimento luminescente das amostras com Ce^{3+} são reduzidas na presença de co-dopantes.

vii – durante o decaimento há um crescimento na intensidade luminescente , seguido de uma nova emissão.

Diante destes resultados e da proposta de elaboração de um mecanismo que explique o processo de luminescência nos cintiladores em questão, surgem algumas perguntas tais como:

1) Por que a XEOL integrada ou espectro de excitação XEOL apresenta diferentes comportamentos na região das bordas de absorção dos elementos da matriz?

2) O que faz a intensidade da luminescência aumentar em um certo estágio do decaimento, seguida de uma nova emissão?

3) Por que materiais com co-dopagem, tais como $\text{Ce}^{3+}\text{Mn}^{2+}$ e $\text{Ce}^{3+}\text{Eu}^{3+}$, que normalmente aparecem na literatura como associados à preparação materiais fosforescentes e com luminescência persistente, resultam em emissões da ordem de nanosegundos na matriz do CAS?

A resposta a estes comportamentos levam à construção de um modelo fenomenológico, que responde à seguinte pergunta geral: Como se dá o processo de luminescência nos cintiladores baseados em CAS?

Inicialmente, ao irradiar a matéria com raios X, elétrons mais internos são arrancados e ejetados para o *continuum*, provocando uma cascata de eventos com decaimentos radiativos e não radiativos. Neste processo, diversos pares elétron-buraco são criados e termalizados na banda de condução e na banda de valência. Na sequência, é iniciada a etapa de transporte, a qual depende de múltiplos fatores a exemplo da energia utilizada na etapa de ionização do material.

Supondo que a energia de excitação seja na região da borda K do Si (1839 eV), antes da borda de absorção, a luminescência é uma consequência da recombinação radiativa de pares elétron buracos gerados na banda de condução e valência devido à excitação das bordas K do Al (1559eV), (L_I (149,7 eV), L_{II} (99,8 eV) e L_{III} (99,2 eV) do Si. Nesta primeira região, a luminescência cresce linearmente em função da energia, o que está de acordo com geração de mais pares elétrons-buracos, devido ao aumento na energia cinética dos fotoelétrons que espalham mais elétrons por colisões inelásticas, os quais se recombina e excitam os centros luminescentes do material.

Na região da borda K do Si foi mostrado que a luminescência diminui e, ao passar pela borda, volta a aumentar. A explicação para isso pode estar ligada ao fato de que os fôtons de raios X são agora absorvidos, principalmente, pelos elétrons K do Si e não mais pelos elétrons L do Si ou pelos elétrons K do Al. Nesta condição, a energia do fóton é toda gasta para arrancar o elétron da camada K do Si produzindo o par elétron-buraco. Mas, agora o fotoelétron vai para a banda de condução com energia cinética quase nula e a possibilidade dele produzir novos pares elétron buraco por espalhamento inelástico é muito pequena. Assim, o número de pares elétron-buraco caem, diminuindo a possibilidade de excitação do centro luminescente e consequentemente diminuindo a intensidade da XEOL.

O efeito descrito não acontece na borda K do Al, porque não há elemento mais leve com borda de energia próxima para absorver mais efetivamente os fôtons de raios X com energia menor do que a borda de absorção do Al.

Na região da borda K do Ca (4038 eV), a excitação acontece diretamente no principal responsável pela excitação dos canais luminescente e a principal consequência é que na região da borda, a luminescência cresce tal qual a absorção. Aqui dois fatores

contribuem para este comportamento: primeiramente, quando os fótons de raios X têm energia menores do que a borda K do Ca, ou seja energia ~ 4000 eV, os estados que absorvem os fótons mais eficientemente são os elétrons K do Al e do Si, com energias de ligação na casa dos 1500 e 1800 eV. Ou seja, a probabilidade de absorção é bem pequena e o número de pares elétron buraco gerados são baixos. Quando a energia do fóton atinge a energia da borda de absorção do Ca, uma forte absorção acontece e o número de pares elétron-buraco cresce bastante aumentando a probabilidade de excitação dos centros luminescentes. O segundo aspecto, que contribui para uma maior eficiência luminescente para fótons acima da borda de absorção do Ca, é que a probabilidade de gerar elétrons Auger é maior para o Ca do que para o Si ou para o Al. O aumento do número de elétrons na BC por efeito Auger, induz aumento no número de buracos na BV do material aumentando ainda mais a probabilidade de excitação dos centros luminescentes devido a recombinação elétron-buraco.

A segunda pergunta faz menção a possíveis armadilhas rasas, existentes na estrutura eletrônica do material, as quais podem ser responsáveis, inclusive, pela luminescência intrínseca observada para o CAS. Qualquer material possui, em menor ou maior grau, defeitos intrínsecos, cuja concentração só depende da temperatura e da energia livre de Gibbs para produzi-los. Adicionalmente, a inclusão de dopantes geram defeitos de origem extrínseca, como por exemplo o Si^{4+} substituindo Al^{3+} , que pode agir como armadilhas de portadores. Neste caso específico, o Si_{Al} é uma potencial armadilha de elétrons. Já o contrário, o Al_{Si} é uma armadilha de buracos. Apesar de não terem sido apresentadas evidências diretas da presença destas armadilhas no presente trabalho, algumas evidências indiretas advindas dos resultados dos modelos de EXAFS permitem afirmar que elas devem estar presente nas amostras e podem agir como centros de armadilhamento de cargas, retardando a recombinação elétron-buraco.

A terceira pergunta pode ser respondida como um efeito da alteração do campo cristalino na região em que estão localizados os centros ópticos do material, devido à maior área superficial observada em materiais nanoestruturados do que materiais volumétricos. Conforme descrito na seção de tempo de vida da XEOL, um dos efeitos gerados pela maior área superficial é variação da intensidade do campo cristalino, o qual pode influenciar a disposição das transições $d-d$ do Mn^{2+} e $f-f$ do Eu^{3+} fazendo com que o Ce^{3+} transfira energia a esses centros ópticos.

Capítulo 5 – Considerações Finais

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

5.1 Considerações Finais

Neste trabalho foram estudadas diferentes condições de preparação do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, através de métodos já estabelecidos como a síntese de estado sólido e o sol-gel proteico, assim como por uma nova rota de síntese, chamada de híbrida. Esta nova metodologia combina características dos métodos SES e SGP e foi estudada sistematicamente quanto à evolução térmica dos precursores e os efeitos gerados nas propriedades do CAS em função de diferentes tipos de solventes. Paralelo a este estudo, foi discutida a formação de nanopartículas pela metodologia híbrida assistida biomoléculas oriundas de solventes com a água de coco *in natura* e uma solução de treonina sintética.

No estudo relativo às propriedades dos materiais obtidos por diferentes rotas de síntese, amostras de CAS e CAS:Ce foram preparado através das cinco metodologias descritas neste trabalho e estudadas quanto à sua estrutura, morfologia e propriedades ópticas.

A síntese de nanomateriais é um desafio, pois várias variáveis, por exemplo, tipos de reagentes, pH, temperatura de reação e calcinação, precisam ser controladas para que haja a formação de materiais com características como aquelas encontradas pela metodologia híbrida assistida por água de coco. Utilizando a rota de síntese em questão, partiu-se de SiO_2 micrométrico combinado a um conjunto de sais de Ca e Al e um solvente. Não houve controles como o pH do meios reacionais, ou mesmo empregadas baixas temperaturas de calcinação. Ao contrário, o material foi obtido em altas temperaturas e mesmo assim, foi apresentado na forma nanométrica, com tamanhos e morfologia regulares quando preparados com solventes ricos em biomoléculas como a água de coco.

A formação de nanopartículas pela metodologia híbrida assistida por água de coco está ligada à alta homogeneização dos íons de Ca^{2+} e Al^{3+} no meio reacional e ao retardo no processo de nucleação, consequente do impedimento estérico gerado pelas biomoléculas presentes no solvente na etapa inicial da síntese. Ao tratar termicamente estes precursores, núcleos com compostos ricos em Ca e/ou Al se formam por

aproximação *bottom-up* e reagem com as micropartículas de SiO_2 em decorrência do efeito térmico, ou seja da difusão e do gradiente de concentração destas das espécies com Al, Ca e Si no meio, formando compostos estáveis como o $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ na forma nanoestruturada, num processo com características do SGP e da SES.

A presença de contaminantes identificados por XRF não gerou nenhum canal de emissão luminescente observável nas amostras dopadas e co-dopadas, as quais apresentaram transições típicas dos dopantes. Devido a isso, a rota híbrida assistida por água de coco, eficiente na preparação de pós cerâmicos nanoparticulados, foi empregada como principal metodologia de síntese dos cintiladores estudados neste trabalho.

Os centros opticamente ativos nestes materiais foram estudados via fotoluminescência e luminescência óptica estimulada por raios X e foram encontrados materiais com características de cintiladores ideais como curtos tempos de decaimento da luminescência, com constantes características abaixo de 40 ns e espectro de emissão sintonizáveis. Isto atende a um conjunto de propriedades de um cintilador ideal, os quais podem ser empregados na detecção de fótons na região de baixas energias.

Neste trabalho também foi proposto um modelo para explicar o processo de luminescência nos cintiladores baseado em CAS, através dos mecanismos de interação da radiação com a matéria.

5.2 Conclusões

- O $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ foi sintetizado por três tipos metodologias distintas: SGP, SES e MH. No MH houve a variação do solvente utilizado na etapa de preparação dos pós. Portanto, o material foi obtido de cinco maneiras diferentes.
- Os resultados de difração de raios X *ex situ* e *in situ* mostraram que: durante a síntese híbrida assistida por água de coco, fases intermediárias ao $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, como o CaAl_2O_4 e o CaSiO_3 são formadas; o SiO_2 passa por uma mudança de fases antes de ser consumido na síntese; há o surgimento da fase como o CaSiO_3 e a formação da fase $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ acontece simultaneamente à diminuição da fase de SiO_2 .

- Os resultados de microscopia eletrônica de varredura mostraram que via método híbrido assistido por água de coco são obtidas nanopartículas de tamanhos e formatos regulares, numa distribuição gaussiana com máximo próximo a 30 nm;
- Os resultados de XRF indicaram a presença de contaminantes, oriundos do processamento, em todas as preparações, que, de maneira geral, não afetaram o balanço estequiométrico do material final;
- Os resultados de XPS indicaram a presença de mais Si na superfície das amostras preparadas pelos MHs e SES.
- A absorção de raios X na região da borda K do Si, mostrou que o ambiente em que o Si está, ao longo da síntese, é semelhante ao ambiente em que está o SiO₂, porém sofre leves distorções em função da formação dos silicatos e aluminossilicatos.
- Com os dados de absorção de raios X concluiu-se que o CAS:Ce, obtido via SGP, apresenta o Ce abundantemente na valência 4+; nas amostras produzidas através dos demais métodos, o Ce foi encontrado na forma 3+.
- Nos materiais produzidos pelo método híbrido assistido por água de coco, os íons TR se estão predominantemente nas formas Ce³⁺ e Eu³⁺. O Mn, se apresentou preferencialmente na forma divalente, em amostras com baixas concentrações de dopantes ou co-dopadas por Ce³⁺. Na preparação com 2%Mn foi encontrado um percentual significativo de Mn³⁺, que é indesejável para aplicações como cintilador, já que a espécie Mn³⁺ possui bandas de absorção intensas na região visível do espectro.
- Através da PL foi observada a maior intensidade de emissão para a amostra CAS:Ce preparada pelo método híbrido assistido por água de coco, quando comparadas ao mesmo tipo de material produzido pelos demais métodos. Os resultados de PL evidenciaram transições características do Ce³⁺, Eu³⁺ e Mn²⁺ em amostras dopadas e co-dopadas por estes elementos, exceto na amostra dopada por 2% Mn;
- Os resultados de EXAFS indicaram que o Eu³⁺ ocupa um sítio de Ca²⁺, com provável compensação de cargas através de um Al' Si (alumínio no antissítio de Si). Analogamente, o Ce³⁺ também deve gerar o mesmo tipo de comportamento. Quando o Mn está na forma 2+, este ocupa preferencialmente os sítios de Al1 do CAS. A compensação de cargas devido a este tipo de inserção ainda não é clara.

Ao assumir mais de um tipo de valência, o Mn pode ocupar os dois tipos de sítio de Al ou o sítio de Al1 e um sítio de Ca no aluminossilicato de cálcio.

- A luminescência óptica estimulada por raios X mostrou que os centros luminescente do CAS dopado e co-dopados por Ce^{3+} , Eu^{3+} e Mn^{2+} são os dopantes e que as combinações $\text{Ce}^{3+}\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Ce}^{3+}\text{Mn}^{2+}$ produz materiais com espectro de emissão sintonizável.
- O espectro de excitação XEOL na região das bordas de absorção dos elementos da matriz apresentam comportamentos diferenciados e os possíveis mecanismos que explicam este comportamento foram indicados;
- O decaimento luminescente dos cintiladores que contêm Ce^{3+} e foram preparados por vários métodos e aqueles obtidos pelo MH assistido por água de coco, co-dopados por Eu^{3+} ou Mn^{2+} apresentaram tempos de resposta da ordem de dezenas de nanosegundos.
- Foi observado que a intensidade luminescente aumenta num certo estágio do decaimento, seguido de uma nova emissão de luz, possivelmente associada à presença de centros de armadilhamento dos elétrons ou buracos na estrutura eletrônica do material, o que retardaria a recombinação de pares elétron-buracos que excitam os canais luminescentes do material.
- As amostras dopadas somente por Eu^{3+} , Mn^{2+} ou pela combinação destes dopantes apresentaram tempos de luminescência maiores que o intervalo entre dois pulsos de raios X, ou seja, apresentam tempo de vida da luminescência maiores que 311 ns.
- Com os resultados de estudo das propriedades ópticas foi construído um modelo geral que explica o processo luminescente nos cintiladores baseados em CAS quando excitados por raios X. Este modelo pode ser resumido na Figura 5.1.

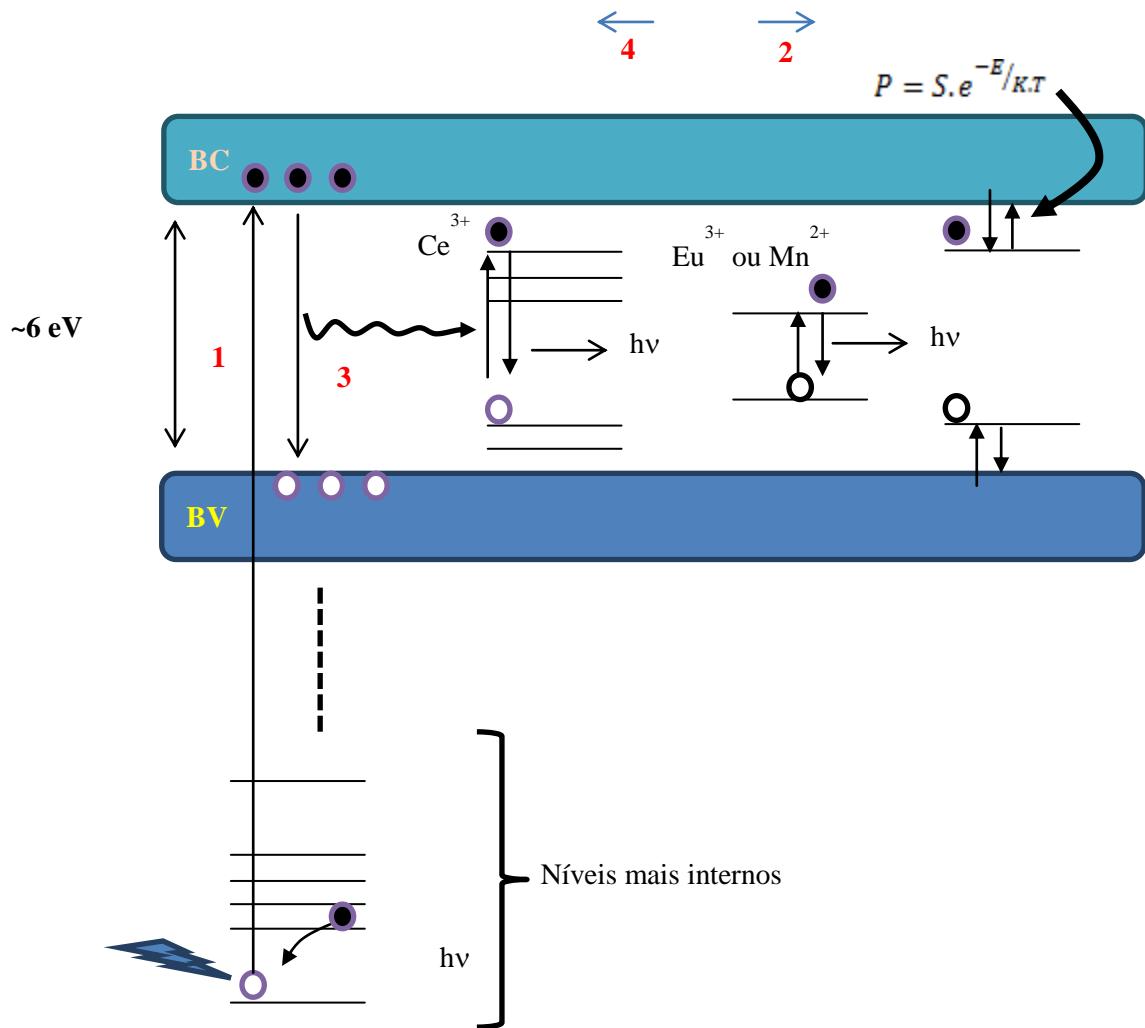


Figura 5.1 Modelo geral para a luminescência excitada por raios X em cintiladores baseados em CAS.

Ao incidir raios X sobre o material, elétrons são ejetados de níveis de caroço do íon alvo (que depende da energia dos fótons de raios X) e buracos são deixados nos níveis mais internos do material. Estes buracos são termalizados e alcançam o topo da banda de valência, enquanto os elétrons chegam à base da banda de condução por sucessivas colisões inelásticas perdendo energia cinética (etapa 1). Neste ponto, dois caminhos são possíveis: ou os elétrons são armadilhados em níveis de armadilhas na estrutura eletrônica do material (etapa 2), ou os elétrons se recombinação com o buraco na banda de valência (etapa 3).

A recombinação radiativa produz fótons que excitam os dopantes, transferindo energia aos centros luminescentes do material.

No caso das amostras co-dopadas por $\text{Ce}^{3+}\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Ce}^{3+}\text{Mn}^{2+}$, há um alargamento na região de absorção do Eu^{3+} e Mn^{2+} , fazendo com que o Ce^{3+} transfira energia a estes centros e que a transição ocorra em tempos muito curtos.

A etapa 4 está relacionada à probabilidade de desarmadilhamento do portador de carga, seguida da sua recombinação radiativa, transferindo energia aos centros luminescentes do material.

Referências, Anexos e Apêndices

REFERÊNCIAS

- ANGEL, R.J., CARPENTER, M.A., FINGER, L.W., 1990, “Structural variation associated with compositional variation and order-disorder behavior in anorthite-rich feldspars”, **American Mineralogist**, 75, pp. 150-162
- ANNENKOV, A., AUFRAY, E., DROBYCHEV, G., *et al.*, 2005, “Large-scale production of PWO scintillation elements for CMS ECAL”, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, 537, pp. 173–176
- ATTIX, F.H., 2004, “**Introduction to radiological physics and radiation dosimetry**”, 2nd ed., Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA
- ATWOOD, D. A., 2012, “**The rare earth elements, fundamentals and applications**”, John Wiley & Sons, West Sussex.
- BLASSE, G., 1994, “Scintillator Materials”, **Chemistry of Materials**, 6, pp. 1465-1475
- BLASSE, G., GRABMAIER, B.C., 1994, “**Luminescent Materials**”, Spring-Verlag, Berlin.
- BOYEN, H.-G., KÄSTLE, G., WEIGL, F., *et al.*, 2001, “Chemically Induced Metal-to-Insulator Transition in Au55 Clusters: Effect of Stabilizing Ligands on the Electronic Properties of Nanoparticles”, **Physical Review Letters**, 87, pp. 1-4
- BRINKER, C.J., SCHERER, G.W., 1990, **Sol-gel Science: The Chemistry and Physics of sol-gel processing**, San Diego, Academic Press, Inc.
- BROCKNER, W., EHRHARDT, C., GJIKAJ, M., 2007, “Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in comparison to $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ”, **Thermochimica Acta**, 456, pp. 64–68
- BUNKER, G., 2010, “**Introduction to XAFS – A practical guide to X-ray absorption fine structure spectroscopy**”, New York, Cambridge University Press
- BUSHBERG, J.T., SEIBERT, J.A., LEIDHOLTD Jr., E.M., 2011, “The essential physics of medical imaging”, 3rd ed., Philadelphia, Lippincott Williams and Wilkins.
- CAI, J., PAN, H., WANG, Y., 2011, “Luminescent properties of red-emitting $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7: \text{Eu}^{3+}$ nanoparticles prepared by sol-gel method”, **Rare Metals**, 30, pp. 374-380.
- CALLISTER Jr., W.D., 2007, “**Materials Science and Engineering – An introduction**”, New York, John Wiley & Sons, Inc.

- CAO, G., WANG, Y., 2011, “**Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications**”, 2nd ed., Singapore, World Scientific.
- CARVALHO, J.M., MAIA, G.A., SOUSA, P.H.M., *et al.*, 2006, “Water of coconut: Nutritional and functional properties and processing”, **Semina: Ciências Agrárias**, 27, pp. 437–452
- CHABOY, J., 2007, “Si K-edge XANES study of $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ amorphous polymeric materials”, **Physical Review B**, 75, pp. 1-6
- CHAIM, R., KALINA, M., SHEN, J.Z., 2007, “Transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics by spark plasma sintering”, **Journal of the European Ceramic Society**, 27, pp. 3331–3337
- CHANG, C.C., HSIEH, M.C., LIN, J.C., *et al.*, 2012, “Selective photodynamic therapy based on aggregation-induced emission enhancement of fluorescent organic nanoparticles”, **Biomaterials**, 33, pp. 897–906
- CHERRY, S.R., SORENSEN, J.A., PHELPS, M.E., 2012, “**Physics in Nuclear Medicine**”, Philadelphia, Elsevier Saunders.
- CHUAI, X.H., ZHANG, H.J., LI, F.Sh., *et al.*, 2004, “The luminescence of Eu^{3+} ion in $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ”, **Optical Materials**, 25, pp. 301-305
- CONTINEANU, I., NEACSU, A., GHEORGHE, D., *et al.*, 2013, “The thermochemistry of threonine stereoisomers”, **Thermochimica Acta**, 563, 1–5
- CULLITY, B.D., 1956, **Elements of X-ray Diffraction**, Massachusetts, Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- CUNHA, G.C., ROMÃO, L.P.C., MACEDO, Z.S., 2014, “Production of alpha-alumina nanoparticles using aquatic humic substances” **Powder Technology**, 254, pp. 344-351
- DENG., Q.R., XIA, X.H., GUO, M.L., *et al.*, 2011, “Mn-doped TiO_2 nanopowders with remarkable visible light photocatalytic activity”, **Materials Letters**, 65, pp. 2051-2054
- DERENZO, S.E., WEBER, M.J., BOURRET-COURCHESNE, E., 2003, “The quest for the ideal inorganic scintillator”, **Nuclear Instruments & Methods A**, 505, pp. 111-117
- DOVÁL, M., PALOU, M., MOJUMDAR, S.C., 2006, “Hydration behavior of C_2S and C_2AS nanomaterials, synthetized by sol–gel method”, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 86, pp. 595–599
- DRAGOMAN, D., DRAGOMAN, M., 2002, “Optical Characterization of Solids” Springer-Verlag, Berlin.

EIJK, C.W.E, 2002, "Inorganic scintillators in medical imaging", **Physics in Medicine and Biology**, 47, pp. R85–R106

EISBERG, R., RESNICK, R. 1979, "Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas", 23th tiragem, Elsevier.

European Commission (EU), Commission Recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial. 2011/696/EU, 2011. **Official Journal of the European Union**, L 275, pp. 38–40.

FARAMARZI, M.A., SADIGHI, A., 2013 "Insights into biogenic and chemical production of inorganic nanomaterials and nanostructures", **Advances in Colloid and Interface Science**, 189-190, pp.1-20

FERNÁNEDEZ, A.G., USHAK, S., GALLEGUILLOS, H., *et al.*, 2014, "Development of new molten salts with LiNO₃ and Ca(NO₃)₂ for energy storage in CSP plants", **Applied Energy**, 119, pp. 131–140

FEYNMAN, R. P., 1992, "There's plenty of room at the bottom", **Journal of Microelectromechanical Systems**, 1, pp. 60-66.

FOX, M., 2003, "Optical properties of solids", New York, Oxford University Press, Inc.

GASIOROWICZ, S., 2003, "Quantum Physics", 3rd ed., John Wiley & Sons, Hoboken.

GOMES, M.A., VALERIO, M.E.G., MACEDO, Z.S., 2011, "Particle Size Control of Y₂O₃:Eu³⁺ Prepared via a Coconut Water-Assisted Sol-Gel Method", **Journal of Nanomaterials**, pp. 1-6

GRAEF, M.D., McHENRY, M., 2012, "Structure of Materials", 2 ed., New York, Cambridge University Press.

GRESKOVICH, C., DUCLOS, S., 1997, "Ceramic scintillators", **Annual Review of Materials Research**, 27, pp. 69–88

GUPTA, V.K., KUBICEK, C.P., SADDLER, J., *et al.*, 2014, "Bioenergy researcher: advances and applications", Waltham, Elsevier.

HAGIWARA, M., NOGUCHI, H., HOSHINA, T., *et al.*, 2013, "Growth and Characterization of Ca₂Al₂SiO₇ Piezoelectric Single Crystals for High-Temperature Sensor Applications", **Japanese Journal of Applied Physics**, 52, 1-5

HAINES, P.J., 2002, "Principles of Thermal Analysis and Calorimetry", Cambridge, The Royal Society of Chemistry.

HENDERSON, G.S, 1995, "A Si K-edge EXAFS/XANES study of sodium silicate glasses", **Journal of Non-Crystalline Solids**, 183, pp. 43-50

HOFMANN, S., 2013, “**Auger and X-ray photoelectron spectroscopy in materials science – A user-oriented guide**”, Berlin, Springer-Verlag.

JESUS, F.A.A., ANDREETA, M. R. B., HERNANDES, A. C., *et al.*, 2010, “Bismuth germanate films prepared by Pechini method” **Optical Materials**, 32, pp. 1286-1290

JIAO, H., WANG, Y., 2009, “ $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$: A White-Light Phosphor Suitable for White-Light-Emitting Diodes”, **Journal of the Electrochemical Society**, 156, pp. J117-J120

JONHS, H.E., CUNNINGHAM, J.R., 1983, “**The Physics of Radiology**”, 4th ed, Illinois, Springfield.

JU, G., HU, Y., CHEN, L., WANG, X., *et al.*, 2014, “Persistent luminescence in $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$ ($\text{R} = \text{Pr, Nd, Dy, Ho and Er}$)”, **Journal of Luminescence**, 146, pp. 102–108

KANO, T., 2007, “Principal phosphor materials and their optical properties, part three”. In: YEN, W.M., SHIONOYA, S., YAMAMOTO, H., “**Phosphor Handbook**”, 2nd ed., Boca Raton, Taylor & Francis Group

KAOWPHONG, S., 2012, “Biomolecule-assisted hydrothermal synthesis of silver bismuth sulfide with nanostructures”, **Journal of Solid State Chemistry** 189, pp. 108–111

KARTHIK, K., SELVAN, G.K., KANAGARAJ, M., *et al.*, 2011, “Particle size effect on the magnetic properties of NiO nanoparticles prepared by a precipitation method”, **Journal of Alloys and Compounds**, 509, pp. 181-184.

KELLY, J.A., HENDERSON, E.J., CLARK, R.J., *et al.*, 2010, “X-ray Absorption Spectroscopy of Functionalized Silicon Nanocrystals”, **The Journal of Physical Chemistry C**, 114, pp. 22519–22525

KNOLL, G.F., 2010, “**Radiation detection and measurements**”, 4th ed., Danvers, John Wiley & Sons.

KOBAYASHI, M., ISHII, M., 2007, “Phosphors for X-ray and ionizing radiation”. In: YEN, W.M., SHIONOYA, S., YAMAMOTO, H., “**Phosphor Handbook**”, 2nd ed., Boca Raton, Taylor & Francis Group

KONINGSBERGER, D.C., 1988, “**X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES**”, New York, John Wiley & Sons.

LAZAU, I., PACURARIU, C., BABUTA, R., 2011, “The use of thermal analysis in the study of $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ formation by the polymeric precursor method”, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 105, pp. 427-434

LEHNINGER, A.L., NELSON, D.L., COX, M.M., 1995, “Princípios de Bioquímica”. São Paulo, Sarvier.

LEJUS, A.M., KAHN-HARARI, A., BENITEZ, J.M., *et al.*, 1994, “Crystal growth, characterization and structure refinement of neodymium 3+ doped gehlenite, a new laser material [Ca₂Al₂SiO₇]”, **Materials Research Bulletin**, 29, pp. 725-734

LEJUS, A.M., PELLETIER-ALLARD, N., PELLETIER, R., *et al.*, 1996, “Site selective spectroscopy of Nd ions in gehlenite (Ca₂Al₂SiO₇), a new laser material”, **Optical Materials**, v. 6, pp. 129-137.

LI, D., BANCROFT, G.M., FLEET, M.E., *et al.*, 1994, “Silicon K-edge XANES Spectra of Silicate Minerals”, **Physic and Chemistry of Minerals**, 22, pp. 115-122

LI, G., GENG, D., SHANG., M., *et al.*, 2011, “Tunable luminescence of Ce³⁺/Mn²⁺-coactivated Ca₂Gd₈(SiO₄)₆O₂ through energy transfer and modulation of excitation: potential single-phase white/yellow-emitting phosphors”, **Journal of Materials Chemistry**, 21, 13334-13344.

LIMA, H.R.B.R., NASCIMENTO, D.S., BISPO, G.F.C., *et al.*, 2014, “Production and characterization of spodumene dosimetric pellets by prepared by sol-gel route”, **Radiation Physics and Chemistry** (doi: 10.1016/j.radph, 2014)

LIMA, R.J.C, SANTOS Jr, E.C., MORENO, A.J.D, *et al.*, 2013, “Thermal study of L-alanine, L-threonine, and taurine crystals related to hydrogen bonding” **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 111, pp. 627–631

LIU, L. SHAM, T.K, HAN, W., 2013, “Investigation on the electronic structure of BN nanosheets synthesized via carbon-substitution reaction: the arrangement of B, N, C and O atoms”, **Physical Chemistry Chemical Physics**, 15, pp. 6929-6934

LIU, X., YUAN, F., WEI, Y., 2013, “Grain size effect on the hardness of nanocrystal measured by the nanosize indenter”, **Applied Surface Science**, 279, pp. 159-166.

LIVITIN, V.A., MINAEV, B.F., 2013, “Spectroscopy study of silver nanoparticles fabrication using synthetic humic substances and their antimicrobial activity”, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 108, pp. 115–122

LIVITIN, V.A., MINAEV, B.F., 2014, “The size-controllable, one-step synthesis and characterization of gold nanoparticles protected by synthetic humic substances”, **Materials Chemistry and Physics**, 144, pp. 168-178

LOEHMAN, R.E., 2010, “**Characterization of ceramics**”, New York, Momentum Press.

LOTTUS, G.B., WARREN, M., TAYLOR, L., *et al.*, 1998, "Manganese-doped yttrium orthoaluminate: A potential material for holographic recording and data storage", **Physical Review B**, 57, pp. 3706-3709

LV, J., KO, P.J.Y., ZHANG, Y., *et al.*, 2011, "Electronic structure and optical properties of 2,5,8,11-tetra-tert-butylperylene polyhedral crystals from x-ray absorption near-edge structure and x-ray excited optical luminescence studies", **Applied Physics Letters**, 98, pp. 243106:1-3

MACÊDO, M.A., 1998, Processo de Fabricação de Camadas Finas Óxidas Utilizando a Água de Coco Processada (ACP). INPI 9804719-1.

MACEDO, Z., SILVA, R.S., VALERIO, M.E.G., 2004, "Radiation detectors based on laser sintered $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ceramics", **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, 218, pp. 153–157

MACEDO, Z.S., SILVA, R.S., VALERIO, M.E.G., *et al.*, 2004, "Laser-Sintered Bismuth Germanate Ceramics as Scintillator Devices", **Journal of American Ceramic Society**, 87, pp. 1076-1081

MANCEAU, A., MARCUS, M.A., GRANGEON, S., 2012, "Determination of Mn valence states in mixed-valent manganates by XANES spectroscopy", **American Mineralogist**, 97, pp. 816-827.

MARTIN, R.B., 1986, "The chemistry of aluminum as related to biology and medicine", **Clinical Chemistry**, 32, pp. 1797-1806

MEDEIROS, V.F.L.P., MEDEIROS, A.C., 2012, "Therapeutic use of coconut water", **The Journal of Surgical Research**, 3, pp. 75-83

MERKUS, H.G., 2009, "**Particle Size Measurements – Fundamentals, Practice, Quality**", Dordrecht, Springer.

MITIN, V., SEMENTSOV, D., VAGIDOV, N., 2010, "**Quantum Mechanics for Nanostructures**", New York, Cambridge University Press.

MOESGAARD, M., HERFORT, D., STEENBERG, M., *et al.*, 2011, "Physical performances of blended cements containing calcium aluminosilicate glass powder and limestone", **Cement and Concrete Research**, 41, pp. 359–364.

MONTES, P.J.R., VALERIO, M.E.G., 2010, "Radioluminescence properties of rare earths doped SrAl_2O_4 nanopowders", **Journal of Luminescence**, 130, pp. 1525-1530

MONTES, P.J.R., VALERIO, M.E.G., AZEVEDO, G.M., 2008, "Radioluminescence and X-ray excited optical luminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ nanopowders", **Nuclear Instruments and Methods B**, 266, pp. 2923-2927

MONTES, P.J.R., VALERIO, M.E.G., REZENDE, M.V.S., 2013, "Mechanisms of radioluminescence of rare earths doped SrAl_2O_4 and $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ excited by X-ray" **Journal Electron Spectroscopy**, 189, pp.39-44

MOREIRA, M.L; VOLANTI. D., ANDRÉS, J., *et al.*, 2011, "Radioluminescence properties of decaoctahedral BaZrO_3 ", **Scripta Materialia**, 64, pp. 118-121

NAFTEL, S.J., YIU, Y.M., SHAM., *et al.*, 2001, "X-ray excited optical luminescence (XEOL) studies of CaF_2 at the Ca L3,2-edge", **Chemical Applications of Synchrotron Radiation**, 119, pp. 215–220

NAOZUKA, J., VEIGA, M.A.M.S., RICHTER, E.M., *et al.*, 2011, "Use of Metals and Anion Species with Chemometrics Tools for Classification of Unprocessed and Processed Coconut Waters", **Food Analytical Methods**, 4, pp. 49-56

NARA, S., IBUKI., S., 2007, "Fundamentals of Luminescence, part 2". In: YEN, W.M., SHIONOYA, S., YAMAMOTO, H., **"Phosphor Handbook"**, 2nd ed., Boca Raton, Taylor & Francis Group

National Institute of Standards and Technology (NIST), Particle Size Characterization – Practice Guide, Washington, 2001.

National Nanotechnology Initiative (US), Nanomaterials and the Environment & Instrumentation, Metrology and Analytical Methods. Arlington, 2011

NEWVILLE, M., 2004, **"Fundamentals of XAFS"**, Chicago, Consortium for Advanced Radiation Sources.

NIKITIN, A.N., MARKOVA, G.V., BALAGUROV, A.M., *et al*, 2007, "Investigation of the structure and properties of quartz in the alpha - beta transition range by neutron diffraction and mechanical spectroscopy", **Kristallografiya**. V. 52, pp. 450-457

NIKL, M., 2006, "Scintillation detectors for x-rays", **Measurement Science and Technology**, 17, pp. R37-R54

NOGINOV, M.A., NOVOGINOVA, N., CURLEY, M., *et al.*, 1998, "Optical characterization of Mn:YAlO₃: material for holographic recording and data storage", **Journal of the Optical Society of America**, 15, pp. 1463 - 1468

O'MALLEY, S.M., REVESZ, P., KASIMIROV, A., *et al.*, 2011, "Time-resolved x-ray excited optical luminescence in InGaN/GaN multiple quantum well Structures", **Journal of Applied Physics**, 109, pp. 124906: 1-5

ONSAARD, E., VITTAYANONT, M., SRIGAM, S., McCLEMENTS, D. J., 2006, "Comparison of properties of oil-in-water emulsions stabilized by coconut cream proteins with those stabilized by whey protein isolate", **Food Research International**, 39, pp. 78–86

- ORERA, V.M., MERINO, R.I., PEÑA, F., 1994, “Ce³⁺ \leftrightarrow Ce⁴⁺ conversion in ceria-doped zirconia single crystals induced by oxido-reduction treatments”, **Solid State Ionics**, 72, pp. 224-231
- PACEWSKA, B., KESHR, M., 2002, “Thermal transformations of aluminium nitrate hydrate”, **Thermochimica Acta**, 385, pp. 73–80
- PANINA, Z.V., MALINOVSKII, Yu.A., KUZ'MICHEVA, G.M., *et al.*, 1995, “X-ray study of microtwinning in crystals of synthetic Cr⁴⁺ and B³⁺ doped gehlenite, Ca₂Al(AlSi)O₇”, **Kristallografiya**, v. 40, pp. 645-649.
- PAULOSE, P.I., JOSE, G., UNNIKIRSHINAN, N.V., 2010, “Energy transfer studies of Ce:Eu system in phosphate glasses”, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 356, pp. 93–97
- PETRYKIN, V., KIKIHANA, M., 2005, “Chemistry and application of polymeric gel precursors”. In: SAKKA, S., “**Handbook of Sol-gel Science and Technology**”, Massachusetts, Kluwer Academic Publishers
- PRADES, A., DORNIER, M., DIOP, N., *et al.*, 2011, “Coconut water uses, composition and properties: a review”, **Fruits**, 2, pp. 87-107
- PREDOANA, L., ZAHARESCU, M., 2011, “Sol-gel chemistry of transitional metals in aqueous medium”. In: MORRIS, R.E., “**The sol-gel process: uniformity, polymers and applications**”, New York , Nova Science Publishers, Inc.
- RAGUPATHI, C., KENNEDY, L.J., VIJAYA, J.J., 2014, “A new approach: Synthesis, characterization and optical studies of nano-zinc aluminat”, **Advanced Powder Technology**, 25, pp. 267–273
- RAJ, A.P, RAJA, R., 2013, “Synthesis, Growth, Structural, Spectroscopic, Thermal and Optical Properties of NLO Single Crystal: L-Threonine Zinc Acetate”, **Photonics and Optoelectronics**, 2, pp. 56-64
- REIMER, L., 1998, “**Scanning electron microscopy – Physics of image formation and microanalysis**”, 2nd ed., Berlin, Spring-Verlag.
- REZENDE, M.V.S., MONTES, P.J.R., VALERIO, M.E.G., 2012, “X-ray excited optical luminescence of Ce-doped BaAl₂O₄”, **Journal of Luminescence**, 132, pp. 1106-1111
- RICCI, P.C., CARBONARO, C.M., CASU, A., *et al.*, 2011, “Optical and structural characterization of cerium doped LYSO sol–gel polycrystal films: potential application as scintillator panel for X-ray imaging”, **Journal of Material Chemistry**, 21, pp. 7771-7776
- ROBINSON, A.L., 2009, History of Synchrotron Radiation. In: “**X-ray Data Booklet**”, Berkeley, Lawrence Berkeley National Laboratory, pp. 2-21.

- RODRIGUEZ-NAVARRO, C., RUIZ-AGUDO, E., LUQUE, A., *et al.*, 2009, "Thermal decomposition of calcite: Mechanisms of formation and textural evolution of CaO nanocrystals", **American Mineralogist**, 94, pp. 578–593.
- ROGALEV, A., GOULON, J., 2002, X-ray excited optical luminescence spectroscopy. In: SHAM, T.K, "Chemical application of synchrotron radiation – Part II: X-ray applications", Singapore, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- SALVATI-NIASARI, M., HOSSEINZADEH, G., DAVAR., F., 2011, "Synthesis of lanthanum carbonate nanoparticles via sonochemical method for preparation of lanthanum hydroxide and lanthanum oxide nanoparticles", **Journal of Alloys and Compounds**, 509, pp 134-140.
- SAMAT, N.A., NOR, R.M., 2013, "Sol–gel synthesis of zinc oxide nanoparticles using Citrus aurantifolia extracts", **Ceramics International** 39, pp. S545–S548
- SANTANA, G.C., MELLO, A.C.S, VALERIO., M.E.G., *et al.*, 2007, "Scintillating properties of pure and doped BGO ceramics", **Journal of Materials Science**, 42, pp. 2231 – 2235
- SCHUBERT, U., HÜSING, N., 2012, "Synthesis of inorganic materials", Weinheim, Wiley – VCH.
- SCIELZO, N.D., ESCHER, J.E., ALLMOND, J.M., *et al.*, 2012, "Statistical γ rays in the analysis of surrogate nuclear reactions", **Physical Review C**, 85, pp. 054619:1-6
- SEGAL, D., 1991, "Chemical synthesis of advanced ceramics materials" Cambridge: Cambridge University Press.
- SENGUPTA, P., FANARA, S., CHAKRABORTY, S., 2011, "Preliminary study on calcium aluminosilicate glass as a potential host matrix for radioactive ^{90}Sr —An approach based on natural analogue study", **Journal of Hazardous Materials**, 190, pp. 229–239
- SHAM, T.K., COULTHARD, I., 1999, "Edge-jump inversion in the Si L_{3,2}-edge optical XAFS of porous silicon", **Journal of Synchrotron Radiation**, 6, pp. 215-216
- SHANG, M., LI, G., YANG, D., *et al.*, 2012, "Luminescence properties of Mn²⁺-doped Li₂ZnGeO₄ as an efficient green phosphor for field-emission displays with high color purity", **Dalton transactions**, 41, pp.8861-8868
- SHANNON, R.D, 1976, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", **Acta Crystallographica**, A32, pp. 751-767
- SHI, L.; HUANG, Y., SEO, H.J., 2010, "Emission Red Shift and Unusual Band Narrowing of Mn²⁺ in NaCaPO₄ Phosphor", **The Journal of Physical Chemistry A**, 114, pp. 6927-6934

SIMONDI-TEISSEIRE, B., VIANA, B., VIVIEN, D., *et al.*, 1996, “Optical investigation of Er: Ca₂Al₂SiO₇ and Yb: Ca₂Al₂SiO₇ for lasers applications in the near infrared”, **Physica statu solidi (a)**, v. 155, pp. 249-262.

SINGH, M.S., 2014, “**Reactive Intermediates in Organic Chemistry**”, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.

SONG, T., SHEN, L., ZHANG, S., et al., 2013, “Performance of Hematite/Ca₂Al₂SiO₇ Oxygen Carrier in Chemical Looping Combustion of Coal”, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 52, pp. 7350-7361

STEFANOWICZ, S., LATZEL, H., LINDVOLD, L.R., *et al.*, 2013, “Dosimetry in clinical static magnetic fields using plastic scintillation detectors”, **Radiation Measurements**, 56, pp. 357-360

SURYAMURTHY, N., PANIGRAHI, B.S., 2007, “Luminescence of BaAl₂O₄:Mn²⁺, Ce³⁺ phosphor”, **Journal of Luminescence**, 127, pp. 483–488

SWADDLE, T.W., 2001, “Silicate complexes of aluminum(III) in aqueous systems”, **Coordination Chemistry Reviews**, 219–221, pp. 665–686

TAMATANI, M., 2007, “Principal phosphor materials and their optical properties, part two”. In: YEN, W.M., SHIONOYA, S., YAMAMOTO, H., “**Phosphor Handbook**”, 2nd ed., Boca Raton, Taylor & Francis Group

TEIXEIRA, V.C., 2010, **Produção e caracterização de aluminossilicatos luminescentes para aplicações industriais**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, Sergipe, Brasil.

TEIXEIRA, V.C., MONTES, P.J.R., VALERIO, M.E.G., 2014, “Structural and optical characterizations of Ca₂Al₂SiO₇: Ce³⁺, Mn²⁺ nanoparticles produced via a hybrid route”, **Optical Materials**, 36, pp. 1580-1590

TRAORÉ, K., KABRÉ, T.S., BLANCHART, P., 2003, “Gehlenite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix”, **Ceramics International**, v. 29, pp. 377-383.

TUCKER, M.G.; KEEN, D.A.; DOVE, M.T., 2001, “A detailed structural characterization of quartz on heating through the alpha - beta transition”, **Mineralogical Magazine**, 65, pp. 489-507

WAGNER, C.D., RIGGS, W.M., DAVIS, L.E., *et al.*, 1979, “**Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy**”, Minnesota, Perkin-Elmer Corporation

WANG, X., YANG, C.X., CHEN, J.T., *et al.*, 2014, “A Dual-Targeting Up conversion Nanoplatform for Two-Color Fluorescence Imaging-Guided Photodynamic Therapy”, **Analytical Chemistry**, 86, pp. 3263–3267

WANG, X.-J., JIA, D., YEN, W.M, 2003, “Mn²⁺ activated green, yellow, and red long persistent phosphors”, **Journal of Luminescence**, 102-103, pp. 34-37

- WARD, M.J., REIGER, T.Z., VOGT, J.M., *et al.*, 2012, "Time-resolved X-ray excited optical luminescence using an optical streak camera", **Journal of Physics: Conference Series**, 425, pp. 1-4.
- WEI, W., Qi, Y-P., NIKONOV, S. Y., *et al.*, 2012, "Effects of an Experimental Calcium Aluminosilicate Cement on the Viability of Murine Odontoblast-like Cells", **Journal of endodontics**, 38, pp. 936-42
- WREIDT, H.A., 1990, "The O-Si (Oxygen-Silicon) System", **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, 11, pp. 44-61
- WU, H., HU, Y., JU, G., *et al.*, 2011, "Photoluminescence and thermoluminescence of Ce³⁺ and Eu²⁺ in Ca₂Al₂SiO₇ matrix", **Journal of Luminescence**, 131, pp. 2441-2445
- WU, L., ZHANG, J., WATANABE, W., 2011, "Physical and chemical stability of drug nanoparticles", **Advanced Drug Delivery Reviews**, 63, pp. 456-469
- WULFSBERG, G., 2000, "**Inorganic Chemistry**", Sausalito, University Science Books.
- XIE, J., SHI, Y., FAN, L., *et al.*, 2013, "Microstructure and luminescent properties of Ce:Lu₂SiO₅ ceramic scintillator by spark plasma sintering", **Optical Materials**, 35, pp. 744-747
- XIONG, J., WU, X-D., XUE, Q-J., 2013, "Biomolecule-assisted synthesis of highly stable dispersions of water-soluble copper nanoparticles", **Journal of Colloid and Interface Science**, 390, pp. 41-46
- XU, G.Q., ZHENG, Z.X., TANG, W.M., *et al.*, 2007, "Spectroscopic properties of Ce³⁺ doped silica annealed at different temperatures", **Journal of Luminescence** 124, pp.151-156
- YAMAGA, M., OSHUMI, Y., NAKAYAMA, T., *et al.*, 2009, "Long-lasting phosphorescence in Ce-doped oxides", **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 20, pp. S471-S475
- YANG. P., YU, X., YU, H., *et al.*, 2013, "Ca₂Al₂SiO₇:Bi³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺: A potential single-phased tunable-color-emitting phosphor", **Journal of Luminescence**, 135, pp. 206-210.
- YAVETSKIY, R.P., BAUMER, V.N., DULINA, N.A., *et al.*, 2012, "An approach to Y₂O₃:Eu³⁺ optical nanostructured ceramics", **Journal of the European Ceramic Society**, 32, pp. 257-260
- YONG, J.W.H., GE, L., FEI-NG, Y., *et al.*, 2009, "The Chemical Composition and Biological Properties of Coconut (*Cocos nucifera L.*) Water", **Molecules**, 14, pp. 5144-5164

YUKIHARA, E. G; McKEEVER, S.W.W., 2011, “Optically Stimulated Luminescence, Fundamentals and Applications”, John Wiley & Sons, Singapore.

ZHANG, K., YANG, L., ZHU, H., *et al.*, 2014, “Selective visual detection of trace trinitrotoluene residues based on dual-color fluorescence of graphene oxide–nanocrystals hybrid probe” **Analyst**, 139, pp. 2379–2385

ZHANG, K., ZHOU, H., MEI, Q., *et al.*, 2011, “Instant Visual Detection of Trinitrotoluene Particulates on Various Surfaces by Ratiometric Fluorescence of Dual-Emission Quantum Dots”, **Journal of the American Chemical Society**, 133, pp. 8424–8427.

ZHANG, L., WEBSTER, T.J., 2009, “Nanotechnology and nanomaterials: Promises for improved tissue regeneration”, **Nano Today**, 4, pp. 66-80.

ZHANG, Y.F., ZHANG, J.X., LU, Q.M., *et al.*, 2006, “Synthesis and characterization of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ nanoparticles by citrate sol-gel method”, **Materials Letters**, 60, pp. 2443-2446

ANEXO

Dedução heurística da equação de EXAFS

No processo de absorção do fóton pelo átomo absorvedor é criado um fotoelétron que pode ser representado como uma onda esférica que se afasta deste átomo (linhas sólidas) e interagem com átomos vizinhos, gerando ondas espalhadas (linhas pontilhadas). O estado final é a superposição das ondas que se afastam com as ondas espalhadas conforme observado na Figura A. A interferência entre estas ondas geram as oscilações de EXAFS, as quais carregam informações sobre a vizinhança do átomo absorvedor.

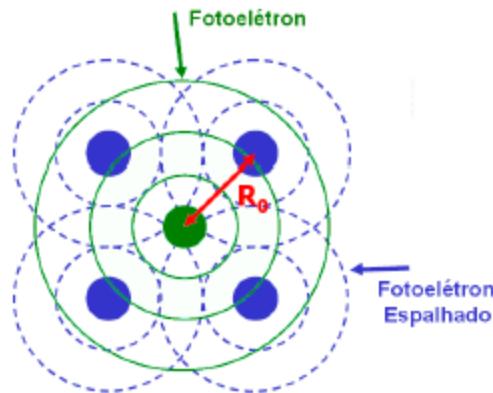


Figura A Esquema da porção radial da onda associada ao fotoelétron, emitida pelo átomo absorvedor e retroespalhada pelos átomos vizinhos (Adaptado de KONINGSBERG, 1998).

Considerando que a absorção é proporcional à amplitude da onda associada ao fotoelétron, a análise quantitativa do sinal de EXAFS pode ser feita da seguinte forma:

$I - \chi_i$ é o resultado da interferência entre as ondas e é dado pelo produto entre a onda que se afasta e a onda retroespalhada, conforme mostra a Eq. A.1:

$$\chi_i = T_i(2k) \frac{e^{ikr_i}}{r_i} \frac{e^{ik|\vec{r} - \vec{r}_i|}}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \quad \text{Eq. A.1}$$

Em que: $T_i(2k)$ representa a amplitude do espalhamento e $k = 2\pi/\lambda$

2 – Na origem, $r = 0$ e χ_i pode ser reescrito da seguinte forma:

$$\chi_i = T_i(2k) \frac{e^{i2kr_i}}{r_i^2} \quad \text{Eq. A.2}$$

Em que: $2kr_i$ é o deslocamento de fase induzido por uma onda

3 – Considerando que o elétron se move num potencial variável do átomo absorvedor e do átomo retroespalhador, o resultado da interferência sofre um deslocamento de fases $[\delta_i(k) - (\pi/2)]$ e χ_i pode ser reescrita:

$$\chi_i = K \cdot \frac{T_i(2k)}{r_i^2} \cdot \sin[2kr_i + \delta_i(k)] \quad \text{Eq. A.3}$$

Em que K é uma constante de proporcionalidade dada por: $KT_i(2k) = \frac{m}{2\pi\hbar^2 k^2} t_i(2k)$, logo:

$$\chi_i = \frac{m}{2\pi\hbar^2} t_i(2k) \frac{\sin[2kr_i + \delta_i(k)]}{(kr_i)^2} \quad \text{Eq. A.4}$$

4 – Numa aproximação simples, o efeito gerado por vários espalhadores é o somatório da contribuição de cada espalhador:

$$\chi_i = \sum_i \chi_i(k) = \sum_i \frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{t_i(2k)}{(kr_i)^2} \sin[2kr_i + \delta_i(k)] \quad \text{Eq. A.5}$$

5 – Considerando um novo somatório sobre as camadas de coordenação (N_i átomos com mesmo R_i em relação ao absorvedor) e uma pequena defasagem $e^{(-2k^2\sigma_i^2)}$, a Eq. A.5 pode ser reescrita como:

$$\chi_i(k) = \frac{m}{2\pi\hbar^2 k^2} \sum_i N_i \frac{t_i(2k)}{R_i^2} e^{(-2k^2\sigma_i^2)} e^{-2R_i/\lambda} (\sin[2kR_i + \delta_i(k)]) \quad \text{Eq. A.6}$$

Em que: σ_i é o desvio médio quadrático em relação à distância R_i .

A Eq. A.6 é válida para amostras policristalinas, cristais cúbicos, materiais amorfos ou líquidos (KONINGSBERG, 1988).

APÊNDICES

Apêndice A – Evolução térmica dos precursores de CAS preparados pela Síntese de estado sólido

A Figura A.1 mostra a difração de raios X da amostra de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, após a primeira e a segunda calcinação.

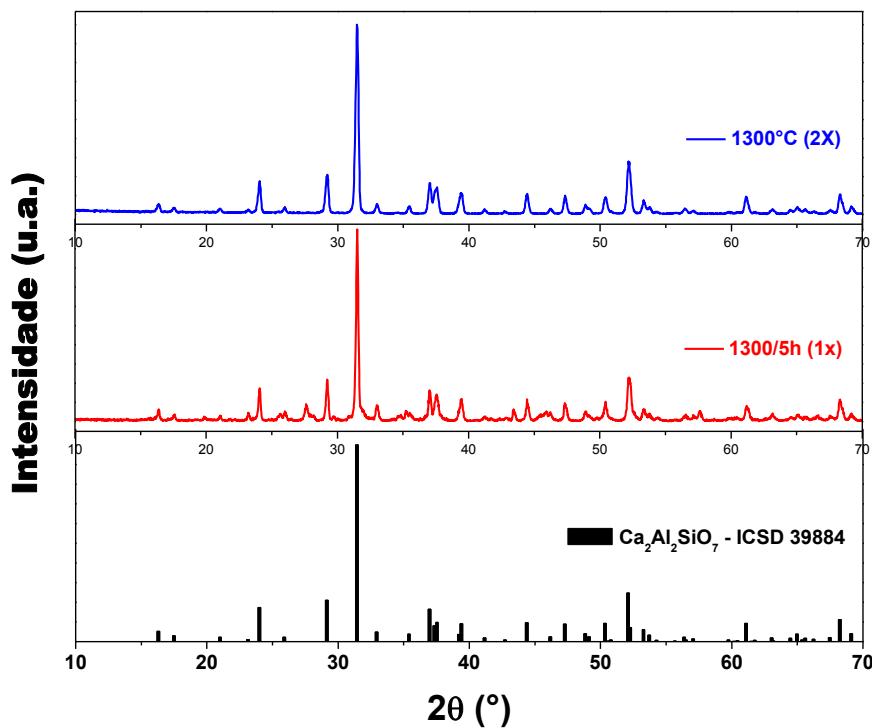


Figura A.1 Difração de raios X dos precursores de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, preparados via síntese de estado sólido

Apêndice B – Cálculo da área sob os picos dos espectros de fotoemissão

A Figura A.2 mostra a medida em alta resolução do pico de fotoemissão do Al, nas amostras de CAS preparadas pelas diferentes metodologias.

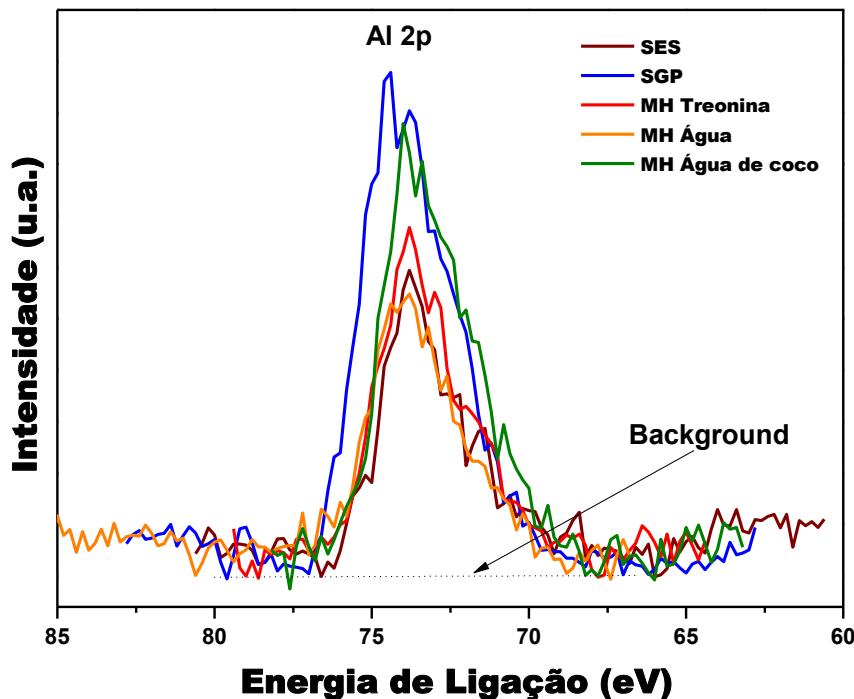


Figura A.2 Pico de fotoemissão do Al 2p, medido em alta resolução, em amostras de CAS preparadas por diferentes métodos de síntese.

A remoção do *background* foi feita utilizando o modo linear, conforme demonstrado na Figura A.2, subtraindo a linha pontilhada da curva de fotoemissão.

O cálculo da proporção atômica da espécie na superfície foi feito através da Eq. A.7 (WAGNER, *et al.*, 1979).

$$C_x = \frac{A_x / S_x}{\sum_i A_i / S_i} \quad \text{Eq. A.7}$$

Em que: C é a concentração; A é a área sob o pico de fotoemissão, e S é o fator de sensibilidade atômica. “x” é a espécie de interesse, “i” são todas as espécies constituintes do material.

Apêndice C – DRX dos precursores de CAS preparados pelo MH assistido por água de coco, tratado a 100°C

Na Figura A.3 é mostrada o difratograma de raios X do xerogel obtido na síntese híbrida assistida por água de coco.

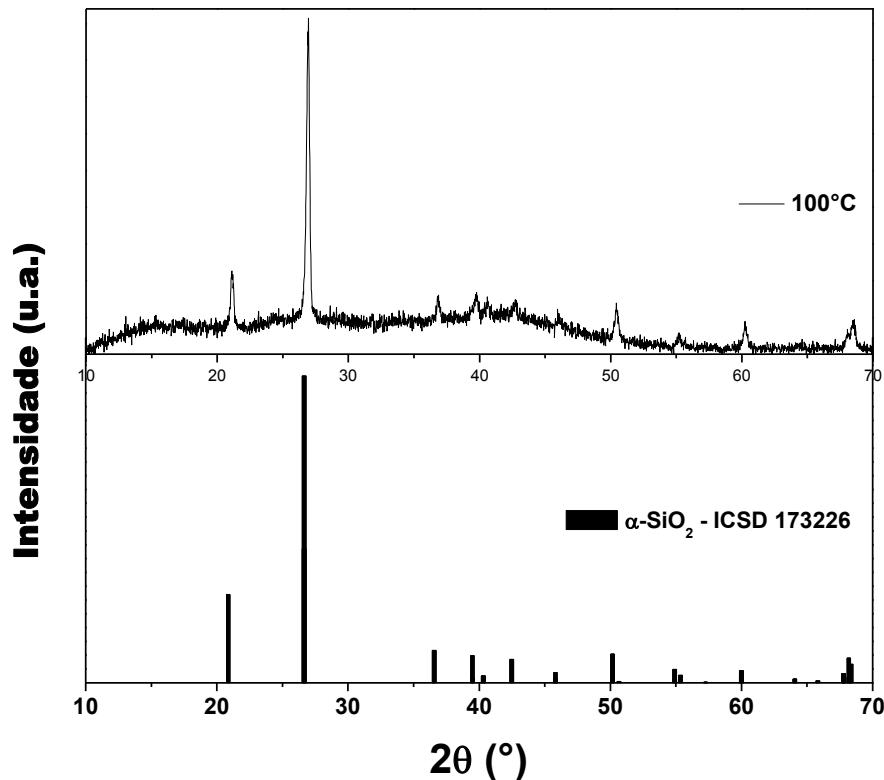


Figura A.3 Difração de raios X dos precursores de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, preparados via método híbrido assistido por água de coco, tratados a 100°C.

Apêndice D – DRX das amostras de CAS dopadas e co-dopadas

Nas Figuras A.4 e A.5 são mostrados os difratogramas das amostras dopadas e co-dopada, obtidas via rota híbrida assistida por água de coco.

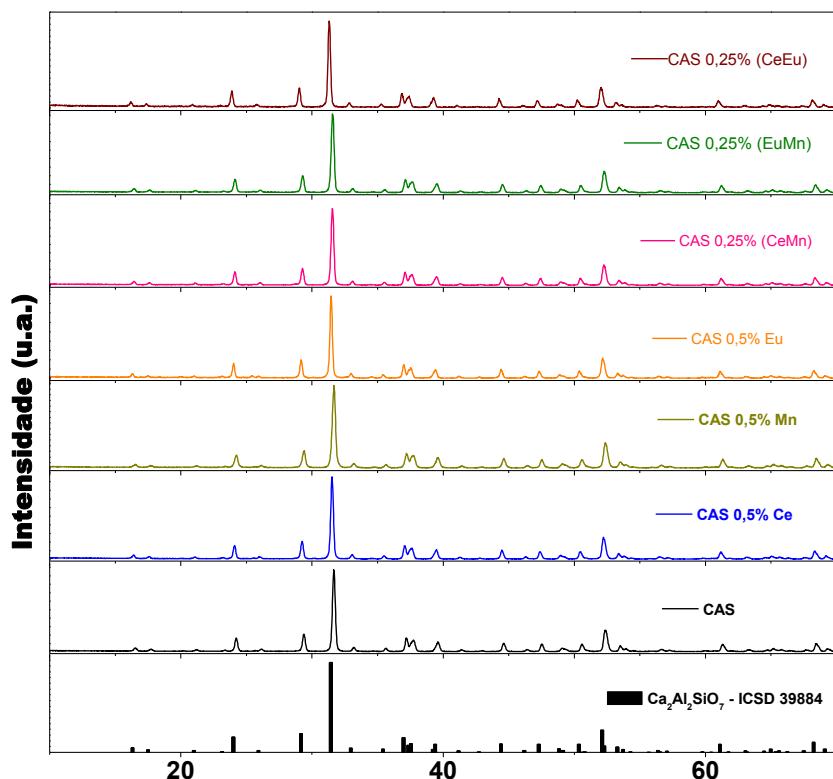


Figura A.4 Difração de raios X do CAS e CAS dopado por 0,5% TR (TR: Ce, Eu) ou Mn e CAS co-dopado por 0,25% TR (TR: Ce ou Mn).

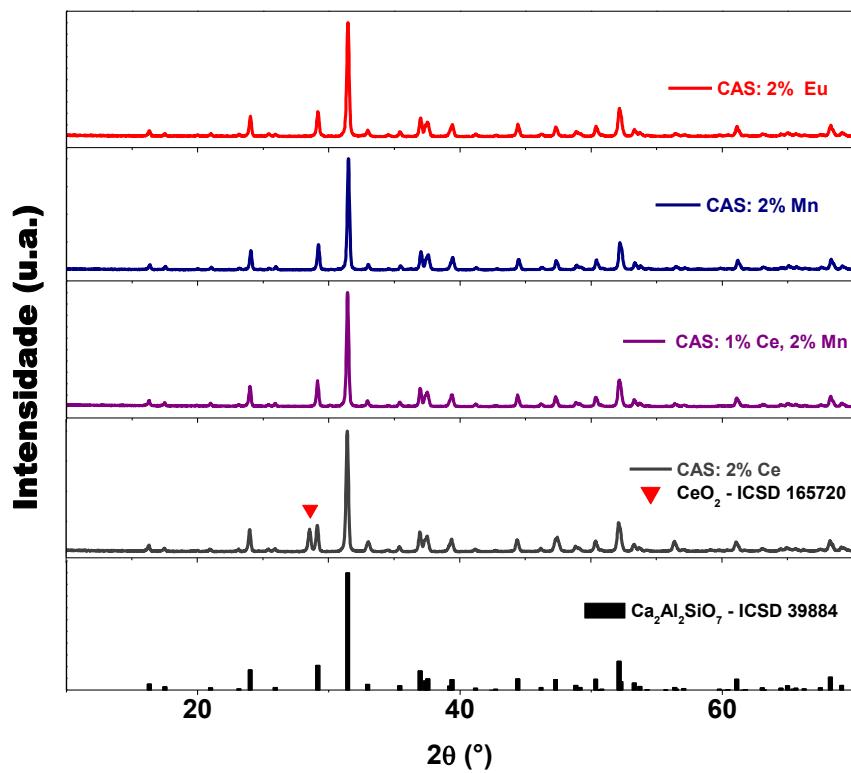


Figura A.5 Difração de raios X do CAS e CAS dopado por 2% TR (TR: Ce, Eu) ou Mn e CAS co-dopado por 1% Ce 2% Mn.

Apêndice E – Espectro de emissão XEOL da amostra CAS:Eu, preparada pelo MH assistido por água de coco

Na Figura A.6 são mostrados espectros de emissão XEOL da amostra CAS:2%Eu, excitadas com energia na região da borda L_{III} do Eu.

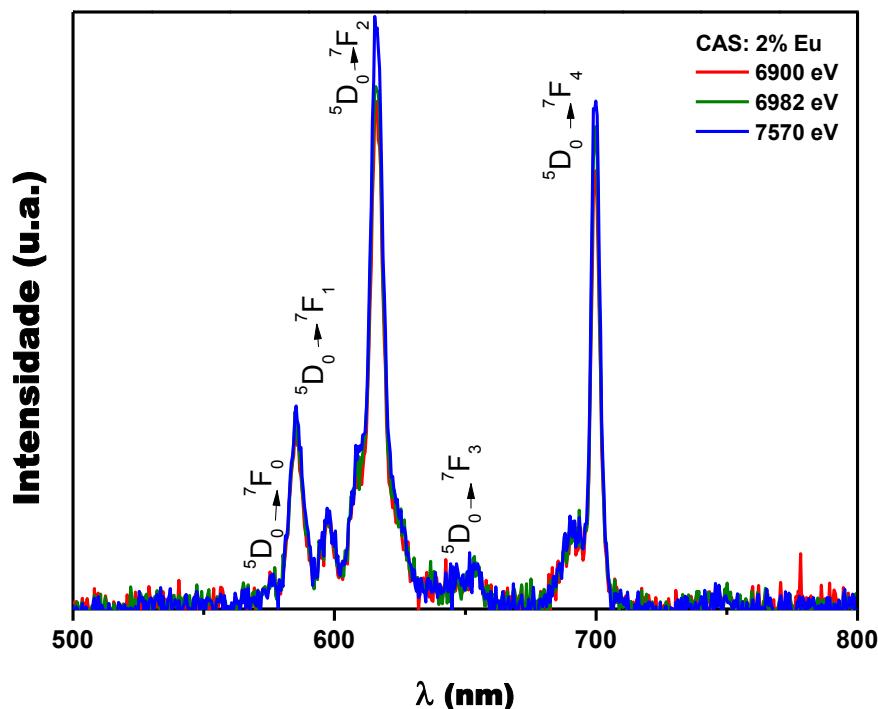


Figura A.6 Espectro de emissão XEOL do CAS:2%Eu, excitado com raios X na região da borda L_{III} do Eu.