

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

DANIEL FELIX DIAS DOS SANTOS

ESTUDO ÓPTICO E ESTRUTURAL DE NANOPÓS DE $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
DOPADOS COM Eu^{3+} E Ce^{3+} SINTETIZADOS VIA PROCESSO
SOL-GEL PROTEICO

SÃO CRISTÓVÃO
SERGIPE-BRASIL

2013

DANIEL FELIX DIAS DOS SANTOS

**ESTUDO ÓPTICO E ESTRUTURAL DE NANOPÓS DE $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
DOPADOS COM Eu^{3+} E Ce^{3+} SINTETIZADOS VIA PROCESSO
SOL-GEL PROTEICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

ORIENTADOR: PROF. Dr. MÁRIO ERNESTO GIROLDO VALERIO

SÃO CRISTÓVÃO-SE

2013

“ESTUDO ÓPTICO E ESTRUTURAL DE NANOPÓS DE $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ DOPADOS
COM Eu^{3+} E Ce^{3+} SINTETIZADOS VIA PROCESSO SOL-GEL PROTEICO”

DANIEL FELIX DIAS DOS SANTOS

DISSERTAÇÃO 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 MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:



Prof. Dr. Mario Ernesto Giroldo Valerio



Prof. Dr. Iara de Fatima Gimenez



Prof. Dr. Mario Lucio Moreira

SÃO CRISTÓVÃO, SE-BRASIL

Agosto/2013

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S237e	Santos, Daniel Felix Dias dos Estudo óptico e estrutural de nanopós de $Y_3Al_5O_{12}$ dopados com Eu^{3+} e Ce^{3+} sintetizados via processo sol-gel proteico / Daniel Felix Dias dos Santos; orientador Mário Ernesto Girolodo Valerio. – São Cristóvão, 2013. 83 f. : il. Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, 2013. 1. Engenharia de materiais. 2. YAG. 3. Nanopós. 4. Processo sol-gel proteico. 5. Luminescência. 6. XANES. I. Valerio, Mário Ernesto Girolodo, orient. II. Título CDU: 620.3
-------	---

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha filha Helís Krystine Calmon Felix, minha mãe Rosangela Pereira de Souza Santos (in memoriam), meu pai Joel Felix e minha avó Lindinalva (“Dona Lete”).

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Mário Ernesto Giroldo Valerio, pela oportunidade de realizar esse trabalho, pela orientação em todas as etapas, por ser sempre presente, e com sua competência, além da grandiosa paciência, guiou-me para que pudesse obtivesse êxito em mais uma etapa. Obrigado por tudo!

Agradeço aos amigos/família que conquistei durante o tempo de execução desse trabalho no DCEM: Dárcio Hersch, Andrea, Anderson Ezequiel, Helton Cabral, Felipe, Viviana, Elísio, Liliane, Paulo Moura, Marco Ramos, João Severo, Cochiran, Amanda Ramos, Amanda Viana, as duas “Cris”, Celestino, Oswanderson,

Ao meu pai Joel Felix, aos meus irmãos Arabi, Ezequiel Danilo, Valdeir, Vinícius, à minha “mãe” Rosicleide, à minha avô Antônia.

Agradeço a todos os docentes do P²CEM pelos conhecimentos transmitidos durante as Disciplinas.

Agradeço aos amigos e amigas: Verônica, Janaína, Grazi, Romel, Claudiane, Izaque, Moizés, João Alex, Cleverton, a todos vocês: muito obrigado por todos os bons momentos e conhecimentos compartilhados.

À todos que compõem o LPCM e o DFI, sem vocês, muitos dos resultados obtidos não seria possível obtê-los. Muito obrigado!

À Universidade Federal de Sergipe e ao Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, pela oportunidade de realizar o curso de Mestrado.

Ao LNLS pelo suporte financeiro e disponibilização da estação experimental D08B-XAFS2.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro

Resumo da Dissertação apresentada ao P²CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (M. Sc.)

ESTUDO ÓPTICO E ESTRUTURAL DE NANOPÓS DE $Y_3Al_5O_{12}$ DOPADOS COM Eu^{3+} E Ce^{3+} SINTETIZADOS VIA PROCESSO SOL-GEL PROTEICO

Daniel Felix Dias Dos Santos

Agosto/2013

Orientador: Mário Ernesto Girolodo Valerio

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Neste trabalho foram estudadas as propriedades ópticas e estruturais exibidas pelos nanopós de $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ (YAG:Eu) e $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ (YAG:Ce), onde $x=1$ e 2mol%, sintetizados via o Processo Sol-Gel Proteico. A difratometria de raios X demonstrou que a fase única YAG é formada nos pós após calcinar os xerogéis precursores a 950°C/3h e 1050°C/2h. As análises por microscopia eletrônica de varredura confirmaram que em 950°C/3h os pós são formados por bastões com diâmetro em torno de 68 nm e 0,7µm de comprimento, e em 1050°C/2h as amostras passam a apresentar dois tipos de morfologia constituída por agulhas com diâmetro em torno de 44 nm por 0,72 µm de comprimento e partículas arredondadas com diâmetro em torno de 130 nm. A espectroscopia de raios X por dispersão de energia confirmou a presença dos íons dopantes e demonstrou que em todos os nanopós há impurezas herdadas da água de coco. Os resultados de XANES confirmaram que o íon Eu^{3+} foi incorporado nos nanopós de YAG:Eu no estado de oxidação trivalente e nos nanopós de YAG:Ce houve a incorporação predominantemente de íons Ce^{4+} . Medidas do espectro de emissão radioluminescente indicaram que nos nanopós de YAG:Eu e YAG:Ce aparecem as transições responsáveis pelas emissões características dos íons Eu^{3+} e Ce^{3+} . Nas medidas de fotoluminescência só foi possível obter o espectro de emissão dos nanopós de YAG:Eu já que na amostra dopada com Ce o estado de oxidação predominante é o tetravalente. O tempo de vida da luminescente foi medida utilizando raios X monocromáticos e pulsado e, para os nanopós dopados com Ce o tempo de vida característico está em torno de 48 ns.

Abstract of Dissertation presented to P²CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Materials Science and Engineering (M. Sc.)

ESTUDO ÓPTICO E ESTRUTURAL DE NANOPÓIS DE $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ DOPADOS COM Eu^{3+} E Ce^{3+} SINTETIZADOS VIA PROCESSO SOL-GEL PROTEICO

Daniel Felix Dias dos Santos

Junho/2013

Advisors: Mário Ernesto Giroldo Valerio

Department: Materials Science and Engineering

Optical and structural properties of nanopowders of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), $\text{Y}_{3-x}\text{Eu}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG:Eu) and $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG:Ce) ($x=1$ and 2mol%) were studied in the present work. The samples were synthesized via the Proteico Sol-Gel Process. X-ray diffraction showed that YAG single phase could be obtained after calcinations of the xerogels at $950^\circ\text{C}/3\text{h}$ or $1050^\circ\text{C}/2\text{h}$. The scanning electron microscopy confirmed that at $950^\circ\text{C}/3\text{h}$ the powders are formed by rods with a diameter of about 68 nm and 0.7 μm in length. For the samples produced at $1050^\circ\text{C}/2\text{h}$ two types of morphology were found consisting of needles with a diameter around 44 nm and 0.72 μm in length, and rounded particles with an average diameter of 130 nm. The Energy-dispersive X-ray spectroscopy confirmed the presence of the dopants and showed that in all nanopowders there were impurities inherited from coconut water. The XANES results confirmed that the dopant ion was incorporated in YAG:Eu nanopowders, as Eu^{3+} and in the YAG:Ce nanopowders, the dopant was incorporated predominantly as Ce^{4+} ions. The radioluminescence emission spectra of YAG:Eu and YAG:Ce nanopowders were composed by the typical transitions characteristics of the Eu^{3+} and Ce^{3+} ions in the visible region. . Only the YAG:Eu nanopowders showed photoluminescence emission and the reason is that in the case of the Ce-doped YAG most part of the dopant is in its tetravalent charge state that is not optically active.. Nevertheless, the lifetime of the luminescent of the Ce-doped nanopowders were possible to obtain using monochromatic pulsed X-rays and the characteristic lifetime constant is around 48 ns.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xiii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	xiv
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS	1
1.2. OBJETIVOS	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. O GARNET DE ÍTRIO E ALUMÍNIO -Y ₃ Al ₅ O ₁₂ - (YAG)	4
2.2. PROCESSO SOL-GEL (PSG).....	5
2.3. PROCESSO SOL-GEL PROTEICO (PSGP)	8
3. MATERIAIS E MÉTODOS	11
3.1. INTRODUÇÃO	11
3.2. SEÇÃO 1-CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	12
3.2.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS VIA PROCESSO SOL-GEL PROTEICO	12
3.2.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA(TGA) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL(DTA)	15
3.2.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....	17
3.2.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA(MEV).....	19
3.2.5. ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDX)	21
3.2.6. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X (XAS)	23
3.3. SEÇÃO 2-CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA	27
3.3.1 INTRODUÇÃO	27
3.3.2. FOTOLUMINESCÊNCIA (PL).....	29
3.3.3. RADIOLUMINESCÊNCIA (RL)	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
4.1. SEÇÃO 1-CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	34
4.1.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL(DTA)	34
4.1.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	36
4.1.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	40
4.1.4. ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA (EDX).....	42
4.1.5. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X(XAS) NA REGIÃO DE XANES.....	48
4.2. SEÇÃO 2- CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA	52
4.2.1. FOTOLUMINESCÊNCIA E RADIOLUMINESCÊNCIA	52
4.2.2. TEMPO DE VIDA LUMINESCENTE	55
5. CONCLUSÕES	60
6. PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	61

7. REFERÊNCIAS	62
-----------------------------	-----------

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da estrutura cristalina do $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)obtida usando-se o pacote Vesta[27], e a estrutura cristalina da ficha JCPDS-33-40.....	04
Figura 2: Um esquema de síntese de materiais via Processo Sol-Gel (adaptado de Brinker, 1990).....	07
Figura 3: Representação simbólica dos principais aminoácidos presentes na água de coco.	09
Figura 4: Exemplo de formação de sol pelo Processo Sol-Gel Proteico.....	09
Figura 5: Diagrama representativo das etapas de síntese dos nanopós de YAG puros e dopados via Processo Sol-Gel Proteico.	15
Figura 6: Difração de raios X por planos cristalinos.	18
Figura 7: Espectro típico de absorção de raios X para uma amostra de Eu_2O_3 , adquirido no modo de transmissão a 300 K, mostrando as regiões de XANES e EXAFS.....	24
Figura 8: Esquema da linha XAFS2 do LNLS: 1) Fonte de Radiação (Dipolo D08B); 2) Fendas do feixe branco; 3) Espelho cilíndrico; 4) Feixe branco (policromático); 5) Monocromador de duplo cristal de Si(111); 6) Feixe monocromático; 7) Espelho toroidal; 8) Câmara de ionização antes da amostra (para medir $I_0(E)$); 9) amostra; 10) Detector de Fluorescência; 11) Câmara de ionização depois da amostra (para medir $I(E)$). (Adaptado de Silva, 2011).	26
Figura 9: Curvas de DTA e TGA do xerogel precursor de YAG (a), e (b) zoom da região de altas temperaturas.	35
Figura 10: Padrões de XRD dos pós puros de YAG sintetizados em diferentes tempos e temperaturas: (a) $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5h; (b) $T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2h; (c) $T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3h; (d) $T = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2h.	37

Figura 11: Padrões de XRD dos pós de YAG:Eu ³⁺ dopados com 1mol%, sintetizados em diferentes tempos e temperaturas: (a) T = 950 °C por 2h; (b) T = 950 °C por 3h; (c) T = 1050 °C por 2h.	38
Figura 12: Padrões de XRD dos pós de YAG:Eu ³⁺ dopados com 2mol%, sintetizados em diferentes tempos e temperaturas: (a) T = 950 °C por 2h; (b) T = 950 °C por 3h; (c) T = 1050 °C por 2h.	38
Figura 13: Padrões de XRD dos pós de YAG:Ce ³⁺ dopados com 1mol%, sintetizados em diferentes tempos e temperaturas: (a) T = 950 °C por 2h; (b) T = 950 °C por 3h; (c) T = 1050 °C por 2h.....	39
Figura 14: Padrões de XRD dos pós de YAG:Ce ³⁺ dopados com 2mol%, sintetizados em diferentes tempos e temperaturas: (a) T = 950 °C por 2h; (b) T = 950 °C por 3h; (c) T = 1050 °C por 2h.....	39
Figura 15: Micrografias obtidas por SEM, das amostras de YAG puras calcinas em 950 °C por 3h, (a) e (b).....	41
Figura 16: Micrografias obtidas por SEM, das amostras de YAG puras calcinas em 1050°C por 2h, (c) e (d).....	42
Figura 17: Representação esquemática da análise de EDX, (a) imagem de SEM da amostra YAG 1050 °C/2h, mostrando as regiões de onde os espectros de EDX foram coletados. (b) Exemplo de espectro de EDX das áreas marcadas na imagem de SEM.....	44
Figura 18: (a) Espectros de XANES para os pós de YAG dopados com Eu ³⁺ em 1 e 2 mol% comparados com o espectro de XANES da amostra Eu ₂ O ₃ utilizada como padrão.(b) Derivada do espectro de XANES dos nanopós de YAG:Eu. A posição do 1º máximo na curva de $d\chi/dE$ indica a posição da borda de absorção.....	49
Figura 19: (a) Espectros de XANES dos nanopós de YAG dopados com Ce comparados com os espectros de XANES do Ce nos compostos CeO ₂ e Ce(OH)CO ₃ . (b) Borda de	

absorção do Ce em função da sua valência efetiva. Círculos abertos: valores tabelados obtidos do Ce^0 , e dos padrões de CeO_2 e $Ce(OH)CO_3$. Quadrados cheios: valores da valência do Ce presente nas amostras a partir da equação da reta ajustada aos valores da valência dos padrões de Ce.....50

Figura 20: (a) Espectro de emissão PL dos nanopós de $YAG:Eu^{3+}$ obtidos com excitação em 245nm. (b) Espectro de Radioluminescência dos nanopós de $YAG:Eu^{3+}$ excitados com raios X de um tubo de Cu.....53

Figura 21: (a) Espectro de RL dos nanopós de $YAG:Ce^{3+}$ excitados com raios X de um tubo de Cu. (b) Valência do Ce em função da intensidade de (área integrada abaixo do espectro de RL) para todas as amostras dopadas com Ce. (b) Valência do Ce em função da intensidade da área integrada abaixo do espectro de RL para todas as amostras dopadas com Ce.....55

Figura 22: Curva típica de decaimento luminescente do $YAG:Ce 2mol\% - 1050^\circ C/2h$ (curva azul) e $YAG:Eu 1mol\% - 1050^\circ C/2h$ (curva vermelha). As três curvas representam o sinal cru coletado no osciloscópio para as amostras excitadas com raios X (curvas vermelha e azul) e o sinal registrado no osciloscópio sem a incidência de raios X (curva preta).....56

Figura 23: Curva típica de decaimento luminescente do nanopós de $YAG:Ce 2mol\% - 1050^\circ C/2h$. Círculos abertos: diferença entre duas curvas da Figura 20. Curva vermelha: exemplo de ajuste da exponencial bimodal.....56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição da água de coco em g/100 mL.....	08
Tabela 2: Amostras, reagentes e condições de calcinação.....	13
Tabela 3: Concentração de íons metálicos presentes nas amostras obtidos por EDX.....	44
Tabela 4: Razão da concentração Y-Al, quantidade das impurezas totais, razão da concentração total entre os íons que ocupam o sítio do ítrio e o íon que ocupa o sítio do Al.....	45
Tabela 5: Raio iônico dos íons na matriz hospedeira YAG e íons impurezas, e a diferença percentual ($\Delta r\%$) entre o raio iônico da impureza e o raio iônico dos íons da matriz hospedeira, calculado em razão do número de coordenação do sítio hospedeiro.....	47
Tabela 6: Valência efetiva dos íons dopantes presentes nas amostras.....	50
Tabela 7: Tempos de vida luminescente medidos com diferentes energias dos fótons de raios X em torno de borda de absorção L_{III} do íon Ce.....	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å: Angstrom

DTA: Análise Térmica Diferencial

EDX: Espectroscopia de raios X por Dispersão em Energia

FEG-SEM- Field Emission SEM

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards

LNLS: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

nm: nanômetro

PL: Fotoluminescência

RL: Radioluminescência

SEM: Scanning Electronic Microscopy

TGA: Análise Termogravimétrica

XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure

XRD: Difractometria de raios X

YAG: Garnet de ítrio e Alumínio

YAM: Aluminato de Ítrio Monoclínico

YAP: Perovskita de Ítrio e Alumínio

λ : comprimento de onda

θ : ângulo de Bragg

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A síntese e desenvolvimento de novos materiais em escala nanométrica ou a melhoria dos já existentes, seja na forma de pós, filmes finos, monocristais ou policristais e etc., é impulsionada tanto pela necessidade de busca por novas propriedades, assim como também pela melhoria das propriedades exibidas nos materiais já existentes. Neste aspecto, é promovido o desenvolvimento e o aperfeiçoamento de técnicas capazes de obter informações que viabilizem a compreensão e a manipulação da matéria nesta escala, além de gerar novas aplicações nos mais diversos campos da ciência e tecnologia [1,2].

A utilização de nanopós luminescentes é considerada como uma alternativa em substituição a monocristais para utilização em diversos dispositivos ópticos, tais como em cintiladores rápidos [3] e em lasers de leitores ópticos, uma vez que, além de necessitar menos custos e gastos durante o processo de síntese, também apresentam excelentes propriedades óptica tais como, elevado, brilho, rápida conversão do estímulo em sinal luminescente, e a depender da aplicação, curto ou longo tempo de decaimento luminescente [3,4].

Na forma de nanopós, filmes finos e monocristais, o Garnet de Ítrio e Alumínio $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, também conhecido como YAG, tem sido amplamente utilizado como matriz hospedeira de íons terras raras tais como, Nd^{3+} , Eu^{3+} , Ce^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} e Tb^{3+} [5-12], ou metais de transição externa tais como o Cr^{3+} e o V^{5+} [11,13,14]. A aplicação mais conhecida é em meio ativo de lasers do estado sólido, o laser de YAG:Nd^{3+} [8,13]. Quando dopado com os íons Ce^{3+} ou o Pr^{3+} , é comumente utilizado como cintiladores rápidos para conversão de sinal luminescente. Quando dopado com o Eu^{3+} , é utilizado como fósforo

em displays de painéis de plasma (PDP) em projetores de alta definição (HDTV), em displays emissores de campo (FED) e em LED[3-16].

Em virtude da vasta gama de aplicações do YAG dopado, inúmeras técnicas e metodologias têm sido utilizadas para sintetizá-lo, como por exemplo, as técnicas convencionais usando reações do estado sólido [3,17], o Processo Sol-Gel (PSG) [5,6], o método dos precursores poliméricos, também conhecido como método Pechini (MP)[18,19], assim como também por técnicas sofisticadas, tais como a Técnica de Gradiente de Temperatura (TGT)[20,21], o método Czochralski (CZ)[4,21], e a técnica de deposição metalorgânica química de vapor (MOCVD)[22].

No entanto, a síntese de YAG por essas técnicas, pode apresentar um ou mais dos seguintes fatores limitantes:

i: Altos custos de reagentes ou a difícil obtenção destes, como por exemplo, os caros alcóxidos necessários na síntese via PSG e precursores poliméricos necessários no Método Pechini;

ii: Podem ser necessários longos períodos de tempo(que podem ir de algumas horas a vários dias) ou elevadas temperaturas(usualmente acima dos 1400°C), como ocorre quando síntese é realizada via as reações do estado sólido.

iii: rigoroso controle de tempo e temperatura, condições indispensáveis ao adotar métodos tais como o TGT, o CZ e MOCVD, evidenciando a necessidade de utilização de equipamentos de alto custo e com elevada precisão.

iv: Dentre tantos outros fatores, porém, o que por muitas vezes é o mais limitante, é a necessidade de equipamentos sofisticados, a exemplo de sistemas de alto vácuo, necessários durante a síntese por técnicas tais como a MOCVD, e nos métodos CZ e TGT.

Nestes aspectos, a busca por melhores condições de síntese, redução de custos totais, o controle de morfologia e do tamanho de partículas, deve promover o

desenvolvimento e aperfeiçoamento de metodologias que sejam economicamente viáveis e ecologicamente corretas, afim de possibilitar a obtenção do YAG, puro ou dopado com íons terras raras ou metais de transição, nas mais diversas formas.

1.2. OBJETIVOS

Os objetivos que nortearam esse trabalho foram:

- Sintetizar nanopós luminescentes de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) dopados com os íons Eu^{+3} e Ce^{+3} em concentrações iguais a 1 mol% (YAG:Eu 1%, e YAG:Ce 1%), e 2 mol% (YAG:Eu 2%, e YAG:Ce 2%), em relação ao íon Y^{3+} , utilizando como metodologia de síntese o Processo Sol-Gel Proteico[23].
- Estudar as propriedades ópticas e estruturais exibidas pelos nanopós sintetizados.
- Avaliar a capacidade do Processo Sol-Gel Proteico para sintetizar nanopós de YAG, puros e dopados com os íons Eu^{3+} e Ce^{3+} .

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. O GARNET DE ÍTRIO E ALUMÍNIO -Y₃Al₅O₁₂- (YAG)

O Garnet de ítrio e alumínio (Y₃Al₅O₁₂), ou YAG, é o mais importante material hospedeiro utilizado como laser de estado sólido, o laser de YAG:Nd³⁺, o qual tem sido largamente utilizado desde a sua descoberta em 1964[24] em uma vasta gama de aplicações[1,2].

A célula cúbica unitária do cristal garnet, contém oito fórmulas unitárias A₃B'₂B''₃O₁₂, onde A, B' e B'' são metais e ocupam diferentes sítios de simetria [25]. A estrutura cristalina do YAG (Figura 1) é do tipo cúbica de corpo centrado, e possui como características o grupo espacial Ia-3d (230), com comprimentos dos eixos iguais a $a=b=c= 12,002 \text{ \AA}$ e ângulo entre os eixos iguais $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ (ficha JCPDS-33-40).

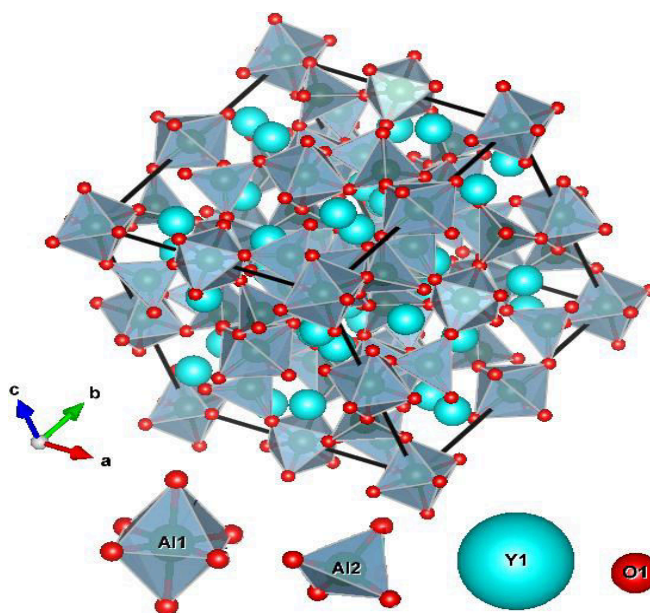


Figura 1: Representação da estrutura cristalina do Y₃Al₅O₁₂(YAG) obtida usando-se o pacote Vesta[27], e a estrutura cristalina da ficha JCPDS-33-40.

A estrutura cristalina comporta 160 átomos, sendo que a célula primitiva é formada por 80 átomos. Os átomos de ítrio (Y) (em cor azul na Figura 1) ocupam 24 sítios c, cada um deles formando dodecaedros que são coordenados por oito átomos de oxigênio (O)

(em vermelho na [Figura 1](#)). Os átomos de O ocupam 96 sítios h, com x, y e z dentro da estrutura cristalina que são diferentes para cada um dos óxidos do tipo Garnet. Os átomos de Al são distribuídos na célula unitária de maneira que podem formar dois diferentes tipos de sítios, um octaédrico) (Al1), que forma 16 sítios a, com simetria pontual C_{3i} , e o outro (Al2) tetraedral, que ocupam 24 sítios d, com simetria pontual S_4 [26]. A estrutura do mineral Garnet pode ser visualizada como uma interconexão entre octaedros, tetraedros e dodecaedros compartilhando átomos de oxigênio em seus vértices, ou seja, cada átomo de oxigênio é um membro de dois dodecaedros, um octaedro e um tetraedro[26].

As propriedades exibidas pela matriz cristalina YAG, como por exemplo, baixo coeficiente de expansão térmica, alta transparência óptica, elevado limiar para defeitos ópticos, elevada dureza, elevada estabilidade química e mecânica, além das excelentes propriedades espectroscópicas exibidas por íons de elementos terras raras incorporados à essa matriz, são os fatores que fazem com que este material seja tão amplamente utilizado em diversas aplicações[28-34].

2.2. PROCESSO SOL-GEL (PSG)

O primeiro alcóxido metálico foi preparado a partir de $SiCl_4$ e álcool por Ebelmen em 1846 [35], ao descobrir que este composto gelificou quando ficou exposto à atmosfera. No entanto, esta descoberta, importante para as bases da química, permaneceu confinada ao domínio da ciência básica por quase um século. O reconhecimento foi obtido na década de 30 quando Geffcken [35], demonstrou que o processo de gelificação poderia ser utilizados na preparação de filmes de óxidos, os quais foram desenvolvidos pela companhia alemã de vidros Schott[35].

O PSG é uma rota físico-química utilizada para sintetizar óxidos inorgânicos a partir da obtenção de um sol (solução diluída composta por partículas coloidais em um líquido), posteriormente o sol é gelificado (o gel é formado quando as partículas constituintes do sol se ligam formando uma estrutura rígida que imobiliza a fase líquida em seus interstícios), e finalmente, a remoção do solvente [35,36]. A dispersão dos íons metálicos formadores da rede favorece uma boa homogeneização dos solventes orgânicos, sendo necessárias baixas temperaturas para promover a remoção dos compostos orgânicos e curtos tempos de processamento [37].

Tradicionalmente, a síntese de materiais via o PSG é efetuada a partir de precursores na forma de alcóxidos metálicos, no entanto, constantemente tem sido relatado a sua substituição por sais orgânicos ou inorgânicos, uma vez que os alcóxidos apresentam várias desvantagens tais como: solubilidade limitada, elevado custo dos reagentes, toxicidade das soluções e longos períodos para ocorrer as reações[6,38-42].

De modo geral, a síntese de materiais via o processo Sol-Gel ocorre em 4 etapas [35,36]:

1. Obtenção de um sol (suspensão de partículas sólidas coloidais em um líquido)
2. Gelatinação do sol;
3. Obtenção de um gel “seco”. Nesta etapa ocorre a remoção do solvente, restando apenas o gel “seco” (aerogel ou um xerogel). No aerogel, a remoção do solvente ocorre com a aplicação de pressão, acima de uma pressão crítica, já no xerogel, o solvente é removido por evaporação normal da fase líquida[35].
4. Aquecimento do xerogel para eliminação completa do solvente remanescente e obtenção de estruturas cristalinas compostas por partículas com distribuição uniforme de tamanho (nanométricas ou micrométricas).

Estas etapas estão representadas esquematicamente na [Figura 2](#).

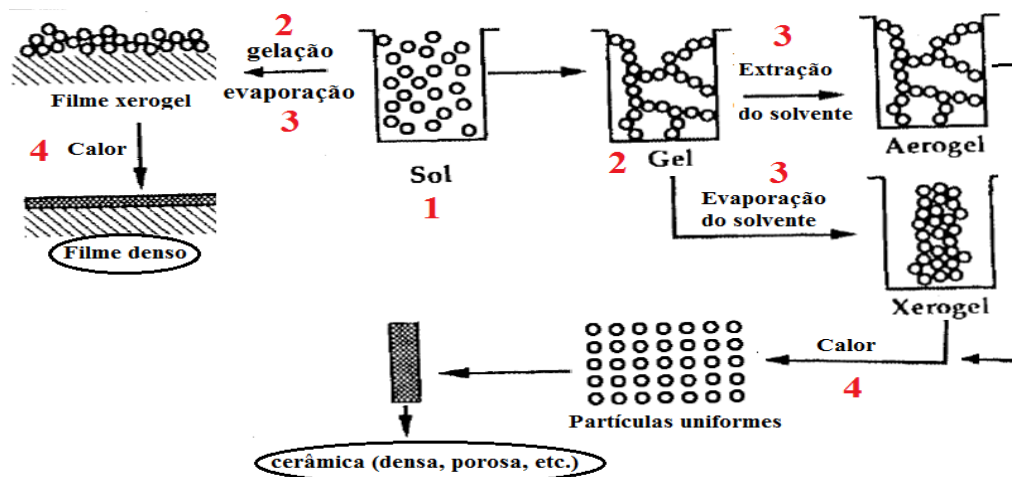


Figura 2: Um esquema de síntese de materiais via Processo Sol-Gel (adaptado de Brinker, 1990)

A obtenção dos géis a partir de precursores alcóxidos é feita em duas etapas: hidrólise e condensação, neste caso, a obtenção dos óxidos é feita a partir da reação de hidrólise causada nos precursores levando-os à formação de ligações M-OH, onde M representa o precursor metálico proveniente do reagente de partida. Se a fonte dos íons para formar a rede óxida for alcóxidos metálicos, a hidrólise pode ocorrer adicionando água, pois os metais alcóxidos se ligaram a outros metais alcóxidos através de uma ponte de hidrogênio, e neste processo, libera um hidrogênio. Assim, o sol formado tende a se ligar com um grupo OH(hidroxila) que volta a reagir com outro metal alcóxido possibilitando a formação de inúmeras cadeias. A quantidade de pontes e o número de ligações formadas com o metal alcóxidos dependem da espécie metálica e do grupo alcóxido presente[35,36]. As equações (1) e (2) abaixo representam, respectivamente, as reações de hidrólise e condensação, onde R representa um radical orgânico, que pode ser um álcool[35,36].



2.3. PROCESSO SOL-GEL PROTEICO (PSGP)

A partir da observação da cinética da maturação da água de coco, em 1998, pesquisadores do Laboratório de Produção e Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Sergipe (LPCM-DFI-UF) desenvolveram um novo processo de síntese de materiais baseado na dissolução de sais orgânicos em água de coco (*Coco nuscifera L*) processada, e, por possuir característica comuns ao processo Sol-Gel, foi nomeado de Processo Sol-Gel Proteico (PSGP)[46]. Neste processo a água de coco é utilizada como solvente dos reagentes de partida, os quais são compostos por sais metálicos na forma de nitratos, cloretos e sulfatos, não sendo necessária a utilização de alcóxidos como fonte dos íons metálicos para a formação de compostos óxidos[23].

Desde o ano 2000, com o trabalho de Duque et al.[43], vários trabalhos tem sido publicados relatando o sucesso da síntese de materiais via PSGP[44-47], motivando à executar novos estudos visando aperfeiçoamento deste processo.

A água de coco apresenta, em média, pH em torno de 5,5 e sua composição média em gramas para cada 100 mL é mostrada na [Tabela 1](#).

Tabela 1: Composição da água de coco em g/100 mL.[48-50]

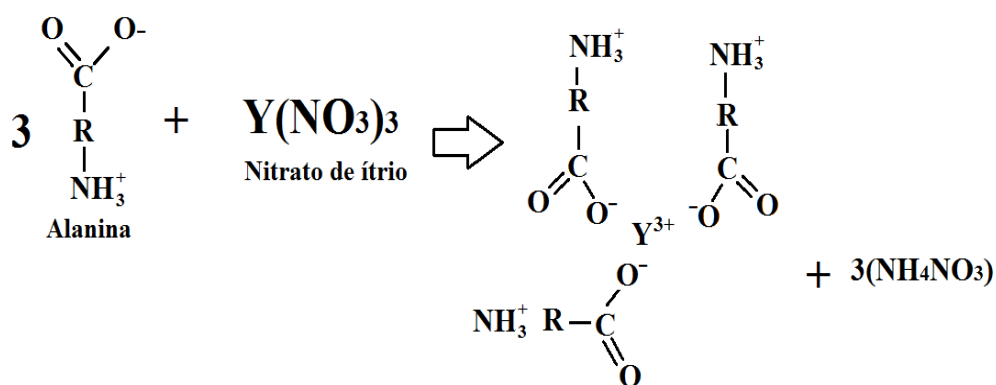
Sólidos totais	Açúcares totais	Sacarose	Açúcares redutores	Glicose	Frutose	Proteínas	Gorduras
4,5	2,7	3,0	1,3	1,2	0,8	0,25	0,51

As proteínas são formadas por aminoácidos que contém um grupo base (NH_2 -grupo amino) e um grupo ácido (COOH -grupo carboxila). As propriedades exibidas pelos aminoácidos, tais como: comportamento anfótero, não são voláteis e sofrem reações de polimerização, os colocam como sendo as possíveis estruturas responsáveis que ancoram os íons metálicos provenientes dos sais de partida. As proteínas presentes na água de coco

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COO}^- \\
 | \\
 \text{NH}_3^+ \\
 \text{(Alanina)}
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{c}
 \text{NH}_2 \\
 | \\
 \text{C} = \text{NH}_2^+ \quad (\text{Arginina}) \\
 | \\
 \text{NH} \\
 | \\
 \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COO}^- \\
 | \qquad \qquad \qquad | \\
 \text{NH}_3^+ \qquad \qquad \text{NH}_3^+
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COO}^- \\
 | \qquad | \\
 \text{SH} \quad \text{NH}_3^+ \\
 \text{(Cisteina)}
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{c}
 \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COO}^- \\
 | \qquad | \\
 \text{OH} \quad \text{NH}_3^+ \quad (\text{Serina})
 \end{array}$$

No PSGP, as reações de hidrólise e condensação ocorrem quase que de forma simultâneas quando os íons catiônicos presentes nos sais de partida se ligam aos aminoácidos presentes na água de coco, principalmente na alanina, que possui oxigênios carregados negativamente. Neste aminoácido, o ânion é ancorado no grupo amino, e o cátion metálico proveniente de cada sal de partida é ancorado no grupo carboxila. Na [Figura 4](#) é mostrado um exemplo de uma das várias possibilidades de reações que envolve a ancoragem do cátion metálico em um aminoácido. Nesta reação, o ítrio é ancorado no oxigênio carregado negativamente do grupo COO^- , e um dos produtos é o nitrato de amônio.



9

O PSGP, quando comparado com outras rotas de síntese, apresenta vantagens tais como baixas temperaturas e curto tempo necessário para a síntese de materiais (levando à redução do gasto energético), os cátions metálicos são dispersos uniformemente nas proteínas levando à boa homogeneização, além de não necessitar de equipamentos sofisticados [23, 43-47].

Entretanto, pode apresentar como desvantagem a presença de impurezas provenientes da água de coco, tais como os íons Na^{1+} , K^{1+} , Mg^{2+} e Ca^{2+} , os quais variam em quantidade dependendo do tipo de coco, das condições de plantio, de colheita, do tempo de maturação, do tipo de adubos utilizados na fertilização do solo, do tipo de solo, e etc.[48-50].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. INTRODUÇÃO

As caracterizações dos nanopós sintetizados foram divididas em duas seções:

Seção 1- Caracterização Estrutural, onde são apresentadas e discutidas as técnicas utilizadas, e o regime de operação dos equipamentos utilizados. Neste conjunto, além da descrição da preparação das amostras via o PSGP, são incluídas os estudos e as caracterizações feitas pelas técnicas de Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimétrica (TGA), Difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia (EDX) e Espectroscopia de Absorção de raios X (XAS) na região de XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure).

Seção 2- Caracterização Óptica. Nesta seção são apresentadas e discutidas as técnicas utilizadas caracterizar opticamente os nanopós sintetizados, e da mesma forma que na Seção 1, são apresentados o regime de operação dos equipamentos utilizados. Neste conjunto, são incluídas as caracterizações feitas por Fotoluminescência (PL), Radioluminescência (RL), e o cálculo do tempo de vida luminescente.

3.2. SEÇÃO 1-CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

3.2.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS VIA PROCESSO SOL-GEL PROTEICO

Foram sintetizados nanopós de $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) puros e dopados em concentrações iguais a 1 e 2 mol% de Ce^{3+} e Eu^{3+} em relação ao Y^{3+} . Todas as soluções foram produzidas com concentração molar de $0,005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e o volume final de cada solução foi igual a 20 ml. A obtenção dos nanopós foi feita em três etapas conforme descritas a seguir:

i) As amostras puras foram obtidas adicionando-se estequiometricamente, na razão $3[Y]/5[Al]$, os sais de nitrato de ítrio ($Y(NO_3)_3$ (99,99% Cathay Advanced Materials Ltda.)) e nitrato de alumínio nonahidratado ($Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ (99,997% Sigma Aldrich)) em água de coco (coco nuscifera L), a qual foi previamente filtrada para eliminação de resíduos da casca do coco, agitando-os manualmente para que ocorresse a completa dissolução. As amostras dopadas em concentrações iguais a 1 e 2 mol% de európio e cério (YAG:Eu e YAG:Ce) foram obtidas seguindo o mesmo procedimento adotado para obtenção das amostras puras, sendo que nestas, ou o sal de nitrato de európio, $Eu(NO_3)_3$ (99,99% Cathay Advanced Materials Ltda.), ou o de nitrato de Cério (III) hexahidratado $Ce(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ (99,99% Sigma Aldrich) foi adicionado junto com o $Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$, em taxas iguais a $[1\%Eu \text{ ou } 1\%Ce]/[99\%Y]$ ou $[2\%Eu \text{ ou } 2\%Ce]/[99\%Y]$ em relação ao $Y(NO_3)_3$, na água de coco filtrada (Tabela 2).

Nesta etapa, de acordo com o descrito por MACEDO (1998), ocorre a formação do sol quando os íons metálicos são imobilizados, em escala atômica. Tal imobilização pode ocorrer através da união dos íons metálicos provenientes dos sais a um aminoácido, ou a vários aminoácidos dentre os que estão presentes na água de coco.

ii) Os sóis obtidos em i) foram colocados em um béquer (tampado com papel filme, no qual foi feito alguns furos para eliminar os vapores produzidos durante a evaporação da água) sobre uma chapa quente que permaneceu em 100°C durante 24 horas para que toda água fosse eliminada afim de produzir o xerogel, o qual é semelhante a estrutura esponjosa que está mostrada na mostrada na [Figura 5](#).

iii) Os xerogéis obtidos em ii) foram calcinados para promover a eliminação da matéria orgânica, a eliminação de fase amorfa, e, conseqüentemente obtenção dos pós nanocristalinos que possuíssem a fase única YAG.

Tabela 2: Amostras, reagentes e condições de calcinação

Condições de calcinação	Amostra	Reagentes				Água de Coco
		Y(NO ₃) ₃	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Eu(NO ₃) ₃	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	
950 °C/2h 950 °C/3h 1050 °C/2h	YAG Puro	X	X	-	-	X
	YAG:Eu ³⁺	X	X	1mol%	-	X
	YAG:Eu ³⁺	X	X	2mol%	-	X
	YAG:Ce ³⁺	X	X	-	1mol%	X
	YAG:Ce ³⁺	X	X	-	2 mol%	X

As calcinações dos xerogéis foi efetuada em um forno elétrico com aquecimento programado a partir da temperatura ambiente(programação padrão do forno), a uma taxa de aquecimento igual a 10°C/min até a temperatura igual a 950°C, permanecendo nesta temperatura durante 2 horas. A adoção desta condição de calcinação motivada devido aos relatos da literatura sobre a síntese de materiais via PSGP, a qual, ocorre em poucas horas[23].Devido ao observado nos resultados de DRX, a uma taxa de aquecimento similar à condição descrita anteriormente, também foram calcinados xerogéis em 1050°C durante 2 horas. Após a observação dos resultados de DRX dos pós sintetizados na segunda condição de calcinação, e baseado na observação visual dos difratogramas da primeira condição, uma nova condição de calcinação foi avaliada, 950°C durante 3 horas,

os resultados obtidos após cada condição serão descritos na seção 4.1.2. Após o patamar de temperatura, as amostras foram resfriadas naturalmente até a temperatura ambiente.

Conforme observado na [Tabela 1](#), na água de coco coexistem várias substâncias formadas por estruturas complexas. Aliado a esse fator há ainda a variação da composição química média da água, a presença de íons alcalinos e alcalinos-terrosos. Tais fatores torna difícil a obtenção de equações que representem de maneira clara e concisa as etapas, e as possíveis reações que ocorrem em cada etapa, desde a obtenção dos sóis até a síntese dos pós de YAG via o PSGP. No entanto, conforme relatado por Macêdo (1998), Duque (2000) e Montes (2004), admite-se que os sais de nitratos são totalmente dissolvidos na água de coco e os íons necessários para a formação a rede óxida, são ancorados conforme descrito na seção 2.3.

Já para os íons alcalinos e alcalino-terrosos não há relatos sobre a presença, a quantificação destes, e como são eliminados durante o processo de síntese, e quais são os efeitos da presença destes nos materiais sintetizados via o PSGP.

Diante dessa observação, e tendo em vista a aplicação proposta para o material sintetizado, assim como também investigar os efeitos da presença dos íons contaminantes nas propriedades estudadas, torna-se necessário determinar a quantidade e os possíveis locais(sítios) na matriz óxida sintetizada onde estarão localizados os íons.

A síntese de nanopós de YAG puros ou dopados via o PSGP não foi relatada na literatura científica, conferindo ao presente trabalho um estudo pioneiro no que concerne às discussões das propriedades observadas nos pós sintetizados via esta metodologia. Espera-se obter nanopós sem a presença de impurezas alcalinos e alcalinos terrosos ou, se for constatada a presença destes, que a presença não altere de modo negativo chegando ao ponto de impossibilitar o estudo das propriedades ópticas e estruturais exibidas pelos nanopós.

Um diagrama representativo das etapas de síntese é mostrado na [Figura 5](#).

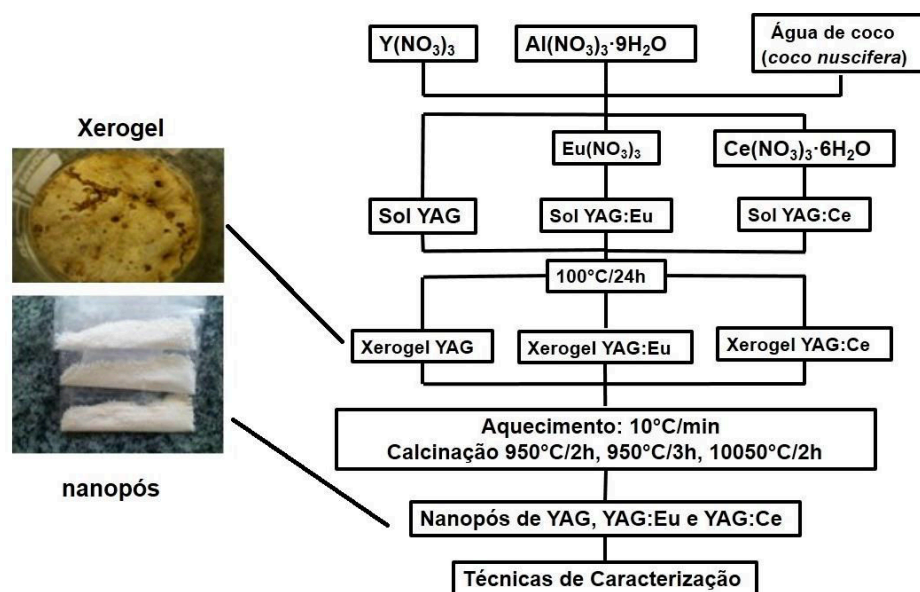


Figura 5: Diagrama representativo das etapas de síntese dos nanopós de YAG puros e dopados via Processo Sol-Gel Proteico.

3.2.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA(TGA) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL(DTA)

As análises térmicas compreendem um grupo de técnicas nas quais uma ou mais propriedades de uma amostra são estudadas enquanto esta é submetida a programa controlado de tempo e temperatura. Este programa pode ser um aquecimento ou um resfriamento a uma taxa constante, por exemplo, $10^\circ C/min$, ou pode ser uma análise realizada em condições isotérmicas. As propriedades estudadas podem incluir as propriedades físicas e químicas da amostra, ou o(s) seu(s) produto(s), gerados após o tratamento térmico [51].

Os resultados de TGA e DTA obtidos são apresentados em forma de curvas, as quais contêm informações a respeito dos parâmetros medidos, os quais podem ser: perda de massa em função da temperatura, temperatura ou faixa de temperatura necessária par

obtenção de um material com uma única fase cristalina, sendo essas características associadas a processo exotérmicos ou endotérmicos que ocorrem durante o programa de temperatura [51].

A termogravimetria (TGA, ou simplesmente TG) é utilizada para medir mudanças na massa da amostra, que podem ser perda ou absorção de massa [51], sendo que as mudanças são medidas comparando a massa da amostra à massa de uma referência inerte durante a execução do programa de variação da temperatura. Neste trabalho a referência inerte foi um cadinho de platina.

As diferenças entre as temperaturas da amostra e da referência ocorrerão sempre que a amostra passar por algum processo endotérmico ou exotérmico, sendo, portanto, a curva de Análise Térmica Diferencial (DTA) um registro da diferença entre as temperaturas da amostra e da referência, em função da temperatura da fonte de calor. Nesse aspecto, o estudo da curva de DTA constitui uma ferramenta essencial, uma vez que pode ser utilizada para obter informações sobre a temperatura, ou faixa de temperatura, na qual podem ocorrer processos exotérmicos ou endotérmico tais como fusão, cristalização, assim como também pode ser utilizada para prever em que faixa de temperatura pode ocorrer mudança de fase[51]. Muitos processos térmicos, endo ou exotérmicos, também são acompanhados de variações na massa da amostra e, nestes casos, a combinação das duas técnicas é importante para ajudar na identificação do processo em questão.

Processos que envolvem a perda de massa e que são endotérmicos são comumente associados a vales nas curvas de DTA. Pode haver pequenas ou grandes perdas de massa devido a fenômenos exotérmicos, tal como numa reação altamente exotérmica(semelhante a uma reação de combustão), promovidas pela queima de combustíveis orgânicos (Glicose e outros açúcares)[51,52], e os picos presentes na curva

de DTA correspondem a processos exotérmicos. Processos tais como transições de fase, desidratação e reações de redução produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalização, oxidação, e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos.

As medidas simultâneas de DTA e TGA foram realizadas em uma taxa de aquecimento igual a 10°C/min sobre um fluxo de 100ml/min, em atmosfera de ar sintético, em um equipamento da TA Instruments, modelo SDT 2960. Em torno de 7 mg de xerogel pré-calcinado foi colocado em um porta amostra de Pt. As curvas de DTA e TGA do porta amostra de Pt vazio, foram feitas nas mesmas condições e os resultados foram subtraídos das curvas das amostras. O objetivo dessas análises foi determinar a melhor temperatura de calcinação dos pós para a obtenção de pós cristalinos com fase a única YAG.

3.2.3.DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Os raios X foram descobertos pelo Físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen em 1895, quando realizava experimentos com descargas elétricas em gases rarefeitos através de tubo de Crookes, e devido à essa importante descoberta, em 1901, ele foi laureado com o Prêmio Nobel de Física.

Anos mais tarde, Max Von Laue durante o desenvolvimento de sua tese de doutorado, aplicou os raios X na física de difração em cristais, ao adotar um modelo teórico discutido com Ewald. No desenvolvimento do modelo, os cristais foram assumidos como sendo pequenos osciladores tridimensionais espaçados periodicamente com distâncias na ordem do comprimento de onda dos raios X, e então Laue propôs que o cristal poderia ser considerado como uma grade ideal para que ocorresse a difração de

raios X. Partindo dessas conjecturas, Laue obteve o primeiro difratograma de raios X e formulou a primeira teoria da difratometria de raios X em cristais. Por este trabalho, Laue foi laureado com Prêmio Nobel de Física em 1914.

No ano seguinte, William Henry Bragg e William Laurence Bragg desenvolveram a teoria para que a da difração de raios X pudesse ser utilizada como ferramenta de análise estrutural dos materiais. Para o desenvolvimento da teoria, foram adotadas as seguintes condições:[53]

- i- Ao incidir nos materiais, os raios X podem ser espalhados elasticamente, isto é, o fóton de raios X não perde energia devido a colisão, fenômeno conhecido como espalhamento coerente ou espalhamento Thomson.
- ii- Após a colisão com o(s) elétron(s) dos elementos constituintes do material irradiado, o fóton de raios X sofrerá mudança na sua trajetória, mas, manterá sua energia e fase antes da colisão.

Partindo da observação que em uma estrutura cristalina os átomos são organizados de maneira regular de forma que o espaçamento entre eles é comparável com a magnitude do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se observar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e assim o fenômeno da difração de raios X pode ser observado para vários ângulos [Figura 6](#)[53].

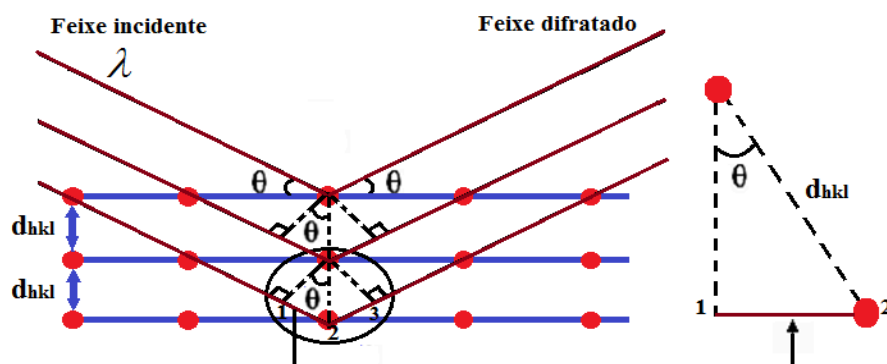


Figura 6: Difração de raios X por planos cristalinos.

Intrinsecamente, a teoria diz que: para que ocorra a interferência construtiva é necessário que a diferença entre as distâncias percorridas pelos raios X espalhados pelos átomos nos diferentes planos cristalinos seja igual ao múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente. Matematicamente:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} \quad (3)$$

Onde n é um número inteiro e representa a ordem da interferência construtiva, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} é a distância interplanar característica de uma família de planos paralelos(hkl), θ_{hkl} é o ângulo de incidência da radiação (ângulo de Bragg).

Para a maioria de substâncias cristalinas, a característica mais comum analisada por DRX é a confirmação da formação de uma fase gerada após um procedimento, tal como um tratamento térmico, por exemplo, uma calcinação[53].

A avaliação das fases cristalinas presentes nas amostras foram realizadas pela técnica de difração de raios X do pó (DRX) em um difratômetro de raios X Rigaku, modelo RINT 2000/PC Ultima⁺, usando radiação Cu K α , com 2θ no intervalo entre 10° e 90°, tensão e corrente no tubo iguais a 40 kV/40 mA, em passo de 0,02°, modo de varredura contínua, a uma velocidade de 2°/min.

3.2.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA(MEV)

Um microscópio eletrônico de varredura, também conhecido por MEV, é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise das características morfológicas de materiais. Um MEV é constituído por uma fonte de elétrons, que está inserida em uma coluna, sob vácuo, com pressões inferiores a 10⁻⁴ mbar. Desta fonte, parte um feixe elétrons que possuem energia entre algumas centenas de eV até centenas

de keV, os quais são orientados até a amostra por lentes magnéticas condensadoras, incidindo-os em uma pequena área. A varredura do feixe sobre a superfície da amostra é feita por um conjunto de bobinas defletoras ao aplicar sobre elas campos magnéticos. Dependendo das condições de preparação e tipo de amostra, varreduras em tempos mais longos permitem melhores qualidades nas imagens (micrografias) geradas[54-56].

A interação dos elétrons do feixe com a superfície da amostra provoca interações que resultam em emissões de elétrons da superfície da amostra, sendo que estes últimos são utilizados para gerar as micrografias.

Uma parte desses elétrons emitidos formam as imagens ES, ou seja, imagens formadas por elétrons secundários. Outra parte dos elétrons emitidos é refletida e são coletados por um detector transformando-os em sinal para gerar as imagens BSE, ou seja, são imagens formadas a partir de elétrons retroespalhados.

O sistema clássico de um MEV consiste em um tríodo baseado na emissão termoeletrônica de um filamento de tungstênio. Este filamento com aproximadamente 0,1 mm de diâmetro é aquecido por uma corrente de aproximadamente 2,5 A, atingindo uma temperatura próxima a 2500°C, em que ocorrem emissão termiônicas e pode fornecer um feixe eletrônico em 30 keV, com uma densidade de corrente de até 50 A/cm².

Outros tipos de MEV são constituídos por um canhão com filamento de hexaboreto de lantânio (LaB₆), que é aquecido indiretamente a 1700°C, e o canhão com sistema de emissão de campo.

No sistema de emissão de campo(FEG-SEM), A extremidade do canhão tem a forma de uma ponta que é extremamente fina, com um raio da extremidade da ordem de 100 nm. Quando mantida a uma polarização de alguns kV em relação ao ânodo de extração, esta ponta fica submetida a um campo elétrico da ordem de $5 \cdot 10^7$ volts/cm.

Apesar das dificuldades do FEG-SEM tais como a necessidade de alto vácuo ($\sim 10^{-8}$ torr) e a alta sensibilidade às flutuações do campo elétrico, este sistema é bem mais brilhante e possibilitar obter melhores micrografias em elevadas magnificações (1000 kX).

A morfologia e o tamanho das nanopartículas foram analisadas a partir de micrografias obtidas em um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo FEG-SEM, JEOL JSM 7500F. Para as análises de tamanho e morfologia, suspensões dos pós calcinados foram preparadas em álcool isopropílico, e utilizando uma sonda de ultrassom de ponta foi utilizada para dispersar as partículas na solução, e após, as soluções foram depositadas sobre discos de carbono previamente polidos.

Os detalhes sobre as condições de operação para a aquisição das imagens serão apresentados nas micrografias no capítulo de resultados.

3.2.5. ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDX)

Devido às interações do feixe de elétrons com a amostra também ocorrem emissão de raios X pela amostra durante o bombardeamento, e estes podem ser utilizados para analisar a composição química elementar de um ponto, ou de uma região de uma amostra, possibilitando a identificação de praticamente todos os elementos químicos presentes [54-56].

A análise microscópica da composição química de uma determinada amostra bombardeada por um feixe de elétrons consiste em medir os raios X característicos emitidos pelos constituintes da amostra presentes na região analisada. Os raios X são características específicas do número atômico dos elementos e, o seu comprimento de onda ou sua energia, podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo

a radiação, e, através da análise dos picos obtidos no espectro, podem ser determinados os elementos presentes na amostra [54-56].

A técnica de EDX é uma importante ferramenta de microanálise em que pode-se determinar a composição química qualitativa ou semi-quantitativa de regiões ou fases em uma amostra. Acoplado a um microscópio eletrônico de varredura, um detector de raios X, feito a partir de elementos semicondutores, é posicionado de forma que a maior quantidade possível de raios X emitidos pela amostra possa ser coletado por ele [54-56]. O sinal emitido pelo elemento semicondutor é proporcional à energia do fóton de raios X incidente. O esquema de detecção consiste basicamente em raios X que atravessam uma janela de berílio e produz um par de elétron-buraco em um cristal de silício dopado com lítio. Para formação de cada par é necessária uma energia de 3,8 eV. Assim, o número de pares produzidos por um fóton que possui energia E, será $E/3,8$. Ao serem detectados os fótons geram uma corrente, que possui intensidade proporcional à sua energia antes da incidência, a qual é pré-amplificada e processada em um sistema eletrônico. Depois de amplificada, a corrente é encaminhada para um analisador multicanal, onde são acumuladas as contagens correspondentes à energia de cada fóton processado. Esta contagem é representativa da proporção de cada elemento presente e dá origem a um espectro. A análise do espectro permite a identificação dos elementos químicos constituintes da região analisada [54-56].

A composição química das amostras foi analisada em um MEV da JEOL, modelo JSM 6510LV equipado com um sistema analisador espectroscópico baseado na dispersão de energia pelos raios X(EDX). Foram utilizadas pastilhas de dimensões iguais a 6 mm x 2 mm, (confeccionadas em um pastilhador de aço inoxidável) as quais foram presas ao porta amostra com fita de carbono. Foi utilizada uma tensão de aceleração igual a 10 kV, e o tempo de coleta dos fótons foi em torno de 90 segundos.

3.2.6.ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X (XAS)

A espectroscopia de Absorção de raios X (X-ray Absorption Spectroscopy - XAS) compreende o estudo detalhado de como um átomo absorve raios X em uma faixa de energia que está compreendida entre, as proximidades e acima da energia de ligação dos elétrons localizados nas camadas mais próximas do núcleo atômico de um átomo específico. Nessa faixa de energia, o coeficiente de absorção dos raios X apresenta um salto, que é chamado de borda de absorção[57-61]. O espectro de absorção de raios X observado para um átomo específico é sensível a vários fatores, tais como o seu estado de oxidação, o número de coordenação, e às espécies atômicas imediatamente vizinhas ao elemento analisado. Assim, pode-se utilizar a técnica de XAS para determinar características particulares exibidas por um átomo, como por exemplo, o seu estado de valência e a estrutura atômica local em seu redor[57-61].

Por se tratar de uma investigação de propriedades atômicas, existem poucas restrições no tipo de amostra que pode ser estudada, não sendo requerido que o material, por exemplo, seja cristalino, tornando viável sua aplicação no estudo de materiais que são formados por estruturas altamente desordenadas, e até mesmo em soluções[57-61]. Adicionalmente, o estudo pode ser feito em materiais que possuem elementos em baixas concentrações, permitindo medidas diretas e únicas do estado químico e físico desses elementos.

As medidas de absorção de raios X são relativamente simples. Entretanto, necessita-se de uma fonte de raios X com altas intensidades na qual possa-se variar continuamente a energia dos fótons dos raios X e que possa ser possível a obtenção de um espectro com boa relação sinal/ruído. Uma fonte que possui essas características é uma fonte de luz síncrotron, na qual, a luz de alta intensidade e energia é gerada quando portadores de

cargas (em geral elétrons ou pósitrons) são acelerados à velocidades relativísticas, e em algum trecho do percurso dentro de uma órbita fechada composta por sistemas de ultra-alto-vácuo, denominada de anel de armazenamento, sofrem deflexões geradas por campos magnéticos. A luz gerada no anel pode ser gerada a partir da aceleração de um único pacote (single bunch), ou vários pacotes (multibunch) de portadores de carga.

Apesar da medida de XAS ser relativamente simples, o entendimento dessa técnica envolve, de modo complexo, a química e a física moderna, tornando um grande desafio, tratar os dados de maneira adequada para que destes obtenha-se resultados confiáveis.

Um espectro de absorção de raios X (ver exemplo na [Figura 7](#)) é tipicamente dividido em duas regiões: X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) e Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS). Fisicamente, as duas regiões possuem a mesma origem, sendo feita a distinção no momento da interpretação dos dados.

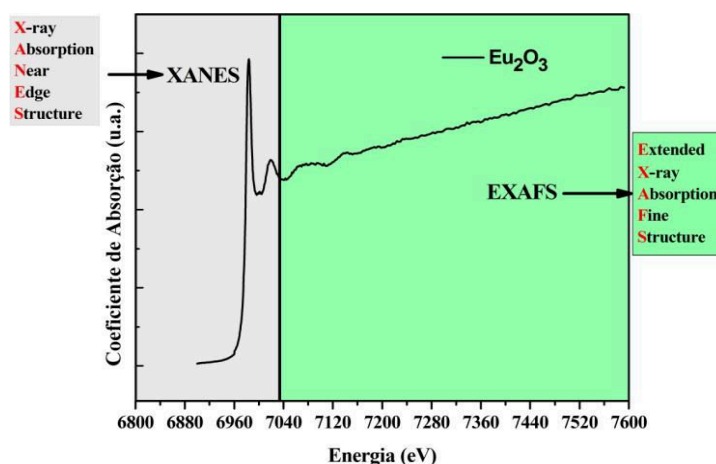


Figura 7: Espectro típico de absorção de raios X para uma amostra de Eu_2O_3 , adquirido no modo de transmissão a 300 K, mostrando as regiões de XANES e EXAFS.

A diferença entre XANES e EXAFS está na energia cinética do fotoelétron espalhado. Em baixas energias, o espalhamento dos fotoelétrons pelos átomos do material ocorre em todas as direções sobre várias camadas de vizinhos, e as oscilações eletrônicas contêm um termo de espalhamento múltiplo. Já para altas energias dos fotoelétrons, no domínio de EXAFS, o livre caminho médio dos elétrons é limitado segundo um

espalhamento simples. Contudo, é difícil determinar com precisão a energia do fotoelétron que corresponde à transição do regime de espalhamento múltiplo daquele do espalhamento simples.

A região de XANES compreende a faixa de energia que vai desde a borda de absorção até cerca de 50 eV acima desta. Nesta região, o comprimento de onda do fotoelétron possui magnitude comparável às distâncias interatômicas e, portanto, é rico em informações cristalográficas do átomo absorvedor, como por exemplo, seu estado de oxidação, a coordenação química (coordenação octaédrica ou tetraédrica), enquanto que as oscilações do coeficiente de absorção, objetivo de estudo da técnica da EXAFS, são utilizadas para determinar as distâncias, o número de coordenação e as espécies vizinhas ao átomo absorvedor, fornecendo informações estruturais sobre as duas ou três primeiras camadas de coordenação do átomo a ser estudado.

A energia de absorção de raios X é da ordem da grandeza da energia de ligação de um elétron pertencente às camadas mais profundas de um átomo. O espectro de absorção dos fótons pelo material é então obtido variando-se a energia do fóton incidente. Assim, energia cinética dos fotoelétrons espalhados(E_c) pode ser dada pela diferença entre a energia dos fótons incidentes ($h\nu$) e a energia de ligação do elétron do átomo (E_0), matematicamente:

$$E_c = h\nu - E_0 \quad (4)$$

Onde h é a constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-24} \text{ J}\cdot\text{s}$).

As medidas de absorção de raios X realizadas neste trabalho foram obtidas no modo de fluorescência de raios X, no qual, uma câmara de ionização posicionada antes da amostra gravava a dependência do fluxo de raios X incidente (I_0) e um detector de fluorescência de Raios X multielementos detectava a intensidade da fluorescência do

elemento de interesse, que por sua vez, é proporcional a absorção de raios X pelo material. As medidas foram realizadas na linha de luz D08B-XAFS2 (Esquema mostrado na [Figura 8](#)) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

Os espectros de XAFS foram coletados enquanto eram excitadas as bordas LIII dos íons európio e cério.

Neste trabalho, os estudos de XAFS foram realizados na região de XANES.

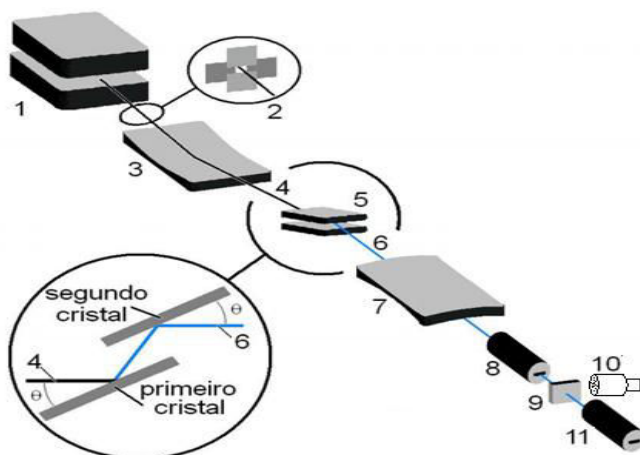


Figura 8: Esquema da linha XAFS2 do LNLS: 1) Fonte de Radiação (Dipolo D08B); 2) Fendas do feixe branco; 3) Espelho cilíndrico; 4) Feixe branco (policromático); 5) Monocromador de duplo cristal de Si(111); 6) Feixe monocromático; 7) Espelho toroidal; 8) Câmara de ionização antes da amostra (para medir $I_0(E)$); 9) amostra; 10) Detector de Fluorescência; 11) Câmara de ionização depois da amostra (para medir $I(E)$). (Adaptado de Silva, 2011).

A determinação da valência dos dopantes presentes nas amostras foi avaliada pela técnica de XANES excitando as bordas L_{III} do cério (5722 eV) e do európio (6977 eV) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas-SP, Brasil, na linha de luz D08B-XAFS2 (Proposta XAFS #4871/11). As amostras foram colocadas em um porta amostra de acrílico com ambas as extremidades coberta com uma fita de Kapton. Uma câmara de ionização foi utilizada para gravar os dados do feixe incidente e um detector do estado sólido composto por 15 elementos de germânio (Ge-15, da Canberra Inc.) foi utilizado para medir a fluorescência de raios X (XRF) da amostra. A absorção é

proporcional à taxa entre a intensidade do sinal de XRF e a contagem na câmara de ionização.

As coletas de dados de XANES foram realizadas em modo fluorescência porque as amostras foram produzidas com baixas concentrações de íons dopantes, (1 e 2% de Eu^{3+} e Ce^{3+}) e o modo de medida por transmissão é pouco sensível a essas concentrações. O modo de detecção por fluorescência de raios X, por outro lado, é bastante sensível já que ele utiliza a radiação característica do elemento em estudo.

3.3. SEÇÃO 2-CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

3.3.1 Introdução

A luminescência é um termo utilizado para descrever os fenômenos relacionados à capacidade de uma substância em converter a energia que nela incide em luz visível. A substância é composta por um material chamado de matriz hospedeira (YAG por exemplo), e um centro luminescente (por exemplo, Eu^{3+} , Ce^{3+} , e etc.), usualmente chamado de ativador, e a emissão pode ocorrer de dois modos: fluorescência e fosforescência, os quais se complementam e competem entre si.

Os materiais que exibem a fluorescência, tais como os cintiladores, apresentam emissões eletrônicas relacionadas entre estados de mesmas multiplicidade, ou, entre estados de multiplicidades diferentes, mas que podem ser parcialmente relaxadas e então, ao final, o estado predominante será de mesma multiplicidade, e desta forma possuem transições eletrônicas permitidas, levando a emissões luminescentes que ocorrem em tempos que estão na ordem de nano a pico segundos. Em sentido contrário, os materiais que exibem o fenômeno da fosforescência possuem emissões tardias (afterglow), causadas devido às transições eletrônicas proibidas, pois estas ocorrem entre estados de

diferentes multiplicidades, e as emissões ocorrem em tempos que estão na faixa de milissegundos à horas.

A emissão do íon Eu^{3+} normalmente são localizadas na região do vermelho, as quais correspondem as transições devido à transição do nível $^5\text{D}_0$ para o nível $^7\text{F}_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) da configuração $4f^6$. O nível $^5\text{D}_0$ não é dividido pelo campo cristalino ao seu redor, pois seu momento angular é igual a zero ($J=0$), entretanto, o campo cristalino promove a separação das linhas da emissão das transições dos níveis $^7\text{F}_J$. Pelas regras de seleção de paridade, se um determinado íon lantanídeo estiver ocupando um sítio na estrutura cristalina que apresenta simetria de inversão, as transições ópticas entre os níveis da configuração $4f^n$ são proibidas para uma transição do tipo dipolo-elétrico, e então, estas podem ocorrer para transições do tipo dipolo-magnético (que são mais fracas), apenas se obedecer as regras de seleção $\Delta J=0, \pm 1, 0$, onde para $J=0$, a transição é proibida. No entanto, se não há simetria de inversão nos sítios ocupados pelos íons lantanídeos, as componentes ímpares do campo cristalino podem-se misturar com as componentes de paridade oposta dos níveis da camada da configuração $4f^n$, fazendo com que as transições de dipolo elétricas não sejam proibidas e então observa-se as linhas de emissão nos espectros, as quais são chamadas de transições de dipolo-magnético forçado.

O íon Eu^{3+} apresenta as emissões mais intensas para as transições do tipo proibidas ($^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_{0-4}$), levando a um tempo de vida luminescente da ordem de milissegundos, já o íon Ce^{3+} , apresenta transições permitidas ($5d^1$ - $4f^1$), e seu tempo de vida é da ordem de nanosegundos.

3.3.2.FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)

A fotoluminescência (PL) é uma técnica de caracterização espectroscópica baseada nos registros dos espectros de emissão ou de excitação característicos de um determinado material. As medidas de PL são feitas utilizando radiação compreendidas entre a faixa do espectro eletromagnético que vai do ultravioleta próximo (Near UV) e se estende até o infravermelho próximo (Near IR)[63-68].

As medidas de PL são feitas normalmente num espectrofluorímetro, que é um equipamento composto por uma fonte de excitação policromática(usualmente uma lâmpada,) e monocromador que permite selecionar o comprimento de onda da radiação utilizada para excitação. O sinal luminoso emitido pelo material estudado é medido normalmente com um sistema composto por um monocromador acoplado a uma fotomultiplicadora[64,66,68].

No equipamento(espectrofluorímetro), dois tipos de espectros podem ser obtidos: espectro de emissão, também chamado de espectro de fluorescência, e espectro de excitação[66-69].

Para obter o espectro de emissão de um material específico, geralmente este é excitado em um valor do comprimento de onda igual àquele em que se observa a maior absorção, valor este que pode ser obtido a partir do espectro de absorção da amostra, mantendo este valor constante, e registrando os comprimentos de onda e as intensidades das emissões observadas. Pode-se também registrar as emissões que ocorrem em um comprimento de onda fixo, geralmente, naquele em que se observa a maior intensidade das emissões, enquanto se varia o comprimento de onda da excitação, sobre toda faixa observada no espectro de absorção. Apesar de em ambos os procedimentos serem

registradas as emissões da amostra, o primeiro e denominado de espectro de emissão e o segundo, espectro de excitação[63-68].

As medidas de fotoluminescência foram feitas em um espectrofluorímetro da ISS Inc., modelo PC1, tendo como fonte de excitação uma lâmpada de Xenon de 300W. com possibilidade de varredura em modo excitação e emissão, ou em ambos simultaneamente. Os sinais de PL foram coletados usando uma fibra óptica acoplada a um espectrofotômetro modelo Maya 2000Pro da Ocean Optics Inc., o qual foi conectado via USB a um computador para processamento dos dados.

Para as amostras de YAG dopados com o íon Eu^{3+} , os espectros de PL foram coletados com excitação em 245 nm.

3.3.3. RADIOLUMINESCÊNCIA (RL)

Para que um material luminescente emita luz é necessária que este absorva uma determinada quantidade de energia proveniente de uma fonte de excitação, para que o seu estado excitado(instável) seja populado. Desta forma, o tipo de luminescência exibidas por um material dependerá do tipo de energia envolvido no processo de excitação [63,69].

Certos materiais ao serem irradiados por raios X, por partículas α e β , assim como também a radiação γ , exibem o fenômeno da emissão de luz na região do visível. À essa emissão de luz dá-se o nome de radioluminescência (RL) e os matérias que a exibe são chamados de cintiladores. Os materiais cintiladores são largamente aplicados em diversos seguimentos, tal como na área médica, como por exemplo, em detectores de raios X utilizados em tomografia computadorizada, e em chapas de radiografias convencionais e em radiografia digital, na área de segurança, por exemplo em detectores para inspeção de bagagens[3,10,40,70,71].

Dentre as diversas propriedades de um material cintilador, o espectro de emissão exibido por um material excitado constitui uma importante ferramenta de análise e direcionamento para aplicações, pois este fornece informações a respeito da distribuição espectral da luz emitida pelo material. Outra importante propriedade exibida por um cintilador é o tempo de vida do decaimento luminescente, uma vez que em sistemas de formação de imagens, o tempo de decaimento da luminescência, neste caso, radioluminescente, será determinante para a resolução da imagem formada[67].

O processo de emissão de um cintilador pode ser dividido em emissão primária e emissão pós-luminescente, conhecida como afterglow, sendo este um processo de emissão fosforescente(emissão por longos tempos, podendo ir de alguns microssegundos até algumas horas) que compete diretamente com a cintilação.

No modelo mais simples, conhecido como modelo de primeira ordem, a intensidade do decaimento é dada pela dada por uma lei exponencial representada pela equação (5):

$$I = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (5)$$

Onde τ é o tempo de vida no estado excitado, e para cintiladores rápidos é desejado que seja da ordem de nanosegundos[67,70,71,72-74].

As medidas de RL foram feitas excitando as amostras com raios X de um tubo de Cu otimizado para a radiação $K\alpha$, operando em 40 kV/40 mA. Os espectros de RL foram coletados usando um sistema composto por um espectrômetro Maya 2000Pro (OceanOptics Inc.) acoplado a uma fibra óptica para coleta do sinal e um computador para processamento dos dados.

Para medidas dos tempos de vida ou tempos característicos de um cintilador é necessário uma fonte de radiação pulsadas com pulsos mais estreitos que os tempos a serem medidos. Este tipo de medida pode ser feita utilizando a radiação síncrotron, pois

esta normalmente fornece fótons de acordo com os pacotes de elétrons que viajam no anel de armazenamento.

O LNLS disponibiliza uma vez por ano o modo de operação single bunch no qual um único pacote de elétrons percorre o anel em intervalos de tempo de ~ 311 ns com largura de pulso de luz produzida por este pacote único entre 120 a 350 ps. Este modo de operação é bastante conveniente para medidas de tempo de vida de radioluminescência para cintiladores rápidos com vantagem adicional que a excitação além de ser pulsada, pode ser monocromatizada em um grande intervalo de energia. Esta última característica possibilita que a luz de excitação possa ser sintonizada para o máximo de absorção/excitação de um determinado material em função da energia de excitação dos raios X incidentes. Adicionalmente, a taxa de processamento dos pulsos em fonte de radiação síncrotron é tal que os dados podem ser acumulados rapidamente (exemplo, 100000 contagens/s), evitando erros de acúmulos[71-74].

As medidas de tempo de vida de radioluminescência foram coletados na linha de luz XAFS2 no LNLS, XAFS, proposta #4871/11, operando em modo de pacote único (single bunch). O pulso de raios X utilizado para excitar as amostras foi produzido com uma largura temporal em torno de 120 ps, medido nos dias do experimento no LNLS.

Os sinais emitidos pelas amostras ao serem estimuladas pelos raios X da fonte síncrotron foram coletados por um sistema detector de luz constituído por uma fotomultiplicadora (R928 PMT da Hamamatsu Photonics, tempo de resposta típico ~ 8 ns) e um osciloscópio (WavePro 735Zi, Teledyne LeCroy), no qual o sinal da PMT foi recebido por um dos canais de largura de banda igual a 3,5 GHz e 40,00 GSa/s. O controle de sincronismo do sinal emitido pelos raios X do síncrotron (sinal de trigger), foi feito em um segundo canal do osciloscópio, usando uma onda quadrada produzida em sincronia com a frequência de revolução do pacote de elétrons no anel de armazenamento do LNLS.

As medidas foram feitas com fótons de energia em torno das bordas L_{III} dos dopantes e a média de 100000 pulsos foi coletado para cada medida. Foram feitas 3 medidas para cada energia e o sinal de fundo correspondente ao ruído da eletrônica (leitura do osciloscópio sem a incidência de raios X na amostra) foi subtraído do sinal obtido da amostra exposta aos raios X. Os valores do tempo de vida da luminescência foram calculados a partir do ajuste das curvas de decaimento a um modelo de exponencial bimodal de decaimento, conforme descrita na equação (6).

$$I(t) = I_{\infty} + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (6)$$

A_1 e A_2 representam a intensidade relativa da magnitude dos dois decaimentos, τ_1 e τ_2 representam as constantes características relativas ao tempo de decaimento de duas componentes, e I_{∞} representa a fração da luminescência que não desaparece completamente dentro do intervalo de dois pulsos de raios X (~311 ns) e assim, pode ser utilizado para quantificar a intensidade dos processos de decaimento lentos ($\tau \ll 311$ ns) que ocorrem nas amostras.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. SEÇÃO 1-CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

4.1.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

Os fenômenos térmicos que promovem tanto a decomposição dos xerogéis precursores do YAG, até a(s) provável(eis) temperatura(s), ou faixa(s) de temperatura(s) necessária(s) para a cristalização dos pós para formação da fase única $Y_3Al_5O_{12}$, foram estudados com o auxílio das técnicas de análises térmicas a partir das curvas de TGA e DTA. A análise destas curvas sugere que a síntese dos nanopós de YAG com formação da fase única ocorre em seis etapas ([Figura 9](#)), as quais serão descritas a seguir.

A região das curvas de DTA/TGA localizada na etapa I, corresponde ao aquecimento do sol na chapa quente durante as 24 horas. Nesta etapa a perda de massa observada corresponde à eliminação da água. Na etapa II, que ocorre em temperaturas entre 1010°C e 180°C, a perda de massa (aproximadamente 9,5% da massa inicial), associada ao evento endotérmico, é relacionada à evaporação de água adsorvida no xerogel[51,52].

Na etapa III, entre 181°C e 200°C, ocorre uma brusca perda de massa (aproximadamente 21% da massa inicial) associada a um intenso evento exotérmico semelhante a um processo de combustão, o qual é causado devido à presença de substâncias na água de coco, tais como glicose, sacarose e açúcares (mostradas na [Tabela 1](#)) que podem atuar como combustíveis para ignição rápida e instantânea, tal como ocorre na síntese por combustão autossustentada (SHS)[35,36].

Na etapa IV, entre 201 e 500°C, a contínua perda de massa é associada a processos exotérmicos que ocorrem basicamente devido à decomposição de material orgânico, tais como, gorduras e aminoácidos[43-47].

A etapa V, entre 500°C e 680 °C é composta por pequenos eventos térmicos que os quais são de natureza ainda desconhecida. Observa-se que ainda ocorre perda uma pequena perda de massa (aproximadamente 1,6% da massa inicial)[35,36]

Na etapa VI que ocorre entre 680°C e 1100°C e mostrada em detalhes na Figura 1b, é iniciada com um evento exotérmico em torno de 700°C, que pode ser associado ao início da cristalização dos pós com a formação da fase metaestável YAM. Após essa temperatura, os eventos exotérmicos provocam poucas mudanças na massa da amostra, os quais podem ser entendidos como sendo uma série de reações intermediárias entre óxidos metaestáveis antes da reação que formará o YAG[26,75]. Os resultados mostrados na Figura 9 sugeriram que os pós fossem calcinados em temperaturas acima de 750°C.

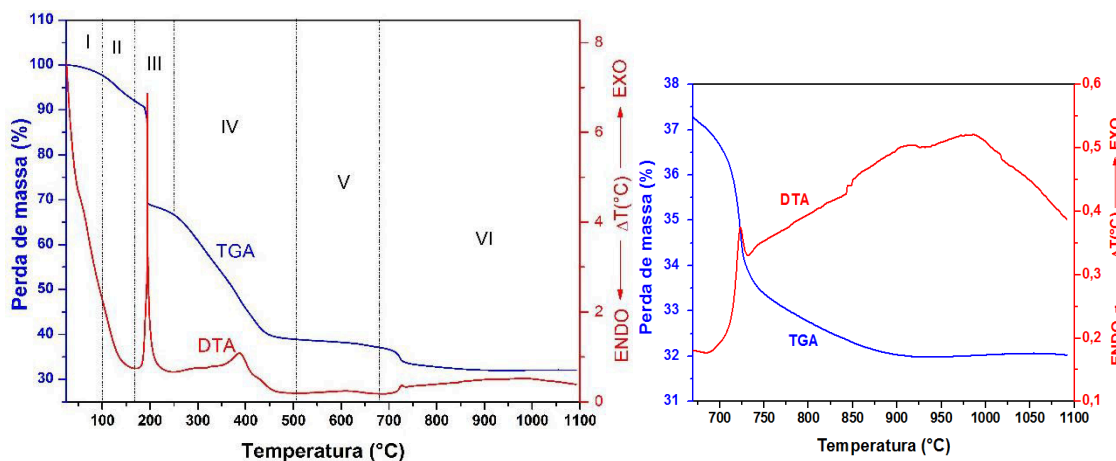


Figura 9: Curvas de DTA e TGA do xerogel precursor de YAG (a), e (b) zoom da região de altas temperaturas.

4.1.2.DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A partir dos resultados das curvas de TGA/DTA foi realizada a calcinação dos pós em diferentes condições de tempo e temperatura. Os pós sintetizados foram avaliados por difração de raios X para determinar a condição ideal da formação da fase YAG.

Os resultados de difração de raios X dos pós das amostras calcinadas em 750, 950 e 1050°C são mostrados na [Figura 10](#). Os resultados foram comparados com os padrões de DRX das fases YAG (JCPDS ficha:33-040), YAM (JCPDS ficha: 01-083-0933) e YAP (JCPDS ficha: 01-16-219). Foi observado que no xerogel calcinado em 750°C durante 5 horas ([Figura 10a](#)), apesar de apresentar majoritariamente o comportamento amorfo, há a presença de picos cristalinos, e que estes correspondem aos picos característicos da fase YAM. Este resultado corrobora o que foi observado a partir das curvas de TGA/DTA que indicam um início de um processo de cristalização acima de aproximadamente 700°C.

Visando a completa eliminação da fase amorfa e obtenção da fase única e cristalina YAG, novas condições de calcinação com diferentes tempos e temperaturas, mantendo a mesma taxa de aquecimento, foram executadas. Uma das condições adotadas foi calcinar os pós em temperatura igual a 950°C durante 2 horas. Após avaliar os resultados de XRD dos pós calcinados nesta condição ([Figura 10b](#)), constatou-se a presença simultânea das fases YAG e YAP evidenciando que essa ainda não era a melhor condição para obtenção de nanopós de YAG. Uma nova condição de calcinação foi efetuada em 1050°C durante 2 horas, e, nesta condição, os resultados de DRX indicam a formação da fase única do YAG ([Figura 10d](#)).

Tendo em vista a redução do tempo e temperatura necessária para a síntese de nanopós de YAG com fase única, além de observar que o resultado de DRX dos pós

obtidos após a segunda condição de calcinação indicou a formação minoritária da fase YAP, outra condição de calcinação (950°C por 3 horas) foi avaliada. O resultado de DRX (Figura 10c) indicou que nesta condição também houve a formação da fase única do YAG. Estes resultados mostram que é possível produzir pós de YAG em temperaturas muito abaixo dos 1600°C comumente utilizados em outras metodologias tal como na síntese via reação do estado sólido[3,11,17].

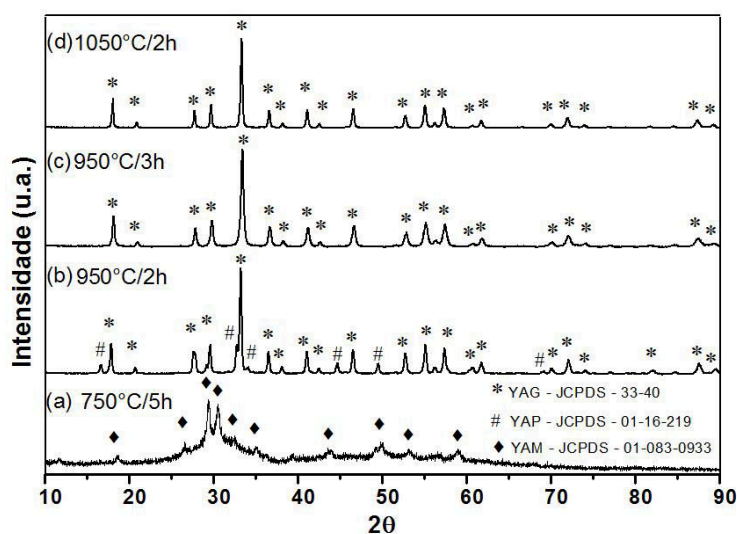


Figura 10: Padrões de XRD dos pós puros de YAG sintetizados em diferentes tempos e temperaturas: (a) T = 750 °C por 5h; (b) T = 950 °C por 2h; (c) T = 950 °C por 3h; (d) T = 1050 °C por 2h.

A síntese de pós de YAG dopados (YAG:RE^{3+} , $\text{RE}=\text{Eu}^{3+}$, Ce^{3+}), substituindo em 1 e 2 mol% o íon Y^{3+} pelos íons Eu^{3+} e Ce^{3+} foi realizada aplicando a mesma metodologia utilizada para a síntese dos pós puros.

Os resultados obtidos por XRD dos pós de YAG dopados com 1e 2 mol% de Eu^{3+} (Figura 11 e Figura 12) confirmaram que após calcinar os pós em 950°C durante 2 horas (Figura 11a e 12a), obtêm-se uma mistura das fases YAP e YAG de forma similar aos resultados obtidos com as amostras puras. A formação da fase única é constatada somente nas amostras obtidas após a calcinação em 950°C por 3 horas e 1050°C por 2 horas.

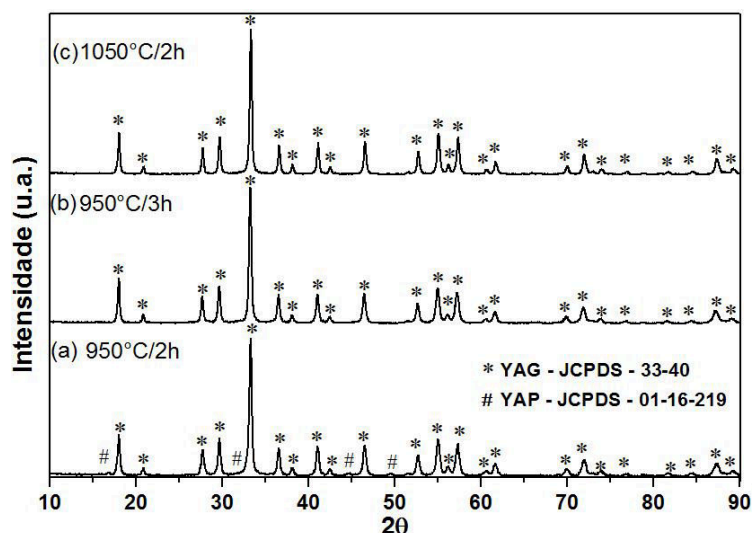


Figura 11: Padrões de XRD dos pós de YAG:Eu³⁺ dopados com 1mol%, sintetizados em diferentes tempos e temperaturas: (a) T = 950 °C por 2h; (b) T = 950 °C por 3h; (c) T = 1050 °C por 2h.

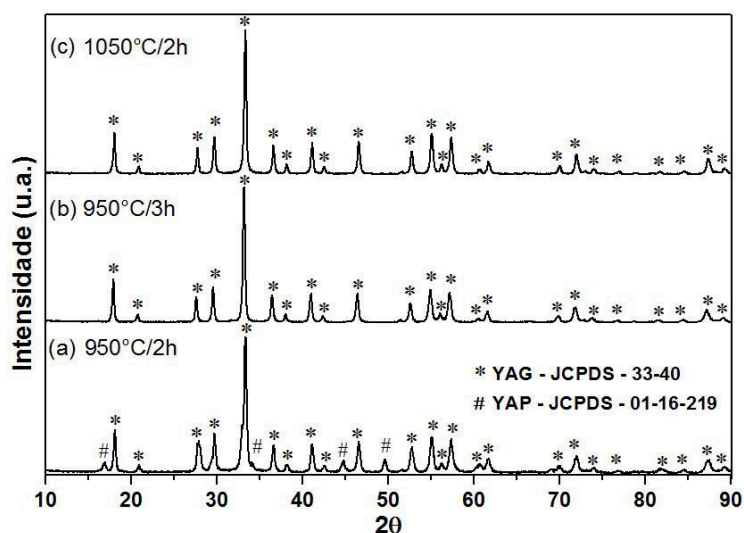


Figura 12: Padrões de XRD dos pós de YAG:Eu³⁺ dopados com 2mol%, sintetizados em diferentes tempos e temperaturas: (a) T = 950 °C por 2h; (b) T = 950 °C por 3h; (c) T = 1050 °C por 2h.

Resultados similares aos obtidos nos pós de YAG puros e dopados com o íon Eu³⁺, também foram obtidos nos pós sintetizados a partir da calcinação dos xerogéis dopados com 1 e 2 mol% de Ce³⁺ (Figuras 13 e Figura 14).

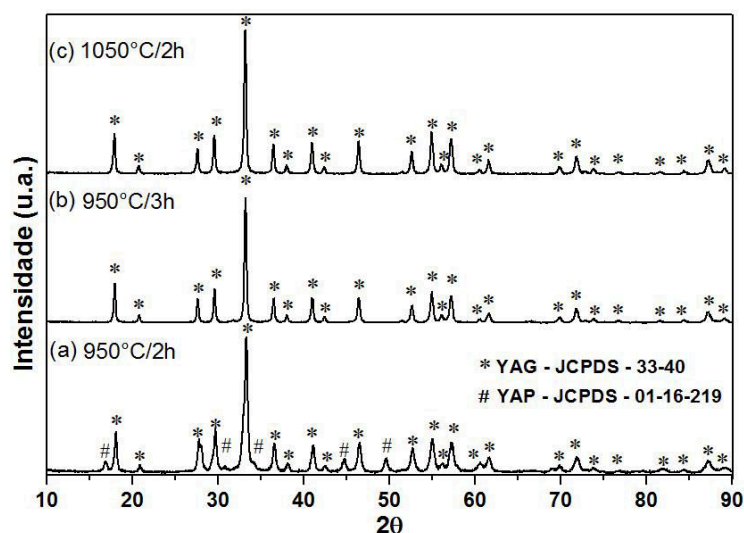


Figura 13: Padrões de XRD dos pós de YAG:Ce³⁺ dopados com 1mol%, sintetizados em diferentes tempos e temperaturas: (a) T = 950 °C por 2h; (b) T = 950 °C por 3h; (c) T = 1050 °C por 2h

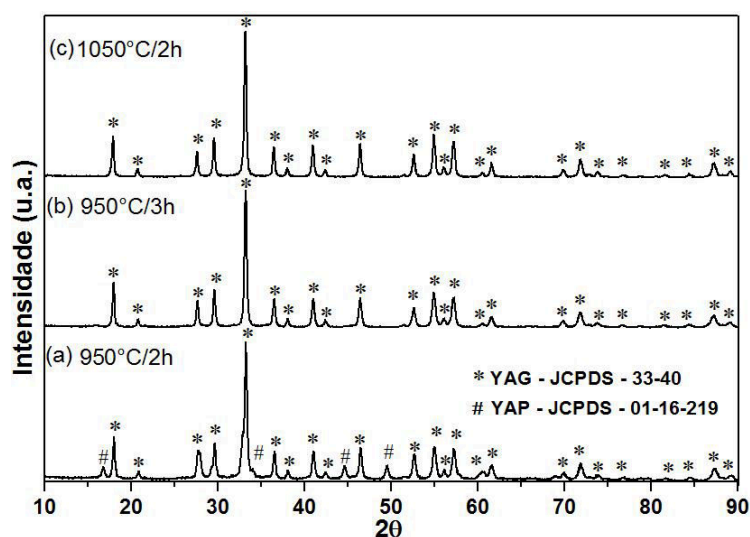


Figura 14: Padrões de XRD dos pós de YAG:Ce³⁺ dopados com 2mol%, sintetizados em diferentes tempos e temperaturas: (a) T = 950 °C por 2h; (b) T = 950 °C por 3h; (c) T = 1050 °C por 2h.

A partir destes resultados, constata-se que o Processo Sol-Gel Proteico pode ser utilizado para sintetizar pós de YAG puros e dopados com os íons Eu³⁺ e Ce³⁺, pois a presença dos íons dopantes não promoveram alterações na termodinâmica de formação da fase única do YAG, evidenciando que os íons európio e cério foram dissolvidos na matriz cristalina YAG. Outro resultado importante é que durante o processo térmico de

calcinação, a fase YAG é precedida por reações que favorecem a formação das fases YAM e YAP, as quais reagem para a formação da fase única YAG[67,75,76].

4.1.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O tamanho e a morfologia das partículas formadas nos pós sintetizados foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura (SEM). As micrografias dos pós de YAG foram obtidas em um FEG-SEM.

A partir das micrografias dos pós de YAG puros, calcinados em 950°C/3h ([Figuras 15a e 15b](#)) observou-se que as partículas formadas possuem o formato de bastões e possuem diâmetro médio em torno de 69 nm, e comprimento médio em torno de 0,7 µm.

As micrografias obtidas das amostras puras calcinadas em 1050°C durante 2 horas ([Figura 16c e 16d](#)) indicaram que o aumento da temperatura de calcinação favoreceu a ocorrência de dois efeitos: i-mudança do tamanho de partículas, no qual foi observado que há a formação de agulhas com diâmetro médio em torno de 44 nm de diâmetro por 0,72 µm de comprimento, e formas arredondadas com diâmetro em torno de 130 nm; ii-coalescência de partículas e, iii-mudança da morfologia. O aumento do tamanho de partículas e a coalescência são características esperadas, porém, a mudança da morfologia não é uma característica esperada[40]. A presença dessas duas morfologias não pode ser entendida em termos somente da composição cristalográficas, uma vez que, para ambas as amostras está presente apenas a fase YAG, entretanto, supomos que a formação das agulhas pode ter sido ocasionada, provavelmente, porque em algum instante durante o aquecimento até 1050 °C, os bastões podem ter sofrido uma fratura frágil dando origem às agulhas, já a formação das partículas arredondadas, pode ter ocorrido devido à coalescência de pequenos pedaços dos bastões fraturados. A partir dos resultados de SEM

obtidos, confirmou-se que é possível sintetizar nanopós de YAG utilizando o método Sol-Gel Proteico como metodologia de síntese.

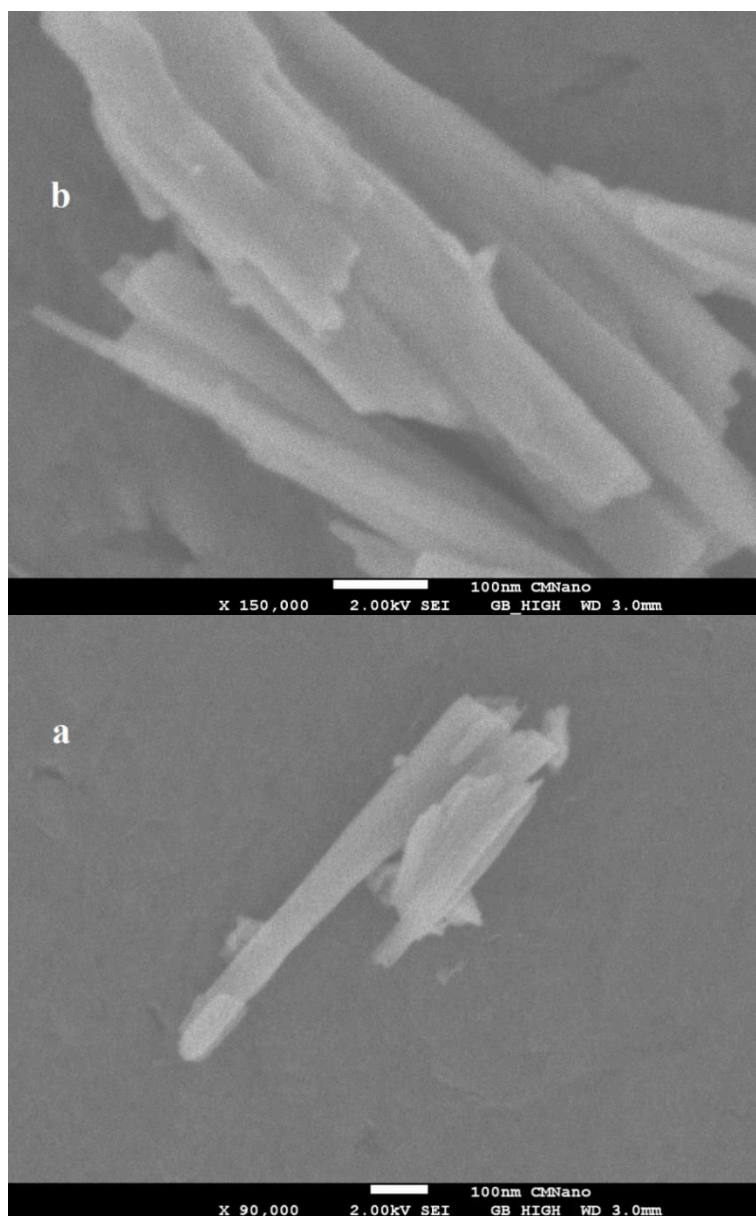


Figura 15: Micrografias obtidas por SEM, das amostras de YAG puras calcinadas em 950 °C por 3h, (a) e (b)

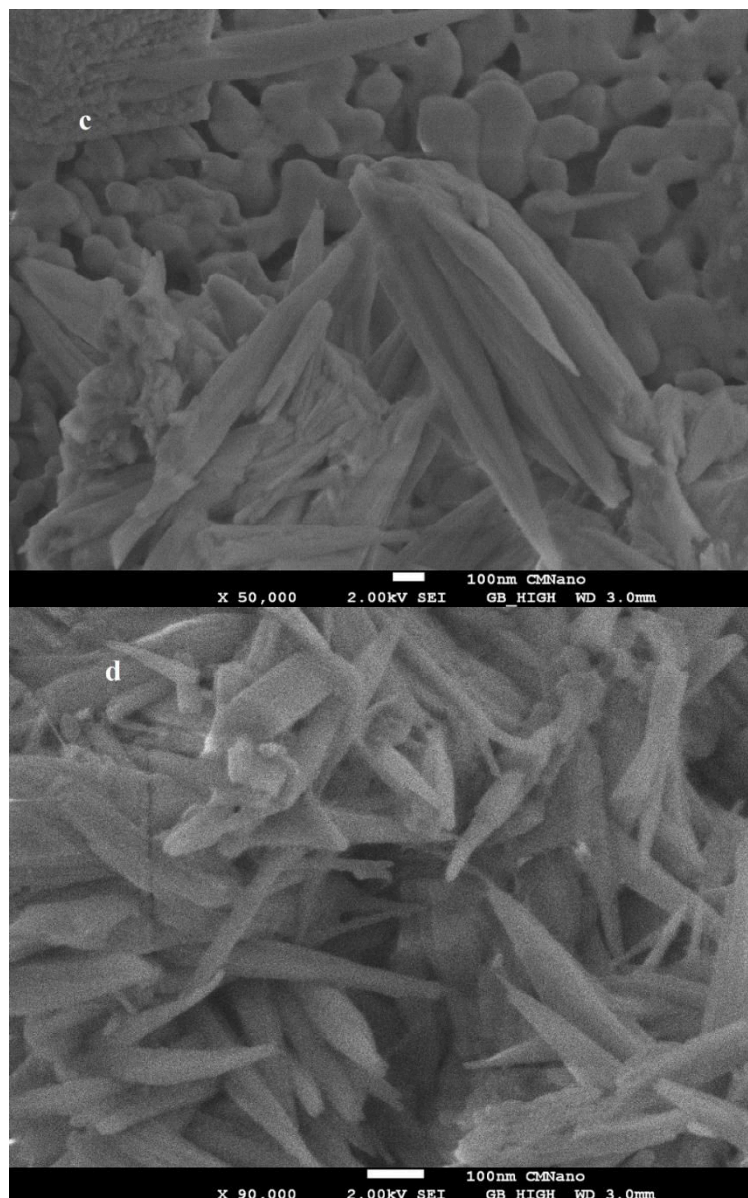


Figura 16: Micrografias obtidas por SEM, das amostras de YAG puras calcinadas em 1050°C por 2h, (c) e (d).

4.1.4.ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA (EDX)

A composição química dos nanopós sintetizados foi avaliada utilizando a técnica de EDX, acoplado ao SEM. Um típico resultado de EDX obtido é representado na [Figura 17](#). A análise estatística dos dados demonstrou que, além dos íons metálicos Y e Al, há a presença dos íons contaminantes Na^{1+} , Mg^{2+} , K^{1+} , Ca^{2+} em todos os nanopós sintetizados.

Estes íons são herdados da água de coco[48] e estão dissolvidos na matriz YAG podendo ocupar, em tese, tanto os sítios de ítrio quanto os sítios do alumínio[22,26,40,77].

Para obtenção dos dados de EDX foram escolhidas aleatoriamente 5 áreas distintas para cada amostra (representadas pelos quadrados marcados na [Figura 17](#)), e, em cada área, três contagens foram realizadas. Os resultados apresentados na [Tabela 3](#) correspondem à média aritmética dos dados obtidos para cada amostra. O carbono presente no espectro de EDX é proveniente da fita de grafite utilizada como suporte para as amostras. O cálculo da porcentagem da quantidade de oxigênio foi omitido porque buscou-se obter as quantidades de íons metálicos presentes nas amostras. Adicionalmente, nesse tipo de análise a quantidade real de oxigênio presente na amostra é pouco conhecida, pois não há como evitar a adsorção de moléculas de oxigênio na superfície da amostra durante a preparação das amostras para as análises de SEM e EDX.

Os resultados apresentados na [Tabela 3](#) não possibilitam uma visão mais detalhada do comportamento geral das impurezas presentes nas amostras. A exceção parece ser para a concentração de potássio que apresenta uma tendência de diminuir com a concentração dos dopantes. Este fato não é totalmente compreendido, uma vez que, as impurezas não são voláteis e nenhum tratamento adicional foi feito nas amostras. No entanto, considerando a configuração eletrônica mais estável dos íons dopantes, constata-se que as amostras dopadas com o íon Eu^{3+} são as que apresentaram menores quantidades de impurezas, e isso pode estar associado, em primeira condição, à estabilidade eletrônica do íon Eu^{3+} , uma vez que essa é a forma mais estável. Para as amostras dopadas com o cério, duas configurações estáveis são possíveis, Ce^{3+} e Ce^{4+} , e então, considerando que o ítrio possui valência 3+, a presença de Ce^{3+} contribui para a redução da quantidade de potássio presente na amostra.

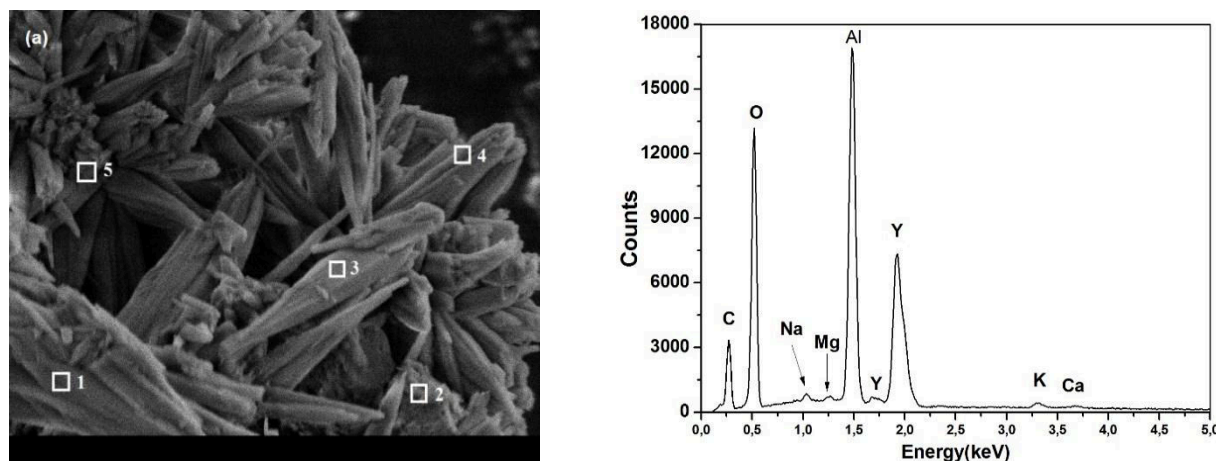


Figura 17: Representação esquemática da análise de EDX, (a) imagem de SEM da amostra YAG 1050 °C/2h, mostrando as regiões de onde os espectros de EDX foram coletados. (b) Exemplo de espectro de EDX das áreas marcadas na imagem de SEM.

Tabela 3: Concentração de íons metálicos presentes nas amostras obtidos por EDX.

Amostra	Elementos metálicos (concentração média $\pm$ desvio padrão) %							
	Na	Mg	Al	K	Ca	Y	Eu	Ce
YAG-950°C/3h	0,39 $\pm$ 0,10	0,43 $\pm$ 0,10	57,35 $\pm$ 0,27	13,18 $\pm$ 0,17	0,39 $\pm$ 0,10	27,36 $\pm$ 0,17	-	-
YAG-1050°C/2h	0,14 $\pm$ 0,07	1,18 $\pm$ 0,12	54,89 $\pm$ 0,28	14,48 $\pm$ 0,26	2,88 $\pm$ 0,25	24,82 $\pm$ 0,11	-	-
YAG:Eu ³⁺ 2%-1050°C/2h	1,32 $\pm$ 0,08	0,69 $\pm$ 0,05	63,22 $\pm$ 0,29	0,86 $\pm$ 0,12	1,02 $\pm$ 0,13	32,05 $\pm$ 0,19	0,41 $\pm$ 0,05	-
YAG:Eu ³⁺ 2%-950°C/3h	1,02 $\pm$ 0,09	0,61 $\pm$ 0,07	62,18 $\pm$ 0,27	2,14 $\pm$ 0,10	1,24 $\pm$ 0,16	31,82 $\pm$ 0,17	0,30 $\pm$ 0,04	-
YAG:Eu ³⁺ 1%-1050°C/2h	0,26 $\pm$ 0,04	0,46 $\pm$ 0,06	62,18 $\pm$ 0,28	5,97 $\pm$ 0,15	0,93 $\pm$ 0,09	29,65 $\pm$ 0,18	0,35 $\pm$ 0,04	-
YAG:Eu ³⁺ 1%-950 °C/3h	0,76 $\pm$ 0,06	0,43 $\pm$ 0,07	63,13 $\pm$ 0,28	1,04 $\pm$ 0,11	1,05 $\pm$ 0,09	32,63 $\pm$ 0,10	0,39 $\pm$ 0,05	-
YAG:Ce ³⁺ 2%-1050°C/2h	0,31 $\pm$ 0,05	0,61 $\pm$ 0,09	59,27 $\pm$ 0,28	7,46 $\pm$ 0,17	1,28 $\pm$ 0,19	30,07 $\pm$ 0,19	-	0,36 $\pm$ 0,04
YAG:Ce ³⁺ 2%-950°C/3h	1,12 $\pm$ 0,09	0,60 $\pm$ 0,09	60,75 $\pm$ 0,28	4,49 $\pm$ 0,13	1,50 $\pm$ 0,11	30,56 $\pm$ 0,27	-	0,25 $\pm$ 0,03
YAG:Ce ³⁺ 1%-1050°C/2h	0,84 $\pm$ 0,05	0,48 $\pm$ 0,07	57,67 $\pm$ 0,29	10,29 $\pm$ 0,21	1,34 $\pm$ 0,11	28,38 $\pm$ 0,19	-	0,35 $\pm$ 0,03
YAG:Ce ³⁺ 1%-950°C/3h	0,38 $\pm$ 0,07	0,49 $\pm$ 0,08	56,81 $\pm$ 0,30	13,35 $\pm$ 0,19	0,88 $\pm$ 0,12	27,09 $\pm$ 0,14	-	0,24 $\pm$ 0,04

Adicionalmente, a quantidade de dopantes adicionados também influencia na quantidade de potássio presente em cada amostra, uma vez que as amostras dopadas em 2mol% com o íon Ce^{3+} foram as que apresentaram menores quantidades de potássio. Em termos da temperatura e tempo de calcinação, não há um comportamento claro.

O comportamento da concentração pode ser feito a partir do cálculo de três parâmetros: i- razão Y/Al, comparando com o valor 0,6 esperado para a estequiometria perfeita da fase YAG, ii- concentração total de impurezas provenientes da água de coco; estes dois parâmetros pode então ser utilizados para predizer quais a melhores condições de síntese das amostras. Já o terceiro parâmetro-relação entre a concentração dos íons presentes nos sítios de ítrio e os íons presentes nos sítios de alumínio-junto com os dois primeiros, fornece um indicativo da qualidade das amostras, ou seja, quais amostras apresentam melhores propriedades. A quantificação dos dois primeiros parâmetros é simples e estão mostrados na [Tabela 4](#).

Tabela 4: Razão da concentração Y-Al, quantidade das impurezas totais, razão da concentração total entre os íons que ocupam o sítio do ítrio e o íon que ocupa o sítio do Al.

Amostra	$[\text{Y}]/[\text{Al}]$ (razão esperada = 0,6)[40,77]	$[\text{K}]+[\text{Ca}]+[\text{Na}+\text{Eu}+\text{Ce}]+[\text{Mg}]$ (em %)	$([\text{Y}]+[\text{K}]+[\text{Ca}]+[\text{Na}+\text{Eu}+\text{Ce}])/([\text{Al}]+[\text{Mg}])$
YAG -950 °C/3h	0,48	14,39	0,72
YAG -1050 °C /2h	0,45	18,68	0,75
YAG:Eu ³⁺ 2%-1050 °C/2h	0,51	4,30	0,56
YAG:Eu ³⁺ 2%-950 °C/3h	0,51	5,31	0,58
YAG:Eu ³⁺ 1%-1050 °C/2h	0,48	7,97	0,59
YAG:Eu ³⁺ 1%-950 °C/3h	0,52	3,67	0,56
YAG:Ce ³⁺ 2%-1050 °C/2h	0,51	9,66	0,66
YAG:Ce ³⁺ 2%-950 °C/3h	0,5	7,71	0,62
YAG:Ce ³⁺ 1%-1050 °C/2h	0,49	12,95	0,71
YAG:Ce ³⁺ 1%-950 °C/3h	0,48	15,10	0,73

O resultado da quantificação do primeiro parâmetro demonstra que a presença dos íons terras raras favorece o aumento da razão $[\text{Y}]/[\text{Al}]$, além de promover a redução da

quantidade de impurezas presentes nas amostras(segundo parâmetro).Tais fatores podem está associados à valência do íon terra rara adicionado e à valência efetiva do íon presente nas amostras, uma vez que, as amostras dopadas com o íon Eu^{3+} são as que mais se aproximaram do valor ideal, e as amostras dopadas com o Ce^{3+} , são as que apresentam a razão mais próxima da observada nas amostras puras, assim como também observa-se que, comparando com as amostras dopadas com o Eu^{3+} , ocorre o aumento da quantidade de íons impurezas.

Para o cálculo da terceira quantidade, é necessária uma discussão adicional, pois a localização das impurezas dentro da matriz não é conhecida. Uma possível solução parcial pode ser encontrada considerando o raio iônico dos íons metálicos formadores da matriz YAG e a diferença entre os raios iônicos das impurezas.

Na [Tabela 5](#) são apresentados os raios iônicos das espécies catiônicas compiladas por Shannon [77]. O cálculo foi efetuado levado em consideração que os sítios dos íons Y na matriz YAG possuem coordenação local igual a 8, e os sítios dos íons Al na matriz YAG são tetraedricamente coordenados. As diferenças entre os raios iônicos das impurezas e os raios iônicos dos íons da matriz são mostradas nas três últimas colunas da [Tabela 5](#). A partir dos dados da tabela, observa-se que os íons Ca, Na e K tendem a ir para os sítios do Y, ao invés dos sítios do Al, pois a diferença entre os raios iônicos destes íons e o Y^{3+} é muito menor que a diferença para o Al^{3+} .

Para o caso do Mg^{2+} , a [Tabela 5](#) pode conduzir a uma interpretação errônea de que o Mg poderia ocupar o sítio do Y. No entanto, Méducin et al., [35] mostraram que no espinélio de MgAl_2O_4 as modificações estruturais com o aumento da temperatura ou pressão podem ser compreendidas em termos de um parâmetro chamado pelos autores de parâmetro de inversão que mapeia a quantidade de antisítios Mg-Al originados na troca dos cátions metálicos entre os sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura espinélio.

Tabela 5: Raio iônico dos íons na matriz hospedeira YAG e íons impurezas, e a diferença percentual ($\Delta r\%$) entre o raio iônico da impureza e o raio iônico dos íons da matriz hospedeira, calculado em razão do número de coordenação do sítio hospedeiro.

Íon	Raio Iônico (Å) [83]			$\Delta r\%$		
	No sítio com coordenação IV	No sítio com coordenação VI	No sítio com coordenação VIII	Sítio de Al (IV)	Sítio de Al (VI)	Sítio de Y
Y^{3+}	-	-	1,019	-	-	-
Al^{3+}	0,39	0,535	-	-	-	-
Mg^{2+}	0,57	0,72	0,89	46,2	34,6	-12,7
Ca^{2+}	-	1	1,12	-	86,9	9,9
Na^{1+}	0,99	1,02	1,18	153,8	90,7	15,8
K^{1+}	1,37	1,38	1,51	251,3	157,9	48,2

Uma das razões que explicam este efeito é que apesar da grande diferença do raio iônico entre o Mg^{2+} e o Al^{3+} , o volume disponível no sítio tetraédrico, tanto no espinélio quanto no YAG e em outros aluminatos, é definido pela distância $O^{2-} - O^{2-}$ em cada tetraedro. Como o ânion O^{2-} é razoavelmente grande comparado com os demais íons, o sítio tetraédrico tem volume suficiente para acomodar íons bem maiores do que o Al^{3+} [22,26,40,57,77].

Considerando a discussão acima, postula-se que nas amostras de YAG sintetizadas via o Processo Sol-Gel Proteico, os íons Mg^{2+} está no sítio do Al^{3+} e então, pode-se calcular a razão de ocupação total entre o sítio com coordenação 8 (sítio do Y) e o sítio tetraédrico de coordenação 4 (sítio do Al) nas amostras, e os valores são mostrados na última coluna da [Tabela 4](#).

Baseando-se nas discussões feitas até aqui, constata-se que, qualitativamente, a calcinação de xerogéis de YAG puro em 950°C por três horas é a melhor condição de síntese dos nanopós com fase única com menor quantidade de impurezas indesejadas.

É possível observar que, embora haja elevadas concentrações de impurezas nas amostras a razão [sítio de Y]/[sítio de Al] estão entre 0,55 e 0,75. As amostras que apresentaram a razão estequiométrica ([sítio de Y]/[sítio de Al] mais próxima da ideal

(0,6), foram as dopadas em 2mol % de Ce e todas as amostras dopadas com Eu^{3+} , assim como também, apresentarem as menores quantidades de impurezas catiônicas.

Uma importante questão diz respeito à valência dos íons dopantes Eu e Ce adicionados à matriz YAG. O Eu pode ser um íon trivalente ou divalente, e o Ce pode ser tetravalente ou trivalente[40,57,58]. Na matriz YAG, o sítio do Y^{3+} é a escolha mais óbvia para hospedar os íons de terra rara, pois, é esperado que os íons dopantes também apresentem a mesma valência. Entretanto, conforme demonstrado nos resultados de EDX, em todas as amostras produzidas há elevadas quantidades de impurezas indesejadas, desta forma, como não é conhecida a interação, na matriz YAG, entre essas impurezas e os íons Eu e Ce, a valência destes íons devem ser verificadas.

4.1.5.ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X(XAS) NA REGIÃO DE XANES

Uma das melhores maneiras de verificar a valência dos íons é estudar a estrutura da curva de absorção de raios X na região da borda (XANES) dos íons dopantes, medindo a energia absorvida na borda L_{III} dos íons Eu e Ce, pois a posição da borda de absorção pode ser utilizada para indicar a valência do íon alvo[57-62], neste caso, os íons Eu e Ce.

A [Figura 18a](#) mostra o espectro de XANES para as amostras dopadas com Eu, medido em torno da borda L_{III} dos íons Eu. Um espectro do Eu_2O_3 (linha vermelha) medido nas mesmas condições foi utilizado como referências. A partir das diferenças esperadas em relação às intensidades relativas, e das posições da borda de absorção ([Figura 18b](#)) observamos que os espectros são muito próximos e as posições das bordas de absorção são praticamente iguais, indicando que, nos nanopó de YAG:Eu, o Eu está no estado trivalente de carga.

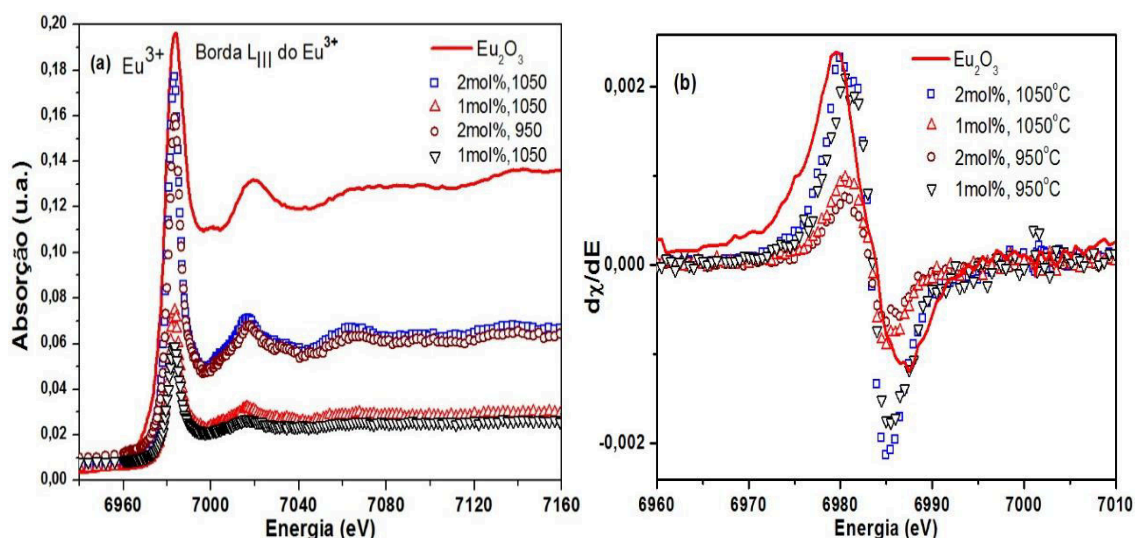


Figura 18: (a) Espectros de XANES para os pós de YAG dopados com Eu^{3+} em 1 e 2 mol% comparados com o espectro de XANES da amostra Eu_2O_3 utilizada como padrão. (b) Derivada do espectro de XANES dos nanopós de YAG:Eu. A posição do 1º máximo na curva de $d\chi/dE$ indica a posição da borda de absorção.

Os espectros de XANES obtidos para os nanopós de YAG dopados com o íon Ce^{3+} são mostrados na [Figura 19a](#), comparando com os espectros do Ce obtido a partir de dois compostos padrões, $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ e o CeO_2 , nos quais a valências são, respectivamente, 3+ e 4+, foi constatado que a valência predominante dos íons Ce presente nos nanopós de YAG sintetizados é, respectivamente, 4+.

Entretanto, surge uma questão: Nestes nanopós há somente íons Ce^{4+} , ou pode haver íons Ce^{3+} ? Caso haja Ce^{3+} , algum sinal luminescente poderá ser observado e desta forma poderá sugerir alguma aplicação prática para estes nanopós.

Para responder essa questão a primeira derivada de toda as curvas foi calculada, e um gráfico da valência do Ce em função da posição da borda de absorção ([Figura 19b](#)) foi feito, e a partir da valência do Ce e da borda de absorção dos compostos padrões (obtidas das curvas mostradas na [Figura 19a](#)) e do Ce metálico[60], foi traçada uma curva de calibração (reta na [Figura 19b](#)), utilizada para interpolar a valência do Ce nas amostras de YAG.

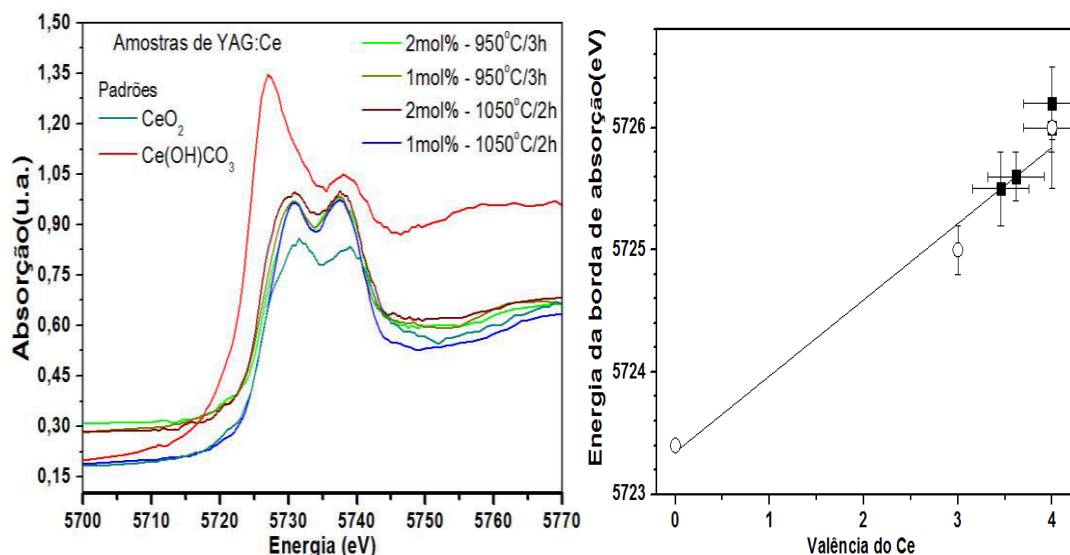


Figura 19: (a) Espectros de XANES dos nanopós de YAG dopados com Ce comparados com os espectros de XANES do Ce nos compostos CeO₂ e Ce(OH)CO₃. (b) Borda de absorção do Ce em função da sua valência efetiva. Círculos abertos: valores tabelados obtidos do Ce⁰, e dos padrões de CeO₂ e Ce(OH)CO₃. Quadrados cheios: valores da valência do Ce presente nas amostras a partir da equação da reta ajustada aos valores da valência dos padrões de Ce.

O cálculo da valência efetiva, mostrada na [Tabela 6](#), é utilizado para estimar a razão de Ce³⁺ e Ce⁴⁺ presentes nas amostras, e a menor valência efetiva, indica que haverá maior concentração de Ce³⁺. Comparando valores obtidos da valência efetiva com os da razão da concentração total de impurezas que ocupam o sítio de Y e o sítio de Al, mostrados na última coluna da [Tabela 4](#), não é possível determinar uma relação óbvia entre os dois conjuntos de resultados, e a única tendência observada parece ser que em todas as amostras calcinadas em períodos mais longos, há menores quantidades de Ce³⁺.

Tabela 6: Valência efetiva dos íons dopantes presentes nas amostras.

Amostra	Valência efetiva do íon terra rara
YAG -950°C/3h	-
YAG -1050°C /2h	-
YAG:Eu ³⁺ 2%-1050°C/2h	3
YAG:Eu ³⁺ 2%-950°C/3h	3
YAG:Eu ³⁺ 1%-1050°C/2h	3
YAG:Eu ³⁺ 1%-950°C/3h	3
YAG:Ce ³⁺ 2%-1050°C/2h	3.5
YAG:Ce ³⁺ 2%-950°C/3h	4
YAG:Ce ³⁺ 1%-1050°C/2h	3.6
YAG:Ce ³⁺ 1%-950°C/3h	4

Dois possíveis mecanismos para estabilização do Ce^{4+} na matriz pode ser a incorporação adicional de íons O^{2-} , ou a incorporação de altas quantidades de impurezas de valência 2+ e 1+. Se o último mecanismo for verdade, esperava-se encontrar uma correlação entre a valência efetiva e a quantidade de impurezas catiônicas(exceto para o potássio). Porém isso não parecer ser o que realmente acontece, conforme mostrado na [Tabela 3](#). Então, espera-se a presença de O^{2-} intersticial em quantidade suficiente para estabilizar os íons Ce^{4+} dissolvidos nas amostras.

4.2. SEÇÃO 2- CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

4.2.1. FOTOLUMINESCÊNCIA E RADIOLUMINESCÊNCIA

Os espectros de fotoluminescência (PL) foram obtidos somente para os nanopós de YAG dopados com o íon Eu^{3+} (que apresentaram fase única), uma vez que, conforme demonstrado por XANES, nos nanopós de YAG dopados com o íon Ce, há majoritariamente a presença de íons Ce^{4+} , e neste estado de carga, o íon Ce não apresenta emissão luminescente[3,6,10,19,20,21,40,41,58].

Os espectros de radioluminescência (RL) foram obtidos para todos os nanopós dopados que apresentaram fase única. Também serão mostrados e discutidos, os resultados dos tempos de decaimento luminescente calculados para os nanopós dopados com o íon Ce^{3+} . Os espectros de emissão fotoluminescente (PL) das amostras de YAG dopadas com o íon Eu, e excitadas com $\lambda=245$ nm são mostrados na [Figura 20a](#). Todas as transições principais $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_J$ ($J = 0\text{-}4$) do íon Eu^{3+} são apresentadas, e estas transições são as responsáveis pela emissão luminescente na região do visível quando os materiais são dopados com o íon Eu^{3+} [52], mostrando que o processo Sol-Gel Proteico pode ser utilizado para sintetizar nanopós de YAG:Eu^{3+} . Nos espectros de PL ([Figura 20a](#)), conforme relatado por Ravichandran [52], os dois picos principais de emissão foram observados em 593 nm, correspondente à transição $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$, e 713 nm, correspondendo à transição $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_4$. Neste espectro, pode ser observado que os nanopós de YAG:Eu^{3+} apresentam uma emissão vermelho-alaranjado, que são emissões características de íons ativadores Eu^{3+} , sendo que a alta intensidade de emissão observada em 590 nm pode ser atribuída aos íons Eu^{3+} , localizados nos sítios do Y^{3+} , os quais possuem simetria pontual D_2 . A exata simetria local é apenas uma pequena distorção da simetria pontual centrossimétrico D_{2h} , e como resultado, a intensidade luminescente é concentrada na

transição de dipolo magnético $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, reduzindo as intensidades das transições de dipolo elétrico $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (519 nm e 613 nm).

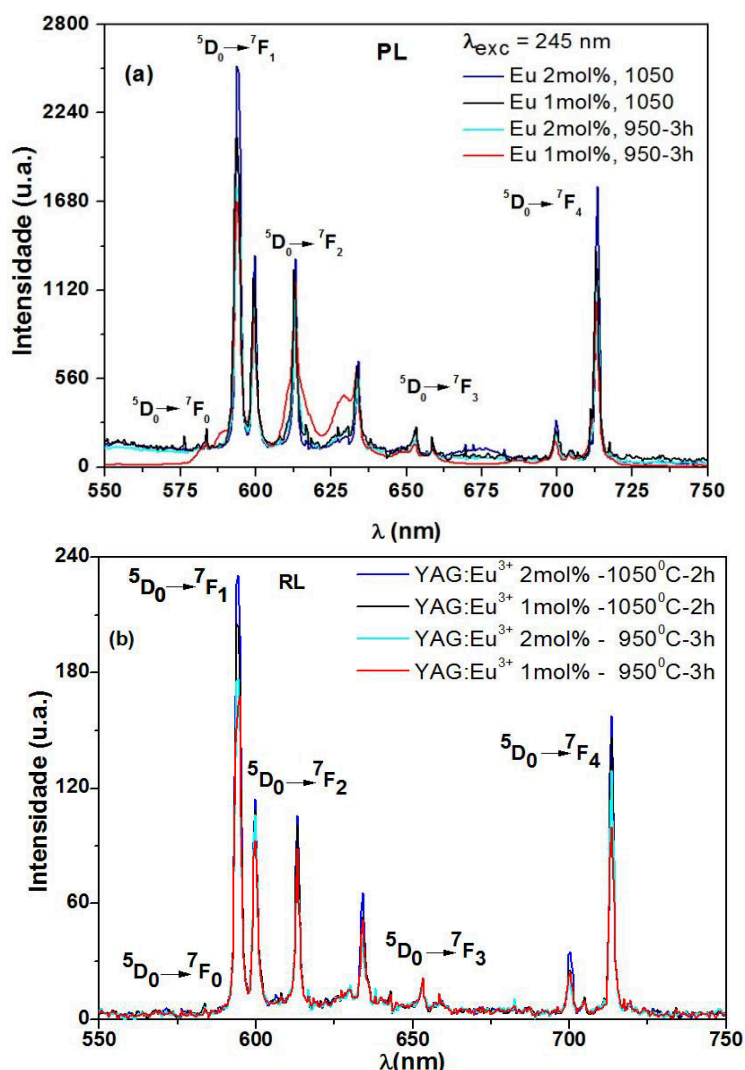


Figura 20: (a) Espectro de emissão PL dos nanopós de YAG:Eu³⁺ obtidos com excitação em 245nm. (b) Espectro de Radioluminescência dos nanopós de YAG: Eu³⁺ excitados com raios X de um tubo de Cu.

O aumento da intensidade das emissões pode ser devido ao aumento da cristalinidade, pois com essa, além de aumentar as forças de oscilações das transições ópticas (íons distribuídos de maneira mais homogênea), leva à redução das reflexões/dispersão provocadas pelas irregularidades tanto internas (vazios, tais como microporos) quanto na superfície dos nanocristais (por exemplo, devido à rugosidade). Adicionalmente, o aumento da incorporação de íons Eu³⁺ na matriz hospedeira YAG, leva

ao aumento da eficiência da emissão e da intensidade da emissão[38].

Para amostras de YAG dopadas com Ce não foi possível obter os espectros de PL, uma vez que a quantidade de Ce^{3+} é pequena e o íon Ce^{4+} não apresenta luminescência[41,58]. No caso da PL, a excitação é feita diretamente nos níveis do Ce^{3+} , o que significa que, para que tenhamos uma intensidade mensurável de luminescência, precisaríamos uma fonte de excitação bastante intensa no comprimento de onda desejado.

Os espectros de emissão radioluminescente (RL) das amostras dopadas com o íon Eu^{3+} são mostrados na [Figura 20b](#). Pode ser observado que as mesmas transições observadas nas medidas de PL, também podem ser excitadas utilizando radiação $K\alpha$ de um tubo de Cu. Uma vez que a intensidade da RL é bastante alta, na região do vermelho do espectro visível, os nanopós de YAG: Eu^{3+} são adequados para serem aplicados em dispositivos cintiladores que utilizam fotodiodos como detectores de luz[10,21,70,71].

Os espectros de RL para as amostras de YAG dopadas com Ce são mostrados na [Figura 21a](#). Embora a quantidade de Ce^{3+} seja pequena, os raios X são eficientes na excitação desse dopante, e a banda de emissão típica do Ce^{3+} , a qual é associada à transição $5d^1-4f^1$, pode ser observada. Essa é uma importante diferença no caso do YAG dopado com Ce pois a excitação com luz visível não é eficiente para excitar esta transição do Ce^{3+} [78]. Neste caso, apesar da quantidade de Ce^{3+} ser pequena nas amostras, o número de pares elétron-buracos gerados pela excitação com raios X é bastante grande e a recombinação destes excita diretamente os poucos íons de Ce^{3+} na matriz. O fato de ter muitos pares elétron buraco gerados por irradiação, faz com que a probabilidade de excitação dos íons Ce^{3+} aumente e como consequência, a luminescência também cresce.

Pode ser observado que a eficiência da RL para as amostras dopadas com Ce são muito diferentes de amostra para amostra, fato não observado nas amostras dopadas com Eu. A [Figura 21b](#) mostra a dependência da intensidade da RL, representada

pela área abaixo do espectro de RL, com a valência efetiva do Ce determinada pelas medidas de XANES. Fica evidente que a valência efetiva do Ce diminui quando aumenta a intensidade da RL. Este resultado é esperado uma vez que a redução da valência efetiva do Ce, representa um aumento na quantidade de Ce^{3+} presente na amostra, dando origem à emissão típica do Ce^{3+} . Embora não haja elevadas concentrações de íons Ce^{3+} nas amostras sintetizadas, a intensidade luminescente observada é suficiente para a realização de investigações futuras.

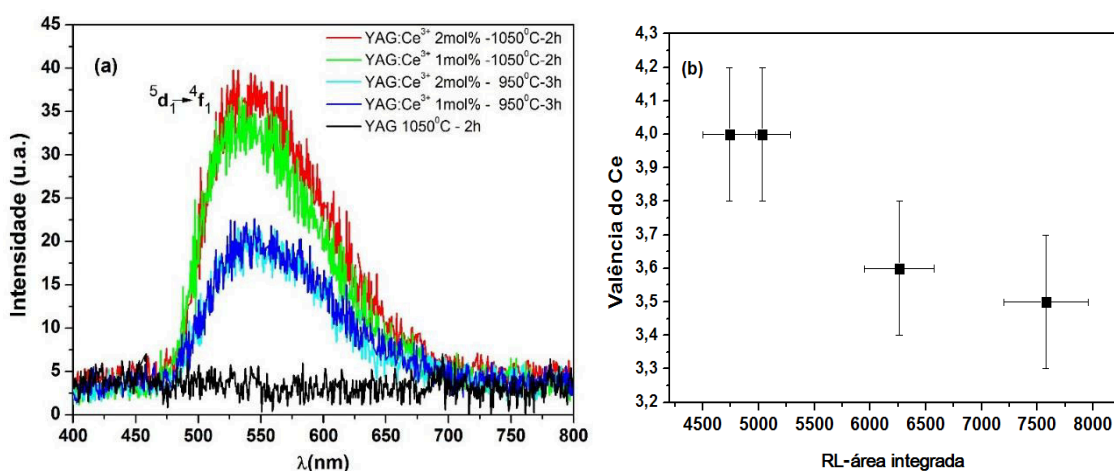


Figura 21: (a) Espectro de RL dos nanopós de YAG: Ce^{3+} excitados com raios X de um tubo de Cu. (b) Valência do Ce em função da intensidade de (área integrada abaixo do espectro de RL) para todas as amostras dopadas com Ce. (b) Valência do Ce em função da intensidade da área integrada abaixo do espectro de RL para todas as amostras dopadas com Ce.

4.2.2. TEMPO DE VIDA LUMINESCENTE

Um dos parâmetros mais importantes para um cintilador é o tempo de resposta típico ou o tempo do decaimento luminescente. No presente trabalho, as medidas de tempo de vida de radioluminescência foram obtidas através da proposta de pesquisa XAFS #4871/11 realizada no LNLS operando em modo single bunch. O procedimento foi descrito na seção 3.6 e se resume basicamente no registro do tempo de resposta da RL para uma série de pulsos de raios-X monocromáticos. Na [Figura 22](#) é mostrado um típico

resultado coletado para as amostras YAG:Ce2mol%-1050°C/2h (Curva azul) e YAG:Eu 1mol% -1050°C/2h(curva vermelha), e sem incidência de raios X pulsado(curva preta).Na [Figura 21](#) é mostrada a diferença entre 2 sinais (curva preta), representando a emissão líquida da amostra. A curva contínua vermelha corresponde ao ajuste da exponencial de decaimento descrita pela [equação \(6\)](#). Análises similares foram feitas para toda as amostras dopadas com Ce e os resultados dos parâmetros ajustados são mostrados na [Tabela 6](#).

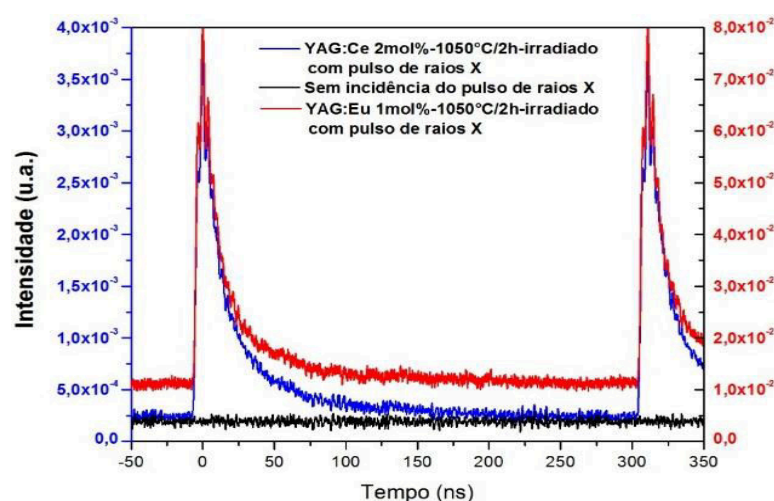


Figura 22: Curva típica de decaimento luminescente do YAG:Ce2mol%-1050°C/2h(curva azul) e YAG:Eu 1mol% -1050°C/2h(curva vermelha). As três curvas representam o sinal cru coletado no osciloscópio para as amostras excitadas com raios X (curvas vermelha e azul) e o sinal registrado no osciloscópio sem a incidência de raios X(curva preta).

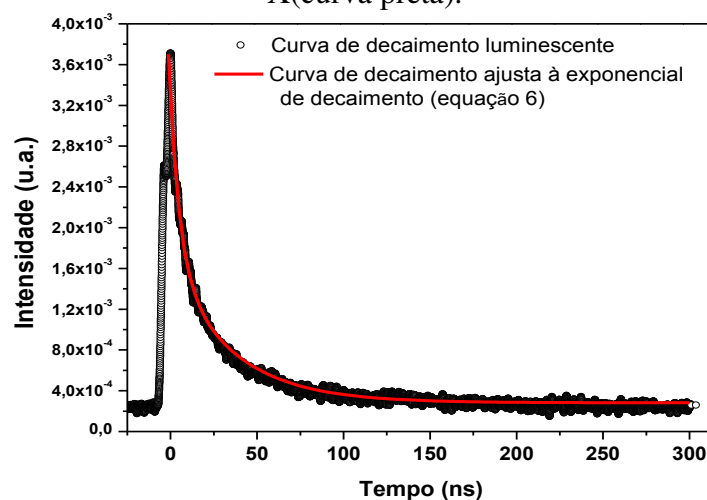


Figura 23: Curva típica de decaimento luminescente do nanopós de YAG:Ce 2mol% -1050°C/2h. Círculos abertos: diferença entre duas curvas da Figura 20. Curva vermelha: exemplo de ajuste da exponencial bimodal.

Na [Tabela 7](#) são apresentados os resultados obtidos dos parâmetros calculados a partir do ajuste das curvas de decaimento luminescentes para um modelo de decaimento exponencial bimodal obtidas após excitar os nanopós de YAG:Ce com fótons de energia em torno da borda de absorção L_{III} do íon Ce.

Comparando os valores da energia dos fótons utilizados com o sinal típico de XANES ([Figura 19a](#)), é possível ver que o primeiro valor de 5700 eV é abaixo do valor da borda de absorção L_{III} do Ce, o segundo valor, 5730eV, está acima desta borda absorção no primeiro máximo da curva de XANES, e 6000eV está muito acima desta borda de absorção. A próxima energia, 6200eV, é um pouco antes da borda L_{II} do Ce, enquanto que, 6540 eV e 6600eV correspondem às energias dos fótons abaixo e acima da borda de absorção L_I do Ce.

A amostra YAG:Ce2% -950°C/3h foi a que apresentou o menor tempo de decaimento. Tal resultado pode está relacionado aos resultados mostrados nas [Tabela 3](#) e [6](#), nas quais observa-se que essa amostra, além de possui a menor quantidade de Ce dissolvido na matriz ([Tabela 3](#)), todos estão no estado de carga 4+ ([Tabela 6](#)), e assim, o sinal de luz observado é devido à redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} presente na superfície incidida pelos raios X.

É possível ver na [Tabela 7](#) que apesar da mudança da energia dos fótons de raios X incidentes em torno das bordas L do íon Ce, não há grandes mudanças nos valores dos parâmetros ajustados para as outras amostras.

Comparando os valores obtidos para cada amostra, nota-se que os valores são quase os mesmos para todos os parâmetros, sendo possível constatar que, em média, as constantes características dos dois processos de decaimento, são cerca de 10 e 47,7 ns, e elas contribuem com 60-70 e 29-35%, respectivamente, do rendimento total da luz no decaimento. A componente fosforescente representada pelo termo I_{∞} na equação de

decaimento bimodal mostrada no capítulo 3.3.2, [Equação 6](#) é, em média, em torno de 2,2 % da emissão total. O valor da primeira constante de decaimento é em torno de 10 ns, é um valor muito próximo do limiar do sistema óptico de detecção (~8ns) e assim não é possível afirmar, a partir desse valor, se o sinal coletado é devido ao decaimento luminescente da amostra ou é devido à resposta do dispositivo de detecção.

Tabela 7: Tempos de vida luminescente medidos com diferentes energias dos fótons de raios X em torno de borda de absorção L_{III} do íon Ce.

Amostra	Energia (eV)	Parâmetros ajustados				
		$(I_{\infty} \pm e)\%$	$(A_1 \pm e)\%$	$(\tau_1 \pm e)$ ns	$(A_2 \pm e)\%$	$(\tau_2 \pm e)$ ns
YAG:Ce2%-1050°C/2h	5700	1,0±0,2	68,9±0,6	10,0±0,2	30,1±0,5	44,3±0,4
	5730	1,9±0,3	71,9±0,7	10,7±0,3	26,2±0,3	50,6±0,5
	6000	1,6±0,2	74,7±0,5	11,0±0,4	23,7±0,2	53,4±0,5
	6200	1,6±0,2	72,3±0,4	10,9±0,3	26,1±0,3	49,9±0,4
	6540	1,0±0,1	73,5±0,4	11,0±0,4	25,5±0,4	51,4±0,4
	6600	1,6±0,2	73,3±0,4	11,0±0,4	25,1±0,4	51,6±0,5
YAG:Ce1%-1050°C/2h	5700	2,5±0,2	66,2±0,1	10,0±0,2	32,0±0,5	47,4±0,3
	5730	2,7±0,3	68,2±0,3	11,0±0,14	29,1±0,3	48,1±1,3
	6000	2,6±0,2	68,0±0,2	10,7±0,3	29,4±0,3	47,9±0,8
	6200	2,5±0,2	68,6±0,4	10,0±0,2	28,9±0,2	46,1±1,2
	6540	2,8±0,4	67,3±0,5	10,6±0,2	29,9±0,3	47,9±0,6
	6600	2,8±0,4	67,2±0,5	10,2±0,2	30,0±0,4	49,6±0,5
YAG:Ce2% -950°C/3h	5700	1,0±0,1	68,7±0,6	8,3±0,1	30,1±0,5	44,7±0,5
	5730	1,0±0,1	67,7±0,5	8,6±0,3	31,3±0,6	46,5±0,5
	6000	1,1±0,1	65,5±0,4	8,1±0,1	33,4±0,6	42,9±0,5
	6200	1,5±0,2	64,7±0,3	7,9±0,1	33,8±0,6	42,2±0,5
	6540	1,0±0,1	64,9±0,4	8,4±0,2	34,2±0,7	43,4±0,5
	6600	1,1±0,1	64,3±0,4	8,1±0,1	34,6±0,7	42,6±0,5
YAG:Ce1%-950°C/3h	5700	2,3±0,2	60,8±0,2	10,3±0,2	36,9±0,5	49,5±0,5
	5730	2,0±0,1	60,8±0,2	9,9±0,1	36,2±0,5	48,6±0,5
	6000	2,3±0,2	61,6±0,3	10,4±0,2	36,2±0,5	48,3±0,5
	6200	2,1±0,1	63,1±0,4	9,9±0,1	34,7±0,4	48,7±0,5
	6540	2,4±0,2	62,1±0,3	10,2±0,3	35,6±0,3	49,4±0,5
	6600	2,7±0,3	62,1±0,3	10,6±0,2	35,2±0,3	49,8±0,5

Para os íons Ce^{3+} o curto tempo de decaimento observado está associado às transições permitidas $5d^1-4f^1$ (ambas as configurações $^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$) resultando em um rápido decaimento luminescente [10,21,70,71,78]. Estes resultados apontam que os nanopós de YAG:Ce sintetizados via PSGP são muito promissores para serem utilizados em muitos dispositivos, e o rendimento total da luz pode ser melhorado através do aumento da quantidade de íons Ce^{3+} , através do controle da presença de íons contaminantes na forma de metais alcalinos durante a preparação das amostras.

Comparando os valores para amostras em função da concentração de dopantes e da observa-se que o aumento da concentração leva à diminuição da componente fosforescente(I_{∞}), melhorando assim a cintilação dos nanopós, além de também promover o aumento da amplitude do primeiro decaimento(A_1), ou seja, aumenta a eficiência da conversão do sinal luminescente, assim como também leva ao aumento do tempo de decaimento fluorescente (τ_2), supondo que o aumento da temperatura e a concentração de dopantes leva à síntese de nanopós com melhores características para um ser utilizado como cintilador.

5. CONCLUSÕES

Nós concluimos que o Processo Sol-Gel Proteico pode ser utilizado para sintetizar nanopós de YAG com fase única, puros e dopados como o íon Eu^{3+} calcinando os xerogéis precursores em $950^\circ\text{C}/3\text{h}$ e $1050^\circ\text{C}/2\text{h}$. Na primeira condição de calcinação obtêm-se nanopós com morfologia de bastões, e na segunda, obtêm-se nanopós formados por dois tipos de morfologias: agulhas e partículas arredondadas, sendo que nesta última o tamanho das partículas são em torno de 130 nm.

Em todos os nanopós há a presença de íons contaminantes oriundos da água de coco e embora estejam em grande quantidade, constatou-se que as propriedades ópticas avaliadas pelos nanopós de YAG dopados com o íon Eu^{3+} permaneceram praticamente inalteradas quando se compara os resultados obtidos com os resultados da literatura, podendo ser possível avaliar possíveis aplicações destes nanopós luminescentes.

Para os nanopós dopados com o íon Ce^{3+} , constatamos que nas condições de síntese avaliadas, o processo Sol-Gel Proteico não é adequado para sintetizar nanopós de YAG nos quais haja majoritariamente o íon Ce^{3+} , havendo majoritariamente, íons Ce^{4+} . No entanto, a pouca quantidade de íons Ce^{3+} existente nos nanopós, exibiram excelentes propriedades luminescentes, conferindo a estes nanopós potenciais aplicações em dispositivos luminescentes, tais como cintiladores rápidos.

6. PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

I - Avaliar as propriedades estruturais e dos nanopós ao substituir os sais de nitratos utilizados para formar a matriz YAG, por sais de cloretos.

Essa proposta visa avaliar a possibilidade de obtenção de nanopós de YAG sem a presença dos íons alcalinos e alcalinos-terrosos herdados da água de coco. A utilização dos sais de partida na forma de cloretos, será para o favorecimento da formação dos seguintes sais NaCl, o KCl, o CaCl_2 e o MgCl_2 após obter os nanopós, lavá-los com água ultrapura e posteriormente avaliar se foi possível eliminar os íons contaminantes.

II - Avaliar a eficiência da cintilação dos nanopós sintetizados.

III- Obter corpos cerâmicos sinterizados e avaliar suas propriedades ópticas e estruturais como produto das condições de sinterização.

7. REFERÊNCIAS

- [1] RAMSDEN, J., Nanotechnology: An Introduction. 1^a ed. London, Elsevier, 2011.
- [2] CAO, G., Nanostructures and Nanomaterials Synthesis, Properties and Applications. London, Imperial College Press, 2004.
- [3] YANAGIDA, T. TAKAHASHI, H. ITO et al., “Evaluation of Properties of YAG (Ce) Ceramic Scintillators”, IEEE Transactions on Nuclear Science, v. 52, n. 5, Oct. 2005.
- [4] VARNEY, C. R., D T Mackay, REDA, S. M. et al., “On the Optical Properties of Undoped and Rare-Earth-Doped Yttrium Aluminum Garnet Single Crystals”, Journal of Physics D: Applied Physics, v. 45, n. 1, pp. 015103 (6p), Dec. 2012.
- [5] SHARMA, P. K., DUTTA, R. K., PANDEY, A. C., “Performance of YAG:Eu³⁺, YAG:Tb³⁺ and BAM:Eu²⁺ plasma display nanophosphors”, Journal of Nanoparticle Research, v. 14:731, n. 3, (9pp), Mar. 2012.
- [6] YIGANG Li, ALMEIDA, R. M., “Preparation and optical properties of sol-gel derived thick YAG:Ce³⁺ phosphor film”, Optical Materials, v. 34, n.7, pp. 1148-1154. May 2012.
- [7] JIANREN, L., UEDA, Ken-ichi, YAGI, H., et al., “Neodymium doped yttrium aluminum garnet (Y₃Al₅O₁₂) nanocrystalline ceramics-a new generation of solid state laser and optical materials”, Journal of Alloys and Compounds, v. 341, n. 1-2, pp. 220-225, July 2002.
- [8] HAN, J., GUO, H., ZHANG, M., “Characterization of large-sized Nd:YAG single crystals grown by horizontal directional solidification”, Crystal Research and Technology, v. 47, n. 5, pp. 485-490, May 2012.
- [9] MIN, L., LINDONG, L., SHIWEI, W., et al., “Preparation and Up conversion Luminescence of Y₃Al₅O₁₂:Yb³⁺, Er³⁺ Transparent Ceramics”, Journal of Rare Earths, v. 24, n. 6, pp. 732 -735, Dec. 2006.

- [10] ANDRÉ, J.-M., GUEN, K. L., JONNARD, P., et al., “DUVEX: An X-ray counting system based on YAG:Ce scintillator”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, v. 659, n. 1, pp. 318-321, Dec. 2011.
- [11] WU, Y., LI, J., QIU, F., et al., “Fabrication of transparent Yb, Cr:YAG ceramics by a solid-state reaction method”, Ceramics International, v. 32, n. 7, pp. 785-788, Aug. 2006.
- [12] FADLALLA, H. M. H., TANG, C. C., “Preparation of Tb³⁺-activated Y₃Al₅O₁₂ monocrystalline nanoparticles using solution combustion technique”, Optical Materials, v. 31, n. 2, pp. 117-464, Oct.-Dec. 2008.
- [13] MIAO, J., WANG, B., PENG, J., et al., “Efficient diode-pumped passively Q-switched laser with Nd:YAG/Cr:YAG composite crystal”, Optics & Laser Technology, v. 40, n. 1, pp. 137-141, Feb. 2008
- [14] JIA, G., TANNER, P. A., CHENG, Bing-Ming, “Contrasting emission behaviors of YAG:V⁵⁺ co-doped with Pr³⁺ or Eu³⁺”, Chemical Physics Letters, v. 474, n. 1-3, pp. 97-100, May 2009.
- [15] YAMAMOTO, H., MATSUKIYO, H., “Problems and progress in cathode-ray phosphors for high-definition displays”, Journal of Luminescence, v. 48-49, n. 1, pp. 43-48, Jan.-Feb. 1991.
- [16] CHENG, J., WANG, Q., “Studies on new YAG phosphor screen for HDTV projector”, in: SPIE Proceedings, Displays, Device and Systems, v. 2892, pp. 36-38, Beijing, Sept. 1996.
- [17] LI, J., ZHOU, J., PAN, Y., et al., “Solid-State Reactive Sintering and Optical Characteristics of Transparent Er:YAG Laser Ceramics”, Journal of the American Ceramic Society, v. 95, n. 3, pp. 1029-1032, Mar. 2012.

- [18] LUKOWIAK, A., WIGLUSZ, R. J., MACZKA, M., et al., “IR and Raman spectroscopy study of YAG nanoceramics”, *Chemical Physics Letters*, v. 494, n. 4-6, pp. 279-2, July 2010.
- [19] ZORENKO, Yu, ZYCH, E., VOLOSHINOVSKII, A., “Intrinsic and Ce^{3+} -related luminescence of YAG and YAG:Ce single crystals, single crystalline films and nanopowders”, *Optical Materials*, v. 31, n. 12, pp. 1845-1848, Oct. 2009.
- [20] DONG, Y., ZHOU, G., XU, J., et al., “Color centers and charge state change in Ce:YAG crystals grown by temperature gradient techniques”, *Journal of Crystal Growth*, v. 286, n. 2, pp. 476-480, Jan. 2006.
- [21] XU, J., DONG, Y., ZHOU, G., et al., “Gamma-irradiation effects on Ce-doped YAG crystals grown by Cz and TGT method”, *Optical Materials*, v. 30, n. 2, pp. 234–237, Oct. 2007.
- [22] BAI, G. R., CHANG, H. L. M., FOSTER, C. M., “Preparation of single-crystal $Y_3Al_5O_{12}$ thin film by metalorganic chemical vapor deposition”, *Applied Physics Letters*, v. 64, n. 14 pp. 1777 (3p), Apr. 1994.
- [23] MACÊDO, M. A., SASAKI, J. M., “Processo de fabricação de pós nanoparticulados”. BR. Patente PI 0203876-5, 1998.
- [24] GEUSIC, J. E., MARCOS, H. M., VAN UITERT, L. G., “Laser Oscillations in Nd-Doped Yttrium Aluminum, Yttrium Gallium and Gadolinium Garnets”, “*Applied Physics Letters*”, v. 4, n. 10, pp. 182 (3pp), Apr. 2004
- [25] GALASSO, F. S. *Structure and Properties of Inorganic Solids*, Pergamon, New York, p. 244, 1970.
- [26] YONG-NIAN, CHING, W. Y., “Electronic structure of yttrium aluminum garnet ($Y_3Al_5O_{12}$)”, *Physical Review B*, vol. 59, n. 16, pp.10530-10535, Apr. 1999.

- [27] K. Momma and F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data” (2011): “Journal of Applied Crystallography”, v. 44, pp. 1272-1276, 2011.
- [28] FRENCH, J. D. F., ZHAO, J., HARMER, M. P., et al., “Creep of Duplex Microstructures”, Journal of the American Ceramic Society, v. 77, n. 11, pp. 2857-2865, Nov. 1994.
- [29] LOZANO-MANDUJANO, D., ZÁRATE-MEDINA, J., MORALES-ESTRELLA, R., et al., “Synthesis and mechanical characterization by nanoindentation of polycrystalline YAG with Eu and Nd additions”, Ceramics International, v. 39, n. 3, pp. 3141-3149, Apr. 2013.
- [30] HURRELL, J. P., PORTO, S. P. S., CHANG, I. F., et al., “Optical Phonons of Yttrium Aluminum Garnet”, Physical Review, v. 173, n.3, pp. 851–856, Sep. 1968.
- [31] SLACK, G. A., OLIVER, D. W., CHRENKO, R. M., “Optical Absorption of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ from 10- to 55 000- cm^{-1} Wave Numbers”, Physical Review, v. 177, n.3, pp. 1308-1314, Jan. 1969.
- [32] ZHAN, Y., COLEMAN, P. D., “Far-IR optical properties of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, LiYF_4 , $\text{Cs}_2\text{NaDyCl}_6$, and Rb_2NaYF_6 ”, Applied Optics, v. 23, n. 4, pp. 548-551, Feb. 1984.
- [33] TOMIKI, T., FUKUDOME, F., KAMINAO, M., et al., “Optical Spectra of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) Single Crystals in the Vacuum Ultraviolet Region”, Journal of the Physical Society of Japan, v. 58, n.5, May 1989.
- [34] TOMIKI, T., GANABA, Y., SHIKENBRAU, T., et al., “Optical Absorption of Single Crystals of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ in the UV Fundamental Absorption Edge Region”, Journal of the Physical Society of Japan, v. 65 n.5, May 1996.
- [35] BRINKER, C. J., SCHERER, G. W, Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing, San Diego, Academic Press, Inc., 1990.

- [36] BRINKER, C. J., SMITH, D. M., DESHPANDE, R., "Sol-Gel Processing of Controlled pore oxides", *Catalysis Today*, vol. 4, pp. 155-163, May 1992.
- [37] SEGAL, D. "Chemical Synthesis of Ceramic Materials", *Journal of Materials Chemistry*, v. 7, n. 8, pp. 1297-1305, 1997.
- [38] KYOUNG, H., YANG and JUNG HYUN JEONG, "Synthesis, Crystal Growth, and Photoluminescence Properties of YAG:Eu³⁺ Phosphors by High-Energy Ball Milling and Solid-State Reaction", *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 1, pp. 226-230, 2010.
- [39] HASSANZADEH-TABRIZI, S. A., "Low temperature synthesis and luminescence properties of YAG:Eu nanopowders prepared by modified sol-gel method", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. v. 21, n. 11, pp. 2443-2447, Nov. 2011.
- [40] POTDEVIN A., CHADEYRON, G., BRIOIS, V., et al., "Structural, morphological and scintillation properties of Ce³⁺-doped Y₃Al₅O₁₂ powders and films elaborated by the sol-gel process", *Materials Chemistry and Physics*, v. 130, n. 1-2, pp. 500-506, Oct. 2011.
- [41] XIA, G., ZHOU, S., ZHANG, J., et al., "Structural and optical properties of YAG:Ce³⁺ phosphors by sol-gel combustion method", *Journal of Crystal Growth*, vol. 279, n. 1-2, pp. 357-362, Jun. 2005.
- [42] POTDEVIN, A., CHADEYRON, G., BOYER, D., et al., "Production and shaping of high performance phosphors by using the sol-gel process: Yttrium aluminum garnet (Y₃Al₅O₁₂)", *Journal of Non-Crystalline Solids*. vol. 352, n. 23-25, pp. 2510-2514, Jun. 2006.
- [43] DUQUE, J. G. do S., MACÊDO, M. A., MORENO, N. O., "An Alternative Method to Prepare CoFe₂O₄ Thin Films", *Physica Status Solid (b)*, vol. 220, n. 1, pp. 413-415, Jul. 2000.

- [44] MONTES, P. J. R., VALERIO, M. E. G., AZEVEDO, G. d., “Radioluminescence and X-ray excited optical luminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ nanopowders”. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and atoms, vol. 266, n.12-13, pp. 2923–2927, Jun. 2008.
- [45] MONTES, P. J. R., VALERIO, M. E., MACÊDO, M. A., et al., “Yttria thin films doped with rare earth for applications in radiation detectors and thermoluminescent dosimeters”. Microelectronics Journal, v. 34, n. 5-8, pp. 557-559, May-Aug. 2003.
- [46] MONTES, P. J. R., MACÊDO, M. A., CUNHA, F. G. C., “Synthesis of Yttria nanopowders doped with rare earth via a coconut water-based sol-gel process”, Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, vol.20-21, pp. 247-252, 2004.
- [47] BRITO, P. C. A., GOMES, R. F., DUQUE, J. G. S. et al., “ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ prepared by the proteic sol–gel process”, Physica B: Condensed Matter, v. 384, n. 1-2, pp. 91-93, Oct. 2006.
- [48] PRADES, A., DORNIER, M., DIOP, N., et al., “Coconut water uses, composition and properties: a review”, Fruits, v. 67, n.2, pp. 87-107, Mar. 2012.
- [49] Jackson, J. C., GORDON, André, WIZZARD, G., MCCOOK, K., ROLLE, R., “Changes in chemical composition of coconut (*Cocos nucifera*) water during maturation of the fruit”, Journal of the Science of Food and Agriculture, v. 84, n. 9, pp. 1049-1052, July 2004.
- [50] ARAGÃO, W. M., RAMOS, A. M., HELVÉCIO, J. S., “Caracterizações morfológica e química da água de coco de cultivares de coqueiro”. Anais do Seminário de Pesquisa, FAP-SE. pp. 1-4, 2003.
- [51] SCOTT, R. P. W., Physical Chemistry Resources, book 5 Thermal Analysis, Physical Chemistry Resources, disponível em: <http://physicalchemistryresources.com/>, acessado em 22/07/2013.

- [52] RAVICHANDRAN, D., ROY, R., CHAKHOVSKOI, A.G., et al., “Fabrication of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ thin films and powders for field emission display applications”, *Journal of Luminescence*, v. 71, n. 4, pp. 291-297, May 1997.
- [53] PECHARSKY, V. K., ZAVALIJ, P. Y., *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, 2^a ed., Springer, 2009.
- [54] DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., MACHADO, G., “Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores, Porto Alegre, EDIPUCRS, 2007.
- [55] GOODHEW, P. J., HUMPHREYS, J., BEANLAND, R., “Electron Microscopy and Analyses – 3^a ed., Taylor & Francis, 2001.
- [56] MANNHEIMER, W. A., “Microscopia dos Materiais – Uma Introdução”, Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, e-papers, 2002.
- [57] TANNER, P. A., FU, L., NING, L., et al., “Soft synthesis and vacuum ultraviolet spectra of $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ nanocrystals: reassignment of Ce^{3+} energy levels”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 19, n. 21, pp. 216213 (14pp), May 2007.
- [58] GRACIA, J., SEIJO, L., BARANDIARÁN, Z., et al., “Ab initio calculations on the local structure and the 4f–5d absorption and emission spectra of Ce^{3+} -doped YAG”, *Journal of Luminescence*, v. 128, n. 8, pp. 1248-1254, Aug. 2008.
- [59] UDAA, M., YAMASHITA, D., TERASHI, D., “XANES spectra of sesqui-oxides of Al, Cr and Fe”, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 114-116, pp. 819-823, Mar. 2001.
- [60] RAVEL, B., NEWVILLE, M., “ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT”, *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 12, Part 4, pp. 537-541, July 2005.

- [61] STRUB, E. P., RADTKE, R., REINHOLZ, M., et al., “Determination of Cr(VI) in wood specimen: A XANES study at the Cr K edge”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, v. 266, n. 10, pp. 2405-2407, May 2008.
- [62] SILVA, F. H. M., Tese de Doutorado Título: “*Estudo Da Estrutura Local De Nanopartículas De Ferrita De Manganês Por XANES e Difração De Nêutrons E Raios X*”, Universidade de Brasília, Instituto de Física, Brasília-DF, 2011.
- [63] LAKOWICZ, J. R., “*Principles of Fluorescence Spectroscopy*”, NY, Plenum, 1999.
- [64] YEN, W. M., SHIONOYA, S., YAMAMOTO, H., “Practical applications of phosphors, CRC Press, Boca Raton, 2006.
- [65] YEN, W. M., SHIONOYA, S., YAMAMOTO, H., “Fundamentals of Phosphors, CRC Press, Boca Raton, 2006.
- [66] YEN, W. M., SHIONOYA, S., YAMAMOTO, H., “Measurements of phosphors properties”, CRC Press, Boca Raton, 2006.
- [67] GRIBKOVSKII, V. P., “*Luminescence of Solids*”, in: VIJ, D. R., Plenum Press, New York, 1998.
- [68] LAKOWICZ, J. R., “Topics in Fluorescence Spectroscopy”, v.1, Techniques, Kluwer Academic Press, New York, 1999.
- [69] LAKOWICZ, J. R., “Topics in Fluorescence Spectroscopy, vol.2 Principles, Kluwer Academic Press, New York, 2002.
- [70] TOUS, J., BLAZEK, J., ZEMLICK, J., et al., “Evaluation of a YAG:Ce scintillation crystal based CCD X-ray imaging detector with the Medipix2 detector”, Journal of Instrumentation. v. 6, n. 11, pp. C11011, Nov. 2011.
- [71] NIKL, M., “Scintillation detectors for x-rays”, Measurement Science and Technology, v. 17 n. 4, pp. R37, Feb. 2006.

- [72] WARE, W. R., CHOW, P., LEE, S. K., “Time-resolved nanosecond emission spectroscopy: Spectral shifts due to solvent-solute relaxation”. *Chemical Physics Letters* v. 2, n.6, pp. 356–358, Oct. 1968.
- [73] MEECH, S. R., O’CONNOR, D. V., ROBERTS, A. J., PHILLIPS, D., “On the construction of nanosecond time-resolved emission spectra”, *Photochemistry and Photobiology*, v. 33, n. pp. 159-172, Feb. 1981.
- [74] WARE, W. R., LEE, S. K., BRANT, G. J., “Nanosecond Time-Resolved Emission Spectroscopy: Spectral Shifts due to Solvent-Excited Solute Relaxation”. *Journal of Chemical Physics*, v. 54, n.11, pp. 4729-4739, 1971.
- [75] MUÑOZ-GARCÍA, A. B., ANGLADA, E., SEIJO, L., “First-principles study of the structure and the electronic structure of yttrium aluminum garnet $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ”, *International Journal of Quantum Chemistry*, v.109, n. 9, pp. 1991-1998, Mar. 2009.
- [76] SALADINO, M. L., CAPONETTI, E., MARTINO, D. C., et al., “Effect of the dopant selection (Er, Eu, Nd or Ce) and its quantity on the formation of yttrium aluminum garnet nanopowders”, *Optical Materials*, v. 31, n. 2, pp. 261-267, Oct.-Dec. 2008.
- [77] SHANNON, R. D., “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, *Acta Crystallographica A*, v. 32, part 5, pp. 751-767, Sept. 1976.
- [78] ZHOU, S., FU, Z., ZHANG, J., et al., “Spectral properties of rare-earth ions in nanocrystalline YAG:Re (Re= Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+}), *Journal of Luminescence*, v.118, n. 2, pp. 179-185, June 2006.