

MAIKE DE OLIVEIRA KRAUSER

Efeito da microestrutura na cintilação de nanopartículas de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marian Rosaly Davolos

Colaborador: Dr. Marco Aurélio Cebim

Araraquara

2011

FICHA CATALOGRÁFICA

K91E	<p>Krauser, Maíke de Oliveira</p> <p>Efeito da microestrutura na cintilação de nanopartículas de <math>\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}</math> / Maíke de Oliveira Krauser. – Araraquara : [s.n], 2011</p> <p>90 f. : il.</p> <p>Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química</p> <p>Orientador: Marian Rosaly Davolos</p> <p>1. Química inorgânica. 2. Cintilador. 3. Materiais. 4. Luminescente. I. Título.</p>
------	---

MAIKE DE OLIVEIRA KRAUSER

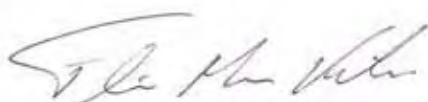
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 25 de fevereiro de 2011.

BANCA EXAMINADORA



Profª Drª Marian Rosaly Davolos (Orientadora)  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Flavio Maron Vichi  
Instituto de Química – USP, São Paulo



Profª Drª Vera Regina Leopoldo Constantino  
Instituto de Química – USP, São Paulo

## **DADOS CURRICULARES**

MAIKE DE OLIVEIRA KRAUSER

### **DADOS PESSOAIS**

Nascimento: 27/08/1986

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Assis Chateaubriand– PR

Profissão: Químico

Endereço Profissional: Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química de Araraquara – Unesp, CEP 14800-900, Araraquara – SP.

Endereço eletrônico: maike\_krauser@hotmail.com

### **FORMAÇÃO ACADÊMICA**

Graduação: Bacharelado em Química

Instituição: Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Monografia: Estudo fotofísico e da fotoestabilidade do derivado azalactônico Aza2.

Orientadora: Prof. Dr. Mauricio Ferreira da Rosa

Período: 01/03/2005 – 21/07/2009

Mestrado: Química, Área de Concentração – Química Inorgânica

Instituição: Universidade Estadual Paulista – Unesp

Instituto de Química de Araraquara

Dissertação: Efeito da microestrutura na cintilação de nanopartículas de  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ .

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marian Rosaly Davolos

Bolsa: Coordenação de Aperfeiçoamento de Nível Superior – CAPES

Período: 01/08/2009 – 01/03/2011.

## **TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS (RESUMO)**

KRAUSER, M. O., CEBIM, M. A., DAVOLOS, M. R. Influência do recobrimento de  $Y_2O_3$  na fotoluminescência de partículas  $SiO_2:Eu^{3+}$ . In: **33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2010, Águas de Lindóia - SP.

## **TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS (RESUMO EXPANDIDO)**

LAHOUD, M. G., KRAUSER, M. O., ROSA, M. F. Espectros de absorção e fluorescência de um derivado azalactônico em mistura de n-propanol/água In: **XVI Encontro de Química da Região Sul**, 2008, Blumenau-SC.

ROSA, M. F., KRAUSER, M. O. Estudo da fotoestabilidade de um derivado azalactônico suportado em uma matriz polimérica In: **Congresso Brasileiro de Química**, 2008, Rio de Janeiro-RJ.

KRAUSER, M. O., LAHOUD, M. G., SAVARIZ, F. C., LOBO, V. S., ROSA, M. F. Solvatocromismo em derivados azalactônicos In: **XV Encontro de Química da Região Sul**, 2007, Ponta Grossa-PR.

KRAUSER, M. O., LOBO, V. S., SAVARIZ, F. C., ROSA, M. F. Solvatocromismo em derivados azalactônicos In: **XVI Encontro anual de iniciação científica - EAIC**, 2007, Maringá-PR.

KRAUSER, M. O., ROSA, M. F., LOBO, V. S. Comparação do comportamento fotodegradativo de derivados azalactônicos em solventes orgânicos In: **14ª SBQSul**, 2006, Erechim-RS.

KRAUSER, M. O., ROSA, M. F., LOBO, V. S., SAVARIZ, F. C. Comparação do comportamento fotodegradativo de derivados azalactônicos em solventes orgânicos In: **XV EAIC**, 2006, Ponta Grossa-PR.

## **APRESENTAÇÃO DE TRABALHO**

KRAUSER, M. O., CEBIM, M. A., DAVOLOS, M. R. **Influência do recobrimento de  $Y_2O_3$  na fotoluminescência de partículas  $SiO_2:Eu^{3+}$** , 2010, Águas de Lindoia-SP.

DAVOLOS, M. R., CEBIM, M. A., OLIVEIRA, H. H. S., ROMERO, J. H. S., SILVA, A. A., KRAUSER, M. O. **Propriedades Ópticas e Estruturais de Nanopartículas e Filmes Baseados em Materiais Cintiladores**, 2009.

KRAUSER, M. O., ROSA, M. F., LOBO, V. S. **Estudo da fotoestabilidade de um derivado azalactônico suportado em uma matriz polimérica**, 2008.

## **PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS**

**33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2010. Influência do recobrimento de  $Y_2O_3$  na fotoluminescência de partículas  $SiO_2:Eu^{3+}$ .

**Radioquímica e radioproteção: princípios e técnicas**, 2009.

**XXXIX Semana da Química**, 2009.

**XV EAIC**, 2006. Comparação do comportamento fotodegradativo de derivados azalactônicos em solventes orgânicos.

**14ª SBQSul**, 2006. Comparação do comportamento fotodegradativo de derivados azalactônicos em solventes orgânicos.

**IX Semana Acadêmica do Curso de Química e I Workshop de Educação em Química**, 2006.

**XXVI Escola de Verão em Química Professor Doutor José Tércio B. Ferreira**, 2006.

**Encontro Paranaense de Estudantes de Química, 2005.**

**III Semana do meio ambiente, 2005.**

**Legislação do Uso da Água, 2005.**

Aos meus pais, Irene e Augustinho,  
aos meus irmãos, Wagner e Margareth,  
e a minha companheira Juliana,  
pelo apoio e carinho  
incondicionais.



## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e irmãos, que sempre me incentivaram a superar os obstáculos que surgiram em meu caminho, e que mesmo tão longe se fazem presentes em minha vida a todo instante.

A minha companheira Juliana, por me apoiar e confortar em todos os momentos necessários.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marian Rosaly Davolos pela oportunidade dada, assim como, pela orientação, apoio, incentivo e paciência que teve durante a realização deste trabalho.

Ao Dr. Marco Aurélio Cebim, por me acompanhar desde o início dos trabalhos, tirando dúvidas muitas vezes impertinentes, e pela amizade que não me esquecerei.

Ao que se tornou um grande amigo Higor pelo apoio e amizade nas mais diversas ocasiões.

Ao grupo de materiais luminescentes Flávia, Sheila, Renata, João, Mari, Jorge, Gustavo, Daniel e Fernanda por representarem verdadeiramente um grupo, na amizade e nas discussões de trabalhos.

Aos amigos Marcelo Lahoud, Dony, Marcelo, Andressa, Vini, Carolina, Elaine, Cris, Vanessa, Michele dentre outros.

Às agências de fomento CAPES pela bolsa de mestrado, CNPq e FAPESP, pelo auxílio financeiro.

## Resumo

Neste trabalho avaliou-se o efeito da microestrutura na cintilação de nanopartículas de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ . Neste contexto utilizam-se dois métodos de síntese, o método Pechini, que apresenta matéria orgânica remanescente de síntese, assim como, aglomerados micrométricos constituídos de partículas nanométricas com variação da forma e tamanho. Utilizando o método de precipitação homogênea modificado, estudou-se a influência de partículas com estreita distribuição de tamanho e morfologia esférica. A estrutura apresenta simetria cubica (grupo espacial  $I_{a3}$ ) e com os estudos espectroscópicos caracterizou-se a presença de pelo menos dois sítios de simetria sendo eles  $C_2$  e  $S_6$ . Avaliou-se o efeito da temperatura de tratamento térmico de 700 a 1100 °C na cristalinidade do material através de difratometria de raios x do pó. Por meio da espectroscopia de luminescência com excitação de raios X, avaliou-se o efeito da microestrutura do material na cintilação. Por meio da área integrada da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  observou-se a relação da intensidade de emissão com as temperaturas de tratamento térmico e com o tamanho de cristalito, calculados pela equação de Scherrer. Observou-se o efeito de defeitos na cintilação das partículas, pois, em menores temperaturas de tratamento térmico e/ou menores tamanhos de cristalitos os defeitos presentes no material se apresentam em maiores proporções, deste modo proporcionando mecanismos não radiativos de recombinação. Utilizando as curvas de danos de radiação pode-se caracterizar algumas etapas envolvidas na cintilação, como a criação de defeitos, que apresentaram dependência com o tamanho de cristalito obtido para o método Pechini. Após longos períodos sob radiação X os materiais apresentam intensidade de emissão inalterada ou até mesmo um aumento significativo, comportamento que depende dos mecanismos de recombinação. As partículas obtidas pelo método de precipitação homogênea apresentam intensidade de emissão e capacidade de recombinação maior, quando obtidas em maiores temperaturas de tratamento térmico, se comparadas com as obtidas pelo método Pechini, o que pode estar associado ao efeito da morfologia esférica na cintilação.

Palavras chave: Cintilação, nanopartículas, Pechini, precipitação homogênea e defeitos.

## Abstract

In this work one consider the effects of microstructure in the scintillations properties of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ . Two preparation methods were used; the Pechini method, which exhibits remaining organic matter derived from the synthesis, and tends to form agglomerates of nanoparticles with variable shape and size. By using a modified method of homogeneous precipitation one studied the effects of spherical particles with narrow distribution of particle size in its scintillation properties. The  $Y_2O_3$  presents cubic symmetry ( $I_{a3}$  space group) and with spectroscopy results at least two  $Y^{3+}$  symmetry sites were identified, a  $C_2$  and a  $S_6$  site. The firing temperature of the samples (700-1100°C) was correlated with its crystallinity by X-ray diffractometry data. The relation between the integrated emission intensity of  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  transition and the firing temperature or the Scherrer crystallite size were analyzed, and from these results were observed the influence of defects in the scintillation of particles, since in lower firing temperatures and/or lower crystallite sizes defects are presented in higher concentrations, leading to non-radiative paths of pairs recombination. By using radiation damage measurements it was possible to identify the steps involved in the scintillation process, as the creation of defects, which presents a direct relation with the particles characteristics. After a long exposition time to the incoming ionizing radiation, the materials present constant scintillation intensity or a linear growth by means of recovery processes. Samples prepared by the homogeneous precipitation presented higher scintillation intensity and a higher recovery ability when fired at high temperatures. A comparison between the two methods in relation to crystallinity (firing temperature of 1100°C) reveals similar results, however spherical particles presented higher scintillation intensity and a higher recovery ability, which could be associated with the scintillation in spherical particles.

Keywords: Scintillation, nanoparticles, Pechini, homogeneous precipitation, and defects.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição de probabilidade para os elétrons 4f, 5s e 5p. <sup>4</sup> .....	22
Figura 2. Desdobramentos do íon európio, (1) repulsão elétron-elétron ou acoplamento de Russel-Saunders, (2) acoplamento spin-órbita, (3) Efeito do campo ligante.....	22
Figura 3. Termos espectroscópicos para alguns lantanídeos trivalentes, destacando-se com triângulos os níveis emissores de energia mais baixa <sup>2</sup> .....	23
Figura 4. Histórico de desenvolvimento de cintiladores inorgânicos <sup>6</sup> .....	24
Figura 5. Diagrama esquemático com a descrição das características importantes de um material cintilador. ....	25
Figura 6. Mecanismo geral de cintilação em materiais inorgânicos <sup>11</sup> .....	27
Figura 7. Fluxograma do método Pechini para obtenção das partículas de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> .....	33
Figura 8. Fluxograma do método de precipitação homogênea modificado para obtenção das partículas de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> .....	34
Figura 9. Suporte e porta amostra produzidos para acoplar na fonte de raios X.....	38
Figura 10. Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obtidas pelo método dos precursores poliméricos tratadas termicamente de (A) 1100, 1000, 900 °C e (B) 800, 700 e 600 °C.....	39
Figura 11. Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> obtidas pelo método dos precursores poliméricos tratadas termicamente de (A) 1100, 1000 e 900 °C e (B) 800, 700 e 600 °C.....	39
Figura 12. Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obtidas pelo método de precipitação homogênea e tratadas termicamente a (A) 1100 e 1000 °C e (B) 900, 800 e 700 °C.....	40
Figura 13. Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> obtidas pelo método de precipitação homogênea e tratadas termicamente a (A) 1100 e 1000 °C e (B) 900, 800 e 700 °C.....	40
Figura 14. Difrátogramas das amostras de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obtidas pelo método dos precursores poliméricos e tratadas termicamente em 700, 900 e 1100 °C.....	43

Figura 15. Difractogramas das amostras de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ obtidas pelo método dos precursores poliméricos e tratadas termicamente em (A) 1100, 1000 e 900 °C e (B) e 800, 700 e 600°C.....	44
Figura 16. Difractogramas das amostras de $Y_2O_3$ obtidas pelo método de precipitação homogênea e tratadas termicamente em 1100, e 700 °C. ....	45
Figura 17. Difractogramas das amostras de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ obtidas pelo método de precipitação homogênea e tratadas termicamente em 1100, 900 e 700 °C. ....	45
Figura 18. Tamanho de cristalito para as partículas de $Y_2O_3$ e $Y_2O_3:Eu^{3+}$ obtidas pelo método dos precursores poliméricos e tratadas termicamente em diferentes temperaturas. ....	47
Figura 19. Tamanho de cristalito para as partículas de $Y_2O_3$ e $Y_2O_3:Eu^{3+}$ obtidas pelo método de precipitação homogênea e tratadas termicamente em diferentes temperaturas. ....	48
Figura 20. Tamanho de cristalito das amostras $Y_2O_3$ e $Y_2O_3:Eu^{3+}$ sintetizada pelos diferentes métodos e tratadas termicamente em diferentes temperaturas.....	49
Figura 21. Gráfico de $\ln\phi$ vs. $-1/T$ para a amostra obtida pelo método Pechini.....	50
Figura 22. Fotomicrografias das partículas de $Y_2O_3$ obtidas método Pechini e tratadas termicamente a 1100 °C.....	51
Figura 23. Fotomicrografias das partículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ obtidos pelo método Pechini e tratadas termicamente a 1100 °C.....	51
Figura 24. Fotomicrografias das partículas de $Y_2O_3$ obtidas pelo método precipitação homogênea e tratadas termicamente a 1100 °C. ....	52
Figura 25. Fotomicrografias das partículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ obtidas pelo método precipitação homogênea e tratadas termicamente a 1100 °C.....	52
Figura 26. Distribuição de tamanhos de partículas das amostras (A) $Y_2O_3$ e (B) $Y_2O_3:Eu^{3+}$ obtidas pelo método de precipitação homogênea e tratadas a 1100 °C.....	53
Figura 27. Níveis de energia e transições observadas no íon $Eu^{3+}$ .....	54
Figura 28. Sítios presentes no material $Y_2O_3:Eu^{3+}$ e suas transições <sup>38</sup> .....	56
Figura 29. Espectros de excitação a temperatura ambiente das amostras $Y_2O_3:Eu^{3+}$ tratadas termicamente a 1100 °C, sintetizadas pelos métodos (A) Pechini e (B) precipitação homogênea, $\lambda_{em}=612nm$ . ....	57
Figura 30. Espectros de emissão a temperatura ambiente das amostras $Y_2O_3:Eu^{3+}$ tratadas termicamente a 1100 °C, sintetizadas pelos métodos (A) Pechini e (B) precipitação homogênea, $\lambda_{ex} = 270 nm$ . ....	59

Figura 31. Espectro de emissão na região de 575 até 604nm de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ obtida pelo método Pechini e tratada termicamente a 1100 °C, $\lambda_{Ex}=270$ nm a ~77 K.....	60
Figura 32. Diagrama das transições observadas na região de 580 até 600 nm.....	61
Figura 33. Espectros de emissão a temperatura ambiente das amostras $Y_2O_3:Eu^{3+}$ tratadas termicamente a 1100 °C, sintetizadas pelos métodos (A) Pechini e (B) precipitação homogênea, $\lambda_{ex} = 394$ nm. ....	62
Figura 34. Espectros de emissão a 77 K da região de 570 até 590 nm, com excitações $\lambda_{ex} = 270$ nm e $\lambda_{ex} = 394$ nm.....	63
Figura 35. Espectro de emissão a ~77 K na região da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com excitação na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ do sítio $S_6$ , da amostra de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ obtida pelo método Pechini e tratada termicamente a 1100 °C.....	63
Figura 36. Curvas decaimento de emissão das amostras $Y_2O_3:Eu^{3+}$ tratadas termicamente a 1100 °C, $\lambda_{ex} = 270$ nm e $\lambda_{em} = 612$ nm obtidas pelos métodos (A) Pechini e (B) precipitação homogênea. O eixo da intensidade está em escala logarítmica de base neperiana. ....	65
Figura 37. Coeficiente de absorção e linhas do espectro característico do Cu. ....	67
Figura 38. Cintilação das amostras de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ obtidas 1100 °C pelos métodos (A) Pechini e (B) precipitação homogênea.....	68
Figura 39. Espectros das amostras de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ tratada termicamente a 1100 °C obtida pelo método Pechini e excitados por (A) raios X, (B) 270 nm e (C) 394 nm.....	69
Figura 40. Espectro de emissão excitado com raios X da região de 575 até 605nm, de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ tratado termicamente a 1100 °C.....	70
Figura 41. Espectros de emissão de 575 até 605 nm da amostra de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ tratada termicamente a 1100 °C obtida pelo método Pechini e excitados por (A) raios X, (B) 270 nm e (C) 394 nm.....	71
Figura 42. Variação do (A) espectro da região de 605 até 640 nm e (B) da intensidade de emissão integrada do $Y_2O_3:Eu^{3+}$ obtida pelo método Pechini e tratada a 1100 °C em função da potência nominal do feixe de raios X. ....	72
Figura 43. Esquema de obtenção do feixe de raios X na potência de 700 W. ....	73
Figura 44. Comparação da intensidade integrada da emissão das amostras de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 1 % preparado pelo método Pechini e precipitação homogênea em função (A) da temperatura de tratamento térmico e (B) do tamanho de cristalito obtido. ....	74

Figura 45. Curvas de dano de radiação monitoradas durante 4 horas das amostras tratadas termicamente de 700 até 1100 °C e obtidas por (A) método Pechini e (B) método de precipitação homogênea. ....	75
Figura 46. Redução máxima na intensidade de emissão com (A) temperatura de tratamento térmico e (B) tamanho de cristalito. ....	77
Figura 47. Espectros de excitação das amostras obtidas pelo método Pechini, tratadas termicamente de 700 a 1000 °C. ....	85
Figura 48 Espectros de excitação das amostras obtidas pelo método de precipitação homogênea, tratadas termicamente de 700 a 1000 °C. ....	85
Figura 49. Espectros de emissão com excitação na banda de transferência de carga (270 nm) das amostras obtidas pelo método Pechini, tratadas termicamente de 700 a 1000 °C. ....	86
Figura 50. Espectros de emissão com excitação na banda de transferência de carga (270 nm) das amostras obtidas pelo método de precipitação homogênea, tratadas termicamente de 700 a 1000°C. ....	86
Figura 51. Espectros de emissão com excitação na transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (394 nm) das amostras obtidas pelo método Pechini, tratadas termicamente de 700 a 1000 °C. ....	87
Figura 52. Espectros de emissão com excitação na transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (394 nm) das amostras obtidas pelo método de precipitação homogênea, tratadas termicamente de 700 a 1100 °C. ....	87
Figura 53. Decaimento de emissão das amostras obtidas pelo método Pechini e tratadas termicamente de 700 a 1000 °C. ....	88
Figura 54. Decaimento de emissão das amostras obtidas pelo método de precipitação homogênea e tratadas termicamente de 700 a 1000 °C. ....	88
Figura 55. Espectros de emissão com excitação de raios X do Cu das amostras obtidas pelo método Pechini, tratadas termicamente de 700 a 1000 °C. ....	89
Figura 56. Espectros de emissão com excitação de raios X do Cu das amostras obtidas pelo método de precipitação homogênea, tratadas termicamente de 700 a 1000 °C. ..	89

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características de alguns cintiladores que podem ser utilizados em tecnologia de imagem médica <sup>17,18</sup> .	29
Tabela 2. Características requeridas de um cintilador em cada aplicação em tecnologia de imagens médicas <sup>17,18</sup> .	29
Tabela 3. Atribuições dos modos vibracionais da molécula de água.	41
Tabela 4. Atribuições dos modos vibracionais do íon carbonato.	41
Tabela 5. Atribuições dos modos vibracionais do CO <sub>2</sub> .	42
Tabela 6. Valores de 2θ para os planos cristalinos da ficha cristalográfica JCPDF 41-1105.	46
Tabela 7. Tamanhos de cristalitos para as amostras obtidas pelo método Pechini e precipitação homogênea.	47
Tabela 8. Transições do íon Eu <sup>3+</sup> , mecanismo envolvido e dependência da simetria.	54
Tabela 9. Tempo de vida obtidos para o Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> 1 %.	66
Tabela 10. Valores de corrente (mA) e diferença de potencial (kV) utilizados na geração de feixes de raios X com diferentes potências.	71
Tabela 11. Redução máxima apresenta pelas amostras em relação a temperatura de tratamento térmico e método de obtenção em %.	76



## LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SIMBOLOS

Amp.	Ampliação
<i>Led's</i>	Diodos emissores de luz
<i>Oled's</i>	Diodos emissores de luz orgânicos
TR	Terra rara
$\rho$	Densidade
Z	Número atômico
$\eta$	Eficiência de cintilação
$\chi$	Produção de pares $e^-/h^+$
<i>S</i>	Transferência de energia
<i>q</i>	Eficiência luminescente
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
TC	Tomografia computadorizada
SPECT	Tomografia computadorizada por emissão de fóton único
PET	Tomografia de emissão de pósitron
XRD	Difração de raios X
FT-IR	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho
PS	Espectroscopia de fotoluminescência
XEOL	Espectroscopia de luminescência com excitação de raios X
$\varphi$	Tamanho de cristalito

K	constante de forma
$\lambda$	Comprimento de onda
$\beta$	Largura-meia altura
Prec. Hom.	Obtidos pelo método de precipitação homogênea
Pechini	Obtidos pelo método Pechini
T	Temperatura
$k$	Constante de velocidade
$\tau$	Tempo de vida
i	Corrente
ddp, V	Diferença de potencial
W	Potência
D	Defeitos

## SUMÁRIO

<b><u>1. INTRODUÇÃO .....</u></b>	<b><u>20</u></b>
1.1 Terras raras e luminescência.....	20
1.2 Cintiladores .....	24
1.3 Cintiladores nanoparticulados.....	30
1.4 Propriedades físicas do $Y_2O_3:Eu^{3+}$ .....	31
<b><u>2. OBJETIVOS .....</u></b>	<b><u>32</u></b>
<b><u>3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</u></b>	<b><u>33</u></b>
<b><u>4. CARACTERIZAÇÃO .....</u></b>	<b><u>36</u></b>
4.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR) .....	36
4.2 Difratomia de raios X (XRD).....	36
4.3 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (SEM-FEG) .....	36
4.4 Espectroscopia de fotoluminescência (PS).....	36
4.5 Espectroscopia de luminescência com excitação de raios X (XEOL).....	37
<b><u>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</u></b>	<b><u>39</u></b>
5.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR) .....	39
5.2 Difratomia de raios X (XRD).....	43
5.3 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (SEM-FEG) .....	51
5.4 Espectroscopia de fotoluminescência (PS).....	53
5.5 Espectroscopia de luminescência com excitação de raios X (XEOL).....	66
<b><u>6. CONCLUSÕES .....</u></b>	<b><u>79</u></b>
<b><u>REFERÊNCIAS.....</u></b>	<b><u>81</u></b>

**8. ANEXOS.....85**

**8.1 Espectroscopia de fotoluminescência (PS).....85**

**8.2 Espectroscopia de luminescência com excitação de raios X (XEOL).....89**

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Terras raras e luminescência

Terras raras formam um grupo constituído por 17 elementos químicos, os principais elementos são os pertencentes ao grupo dos lantanídeos, ou seja, do lantânio ao lutécio. São considerados como terras raras por serem encontrados de forma natural nos mesmos minerais e por terem propriedades físico-químicas semelhantes<sup>1</sup>.

Os elementos pertencentes à classe das terras raras apresentam propriedades semelhantes, como estados de oxidação trivalentes. No entanto, alguns dos elementos podem apresentar variações como  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{4+}$  dentre outros. Os lantanídeos se destacam dentre os elementos terras raras por apresentarem íons com propriedades espectroscópicas particulares, relacionadas à luminescência.

Luminescência é o fenômeno de emissão de radiação eletromagnética por átomos, íons ou moléculas não proveniente de aquecimento<sup>2</sup>. Esta radiação emitida deve estar situada no visível, ultravioleta e/ou no infravermelho próximo. Para que ocorra tal emissão, deve ocorrer inicialmente um mecanismo de absorção de energia, chamado de excitação eletrônica, e por uma série de processos ocorre a emissão de radiação eletromagnética. Os diferentes mecanismos de absorção ou excitação geram diferentes classificações para a luminescência.

Dentre os mecanismos de absorção temos a excitação mais comum descrita como fotoluminescência. A fotoluminescência gera a emissão por absorção de energia proveniente de fótons, ou seja, a excitação eletrônica ocorre devido à absorção de radiação eletromagnética<sup>2</sup>, no entanto, a fotoluminescência apresenta vertentes. Normalmente a excitação eletrônica resulta em uma emissão com energia menor do que a energia absorvida. No entanto, pode ocorrer o fenômeno descrito como conversão ascendente (*up-conversion*)<sup>3</sup>, neste tipo de excitação eletrônica ocorre a absorção de múltiplos fótons que geram emissão de maior energia do que as dos fótons absorvidos.

Têm-se ainda tipos diferenciados de luminescência como a triboluminescência, emissão proveniente de atrito; a eletroluminescência, emissão proveniente de corrente elétrica, dentre outras. Materiais que possuem propriedades eletroluminescentes são aplicados em dispositivos de alta tecnologia como *leds* e *oleds*<sup>2</sup>.

A luminescência pode ser classificada de acordo com o tempo de vida do estado excitado, de determinada transição, também conhecido como tempo de vida do estado emissor. Quando o tempo de vida do estado excitado da transição é baixo, pode-se caracterizar a transição como fluorescente. Transições que apresentam um tempo de vida elevado são denominadas fosforescentes. Outra forma de classificação da luminescência é relacionada a natureza da transição, ou seja, regras de seleção, neste caso transições permitidas por spin são fluorescentes e transições proibidas por spin são classificadas como fosforescentes, denominações adequadas para compostos orgânicos.

Os níveis eletrônicos das moléculas, átomos ou íons livres, bandas de valência e de condução são responsáveis pelas transições eletrônicas<sup>2</sup>. Portanto, uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos podem apresentar propriedades luminescentes. No entanto, como dito anteriormente, a classe dos lantanídeos apresenta propriedades particulares.

Devido à configuração geral  $[Xe] 4f^n 6s^2$ , observada ao longo da série dos lantanídeos, ocorre o preenchimento sequencial dos orbitais 4f. Este preenchimento subsequente na mesma camada acarreta uma baixa repulsão elétron-elétron, e conseqüentemente um fraco efeito de blindagem do caroço nas camadas mais externas<sup>4</sup>. A carga nuclear efetiva dos átomos aumenta ao longo da série em maior proporção do que a repulsão intereletrônica, provocando o decréscimo do raio iônico com o aumento do número atômico, efeito denominado de contração lantanídica.

As peculiaridades espectroscópicas dos íons lantanídeos se devem, necessariamente, a sua configuração eletrônica e por apresentarem transições intraconfiguracionais f-f. Nos lantanídios, os elétrons que ocupam os orbitais 4f apresentam-se blindados do ambiente químico pelos orbitais 5s e 5p, figura 1.

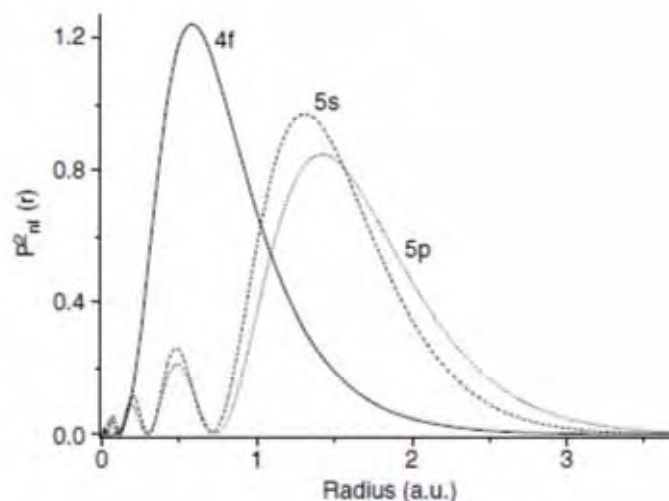


Figura 1. Distribuição de probabilidade para os elétrons 4f, 5s e 5p.<sup>4</sup>

Os elétrons presentes nos orbitais 4f são mais internos que os presentes nos orbitais 5s e 5p. Por isso, sofrem pouca perturbação do ambiente em que se encontram, portanto, os elétrons 4f não participam efetivamente das ligações químicas em compostos contendo íons lantanídeos<sup>5</sup>.

Os lantanídeos, diferentemente de outros íons metálicos, apresentam elétrons 4f blindados do ambiente químico, por este motivo, observa-se um baixo desdobramento causado pelo campo ligante. O desdobramento promovido pelo campo ligante, mesmo sendo de baixa magnitude, é suficiente para causar a degenerescência dos termos espectroscópicos gerando os níveis Stark, figura 2.

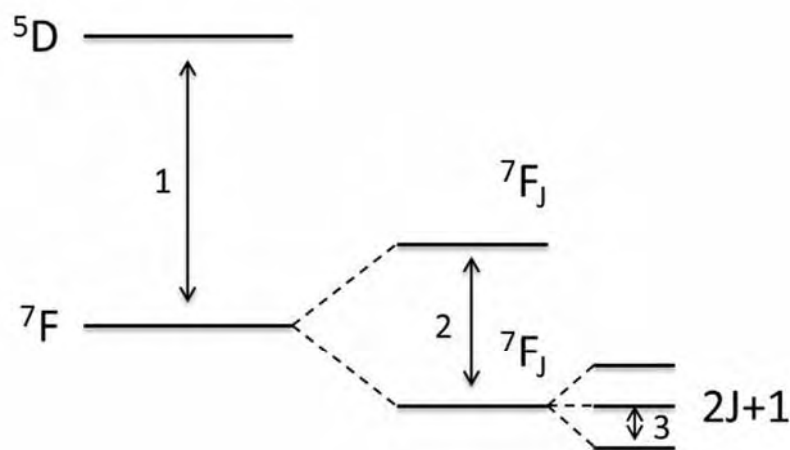


Figura 2. Desdobramentos do íon európio, (1) repulsão elétron-elétron ou acoplamento de Russell-Saunders, (2) acoplamento spin-órbita, (3) Efeito do campo ligante.

As transições intraconfiguracionais f-f dos lantanídeos, devido ao baixo acoplamento com o ambiente químico, apresentam linhas finas de emissão e absorção.

## Introdução

Por serem transições intraconfiguracionais são proibidas pelas regras de seleção por apresentarem  $\Delta l=0$ , conseqüentemente proibidas por Laporte, e por apresentarem  $\Delta S \neq 0$  são proibidas por spin, por isso, apresentam baixa absorvidade molar de  $\sim 10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Os lantanídeos apresentam íons ativadores com emissão em diferentes comprimentos de onda do visível, ultravioleta e infravermelho. A figura 3 mostra os termos espectroscópicos de alguns lantanídeos trivalentes, destacando-se o nível emissor de energia mais baixa com um triângulo.

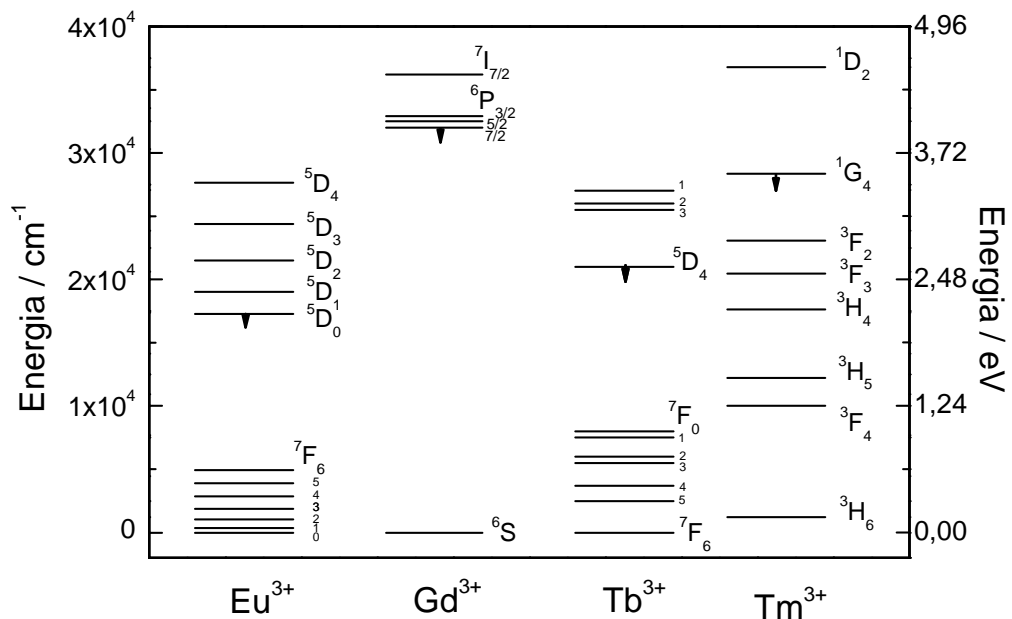


Figura 3. Termos espectroscópicos para alguns lantanídeos trivalentes, destacando-se com triângulos os níveis emissores de energia mais baixa<sup>2</sup>.

Observa-se a emissão do íon túlio na região de azul ( $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ ), do térbio na região do verde ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ). O gadolínio por apresentar transição na região do ultravioleta é utilizado para a composição de matrizes, este motivo garante uma eficiente transferência de energia eficiente na presença de outros íons lantanídeos ativadores com níveis ressonantes  $^6P_{7/2}$ . Por fim, o íon európio trivalente apresenta emissão na região do vermelho  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , é utilizado como sonda espectroscópica devido a influência do ambiente químico em suas transições.



## 1.2. Cintiladores

Cintiladores são materiais luminescentes, capazes de absorver radiações (raios X, raios  $\gamma$ ) ou de feixes de partículas (prótons, elétrons e etc) de alta energia e converter a energia absorvida em emissão no ultravioleta ou visível. Por este motivo estes materiais são vastamente aplicados em física de alta energia, radiologia médica, tomografia computadorizada, sistemas de segurança dentre outros.

A história dos cintiladores ou da cintilação pode ser dividida em três períodos: (1) a descoberta do fenômeno de cintilação e os dois primeiros cintiladores; (2) o desenvolvimento do tubo fotomultiplicador e a cintilação do naftaleno e (3) o entendimento do fenômeno de cintilação e o desenvolvimento de cintiladores de alta eficiência, figura 4.

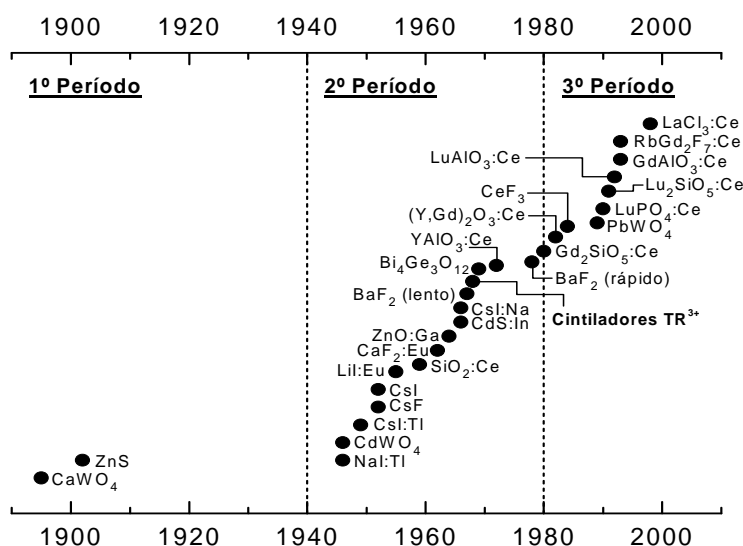


Figura 4. Histórico de desenvolvimento de cintiladores inorgânicos<sup>6</sup>.

No primeiro período, descobre-se o fenômeno da cintilação juntamente com a descoberta dos raios X por Röntgen, utilizando o  $\text{CaWO}_4$  como cintilador. Becquerel usou sais de uranila na descoberta da radioatividade e Crookes, J. J. Thomson e Rutherford utilizaram o  $\text{ZnS}$  para a detecção e quantificação da carga do elétron e estudo das deflexões de partículas  $\alpha$ <sup>6</sup>.

O segundo período marca a descoberta do tubo fotomultiplicador na década de 1940 e a cintilação do naftaleno, no mesmo período teve início o estudo das propriedades físicas de haletos de metais alcalinos puros e ativados com o

## Introdução

desenvolvimento do material iodeto de sódio ativado por tálio. Desenvolveram-se também cintiladores ativados por lítio, assim como vidros ativados por  $\text{Ce}^{3+}$  e a descoberta da luminescência rápida caroço-valência do  $\text{BaF}_2$ .

O terceiro período, que abrange as últimas décadas, descreve a pesquisa e desenvolvimento de novos materiais que foi impulsionada pela necessidade de cintiladores em física de alta energia, cintiladores de rápida resposta luminescente para a tecnologia de imagem médica, exploração geológica e diversas aplicações industriais. No mesmo período, a utilização de radiação síncrotron e outras espectroscopias levaram a um entendimento mais aprofundado dos complexos mecanismos relacionados com a formação de éxcitons e defeitos, bem como os numerosos processos fotofísicos envolvidos na cintilação.

Fica evidente na figura 5, que a partir do segundo período houve a inserção de íons terras raras na composição dos materiais cintiladores, principalmente os lantanídeos. Sua utilização é observada na formulação de matrizes ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Lu}^{3+}$ ) e também no uso como sensibilizadores e ativadores ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ , e  $\text{Tb}^{3+}$ ). A razão deste alto emprego em materiais cintiladores se deve as características desejadas para um cintilador de alto desempenho.

Várias características físico-químicas<sup>7</sup> são desejadas para um material cintilador, podendo-se destacar as características luminescentes como mostra a figura 5.

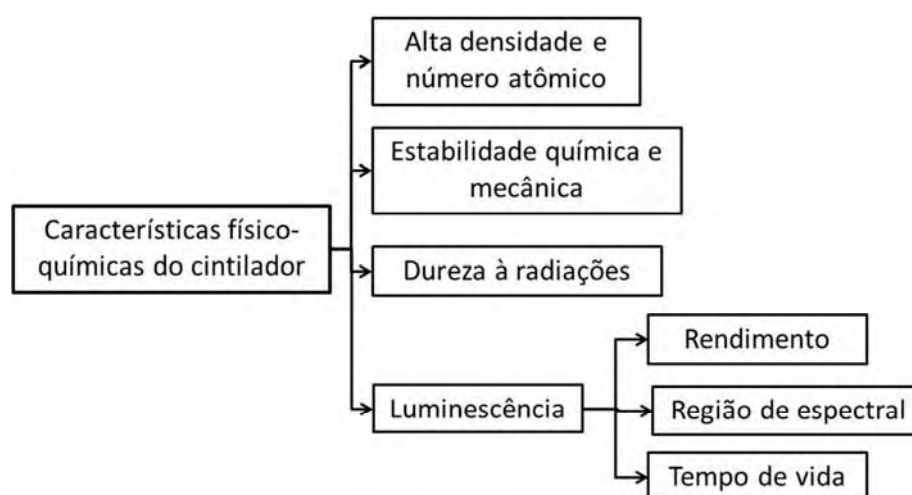


Figura 5. Diagrama esquemático com a descrição das características importantes de um material cintilador.

Dentre as características físico-químicas que se destacam em um material cintilador estão a densidade, o alto número atômico, a estabilidade química e mecânica e a

## Introdução

---

dureza. Com isso, a utilização de íons terras raras em matrizes inorgânicas deve-se ao elevado número atômico ( $59 \geq Z \geq 73$ ), que confere ao material uma tendência de formar fases de alta densidade ( $\rho$ ), já que o coeficiente de absorção de radiações ionizantes é diretamente proporcional a  $\rho$ . A estabilidade química e mecânica descreve a durabilidade do material e envolve fatores a serem controlados, como: ser inerte a temperatura ambiente, ao contato com o ar, a umidade e a luz. Por fim a dureza do material, que está relacionado com o tempo de exposição à radiação ionizante, sem sofrer alterações em suas propriedades físicas.

As características luminescentes são as mais importantes para a aplicação de um cintilador. Dentre elas se destacam o rendimento luminoso, ou seja, a capacidade de conversão da radiação ionizante em energia luminosa na região de emissão do íon ativador. A região de emissão se destaca nas propriedades luminosas do material, pois, a partir dessa informação será definido o tipo de fotodetector utilizado. Tem-se por fim o tempo de vida do estado excitado, especialmente em radiologia médica para minimizar erros provenientes da persistência luminosa e aumentar a resolução temporal.

Atualmente, os processos físicos envolvidos na cintilação são, em geral, bem entendidos, entretanto detalhes específicos dos mecanismos em materiais ainda apresentam falhas<sup>7-9</sup>. A eficiência geral de cintilação segue a equação:

$$\eta = \chi S q$$

onde  $\eta$  é a eficiência geral de cintilação, que é diretamente proporcional a  $\chi$ , que descreve a formação de pares  $e^-/h^+$ ,  $S$  é a transferência de energia para os centros ativadores e  $q$  a eficiência luminosa do material.

De um modo geral, o processo de cintilação pode ser dividido em três etapas<sup>6,10</sup>, figura 6.

## Introdução

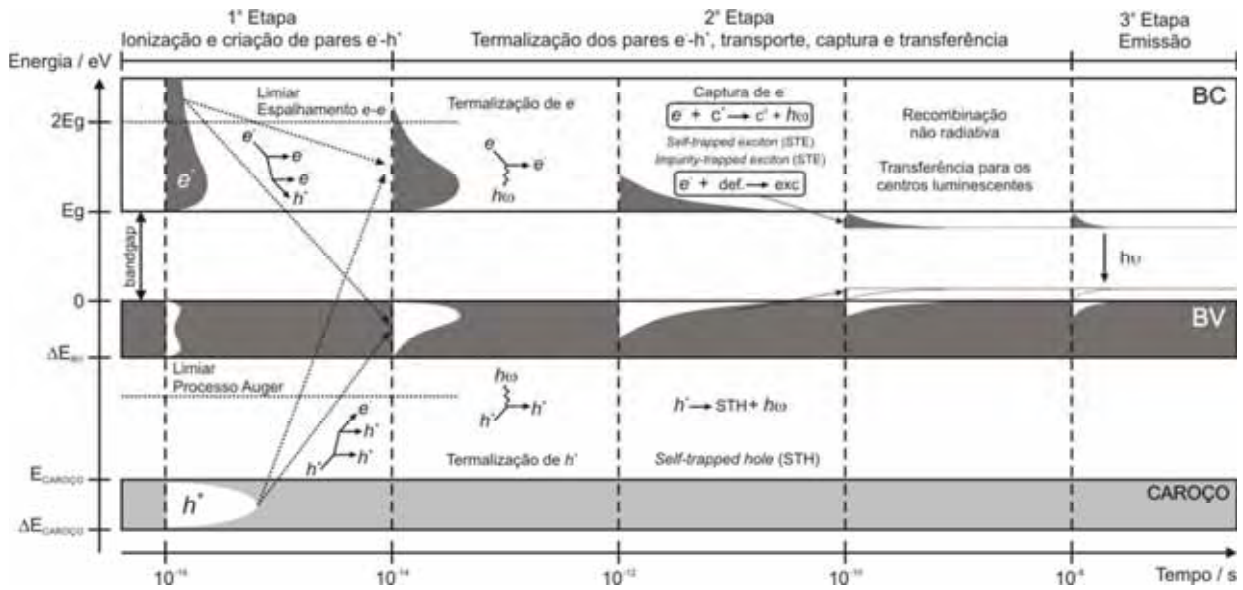


Figura 6. Mecanismo geral de cintilação em materiais inorgânicos<sup>11</sup>.

A primeira etapa consiste na absorção do fóton de radiação ionizante, provocando a ionização (efeito fotoelétrico) pela formação de buracos nas camadas internas dos constituintes do material. Esse processo gera decaimento radiativo dos elétrons com a emissão de raios X secundários, assim como decaimentos não radiativos e emissão de elétrons secundários (elétron Auger) e o espalhamento inelástico elétron-elétron, diminuindo gradativamente a energia envolvida no processo até a energia de limiar de ionização. A energia envolvida nesta 1ª etapa é de duas a sete vezes maior que a energia de formação de um par  $e^-/h^+$  e ocorre em um intervalo de  $10^{-16}$  a  $10^{-14}$  segundos.

Na segunda etapa, quando a energia envolvida se iguala a do limiar de ionização, a energia mesmo não provocando ejeção de elétrons é suficiente para promover transições entre a banda de valência (BV) e banda de condução (BC), resultando em pares  $e^-/h^+$ . Relações elétron-fônon e transições intrabandas geram a “termalização” dos pares  $e^-/h^+$ , ou seja, redução das energias até as bordas das bandas BV e BC. Durante a migração ou transporte de elétrons e buracos, os portadores de cargas podem se recombinar com centros portadores de cargas, defeitos  $C^+$  criados pela ionização do material, gerando fônons de rede. Os pares  $e^-/h^+$  podem ser aprisionados em defeitos intrínsecos do material ou em defeitos extrínsecos e impurezas, ocorrendo em uma escala de tempo de  $10^{-14}$  a  $10^{-10}$  segundos<sup>12,13</sup>. Nesta etapa, os centros luminescentes podem ser excitados por impactos de elétrons quentes, pela captura dos

## Introdução

---

pares  $e^-/h^+$  ou pela transferência de energia entre sensibilizador e ativador num intervalo de tempo de  $10^{-12}$  a  $10^{-8}$  segundos.

Durante o processo de transporte, a atração entre elétron e buraco cria níveis rasos abaixo da banda de condução, podendo ocorrer o aprisionamento elétron<sup>14</sup>, conseqüentemente formando um éxciton auto aprisionado. No caso específico de compostos que apresentam íons lantanídeos trivalentes ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ , etc.), a incidência de fótons energéticos ou mesmo a cascata de eventos que envolvem a primeira e segunda etapa, podem promover transições  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$  nos íons  $\text{Ln}^{3+}$  devido a captura de buracos. Os níveis  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$  dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  localizam-se próximos à banda de condução onde pode ocorrer um acoplamento entre os níveis  $5d$  do íon  $\text{Ln}^{3+}$  e a banda de condução da matriz, podendo o elétron  $5d$  ficar deslocalizado na banda de condução. Conseqüentemente, pode ocorrer a ionização do íon lantanídeo que oxida para o estado tetravalente ( $\text{Ln}^{4+}$ ) introduzindo níveis e defeitos que atuam como armadilhas e podem capturar elétrons para formar éxcitons aprisionados em impurezas<sup>15</sup>.

Finalmente na terceira etapa, o íon ativador excitado retorna ao estado fundamental pelo processo de decaimento não-radiativo ou radiativo, emitindo um fóton. Os processos radiativos para recombinações  $e^-/h^+$ , emissão a partir de éxcitons e para recombinação eletrônica podem ser curtos ( $10^{-9}$  a  $10^{-3}$  s), enquanto que processos proibidos podem ser longos, podendo ocorrer em minutos<sup>16</sup>.

Uma das aplicações mais nobres na área da cintilação é a em tecnologia de imagem médica, os principais cintiladores que podem ser utilizados nesta área, assim como, suas propriedades relevantes estão descritos na tabela 1. O desafio de desenvolvimento de materiais de alto desempenho esta no limite teórico de cada propriedade. Além disso, cada aplicação relacionada a este tipo de material apresenta propriedades mais relevantes a serem consideradas. A tabela 2 apresenta os valores das propriedades físico-químicas necessárias na aplicação em tecnologia de imagem médica.

## Introdução

Tabela 1. Características de alguns cintiladores que podem ser utilizados em tecnologia de imagem médica<sup>17,18</sup>.

Aplicação	Material	Resposta Luminosa (l) / (fótons/MeV)	Densidade $\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\lambda$ de emissão / nm (máximo)	Tempo de vida	Persistência (3 ms)	Forma
Raios X Planar	Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> :Tb <sup>3+</sup>	70.000	7,3	545	-	-	-
	LaOB: Tb <sup>3+</sup>	67.000	6,3	425	-	-	-
	Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S: Tb <sup>3+</sup>	60.000	4,9	545	-	-	-
TC Raios X	CdWO <sub>4</sub>	14.000	7,9	-	5-20 $\mu$ s	<0,1%	Cristal
	(Y,Gd) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> , Pr <sup>3+</sup> Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :Pr <sup>3+</sup> , Ce <sup>3+</sup> , F <sup>-</sup>	19.000 21.000	5,9 7,3	610 512	1000 $\mu$ s 3 $\mu$ s	3% <0,1%	Cerâmica Cerâmica
SPECT	Nal:Ti	38.000	3,7	415	230 ns	-	-
	CsI:Ti	65.000	4,5	545	1000 ns	-	-
PET	Bi <sub>4</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	8.000	-	480	300 ns	-	-
	Lu <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> :Ce <sup>3+</sup>	25.000	-	420	40 ns	-	-

Tabela 2. Características requeridas de um cintilador em cada aplicação em tecnologia de imagens médicas<sup>17,18</sup>.

Aplicação	Resposta Luminosa (l) / (fótons/MeV)	Densidade $\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\lambda$ de emissão / nm (máximo)	Tempo de vida	Persistência (3 ms)	Observação
Raios X Planar	>60.000	>7,0	= $\lambda$ filme fotográfico	-	-	Tamanho de partícula 3-10 $\mu$ m
TC Raios X	>15.000	>6,0	= $\lambda$ leitura fotodiode (500 – 1000 nm)	~ $\mu$ s	<1%	Alta Estabilidade
SPECT	Elevado	>3,5	= $\lambda$ leitura do tubo fotomultiplicador (300 – 500 nm)	< 1 $\mu$ s	-	Baixo Custo
PET	>8.000	-	= $\lambda$ leitura do tubo fotomultiplicador (300 – 500 nm)	-	-	Comprimento de atenuação Pequeno < 1,2 cm

Efeito da microestrutura na cintilação de nanopartículas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>

### 1.3. Cintiladores nanoparticulados

O desenvolvimento da área de cintilação vem sofrendo alterações nos últimos anos devido ao interesse na obtenção de materiais cintiladores de alto desempenho. Monocristais e cerâmicas transparentes são opções primárias, mas devido à dificuldade e ao alto custo de obtenção, conformações alternativas tornam-se viáveis. Essas alternativas recorrem diretamente à nanociência e à nanotecnologia, que permitem a preparação de materiais em diferentes conformações fazendo uso de nanopartículas, sejam aglomeradas como pó ou nanocristais<sup>19</sup>, dispersas em matrizes poliméricas<sup>20</sup> ou densificadas em filmes finos<sup>21</sup>. Além disso, a eficiência de cintilação de materiais nanoparticulados pode apresentar valores elevados ou suficientes para as aplicações em tecnologia de imagem médica, dispositivos de dosimetria e em tecnologias de segurança.

Aliada a todas estas características, deve ser ressaltada a crescente ênfase dada ao estudo e utilização de nanopartículas em cintilação, uma vertente nova em ciência dos materiais, como observado na última Conferência Internacional sobre Cintiladores Inorgânicos (*10<sup>th</sup> International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT 2009 - Jeju, South Korea*)<sup>22</sup>.

Os processos envolvidos na cintilação, apesar de conhecidos em cristais, ainda são foco de inúmeras pesquisas e seus valores específicos não são conhecidos em nanopartículas. Isto se deve a alteração de constantes físicas e químicas das quais dependem a eficiência de cintilação, tais como constantes dielétricas, valores de fônon de rede e *bandgap*. Todas estas propriedades são dependentes do tamanho de partícula, o que torna a eficiência de cintilação também dependente desta propriedade morfológica. Da mesma maneira, as diferentes conformações dessas nanopartículas devem, provavelmente, afetar a eficiência de cintilação.

Além disso, já é conhecida a primeira diferença do mecanismo de cintilação quando se comparam monocristais e nanopartículas. Por apresentarem tamanho reduzido, a ionização de nanopartículas causadas pela exposição à radiações de alta energia (raios X, raios  $\gamma$ , por exemplo) pode ultrapassar os limites físicos da própria nanopartículas, isto é, um elétron ejetado de uma partícula pode ser capturado por uma partícula vizinha, induzindo o acúmulo de portadores de carga na superfície das partículas.

Na prática, esses efeitos resumem-se, basicamente, ao efeito primário sempre abordado quando relacionado às propriedades físicas e químicas de nanopartículas: o

confinamento do material e a razão superfície/volume, cujos valores são maiores para partículas menores.

#### 1.4. Propriedades físicas do $Y_2O_3:Eu^{3+}$

O íon ítrio apresenta vasta utilização na confecção de matrizes, pois, dentre as terras raras é o íon que apresenta, devido ao seu baixo custo, os menores valores agregados na preparação de materiais. Outro motivo para sua utilização é a dopagem isoeletrônica com íons lantanídeos ativadores trivalente ( $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  e etc), sendo também utilizado por não apresentar níveis eletrônicos que influenciam nas transições que dão origem à luminescência. Os raios iônicos apresentam valores próximos aos de outros íons terras raras facilitando a substituição no retículo cristalino  $TR^{3+} \rightarrow Y^{3+}$ .

Assim, pode-se observar o emprego do íon ítrio na confecção de matrizes com diversas propriedades ópticas podendo-se citar sua utilização como luminóforo de emissão no verde<sup>23</sup> através da dopagem com íons  $Tb^{3+}$  e pela dopagem com  $Yb^{3+}$  obtém-se um luminóforo com propriedades de conversão ascendente<sup>24</sup>, dentre outros.

O luminóforo  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  apresenta conhecidas propriedades luminescentes, destacando-se a emissão na região do vermelho em 612 nm, devido a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  do íon  $Eu^{3+}$ . Esta propriedade somada a estabilidade à temperatura ambiente e decomposição reduzida quando aplicado voltagens, faz com que este luminóforo seja um dos emissores na região do vermelho mais aplicados em lâmpadas fluorescentes, displays ópticos e dispositivos FED (field emission gun)<sup>25</sup>.

A síntese de nanopartículas de  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  pode ser feita empregando-se diferentes métodos, dentre eles: spray pirólise<sup>26</sup>, microemulsão<sup>27</sup>, precursores poliméricos<sup>25</sup>, precipitação homogênea em solução não-aquosa<sup>28</sup> e etc.

Já são descritas algumas propriedades do luminóforo sob radiações ionizantes. Quando excitado via feixe de elétrons, conhecido como catodoluminescência, partículas nanométricas do material apresentam alta intensidade de emissão e possibilitando aplicações em sistemas de imagem que utilizam tubos de raios catódicos<sup>29</sup>. Como cintilador, a literatura descreve a alta eficiência de conversão para luz visível, quando densificados em filmes finos, e seus resultados caracterizam esse material de desempenho médio a alto, se comparado com luminóforos utilizados comercialmente no emprego em detectores de raios X na medicina e em receptores de imagem. Este luminóforo possui as características de tempo de vida e emissão de linhas finas no espectro visível necessárias para tal emprego<sup>30</sup>.



## 2. OBJETIVOS

Este trabalho apresenta como objetivo principal determinar o efeito da microestrutura na cintilação de nanopartículas de  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ . Para isso serão avaliadas as propriedades ópticas em função da cristalinidade e da morfologia de amostras com tratamento térmico em diferentes temperaturas e obtidas por dois métodos, Pechini, também conhecido como método dos precursores poliméricos, e de precipitação homogênea, também em alguns casos chamado de termólise de ureia. Assim as etapas principais são:

- Obtenção de partículas de  $Y_2O_3$  e  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  dopadas em 1% em mol.
- Caracterização estrutural.
- Avaliação das propriedades luminescentes via:
  - Espectroscopia de fotoluminescência .
  - Espectroscopia de luminescência com excitação de raios X.

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Preparação das amostras

A obtenção das partículas iniciou-se com a preparação das soluções de nitrato de ítrio e nitrato de európio a partir dos seus óxidos. Utilizou-se  $Y_2O_3$  e  $Eu_2O_3$  Aldrich 99,99% PA, dissolveu-se uma massa, previamente pesada, dos óxidos separadamente em ácido nítrico concentrado sob agitação constante. Após a dissolução, transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 500 mL e as soluções foram devidamente estocadas. Alíquotas destas soluções foram retiradas e utilizadas para a titulação em triplicata, utilizando solução padrão de edta  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  como titulante. As titulações foram realizadas em meio tamponado de  $\text{pH} = 5$  de ácido acético/acetato utilizando xilenol-orange 0,5% como indicador.

As nanopartículas de  $Y_2O_3$  e  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  foram preparadas por dois métodos. O primeiro foi o pelo método dos precursores poliméricos, também conhecido como método Pechini<sup>31</sup>, seguindo as etapas apresentadas no fluxograma na figura 7.

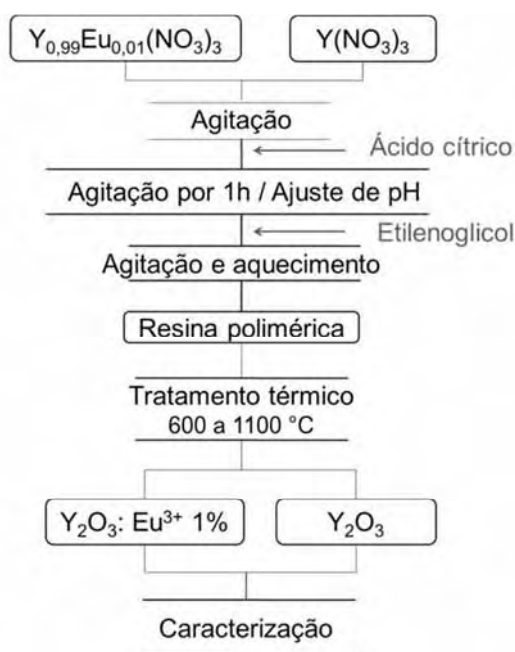


Figura 7. Fluxograma do método Pechini para obtenção das partículas de  $Y_2O_3$  e  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ .

Inicialmente adicionou-se ácido cítrico (AC), sob agitação constante, nas soluções de nitrato de ítrio e na misturas de soluções de nitrato de ítrio com 1% em mol de nitrato de európio. Ajustou-se o pH para 5 com hidróxido de amônio e deixou-se a

## Procedimento experimental

mistura sob agitação constante por uma hora para a formação dos complexos entre ácido cítrico e íons metálicos. Após transcorrer o tempo necessário adicionou-se etileno glicol (EG) na mistura final na proporção metal:AC:EG de 1:3:16. Manteve-se a solução em agitação sob aquecimento ( $\sim 100$  °C) até a obtenção de uma resina polimérica, esta resina foi dividida e colocada em navículas cerâmicas de alumina. Estas resinas foram tratadas termicamente em temperaturas de 600 a 1100 °C em forno tubular por 4 horas, em atmosfera estática, para obtenção das partículas.

Utilizou-se um segundo método de obtenção das nanopartículas que deve apresentar como característica partículas esféricas e monodispersas. O método de precipitação homogênea modificado<sup>32</sup> descreve a obtenção de nanopartículas de  $Gd_2O_3$  controladas de 30 até 95 nm, com alterações nas constantes dielétricas por meio de diferentes proporções de água:álcool nas soluções e nas concentrações finais de ureia. Fez-se a adaptação para o sistema de ítrio seguindo as etapas apresentadas no fluxograma, figura 8.

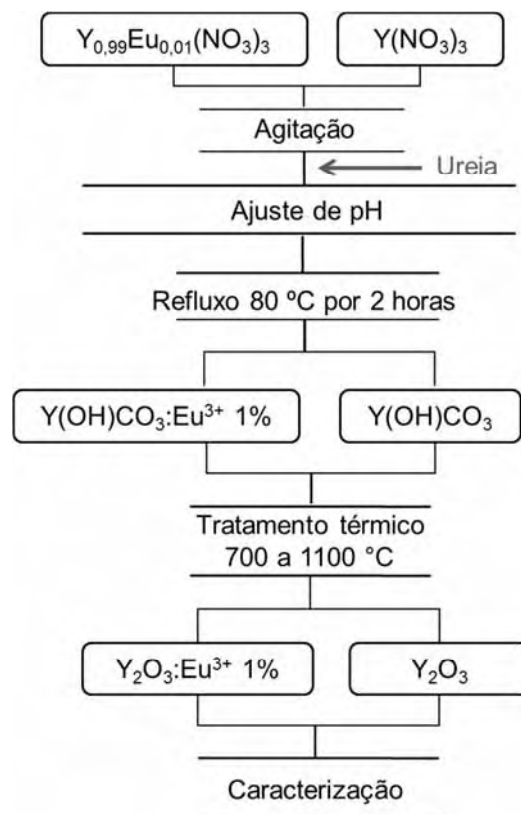


Figura 8. Fluxograma do método de precipitação homogênea modificado para obtenção das partículas de  $Y_2O_3$  e  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ .

## Procedimento experimental

---

Calculou-se as alíquotas da solução de nitrato de ítrio e das soluções de nitratos de ítrio e európio na proporção de 1% em mol de európio, a fim de se obter soluções com concentração de  $3,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ . A massa de ureia adicionada na solução de nitrato e/ou nitratos de ítrio e európio, havia sido previamente pesada para obter uma solução final de concentração de  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ . Adicionou-se esta solução em um balão de fundo redondo e colocou-se em evaporador rotatório sob aquecimento de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  durante duas horas. Após 2 horas, retirou-se a solução com o precipitado de hidroxicarbonato de ítrio nominalmente puro e/ou hidroxicarbonato de ítrio dopado em 1% em mol com  $\text{Eu}^{3+}$ , filtrou-se a solução com membrana de acetato de celulose  $200 \text{ nm}$  à pressão reduzida. As amostras foram colocadas em dessecadores e após secas foram desagregadas em almofariz de ágata e colocadas em navículas cerâmicas de alumina e tratadas termicamente de  $700$  até  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ , por 4 horas em atmosfera de estática.

## 4. CARACTERIZAÇÃO

### 4.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR)

Através da espectroscopia vibracional na região do infravermelho pode-se determinar os grupos funcionais presentes na estrutura da substância analisada e assim informações sobre matéria orgânica e/ou inorgânica residual provenientes da síntese ou de reações adversas com gases presentes na atmosfera. Os espectros foram obtidos no espectrômetro *Perkin Elmer FT-IR Spectrum 2000* em pastilhas de KBr entre a região de 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 4.2. Difratometria de raios X (XRD)

Os difratogramas dos compostos foram obtidos (em colaboração com o Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos) no difratômetro *Rigaku x-ray diffractometer Modelo número Rint 2000/PC*, utilizando radiação  $K\alpha$  Cu com  $\lambda=1,5406$  nm e passo de 0,02° por 2 segundo. Por meio dos difratogramas caracterizou-se o sistema cristalino presente na amostra e o grupo espacial.

### 4.3. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (SEM-FEG)

As imagens de microscopia dos compostos foram obtidas no microscópio *Jeol JSM 7500F*, microscópio pertencente ao Instituto de Química da Unesp de Araraquara, para determinar as características morfológicas e tamanho médio das partículas. As amostras foram dispersas em acetona, gotas da suspensão foram depositadas em substrato de sílicas. Após dois dias em dessecadores as amostras foram levadas ao microscópio para realização das fotomicrografias. Utilizou-se aceleração dos elétrons de 2,00 kV para obtenção das fotomicrografias e detector de elétrons secundários.

### 4.4. Espectroscopia de fotoluminescência (PS)

Os compostos obtidos foram caracterizados por espectroscopia de fotoluminescência, os espectros foram obtidos em um espectrômetro *Fluorolog Horiba Jobin Yvon Modelo número: FL3-222*, lâmpada contínua, *ozone free*. As medidas foram obtidas a temperatura ambiente e também a baixa temperatura (~77K) utilizando nitrogênio líquido. Utilizando o *Fosforímetro Jobin Yvon Modelo FL-1040* lâmpada

## Caracterização

---

pulsada, as medidas cinéticas de decaimento da luminescência foram feitas para determinação do tempo de vida do estado excitado.

Utilizou-se os parâmetros de fendas e tempo de integração a fim de se obter a melhor resolução nos espectros. Nos espectros à temperatura ambiente utilizou-se para os espectros de excitação, fenda de excitação igual a 1  $\mu\text{m}$  e fenda de emissão igual a 2  $\mu\text{m}$  e nos espectros de emissão fendas de excitação e emissão iguais a 2  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Nos espectros a baixa temperatura ( $\sim 77\text{K}$ ) utilizou-se fendas de excitação e emissão igual a 1  $\mu\text{m}$  nas medidas de decaimento as fendas utilizadas foram iguais a 2  $\mu\text{m}$ .

Vale salientar que os espectros obtidos são corrigidos pelo próprio equipamento. No espectro de excitação a intensidade é corrigida com relação a emissão da lâmpada, ou seja,  $\frac{I_{Exc.}}{I_{Lampada}}$  deste modo não apresenta unidade no eixo relacionado com a intensidade. Os espectros de emissão são corrigidos em relação a sensibilidade do detector, cada comprimento de onda é multiplicado por uma constante, sendo assim, apresenta o eixo da intensidade como unidade arbitraria (uni. arb.).

### **4.5. Espectroscopia de luminescência com excitação de raios X (XEOL)**

O sistema para realização de medidas de espectroscopia de luminescência com excitação de raios X foi montado utilizando como fonte de raios X um difratômetro Rigaku com ânodo de Cu estático. O difratômetro permite o controle da potência nominal do feixe de raios X emitido. Neste difratograma acoplou-se um porta-amostra produzido de alumínio com diâmetro de 0,5 cm e profundidade de 0,1 cm. O suporte do porta-amostra é acoplado ao trilho do difratômetro, de modo que o feixe de raios X incida diretamente na amostra, figura 9.

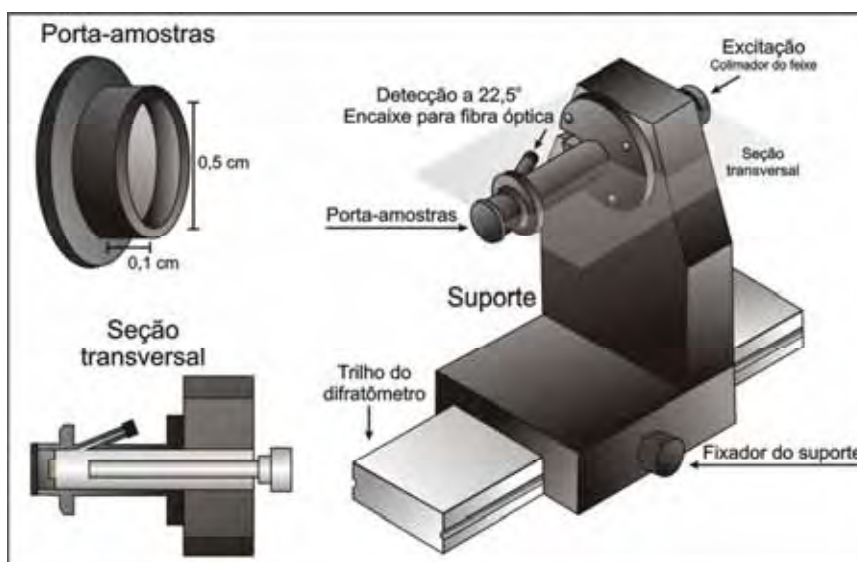


Figura 9. Suporte e porta amostra produzidos para acoplar na fonte de raios X.

O sinal luminescente da amostra é captado por meio de uma fibra ótica em modo *front-face* ( $22,5^\circ$ ), acoplada a um espectrômetro Shamrock 303 Andor Tech. munido de câmera CCD-array Andor Tech., que permite a aquisição simultânea de luz em um determinado intervalo de comprimentos de onda. O intervalo é ajustável dentro da faixa de 200-1000 nm. Pode-se ainda variar parâmetros no espectrômetro como grade de difração, fenda e tempo de integração. Sendo o último parâmetro podendo ser utilizado para longos períodos ou até mesmo em aquisições múltiplas.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos materiais  $Y_2O_3$  e  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  obtidos pelo método dos precursores poliméricos estão representados nas figuras 10 e 11.

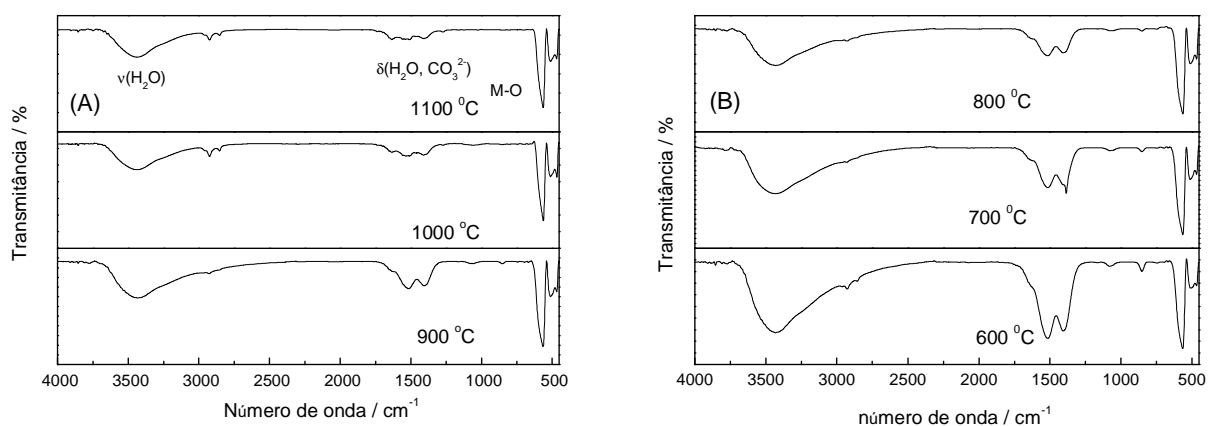


Figura 10. Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de  $Y_2O_3$  obtidas pelo método dos precursores poliméricos tratadas termicamente de (A) 1100, 1000, 900 °C e (B) 800, 700 e 600 °C.

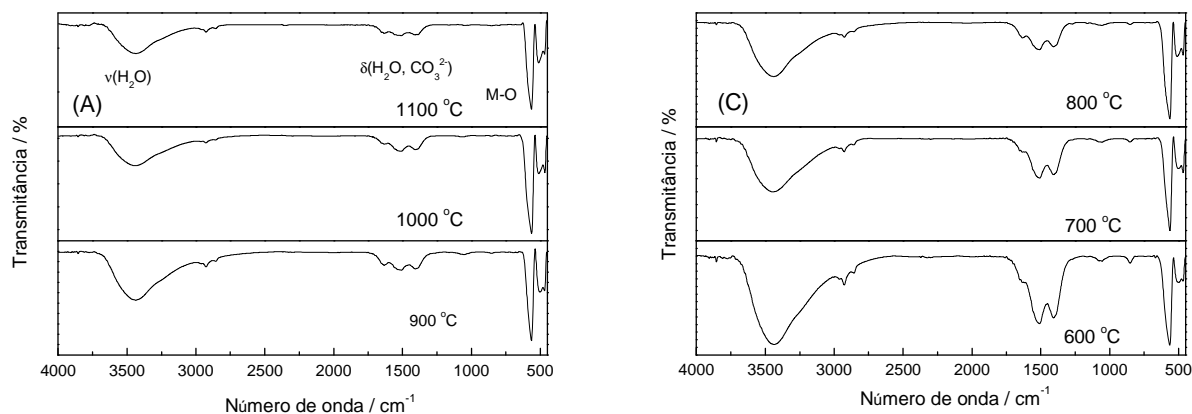


Figura 11. Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  obtidas pelo método dos precursores poliméricos tratadas termicamente de (A) 1100, 1000 e 900 °C e (B) 800, 700 e 600 °C.



## Resultados e Discussão

Os espectros vibracionais de infravermelho das amostras  $Y_2O_3$  e  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  obtidas pelo método de precipitação homogênea estão representados nas figuras 12 e 13. O tratamento térmico das amostras de  $Y_2O_3$  nominalmente puras e dopadas com  $Eu^{3+}$  foi iniciado em 700 °C, pois, estudos anteriores revelam que esta temperatura está próxima à temperatura mínima de cristalização do  $Y_2O_3$  (~750 °C), observado inicialmente por análise termogravimétrica e por análise termogravimétrica diferencial<sup>33</sup>. Abaixo de 700 °C, é provável a obtenção de produtos de baixa cristalinidade, com intermediários no processo de decomposição térmica do  $Y(OH)CO_3 \cdot nH_2O$ .

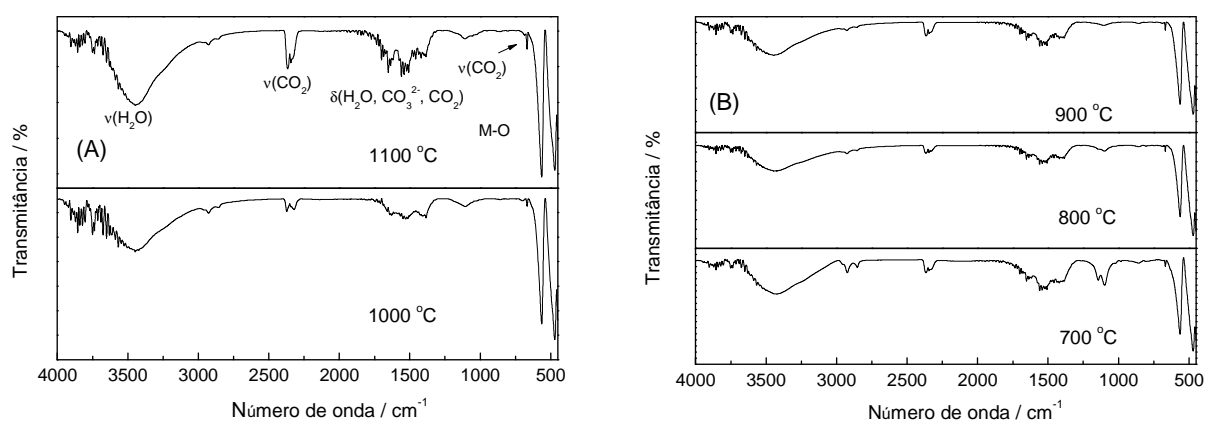


Figura 12. Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de  $Y_2O_3$  obtidas pelo método de precipitação homogênea e tratadas termicamente a (A) 1100 e 1000 °C e (B) 900, 800 e 700 °C.

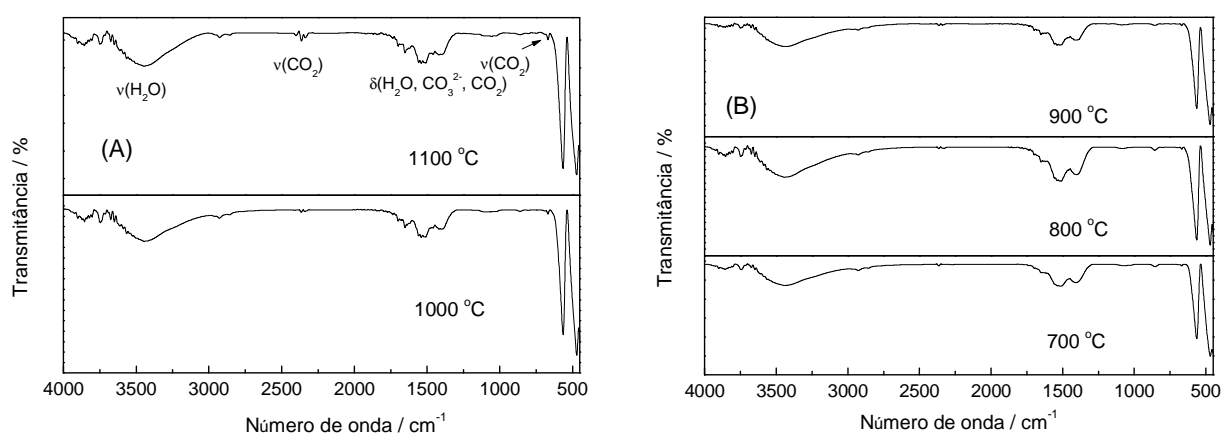


Figura 13. Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  obtidas pelo método de precipitação homogênea e tratadas termicamente a (A) 1100 e 1000 °C e (B) 900, 800 e 700 °C.

## Resultados e Discussão

Em diferentes tratamentos térmicos observa-se, nas amostras submetidas a tratamentos térmicos em altas temperaturas, onde é inviável a existência de água remanescente da síntese, observa-se a banda do estiramento O – H em consequência de água adsorvida na superfície. Estes estiramentos observados podem também ser provenientes do KBr utilizado na medida. As ligações de hidrogênio formadas entre as moléculas de água ou com os íons carbonatos presentes na superfície das partículas provocam alterações na energia do estiramento resultando em bandas largas. As atribuições dos modos vibracionais da molécula de água estão apresentadas na tabela 3.

Tabela 3. Atribuições dos modos vibracionais da molécula de água.

Vibração	Número de onda / $\text{cm}^{-1}$	
	Literatura <sup>34</sup>	Neste trabalho
$\nu_1$	1640	1630
$\nu_2$	3450	3446
$\nu_3$	3615	-

As bandas em  $\sim 1400$  e  $\sim 710 \text{ cm}^{-1}$  observadas em todos os espectros são referentes aos estiramentos dos íons carbonatos adsorvidos na superfície que possuem grupo pontual  $D_{3h}$ , como descrito na tabela 4.

Tabela 4. Atribuições dos modos vibracionais do íon carbonato.

Representação irreduzível da vibração ( $D_{3h}$ )	Vibração	Número de onda / $\text{cm}^{-1}$		
		Literatura <sup>34</sup>	Neste trabalho	
			Pechini	Prec. Hom.
$E'$	$\nu_1$	706	-	-
$A_2''$	$\nu_2$	866	854	-
$A_1'$	$\nu_3$	1080	1063	1103
$E'$	$\nu_4$	1492	1515	1509

As amostras obtidas pelo método de precipitação homogênea apresentam bandas referentes aos estiramentos do  $\text{CO}_2$ <sup>34</sup> na superfície, enquanto que no método dos precursores poliméricos as amostras não possuem esses estiramentos. Na tabela 5 estão listados os valores de energia dos estiramentos da molécula de  $\text{CO}_2$ .

Tabela 5. Atribuições dos modos vibracionais do CO<sub>2</sub>.

Vibração	Número de onda / cm <sup>-1</sup>	
	Literatura <sup>34</sup>	Neste trabalho
v <sub>1</sub>	667	662
v <sub>2</sub>	1337	1387
v <sub>3</sub>	2349	2373

Por fim, se observa abaixo de 600 cm<sup>-1</sup> as bandas referentes às ligações M–O do óxido de ítrio. A dopagem em 1% em mol de íons trivalentes de európio não apresenta alterações nestas bandas, sendo um indicio de que ocorreu a dopagem, ou seja, houve a substituição efetiva na rede cristalina Y<sup>3+</sup>→Eu<sup>3+</sup>. Observa-se ainda alterações nas intensidades de vibração da ligação M–O nos dois métodos de síntese empregados, referentes aos modos vibracionais da microsimetria do Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No método de precipitação homogênea o espectro apresenta maior intensidade na banda abaixo de 500 cm<sup>-1</sup> quando comparado com as amostras sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos, onde predomina a atmosfera redutora na decomposição.

Nota-se nas figuras 11 e 12, a redução da intensidade relativa dos estiramentos dos íons carbonatos com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Deste modo caracteriza-se a presença de matéria orgânica residual, proveniente da síntese empregando o método Pechini, pois, as amostras obtidas pelo método de precipitação homogênea não apresentam alterações nas intensidades relativas referentes aos carbonatos. Portanto, quanto maior a temperatura de tratamento térmico menor a quantidade de matéria orgânica remanescente da síntese empregando o método Pechini.

## 5.2. Difractometria de raios X (XRD)

Os difratogramas obtidos foram comparados com a ficha cristalográfica JCPDF 41-1105, destacando-se os planos com maiores intensidades, como pode ser observado para as amostras de  $Y_2O_3$  e  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  obtidos pelo método Pechini, figuras 14 e 15.

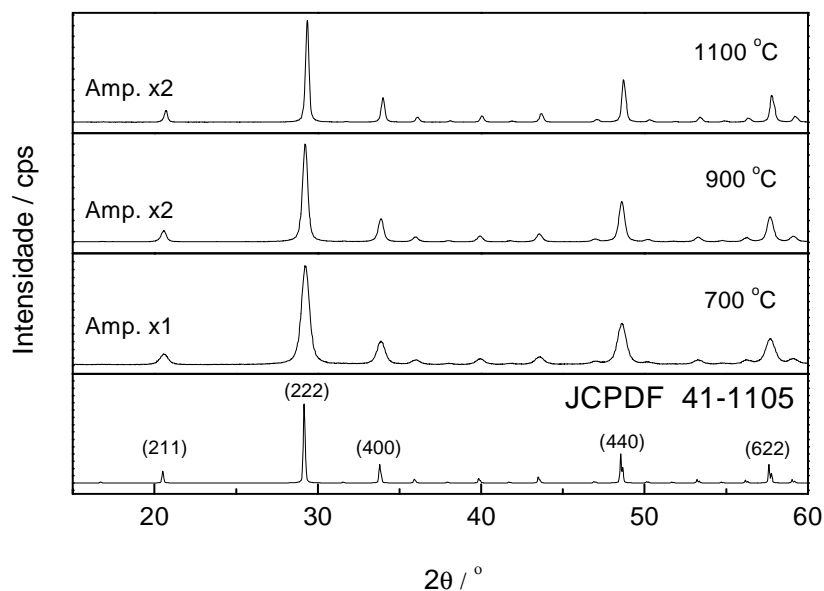


Figura 14. Difratomogramas das amostras de  $Y_2O_3$  obtidas pelo método dos precursores poliméricos e tratadas termicamente em 700, 900 e 1100 °C.

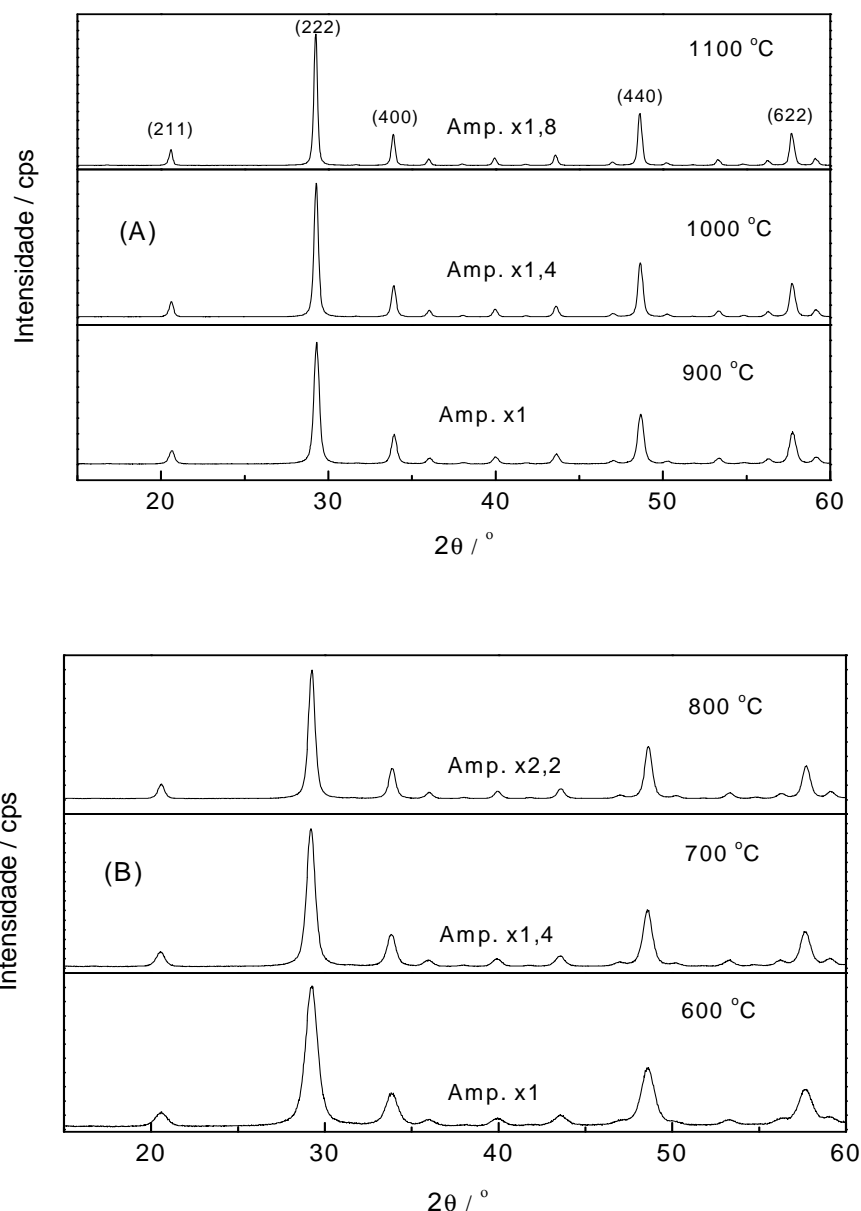


Figura 15. Difratogramas das amostras de  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  obtidas pelo método dos precursores poliméricos e tratadas termicamente em (A) 1100, 1000 e 900 °C e (B) e 800, 700 e 600°C.

Do mesmo modo, nas figuras 16 e 17 destacou-se os planos mais intensos dos difratogramas de raios X das amostras em pó obtidas pelo método de precipitação homogênea, tanto das amostras nominalmente puras como dopadas com 1% em mol de  $Eu^{3+}$ , tratadas termicamente a 700, 900 e 1100 °C.

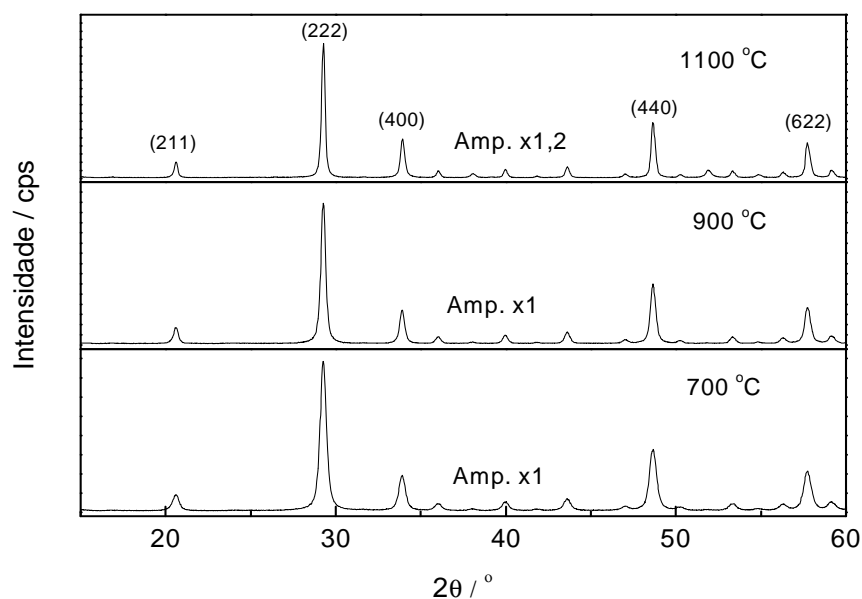


Figura 16. Difratogramas das amostras de  $Y_2O_3$  obtidas pelo método de precipitação homogênea e tratadas termicamente em 1100, e 700 °C.

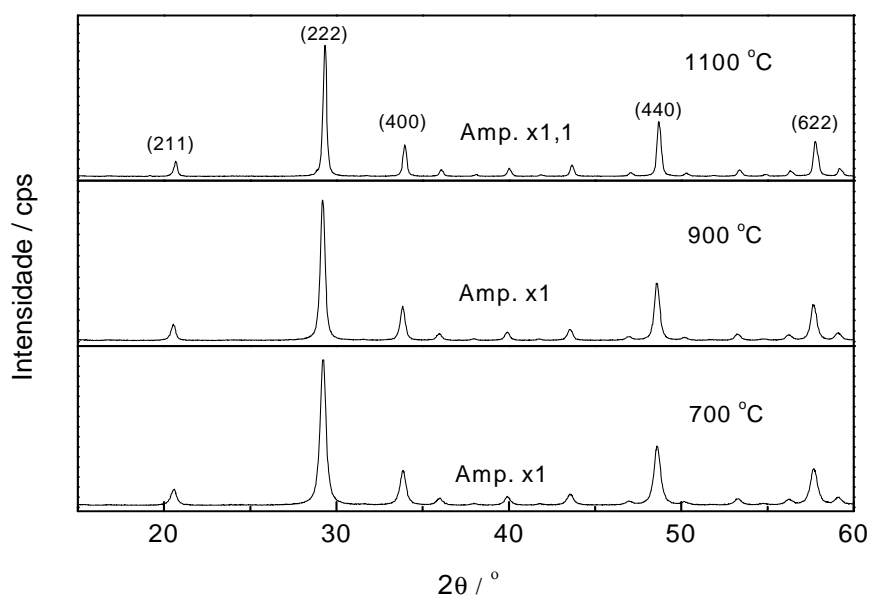


Figura 17. Difratogramas das amostras de  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  obtidas pelo método de precipitação homogênea e tratadas termicamente em 1100, 900 e 700 °C.

A tabela 6 apresenta os valores de  $2\theta$  das principais difrações para as amostras obtidas pelos métodos Pechini e precipitação homogênea com os valores dos planos cristalográficos presentes na ficha cristalográfica JCPDF 41-1105.

Tabela 6. Valores de  $2\theta$  para os planos cristalinos da ficha cristalográfica JCPDF 41-1105.

Planos JCPDF 41-1105	$Y_2O_3$ $2\theta / ^\circ$		
	Literatura	Pechini	Prec. Hom.
211	20,70	20,60	20,60
222	29,30	29,24	29,28
400	34,00	33,88	33,92
411	36,13	36,02	36,06
332	40,02	39,94	39,96
431	43,70	43,58	43,62
440	48,70	48,62	48,62
611	53,33	53,28	53,32
622	57,82	57,70	57,72

As amostras apresentam sistema cristalino cúbico e grupo espacial  $I_{a3}^{30}$ , como se pode observar pelos picos referentes a ficha cristalográfica JCPDF 41-1105. A partir dos difratogramas pode-se observar o aumento da cristalinidade, devido à intensidade e largura dos picos, com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Com os difratogramas obtidos calcularam-se os tamanhos de cristalitos utilizando a equação de Scherrer,

$$\varphi = \frac{K\lambda}{\sqrt{\beta_{amostra} - \beta_{referência}} \cos\theta}$$

Onde  $\varphi$  é o tamanho de cristalito, K a constante de forma, sendo esta 0,9 para partículas aproximadamente esferoidais,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação utilizada, neste caso o  $K\alpha$  do Cu,  $\beta$  a largura-meia altura do pico utilizado no cálculo, neste caso a do pico mais intenso da amostra e da referência do equipamento, utilizado  $LaB_6$ , e por fim o cosseno do ângulo do plano referente ao pico mais intenso.

Para as partículas de  $Y_2O_3$  e  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ , obtidas pelos diferentes métodos de síntese, utilizou-se o plano 222 que apresenta maior intensidade com valor de  $2\theta = 29,2^\circ$ . Os erros provenientes dos cálculos são reduzidos devido ao valor de ângulo do plano mais intenso do padrão ( $LaB_6$ ) do difratômetro de  $2\theta = 29,3^\circ$ . Os valores obtidos de tamanho de cristalito estão descritos na tabela 7.

## Resultados e Discussão

Tabela 7. Tamanhos de cristalitos para as amostras obtidas pelo método Pechini e precipitação homogênea.

Temperatura de Tratamento Térmico / °C	Tamanho de cristalito / nm			
	Pechini		Precipitação homogênea	
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> 1%	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> 1%
600		21,99		
700	14,94	15,01	20,03	23,00
800		19,84		
900	25,01	24,59	28,46	30,19
1000		33,32		
1100	47,59	44,38	44,11	46,88

Com o aumento da temperatura há um aumento da cristalinidade das partículas, observado pelo aumento no tamanho de cristalito, os valores de tamanho de cristalitos obtidos foram relacionados com a temperatura de tratamento térmico e expostos na figura 18, para as amostra obtidas pelo método dos precursores poliméricos, e na figura 19 para as amostras obtidas pelo método de precipitação homogênea.

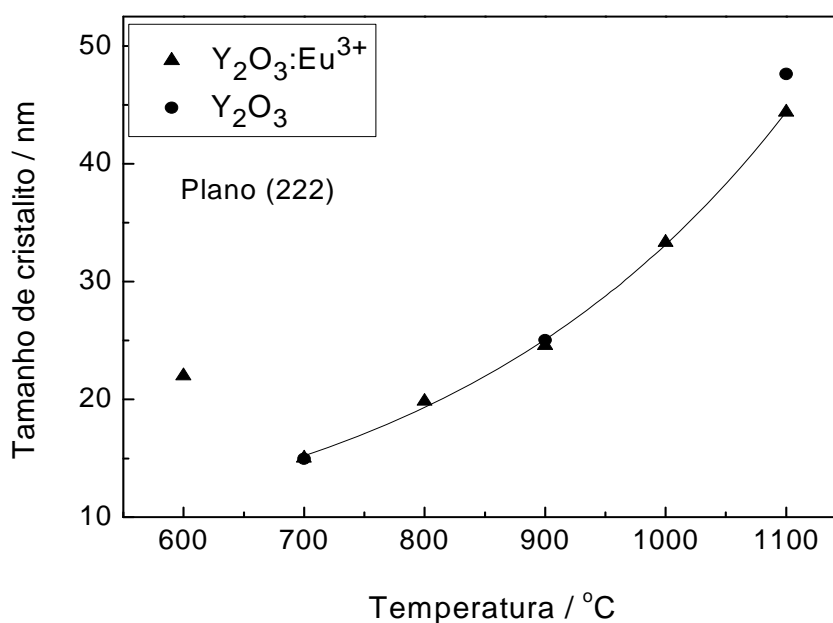


Figura 18. Tamanho de cristalito para as partículas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> obtidas pelo método dos precursores poliméricos e tratadas termicamente em diferentes temperaturas.



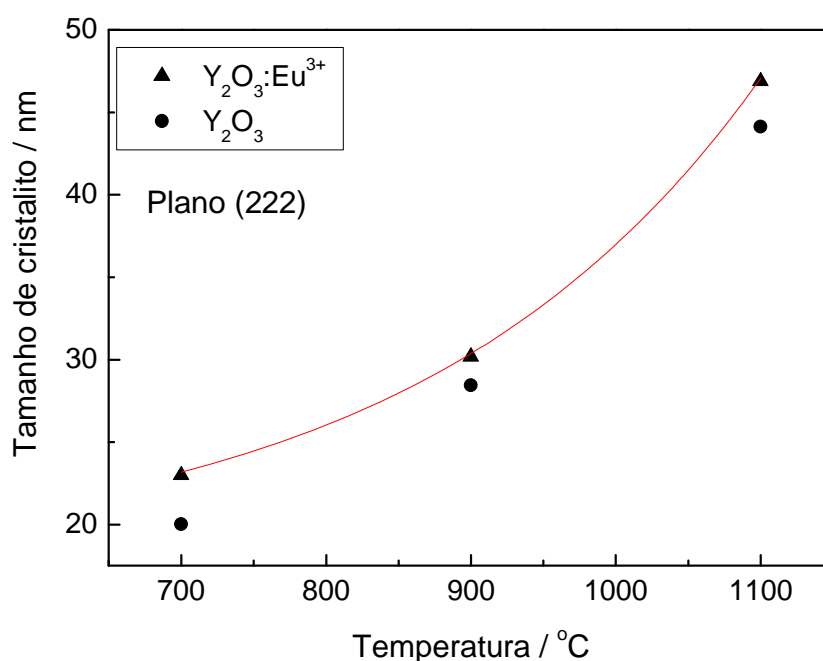


Figura 19. Tamanho de cristalito para as partículas de  $Y_2O_3$  e  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  obtidas pelo método de precipitação homogênea e tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

Para amostras obtidas pelo método de precipitação homogênea os cristalitos são maiores nas amostras dopadas em 1% em mol com íons európio, diferentemente das amostras obtidas pelo método dos precursores poliméricos, onde tanto as amostras nominalmente puras quanto as dopadas em 1% em mol apresentam tamanhos de cristalitos semelhantes. A figura 20 apresenta o tamanho de cristalito para os diferentes métodos de síntese empregados.

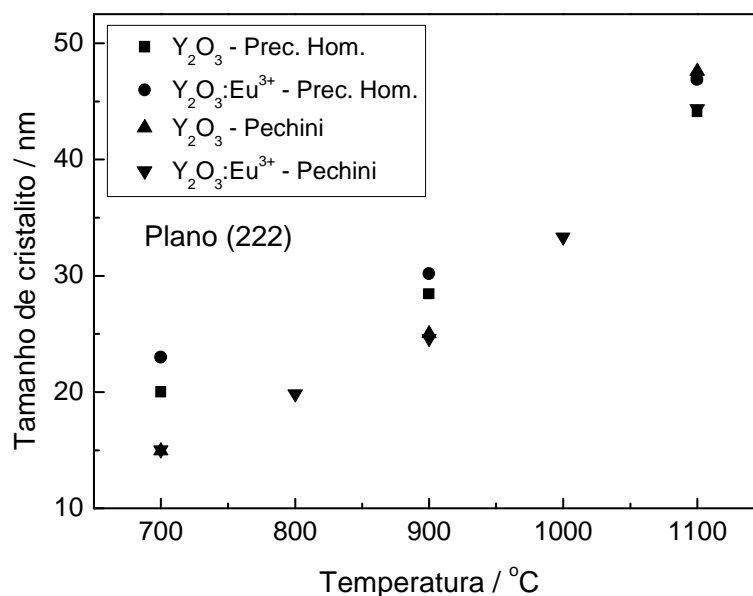
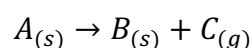


Figura 20. Tamanho de cristalito das amostras  $Y_2O_3$  e  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  sintetizada pelos diferentes métodos e tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

Os diferentes métodos de sínteses empregados resultam em pequenas alterações nos tamanhos de cristalitos, onde as amostras obtidas pelo método de precipitação homogênea apresentam em geral cristalitos maiores, ou seja, maior cristalinidade quando comparada com as amostras obtidas pelo método dos precursores poliméricos. No entanto, as amostras tratadas a 1100 °C apresentam cristalinidades semelhantes quando nominalmente puras e/ou dopadas em 1% em mol de  $Eu^{3+}$  independente do método.

Constatou-se pelas figuras 18, 19 e 20 que o aumento no tamanho de cristalito segue um crescimento exponencial a partir de 700 °C, tanto para as amostras dopadas como para as nominalmente puras.

Sendo uma reação geral de nucleação:



a curva de tamanho de cristalito em relação a temperatura de tratamento térmico apresentou reação de cinética de crescimento mononuclear que segue a equação:

$$k = \nu e^{-\frac{\Delta G_n}{RT}}$$

Onde  $k$  é a constante cinética,  $\nu$  é a frequência de vibração da rede,  $\Delta G_n$  energia de Gibbs,  $R$  constante dos gases ideais e  $T$  temperatura de tratamento térmico. Este crescimento segue a lei de nucleação exponencial<sup>35</sup>.

## Resultados e Discussão

Como a difração do plano (222) foi a mais intensa, o cristalito de  $Y_2O_3$  ou  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  deve crescer preferencialmente nesta direção. O tamanho do cristalito indica a porção de produto ( $Y_2O_3$  ou  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ) formado com a orientação (222). Se a cristalização segue uma lei de velocidade tipo Arrhenius, como a lei de nucleação mononuclear, então, quanto maior a temperatura de tratamento térmico, maior a constante de velocidade de nucleação. Os tempos de tratamento térmico foram os mesmos, assim, assumindo que,

$$k \propto [Y_2O_3] \quad \text{e} \quad [Y_2O_3] \propto \varphi, \\ k \propto \varphi$$

onde  $\varphi$  é o tamanho de cristalito pode-se concluir que em maiores temperaturas de tratamento térmico resultam em maiores tamanhos de cristalitos, conseqüentemente os produtos apresentam maior cristalinidade.

Se a relação  $k \propto \varphi$  é verdadeira, os gráficos de  $\varphi$  vs.  $T$  podem ser utilizados para obter  $\Delta G_n$  e  $\nu$ . Como se trata de uma aproximação, os valores de  $\Delta G_n$  e  $\nu$  podem não ser boas aproximações, mas o comportamento de  $\ln \varphi$  vs.  $-1/T$  pode indicar se a abordagem é correta ou não, figura 21.

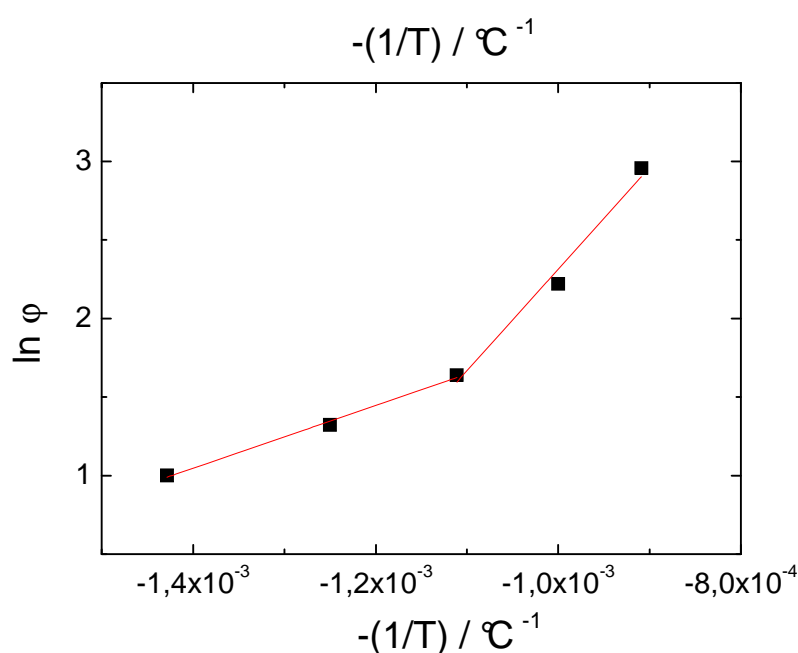


Figura 21. Gráfico de  $\ln \varphi$  vs.  $-1/T$  para a amostra obtida pelo método Pechini.

Como não se trata de uma reta, a relação entre a constante de velocidade de nucleação ( $k$ ) e o tamanho de cristalito ( $\varphi$ ) pode não ser direta. Nesse caso a abordagem mais correta é a que leva em conta a relação,

$$k \propto [Y_2O_3]^m \quad \text{e} \quad [Y_2O_3]^m \propto \varphi^{m'}$$

$$k \propto \varphi^n$$

Nesse caso,  $\ln \varphi$  vs.  $-1/T$  não leva a uma reta portanto apresenta uma ordem diferente de 1 ( $n \neq 1$ ).

A amostra tratada a 600 °C, obtida pelo método dos precursores poliméricos, apresenta um desvio quando comparada as demais. Isto pode estar relacionado com o início da nucleação, quando são formados núcleos pequenos e de baixa cristalinidade ( $T < 700$  °C) e/ou pela alta quantidade de matéria orgânica remanescente do tratamento térmico, como pode ser observado nos espectros de infravermelho das figuras 10 e 11, ambos fatores que podem gerar erros de determinação no tamanho de cristalito.

### 5.3. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (SEM-FEG)

As fotomicrografias das partículas de  $Y_2O_3$  e  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  das amostras tratadas a 1100 °C e obtidas pelo método Pechini são apresentadas nas figuras 22 e 23.

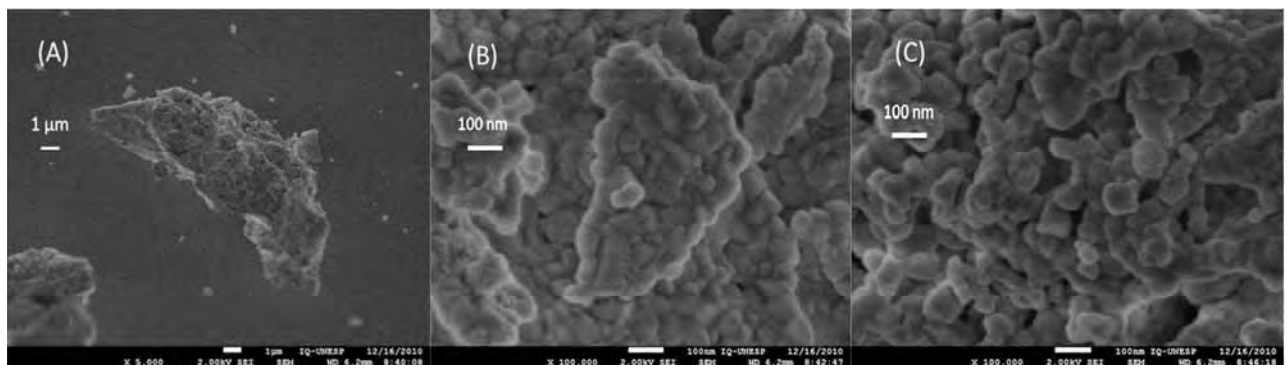


Figura 22. Fotomicrografias das partículas de  $Y_2O_3$  obtidas método Pechini e tratadas termicamente a 1100 °C.

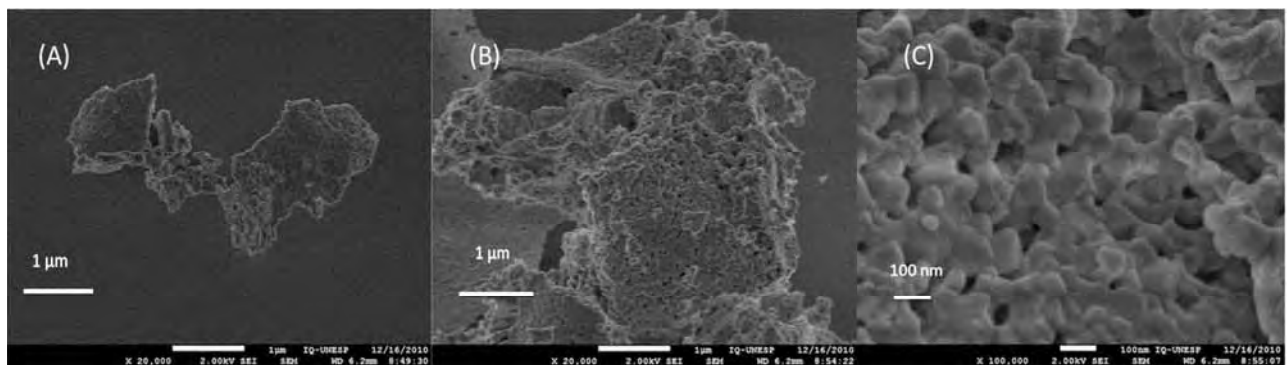


Figura 23. Fotomicrografias das partículas de  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  obtidos pelo método Pechini e tratadas termicamente a 1100 °C.

## Resultados e Discussão

Observou-se pelas fotomicrografias a formação de agregados micrométricos, constituídos de nanopartículas, figuras 22C e 23C, o tamanho das partículas é na ordem de 80-120nm. A morfologia das partículas não é influenciada pela substituição de íons ítrio por íons európio, ou seja, tanto as partículas nominalmente puras como as partículas dopadas em 1 % com  $\text{Eu}^{3+}$ , apresentam formas variadas e seu tamanho aparentemente não se altera com a dopagem.

Para as amostras de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  tratadas termicamente a 1100 °C sintetizadas pelo método de precipitação obteve-se as fotomicrografias, figuras 24 e 25.

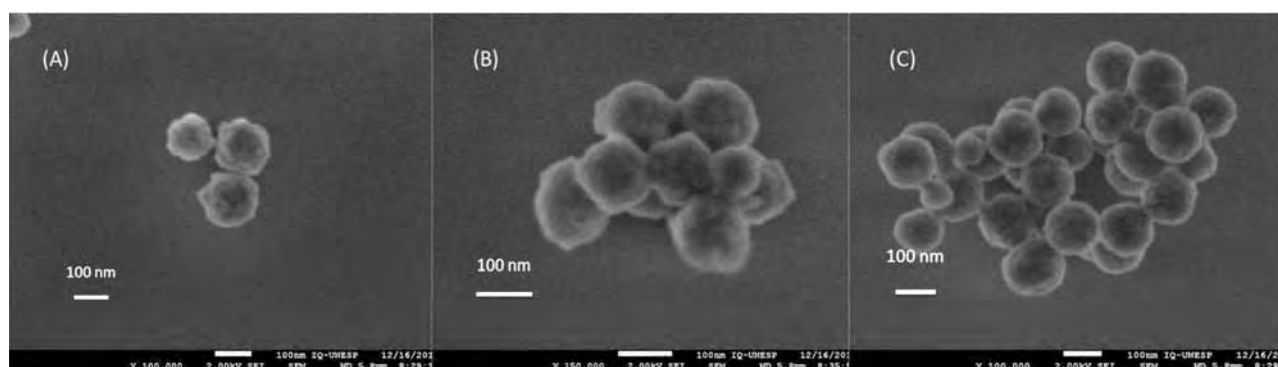


Figura 24. Fotomicrografias das partículas de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  obtidas pelo método precipitação homogênea e tratadas termicamente a 1100 °C.

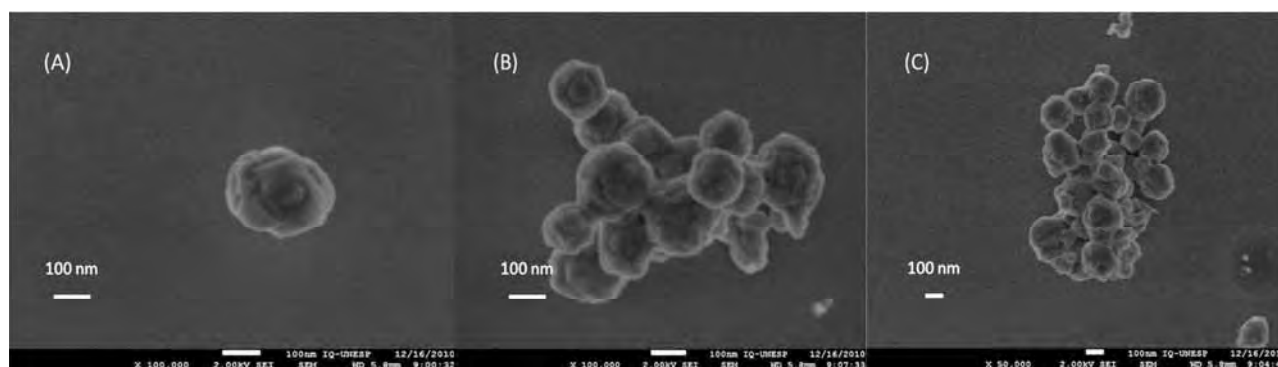


Figura 25. Fotomicrografias das partículas de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  obtidas pelo método precipitação homogênea e tratadas termicamente a 1100 °C.

Em todas as fotomicrografias observa-se que as partículas apresentam forma esferoidal, no entanto, as partículas dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  em 1% em mol apresentam desvios maiores da forma esférica, figura 25A. Os aglomerados são constituídos de partículas esferoidais que variam de tamanho, quando as partículas são nominalmente puras tem moda de 115 e 165 nm; para as partículas dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  em 1% em mol apresentam moda de 150 e 225 nm, como pode-se observar pela gráfico de

## Resultados e Discussão

distribuição de tamanho de partícula na figura 26. Os tamanhos das partículas foram obtidos por meio do programa “Universal Desktop Roler” que dimensiona a partícula, por meio de uma escala determinada pelo usuário e pelo número de pixels presentes na fotomicrografias.

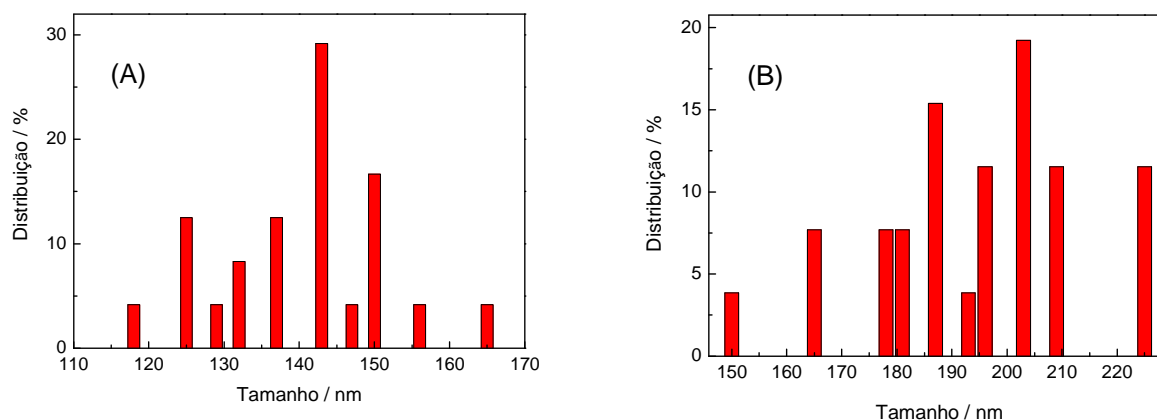


Figura 26. Distribuição de tamanhos de partículas das amostras (A)  $Y_2O_3$  e (B)  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  obtidas pelo método de precipitação homogênea e tratadas a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ .

A diferença entre as partículas dopadas e as nominalmente puras pode ser causada pelas diferenças nos parâmetros de rede para os íons  $Y^{3+}$  e  $Eu^{3+}$ , quando estão em simetria cúbica<sup>36</sup> têm-se valores de  $1,060\text{ nm}$  para o  $Y^{3+}$  e  $1,082\text{ nm}$  para o íon  $Eu^{3+}$ .

Utilizou-se a método de precipitação homogênea modificado<sup>32</sup> para se obter menores tamanhos de partículas, no entanto, este método descreve a síntese de nanopartículas de  $Gd_2O_3$ . Devido as diferenças entre os íons  $Y^{3+}$  e  $Gd^{3+}$  constatou-se que as partículas apresentam tamanhos maiores, na literatura já é descrita que o tamanho das partículas nas sínteses do luminóforo  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  pode variar de  $200$  a  $1000\text{ nm}$  quanto altera-se as propriedades dielétricas do meio reacional<sup>37</sup>.

### 5.4. Espectroscopia de fotoluminescência (PS)

A utilização do íon  $Eu^{3+}$  é vastamente descrita na literatura, pois, seu espectro de emissão fornece importantes informações a respeito da simetria, ambiente químico e interações presentes no material. Os níveis de energia e as transições observadas no íon  $Eu^{3+}$  estão apresentados na figura 27.

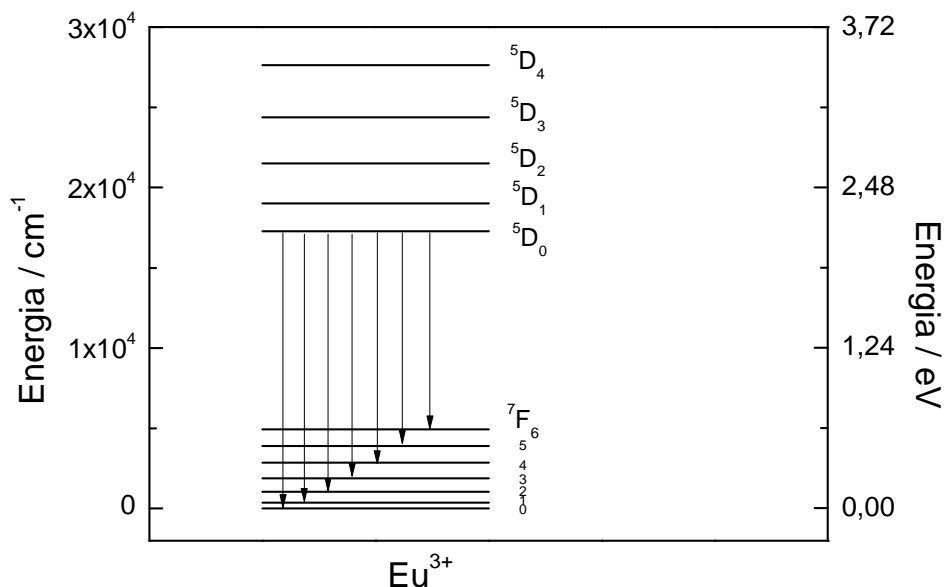


Figura 27. Níveis de energia e transições observadas no íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

Pela figura 27 pode-se observar que as transições são provenientes do nível  ${}^5\text{D}_0$  que decaem radiativamente para o termo fundamental  ${}^7\text{F}_J$ , estas transições e seus mecanismos estão na tabela 8.

Tabela 8. Transições do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , mecanismo envolvido e dependência da simetria.

Transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J / \Delta J$	Mecanismo	Depende da simetria
$\Delta J = 0$	Dipolo elétrico	Sim
$\Delta J = 1$	Dipolo magnético	Não
$\Delta J = 2$	Dipolo elétrico	Sim
$\Delta J = 4$	Dipolo elétrico	Sim
$\Delta J = 6$	Dipolo elétrico	Sim

Cada transição pode apresentar até  $2J + 1$  componentes quando desdobrada em campo cristalino. As propriedades das transições fornecem características particulares<sup>5</sup>:

${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ : Transição de baixa intensidade. Por apresentar  $\Delta J = 0$ , ou seja, tanto o nível inicial como o final apresentam  $J = 0$ , o número máximo é de 1 desdobramento. Em adição, a transição é permitida por dipolo elétrico, deste modo, cada transição

## Resultados e Discussão

---

observada no espectro descreve a presença de um sítio de simetria sem centro de inversão.

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ : Intensidade varia de média a alta. Por apresentar  $\Delta J = 1$  é permitida por dipolo magnético, portanto independe da simetria ocupada pelo íon  $\text{Eu}^{3+}$ , apresenta no máximo 3 componentes. Por estas características é descrita como padrão de emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ : Intensidade varia de alta a média. Apresenta  $\Delta J = 2$  e depende da simetria do ambiente químico, se desdobra em no máximo 5 componentes e quanto menor a simetria maior o numero de desdobramentos. Transições que apresentam  $\Delta J = 2$  são descritas como hipersensíveis, por apresentarem variações de intensidade e de número de linhas em relação ao ambiente químico que ocupam.

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ : Intensidade média. Quanto maior a simetria maior sua intensidade, que pode ser influenciada pela formação de dímeros, trímeros ou polímeros.

Com estas propriedades podemos observar a grande influência gerada no ambiente químico no espectro de emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  e a razão pela qual este íon é utilizada para caracterizar os mais diversos materiais.

O luminóforo  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  apresenta propriedades espectroscópicas e estruturais conhecidas. Buijs et al<sup>38</sup> descrevem a presença de dois sítios de simetria na estrutura cristalina sendo eles um  $C_2$  e um  $S_6$ . Esta estrutura apresenta uma proporção de 3:1 de sítios  $C_2$  para sítios  $S_6$ . A simetria dos sítios e as principais transições do  $\text{Eu}^{3+}$ , quando ocorre efetivamente a substituição de íons ítrio por íons európio estão na figura 28.



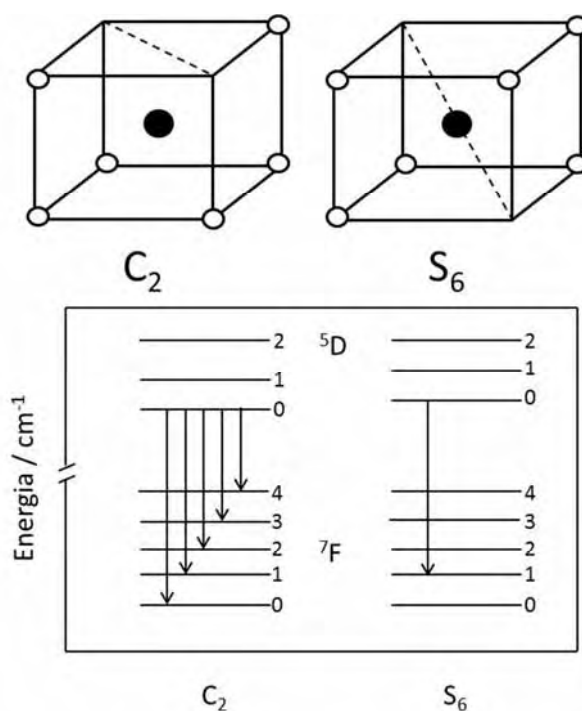


Figura 28. Sítios presentes no material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  e suas transições<sup>38</sup>.

O sítio  $C_2$  não apresenta centro de inversão, portanto, apresenta as transições permitidas por dipolo elétrico e magnético, ou seja, apresenta as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3$  e  $4$ ). No entanto, o sítio  $S_6$  por apresentar centro de inversão apresenta somente as transições permitidas por dipolo magnético, ou seja, a única transição observada para o sítio  $S_6$  é a  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ .

Os espectros das amostras obtidas em diferentes temperaturas de tratamento térmico apresentam perfis espectrais semelhantes, portanto, serão apresentados somente os espectros, tanto os de excitação como os de emissão, das amostras tratadas a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . Os demais espectros estão inseridos nos anexos desta dissertação.

Os espectros de excitação foram obtidos fixando a emissão na transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  em  $612\text{ nm}$ , para os métodos Pechini, figura 29A, e precipitação homogênea, figura 29B.

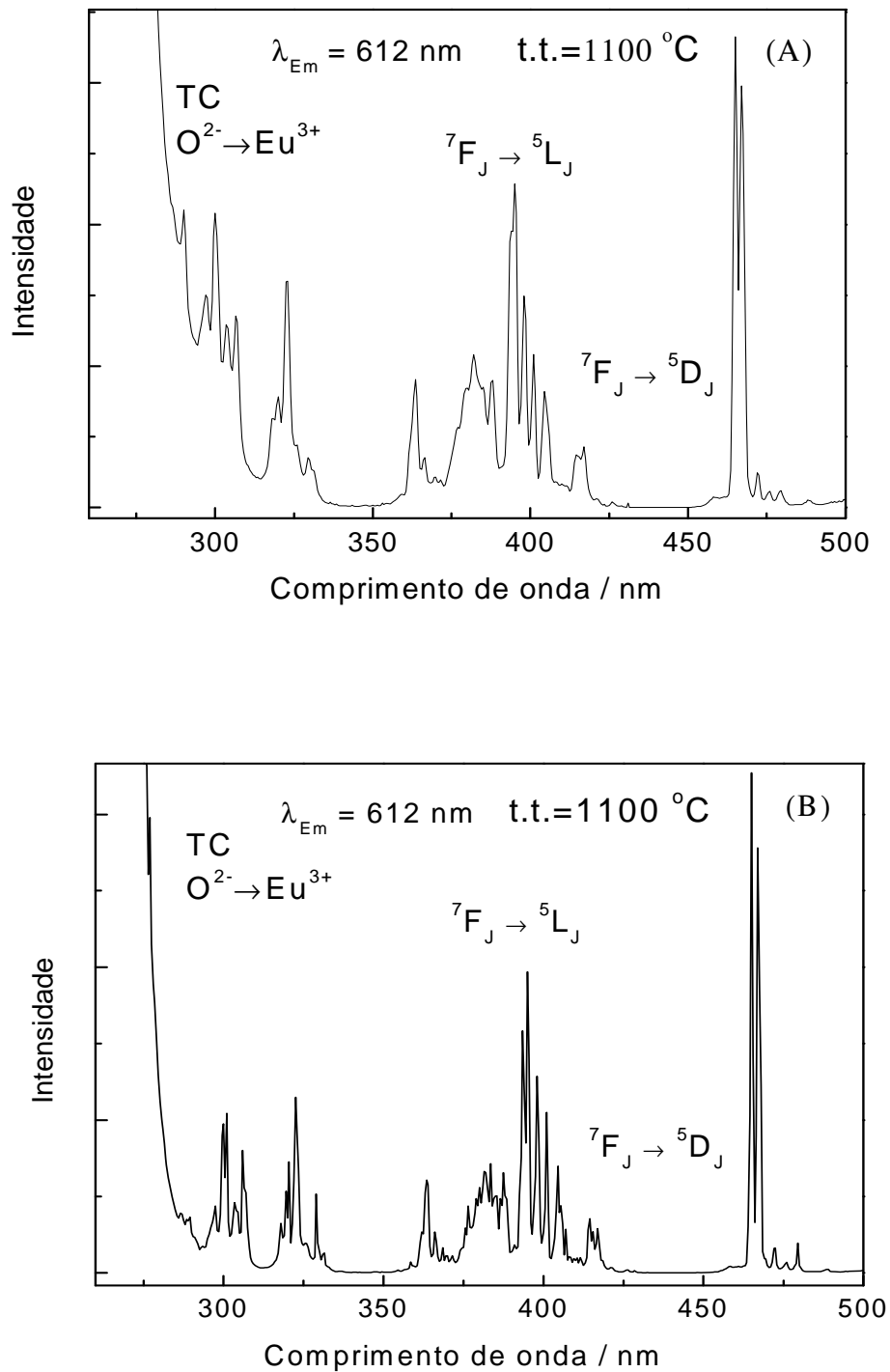


Figura 29. Espectros de excitação a temperatura ambiente das amostras  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  tratadas termicamente a  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ , sintetizadas pelos métodos (A) Pechini e (B) precipitação homogênea,  $\lambda_{\text{em}}=612\text{nm}$ .

Todas as amostras obtidas pelos dois métodos apresentam perfis espectrais de excitação semelhantes. Observou-se nos espectros de excitação a banda de

## Resultados e Discussão

---

transferência de carga abaixo de 280 nm, que ocorre pela excitação dos elétrons dos orbitais moleculares característicos do  $O^{2-}$  para os orbitais moleculares característicos do íon ativador  $Eu^{3+}$  ( $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ ). As bandas finas acima de 300 nm de baixa intensidade, quando comparada com a banda de transferência de carga, são as transições intraconfiguracionais pertencentes ao íon  $Eu^{3+}$  onde se destacam as transições  ${}^7F_J \rightarrow {}^5L_J$  e as  ${}^7F_J \rightarrow {}^5D_J$ .

Os espectros de emissão fixando a excitação inicialmente na banda de transferência de carga, em 270 nm, estão apresentados para as amostras obtidas pelo método Pechini na figura 30A e precipitação homogênea na figura 30B.

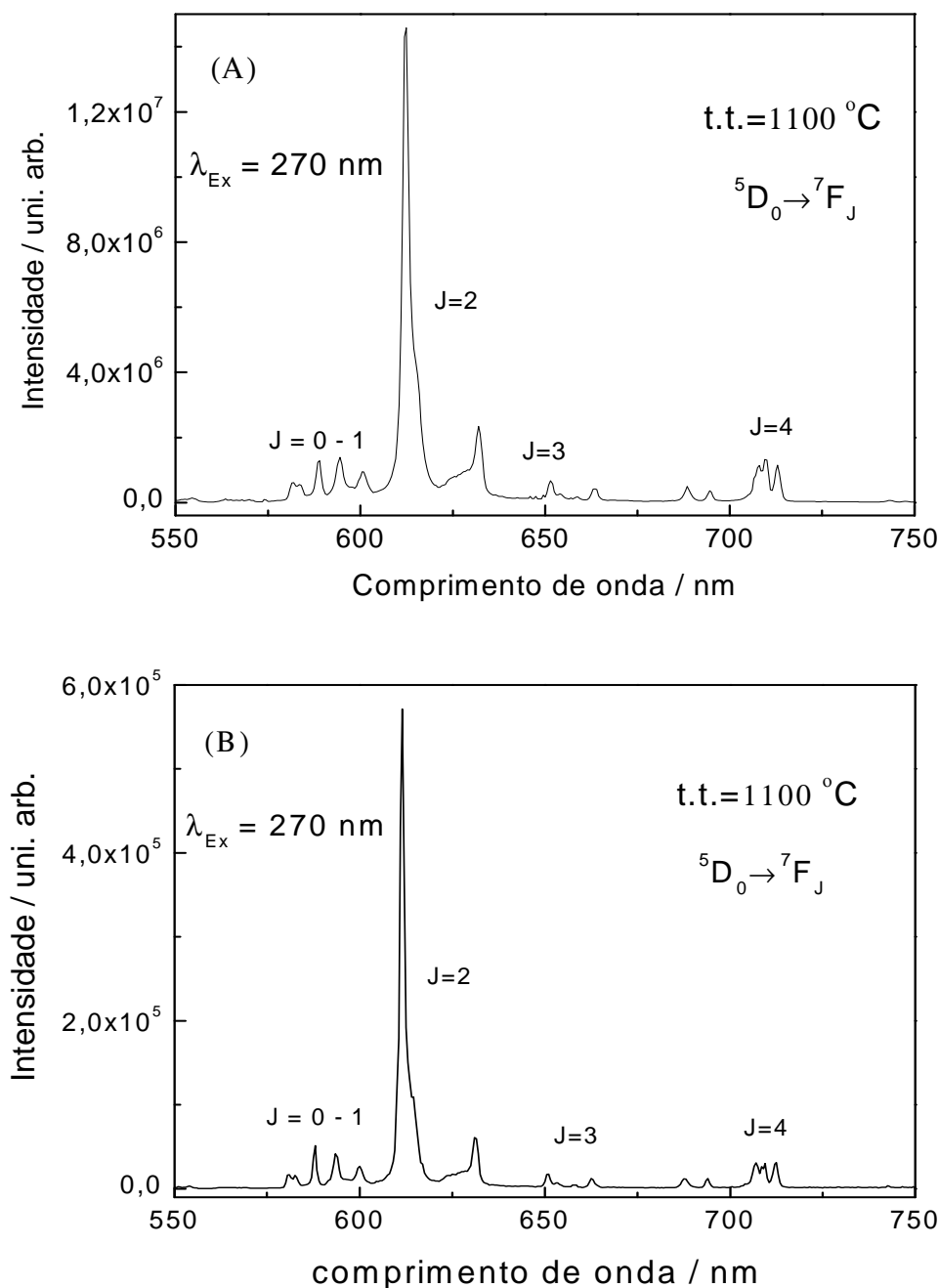


Figura 30. Espectros de emissão a temperatura ambiente das amostras  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  tratadas termicamente a 1100 °C, sintetizadas pelos métodos (A) Pechini e (B) precipitação homogênea,  $\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$ .

Os espectros de emissão da figura 30 apresentam perfis espectrais semelhantes. A banda de maior intensidade observada em 612 nm é proveniente da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ .

Observa-se entre ~580–605 nm as componentes da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ , por ser uma transição permitida por dipolo magnético sofre pouca influência do ambiente químico no qual o íon  $\text{Eu}^{3+}$  está inserido.

## Resultados e Discussão

Em torno de 580 nm está presente a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , transição permitida por dipolo elétrico. Como o número máximo de linhas dessa transição é 1 cada transição indica a presença de sítios não centro-simétricos (sítios sem centro de inversão) ocupados por íons  $\text{Eu}^{3+}$ , ou seja, haverá no mínimo o número de sítios não centro-simétricos equivalentes ao número de transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  presentes no espectro de emissão obtido.

A figura 31 apresenta o espectro de emissão na temperatura de nitrogênio líquido ( $\sim 77$  K) com excitação na banda de transferência de carga em 270 nm, da região de 570 até 605 nm para a amostra obtida pelo método Pechini e tratada a 1100 °C.

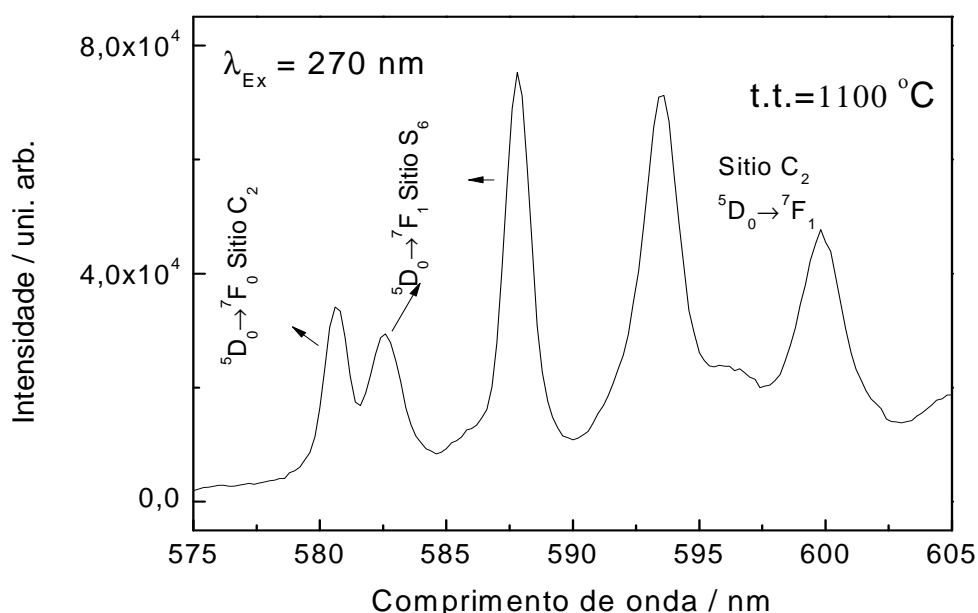


Figura 31. Espectro de emissão na região de 575 até 604nm de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  obtida pelo método Pechini e tratada termicamente a 1100 °C,  $\lambda_{\text{Ex.}}=270$  nm a  $\sim 77$  K.

Se não conhecidas as propriedades espectroscópicas do material e analisando preliminarmente os espectros, pode-se levar a crer que a estrutura  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  apresenta dois sítios distintos sem centro de inversão, devido as duas bandas presentes entre 577 e 585 nm.

No entanto, Bijus et al<sup>38</sup> descreve a presença de dois sítios de simetria no  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ , o 'sítio  $\text{C}_2$  não apresenta centro de inversão. Este sítio apresenta transições de dipolo elétrico, ou seja, a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , o outro sítio presente no material se refere a uma simetria  $\text{S}_6$  que devido a presença de um centro de simetria apresenta somente a transição permitida por dipolo magnético observada como duas

## Resultados e Discussão

componentes da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ . O diagrama esquemático das transições na região de 580 até 600 nm é mostrado na figura 32.

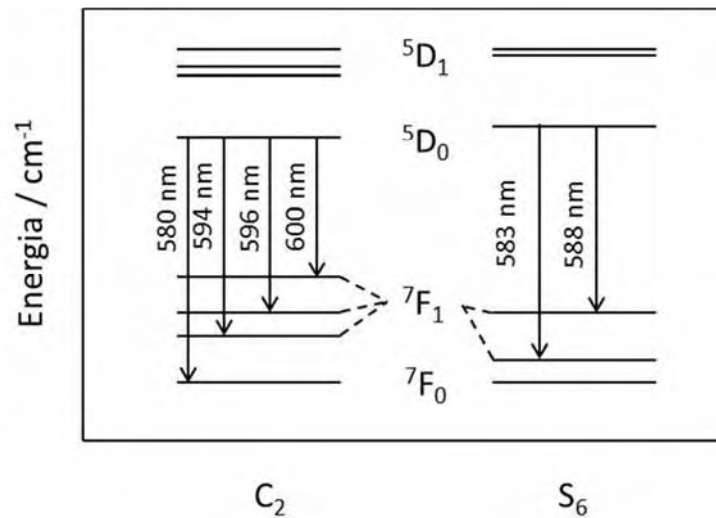


Figura 32. Diagrama das transições observadas na região de 580 até 600 nm.

Com base nessas considerações fez-se as atribuições das transições observadas e que estão indicadas na figura 31.

Realizaram-se, posteriormente, os espectros de emissão com excitação fixada na transição  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  com  $\lambda_{\text{ex}} = 394$  nm, para todas as amostras obtidas pelos métodos Pechini, figura 33A, e pelo método de precipitação homogênea, figura 33B.

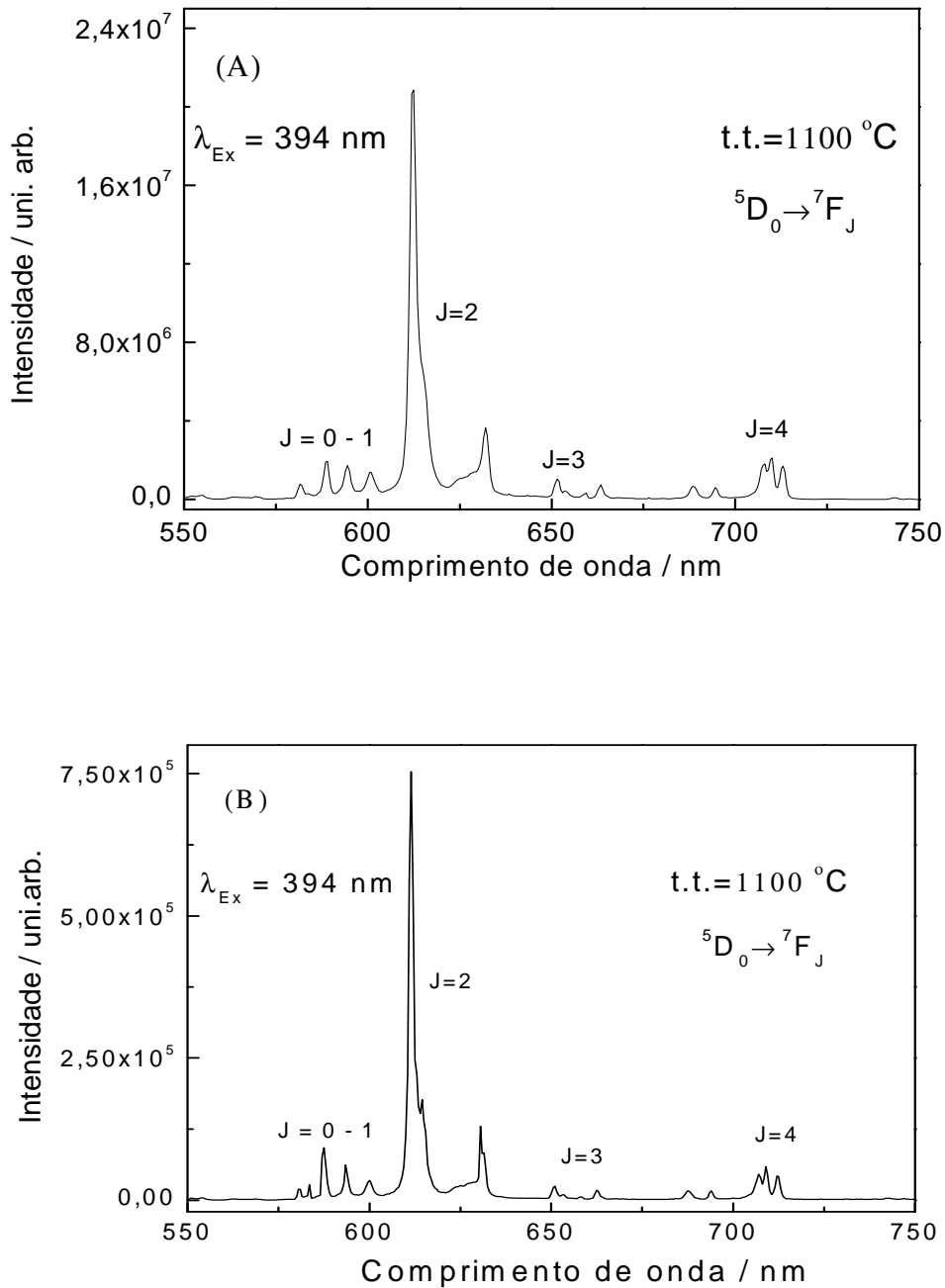


Figura 33. Espectros de emissão a temperatura ambiente das amostras  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  tratadas termicamente a 1100 °C, sintetizadas pelos métodos (A) Pechini e (B) precipitação homogênea,  $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ .

Nos diferentes comprimentos de onda de excitação as amostras apresentam perfis espectrais semelhantes, com pequenas alterações nas intensidades das transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  do sítio  $\text{C}_2$  e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  do sítio  $\text{S}_6$ , figura 34, estas alterações nas intensidades podem estar relacionadas com transferências de energia entre os sítios presentes no material.

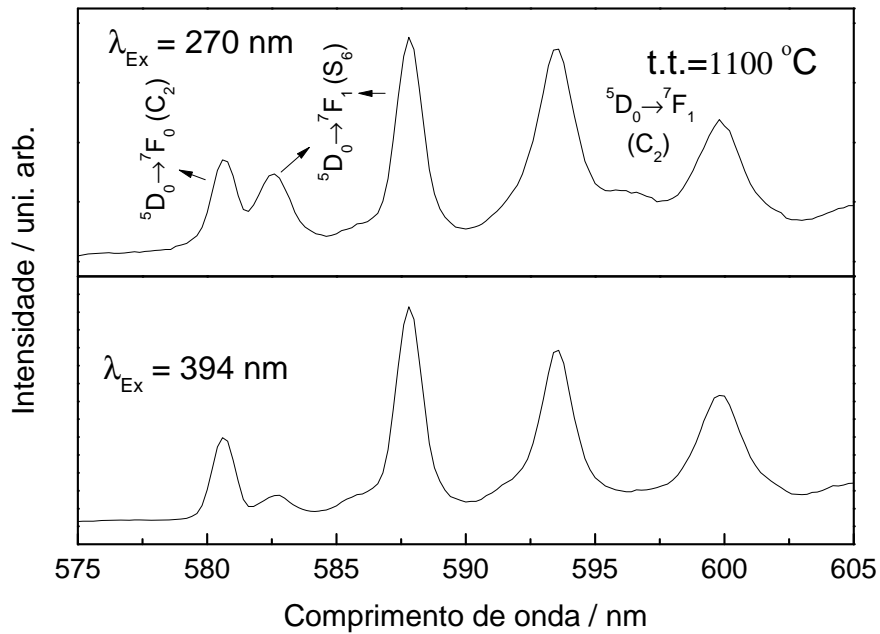


Figura 34. Espectros de emissão a 77 K da região de 570 até 590 nm, com excitações  $\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ .

Avaliou-se a transferência de energia entre os sítios  $S_6 \rightarrow C_2$ , por meio de espectros de emissão com excitação seletiva. Excitou-se a amostra na região da componente da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  do sítio  $S_6$  com  $\lambda_{\text{ex}} = 583,5 \text{ nm}$  e observou-se a emissão da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  do sítio  $C_2$ , transição proveniente somente do sítio  $C_2$ , utilizou-se fendas de excitação e emissão de  $0,8 \mu\text{m}$ , figura 35.

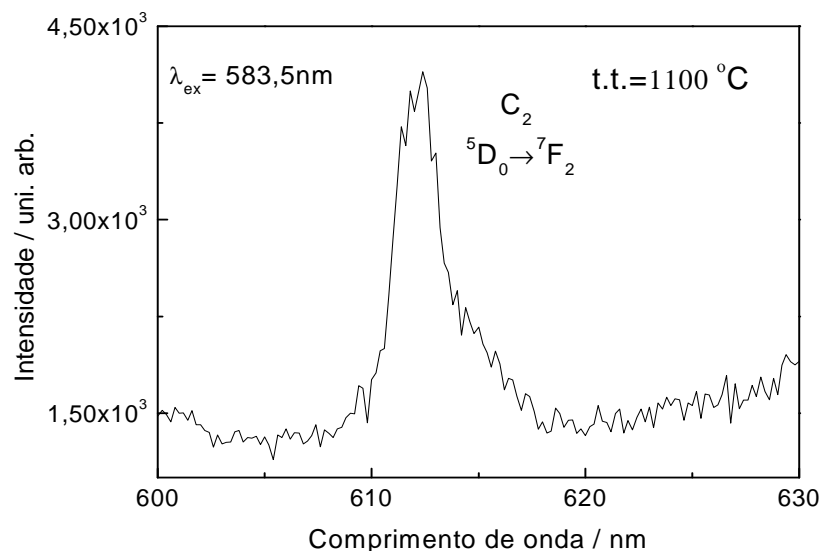


Figura 35. Espectro de emissão a  $-77 \text{ K}$  na região da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  com excitação na transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  do sítio  $S_6$ , da amostra de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  obtida pelo método Pechini e tratada termicamente a  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ .



## Resultados e Discussão

---

Observa-se pelo espectro a emissão da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  do sítio  $C_2$  quando se excita a amostra na transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  do sítio  $S_6$ , evidenciando deste modo a transferência de energia dos sítios  $S_6 \rightarrow C_2$ .

O decaimento de luminescência gera parâmetros como constante cinética e tempo de vida do estado excitado, a relação pode ser descrita como:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Onde  $I$  é a intensidade no tempo  $t$ ,  $I_0$  é a intensidade inicial e  $\tau$  o tempo de vida do estado excitado. Fazendo a linearização temos,

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\frac{t}{\tau}$$

$$\ln I - \ln I_0 = -\frac{t}{\tau}$$

$$\ln I = \ln I_0 - \frac{1}{\tau} t$$

e o tempo de vida do estado excitado é determinado pela inclinação da reta.

Fizeram-se curvas de decaimento de emissão fixando a emissão na transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  em 612 nm, excitando a amostra na banda de transferência de carga em 270 nm, para as amostras obtidas pelo método Pechini, figura 36A, e precipitação homogênea, figura 36B.

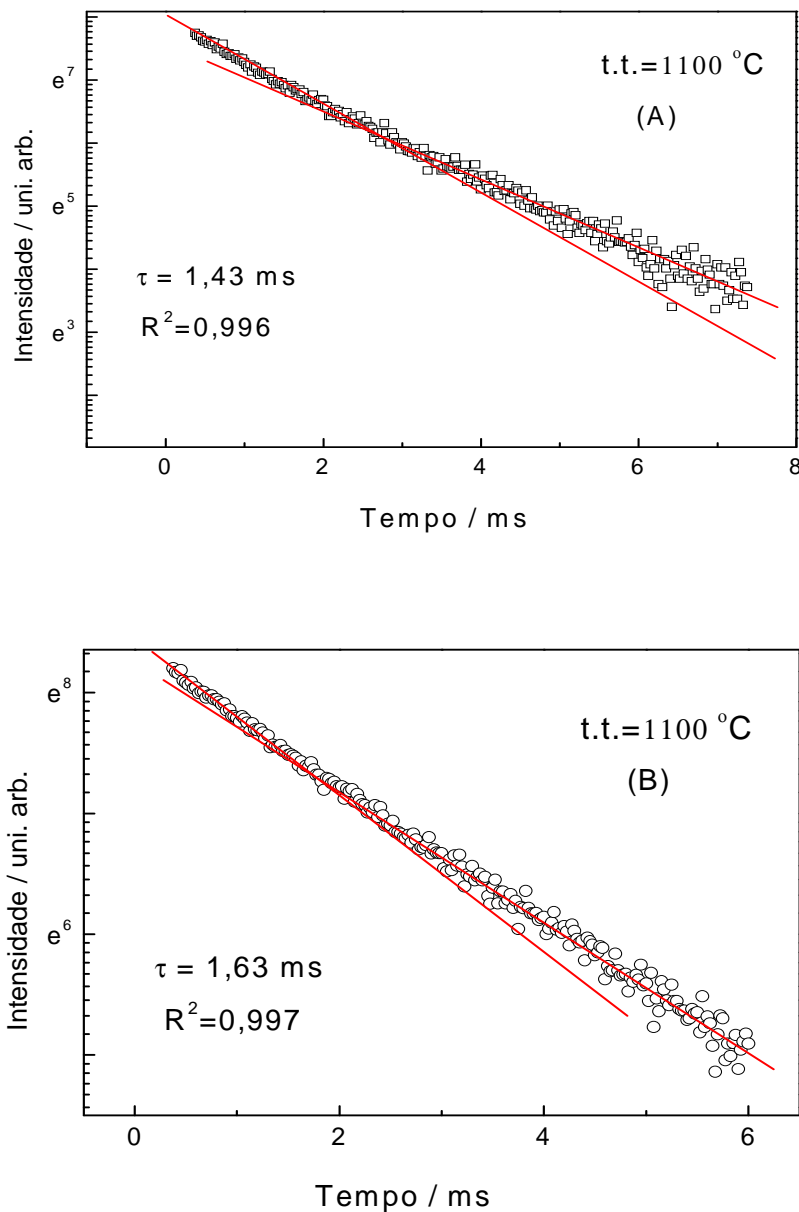


Figura 36. Curvas decaimento de emissão das amostras  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  tratadas termicamente a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{ex} = 270\text{ nm}$  e  $\lambda_{em} = 612\text{ nm}$  obtidas pelos métodos (A) Pechini e (B) precipitação homogênea. O eixo da intensidade está em escala logarítmica de base neperiana.

As curvas foram ajustadas a um decaimento exponencial de segunda ordem obtendo um tempo de vida do estado excitado médio  $\tau$  ( $\sim 1,45\text{ ms}$ ), para as amostras obtidas pelo método Pechini, e  $\tau$  ( $\sim 1,69\text{ ms}$ ) para as obtidas por precipitação homogênea, todos os valores obtidos estão descritos na tabela 10.

Tabela 9. Tempo de vida obtidos para o  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  1 %.

Temperatura de tratamento térmico / °C	Pechini / ms $\tau$	Prec. Hom. / ms $\tau$
700	1,46	1,79
800	1,48	1,74
900	1,45	1,60
1000	1,41	1,63
1100	1,42	1,53

A partir de 800 °C observou-se que as curvas não se ajustam a apenas uma reta, pode-se observar que a alteração no tempo de vida entre uma reta e outra. Deste modo esta observação, de duas retas, se deve as perdas não radiativas devido a acoplamentos multifônons e multivibracionais no material.

### 5.5. Espectroscopia de luminescência com excitação de raios X (XEOL)

A eficiência de cintilação geral do material é descrita pela equação,

$$\eta = \chi S q$$

Como já descrito anteriormente,  $\chi$  corresponde a criação de pares  $e^-/h^+$  e está relacionada com a capacidade de absorção de raios X.

A capacidade de absorção de raios X, empregando a capacidade de atenuação do material é descrita como,

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

onde,  $\frac{I}{I_0}$  é a transmitância,  $x$  a espessura do material e  $\mu$  o coeficiente de absorção.

Temos ainda que,

$$\mu = \mu_s \rho$$

onde,  $\rho$  é a densidade do material e  $\mu_s$  é o coeficiente de absorção mássico que varia com a energia da radiação eletromagnética. No entanto, o coeficiente de absorção mássico é uma propriedade aditiva e deve ser calculada, ou seja, é a somatória dos coeficientes de absorção mássico de cada átomo presente no material. Deste modo temos que,

$$\mu_{sMaterial} = \sum_i a_i \mu_{s_i}$$

onde,  $\mu_{s_i}$  é o coeficiente mássico de cada elemento (obtido na base de dados NIST<sup>39</sup>) e  $a_i$  a fração em massa de elemento, descrito como,

$$a_{(i)} = \frac{n_{(i)}M_{(i)}}{M_{(Total)}}$$

onde,  $n_i$  é a quantidade de matéria em mol do átomo presente no composto,  $M_{(i)}$  a massa molar do átomo e  $M_{(total)}$  a massa molar do composto.

Deste modo a figura 37 mostra a relação do coeficiente de absorção específico do  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  em relação a energia, juntamente com as linhas referentes ao espectro de raios X característico do Cu (utilizado no difratômetro).

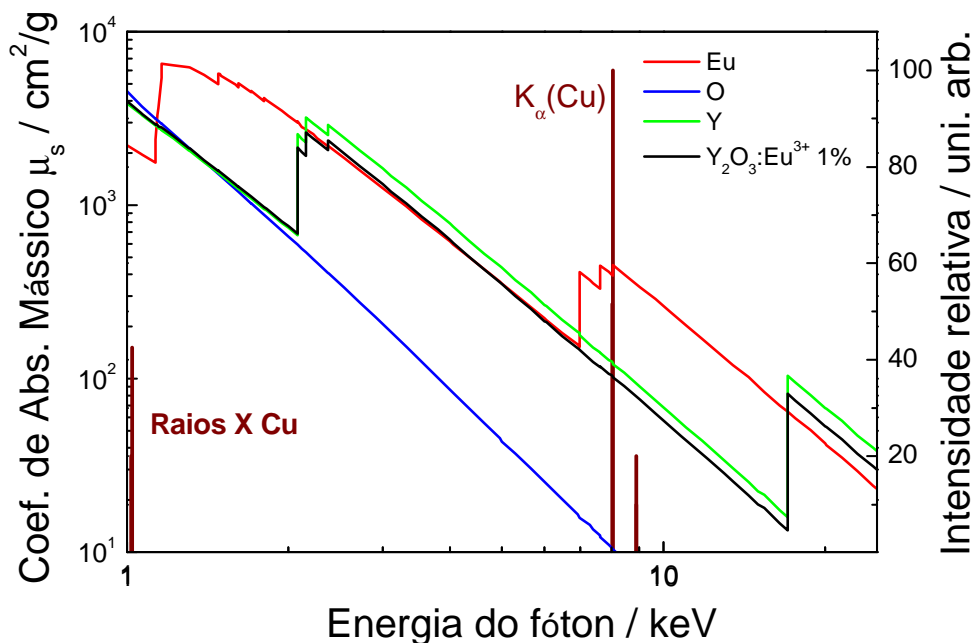


Figura 37. Coeficiente de absorção e linhas do espectro característico do Cu.

Pode-se observar que o íon  $Eu^{3+}$  apresenta borda de absorção na região do  $K\alpha$  do Cu, no entanto deve-se considerar a importância do espectro contínuo que compreende uma vasta faixa de energia. Considerando-a podemos observar que apresentam bordas de absorção tanto do ítrio como do európio, deste modo pode-se considerar que a absorção do material é elevada.

Com a produção de pares  $e^-/h^+$  efetiva deve-se avaliar a capacidade de transferência de energia para os íons ativadores, que depende exclusivamente da matriz utilizada. O material  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  já é descrito como cintilador de eficiência média a alta, no entanto, deve-se caracterizar qual a influência das nanopartículas nas propriedades de cintilação.

A cintilação das partículas de  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  são apresentadas para as amostras tratadas a 1100 °C, obtidas pelos métodos Pechini, figura 38A, e pelo método de

## Resultados e Discussão

precipitação homogênea, figura 38B. Os espectros nas demais temperaturas de tratamento térmico estão nos anexos.

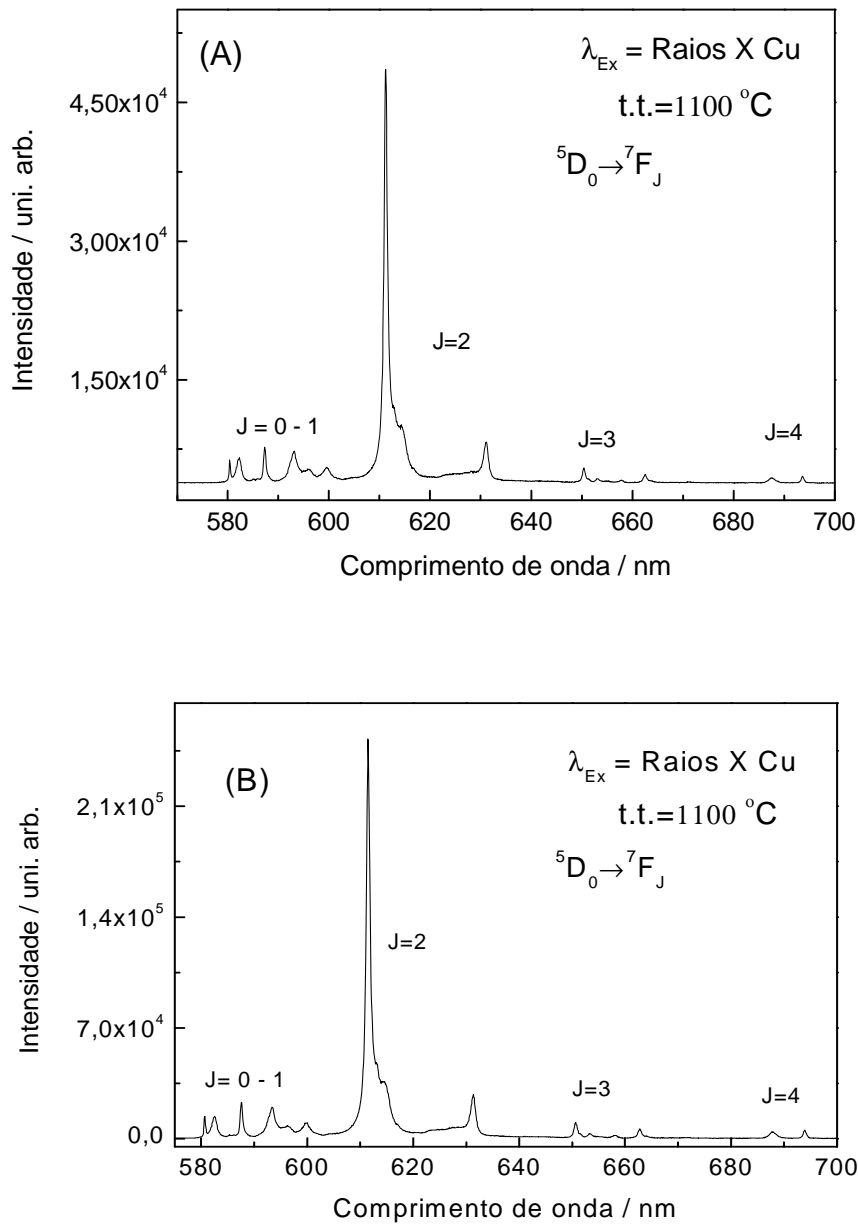


Figura 38. Cintilação das amostras de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  obtidas 1100 °C pelos métodos (A) Pechini e (B) precipitação homogênea.

A figura 39 compara a emissão da amostra tratada a 1100 °C obtida pelo método Pechini, com as excitações por raios X (A), em 270 nm na banda de transferência de carga (B) e em 394 nm na transição  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  (C).

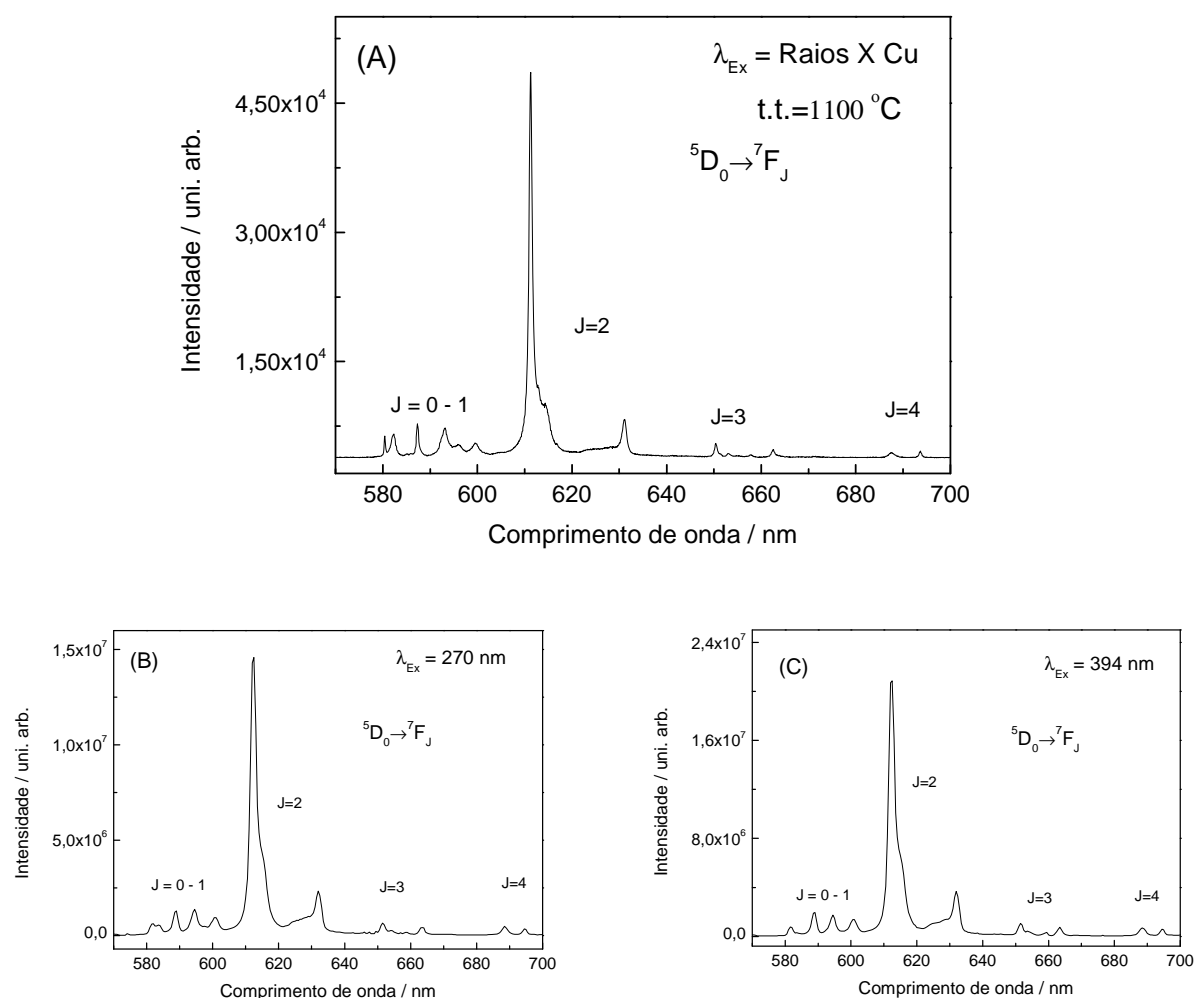


Figura 39. Espectros das amostras de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  tratada termicamente a 1100 °C obtida pelo método Pechini e excitados por (A) raios X, (B) 270 nm e (C) 394 nm.

O espectro excitado com raios X apresenta perfil espectral semelhante quando comparado com as excitações no ultravioleta (transferência de carga e transição  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ), contudo devido à alta intensidade de emissão apresentada pelo material foi possível utilizar condições que resultaram em maior resolução. Pode-se observar entre as regiões de 575–605 nm as transições provenientes dos diferentes sítios em que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  ocupa no sólido, figura 40.

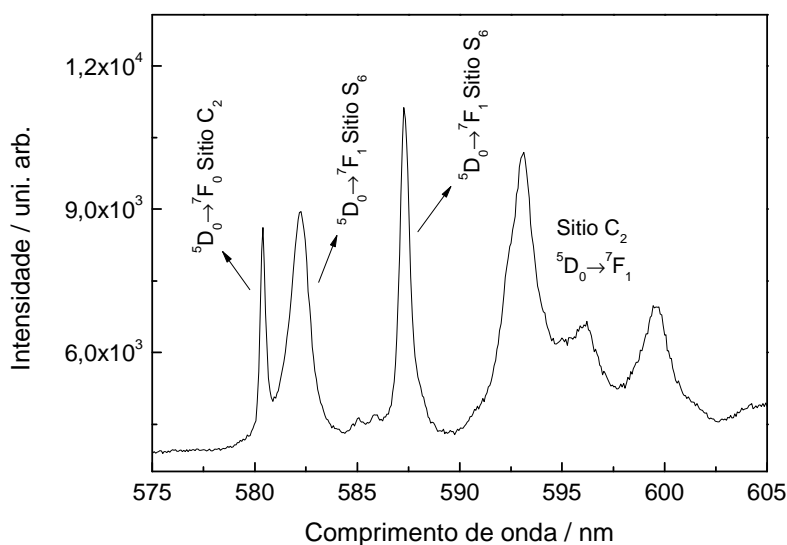


Figura 40. Espectro de emissão excitado com raios X da região de 575 até 605nm, de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  tratado termicamente a 1100 °C.

Devido à alta resolução do espectro observa-se no sítio  $\text{C}_2$  as transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ , em 580 nm, as três componentes da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  de 590 – 603 nm, assim como, as transições do sítio  $\text{S}_6$  que devido seu centro de simetria apresenta somente a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  como duas componentes na região de 581 até 590 nm.

Quando se compara as diferentes excitações na região de 580 nm, pode-se observar pelas intensidades relativas da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  do sítio  $\text{S}_6$ , que o mecanismo de cintilação esta relacionado preferencialmente com o mecanismo de transferência de carga, figura 41.

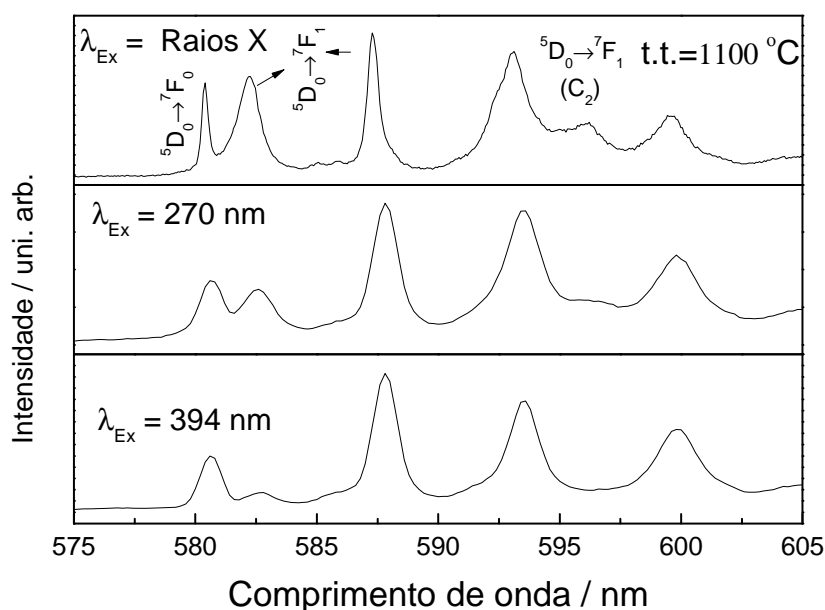


Figura 41. Espectros de emissão de 575 até 605 nm da amostra de  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  tratada termicamente a 1100 °C obtida pelo método Pechini e excitados por (A) raios X, (B) 270 nm e (C) 394 nm.

O sistema utilizado possui capacidade de modulação da potência variando de 100 a 700 W, variando a diferença de potencial (kV) e/ou a corrente (mA) no tubo de raios X, as possibilidades são mostradas na Tabela 10.

Tabela 10. Valores de corrente (mA) e diferença de potencial (kV) utilizados na geração de feixes de raios X com diferentes potências.

Potência nominal / W	ddp fixa (20 kV)		i fixa (20 mA)	
	i / mA	ddp / kV	i / mA	ddp / kV
100	05	20	----	----
200	10	20	----	----
300	15	20	----	----
400	20	20	20	20
500	25	20	20	25
600	30	20	20	30
700	35	20	20	35

Podem-se obter distintas potências utilizando a diferença de potencial fixa e variando a corrente, ou mantendo a corrente fixa e variando a diferença de potencial. As respostas para as diferentes potências possíveis podem ser observadas nos



## Resultados e Discussão

espectros na região de 605 até 640 ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) na figura 42A da amostra de  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  tratada a 1100 °C ou pela intensidade integrada da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  na figura 42B.

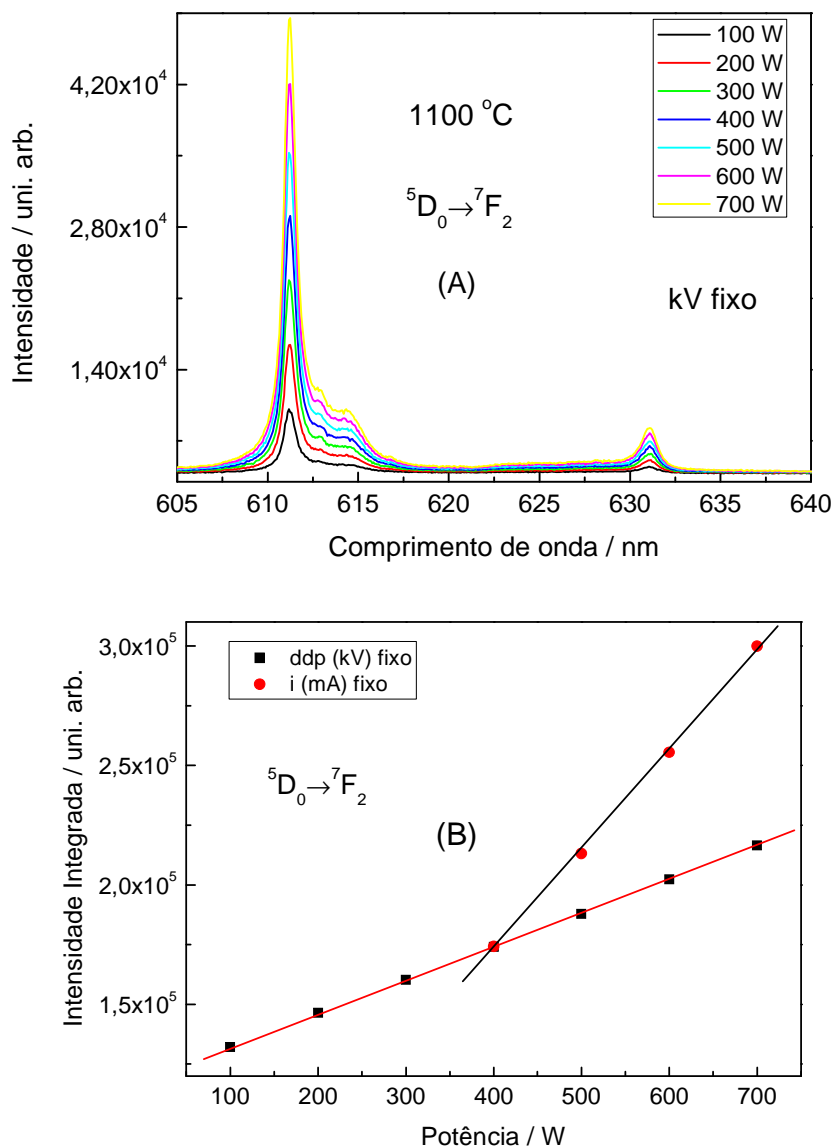


Figura 42. Variação do (A) espectro da região de 605 até 640 nm e (B) da intensidade de emissão integrada do  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  obtida pelo método Pechini e tratada a 1100 °C em função da potência nominal do feixe de raios X.

Mesmo com a mesma potência nominal observa-se a variação da emissão quando a diferença de potencial e/ou corrente se mantém fixa, isso se deve a natureza da obtenção da radiação X. Por exemplo, na potência nominal de 700 W, quando se utilizou ddp 35 kV e corrente de 20 mA, figura 43A, obteve-se um fluxo menor de elétrons que colidem com o anteparo de cobre, no entanto, com maior energia cinética (intensidade maior do espectro característicos), quando comparada com a outra

## Resultados e Discussão

relação, que utiliza ddp 20 kV e corrente de 35 mA, resultando, em um maior fluxo de elétrons e com energia cinética menor (maior intensidade de espectro contínuo), figura 43B.

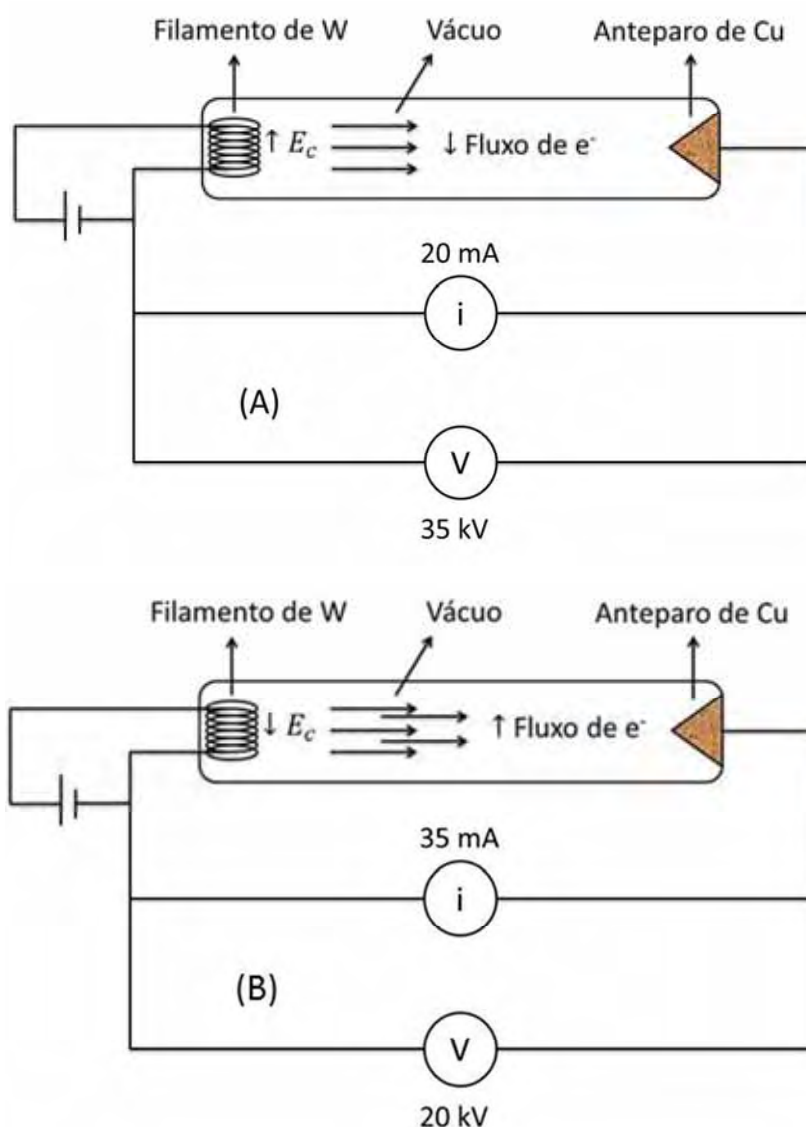


Figura 43. Esquema de obtenção do feixe de raios X na potência de 700 W.

Portanto, com a mesma potência nominal, ocorre variação na produção dos raios X, resultando nas diferenças de intensidade observadas no gráfico. Esta característica se deve somente à natureza do feixe de raios X produzido, por isso, independem da amostra utilizada.

Para se observar o efeito microestrutura na cintilação das partículas de  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  fez-se a relação da intensidade integrada da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , para os dois métodos de síntese empregados, em função da temperatura de tratamento térmico, figura 44A, e em função do tamanho de cristalito obtido, figura 44B.

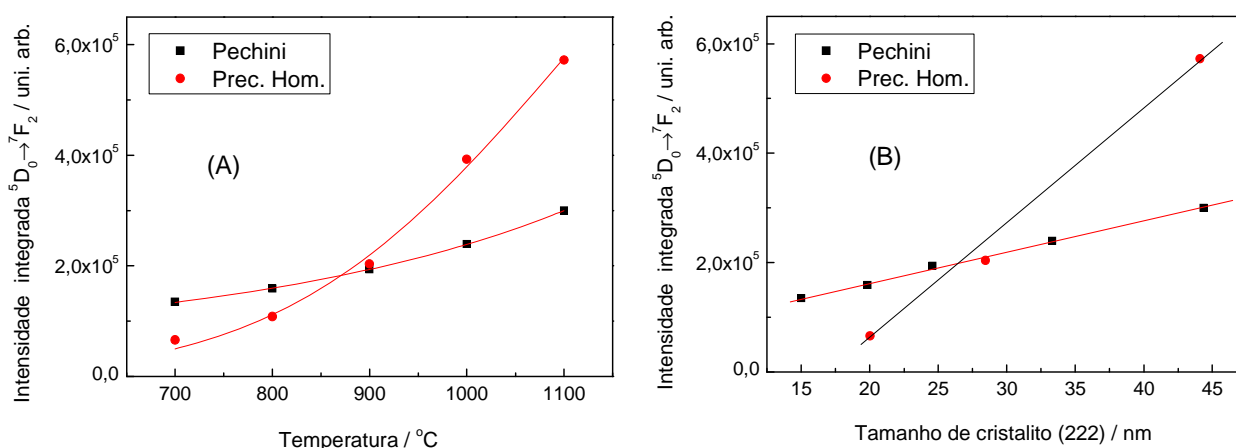


Figura 44. Comparação da intensidade integrada da emissão das amostras de  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  1 % preparado pelo método Pechini e precipitação homogênea em função (A) da temperatura de tratamento térmico e (B) do tamanho de cristalito obtido.

Observou-se que o aumento da intensidade de emissão se ajusta a uma curva exponencial para os dois métodos empregados na síntese em relação a temperatura de tratamento térmico. O aumento de intensidade da cintilação ocorre linearmente com o tamanho de cristalito, figura 43B.

A recombinação dos pares  $e^-/h^+$  em menores temperaturas de tratamento térmico e/ou menores tamanhos de cristalito, ocorrem com maior probabilidade em defeitos distribuídos no material. Dentre estes defeitos podemos destacar os íons carbonatos, nas amostras obtidas pelo método Pechini. As recombinações em defeitos acarretam mecanismos não radiativos de recombinação, que competem com os mecanismos radiativos do íon  $Eu^{3+}$ . Deste modo quanto maior a cristalinidade menor a presença de defeitos resultando no aumento da intensidade de emissão observado.

Inicialmente tem-se uma intensidade de emissão menor nas amostras obtidas pelo método de precipitação homogênea até a temperatura de 900 °C, mesmo as amostras sendo tão cristalinas quanto as obtidas pelo método Pechini. Após a temperatura de 900 °C observa-se o aumento de intensidade das amostras tratadas em 1000 e 1100 °C, este aumento de intensidade pode estar relacionado com a morfologia esférica das partículas obtidas, pois, mesmo apresentando cristalinidades semelhantes, ocorre o aumento significativo na intensidade de emissão. Vale salientar que ambas as amostras tratadas em 1100 °C apresentam intensidades análogas nos espectros vibracionais na região do infravermelho referentes a carbonatos, portanto, em altas

## Resultados e Discussão

temperaturas de tratamento térmico tanto o método Pechini como o de precipitação homogênea não apresentam matéria orgânica remanescente de síntese.

As intensidades de emissão das amostras nas diferentes temperaturas de tratamento térmico e obtidas pelos diferentes métodos de síntese, foram monitoradas durante aproximadamente 4 horas sob radiação de raios X (700 W – 35 kV e 20 mA) e avaliou-se a cintilação durante exposição prolongada. As curvas obtidas são denominadas curvas de dano de radiação (*radiation damage*), figura 45.

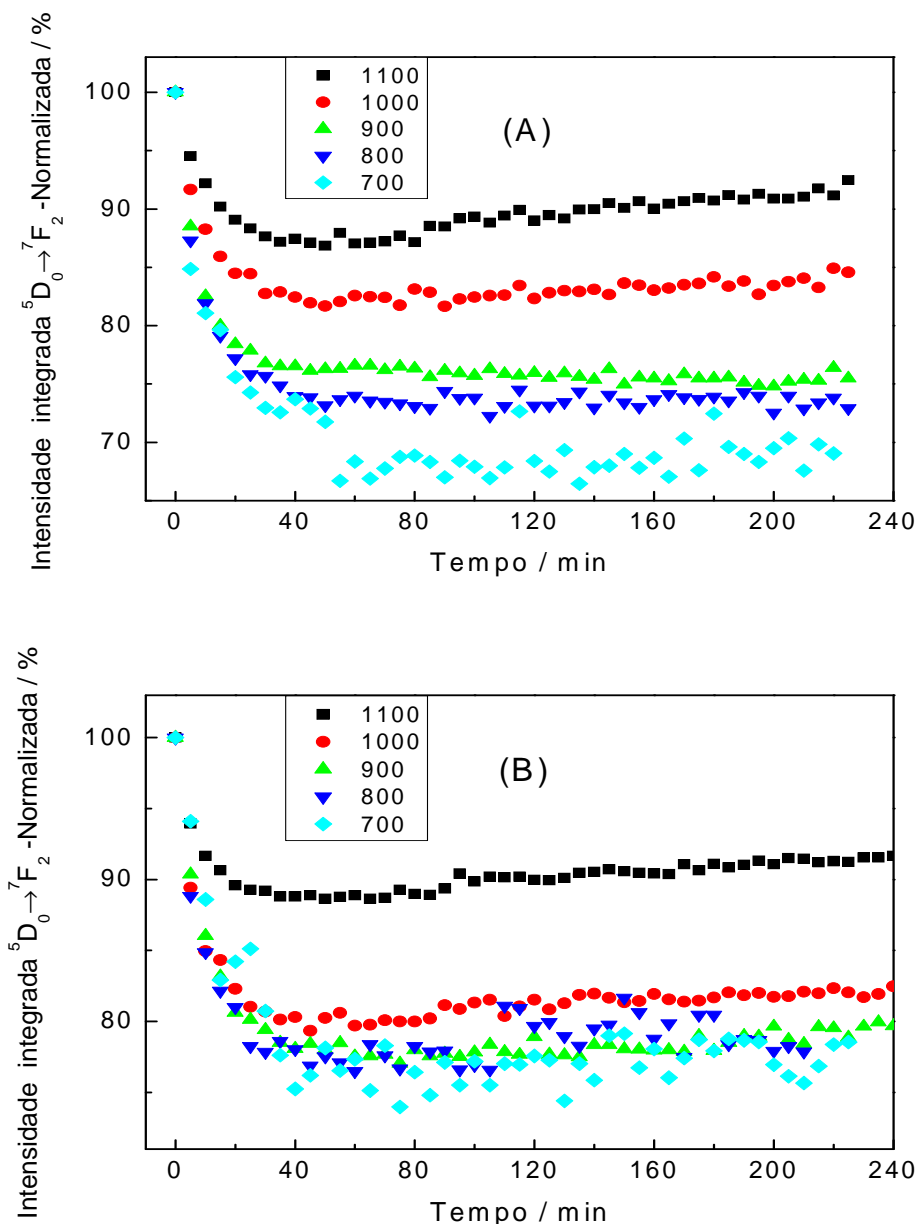
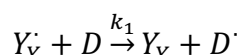
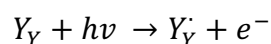


Figura 45. Curvas de dano de radiação monitoradas durante 4 horas das amostras tratadas termicamente de 700 até 1100 °C e obtidas por (A) método Pechini e (B) método de precipitação homogênea.

## Resultados e Discussão

Em aproximadamente 40 minutos de irradiação, as amostras apresentam um decaimento exponencial nas intensidades de emissão, este decaimento inicial está possivelmente relacionado à criação de defeitos no material que geram níveis na banda proibida, devido a incidência dos raios X, resultando na recombinação não-radiativa por processos multifônons, o mecanismo envolvido nesta etapa da cintilação pode ser descrito como,



Decorrido este tempo as amostras apresentam diferenças de intensidade, as amostras com menores temperaturas de tratamento térmico apresentam uma redução de intensidade maior do que as com maiores temperaturas de tratamento. Para o método Pechini se observa uma redução maior que 30% na intensidade para a amostra tratada a 700 °C e aproximadamente 25% para o método de precipitação homogênea. Tem-se que o dano provocado no material, observado pela redução de intensidade, se apresenta de maneira linear com a temperatura de tratamento térmico nas amostras obtidas pelo método Pechini. Entretanto, para o método de precipitação homogênea as amostras tratadas de 700 até 1000 °C não apresentam uma variação considerável, mas a amostra tratada termicamente a 1100 °C tem uma redução máxima de 12%, sendo esta a que apresentou a maior estabilidade sob radiação X de todas as amostras obtidas, os valores da redução de intensidade para todas as amostras estão apresentados na tabela 5.

Tabela 11. Redução máxima apresenta pelas amostras em relação a temperatura de tratamento térmico e método de obtenção em %.

Temperatura de tratamento térmica / °C	Redução de intensidade / %	
	Pechini	Precipitação homogênea
700	32	25
800	27	24
900	24	22
1000	18	21
1100	14	12

Com a redução da intensidade máxima observada para as amostras obtidas pelo método Pechini, fez-se gráficos relacionando-as com a temperatura de tratamento térmico, figura 45A, e com o tamanho de cristalito, figura 45B.

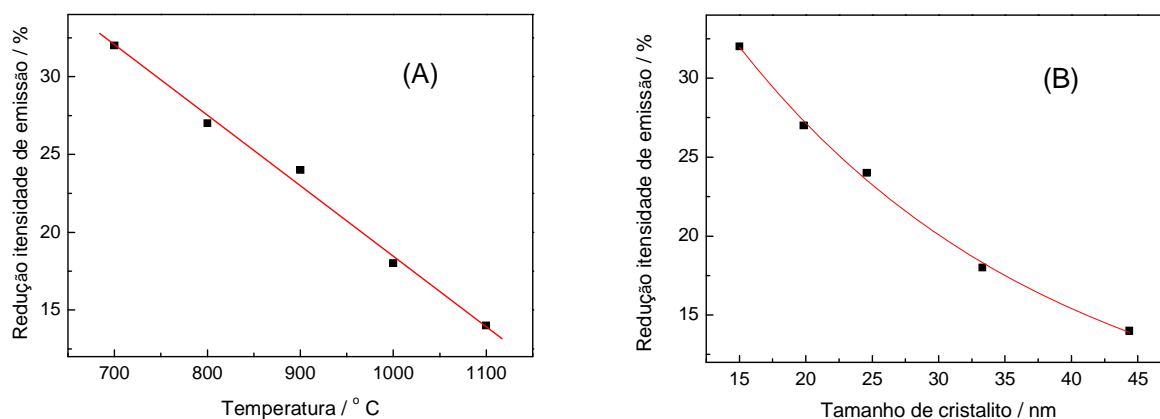
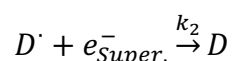


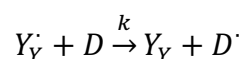
Figura 46. Redução máxima na intensidade de emissão com (A) temperatura de tratamento térmico e (B) tamanho de cristalito.

Pode-se observar um decaimento linear em relação a temperatura de tratamento térmico, no entanto, em determinada temperatura a amostra apresentaria uma redução na intensidade de emissão igual a zero. Quando se observa a relação com o tamanho de cristalito tem-se um decaimento exponencial, ou seja, a partir de um determinado tamanho de cristalito o material não apresenta alterações na redução de emissão, deste modo o material com o aumento de temperatura tangencia uma redução mínima na intensidade de emissão.

Após os primeiros quarenta minutos de irradiação pode-se observar duas propriedades distintas, inicialmente observa-se a introdução de outra etapa no mecanismo de cintilação descrito como restituição,

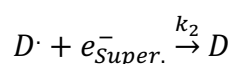
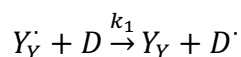


Para as amostras tratadas até 900 °C, observamos que a velocidade de produção de defeitos ( $k_1$ ) e a velocidade de restituição de defeitos ( $k_2$ ) se igualam, ou seja, entram em equilíbrio deste modo temos que ( $k_1 = k_2$ ),



Observado pela intensidade e emissão inalterada até o térmico da medida.

No entanto, para as amostras tratadas em 1000 e 1100 °C, o material apresenta uma velocidade de restituição de defeitos maior que a velocidade de produção de defeitos, que pode-se descrever como,



onde  $k_1 < k_2$

Esse fenômeno é evidenciado pelo aumento linear em relação ao tempo, até o término da medida.

Materiais cintiladores com essa capacidade apresentam uma característica interessante para aplicações, pois, mesmo sendo utilizado continuamente o material apresenta um tempo determinado para as restituições dos defeitos, retornando as propriedades iniciais.

As partículas obtidas para o método de precipitação homogênea diferem apenas na cristalinidade, pois, o método de síntese não apresenta matéria orgânica residual. Observou-se, portanto o efeito da cristalinidade nas curvas de dano por radiação, quanto maior a cristalinidade do material maior a resistência ao dano causado pela radiação X.

As variações entre as amostras obtidas à partir do método Pechini podem estar relacionadas com a matéria orgânica residual, que é menor para temperaturas de tratamento térmico maiores. Esta matéria orgânica observada na forma de carbonatos pode gerar níveis na banda proibida, ou seja, níveis entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), com isso a recombinação dos pares  $e^{-}/h^{+}$  ocorrem de maneira não radiativa, competindo com a recombinação radiativa que ocorre no íon ativador.

## 6. CONCLUSÕES

Observou-se nos espectros vibracionais para as amostras obtidas a partir do método Pechini, a redução da matéria orgânica com a temperatura de tratamento térmico, através dos estiramentos provenientes dos íons carbonatos. O mesmo não foi observado para as amostras obtidas pelo método de precipitação homogênea, pois, os estiramentos provenientes dos íons carbonatos não se alteram com a temperatura de tratamento térmico.

A influência da temperatura de tratamento térmico foi avaliada pela cristalinidade do material. Esta cristalinidade foi mensurada por medida de difração de raios X onde se caracterizou o aumento da cristalinidade pelos cálculos de tamanho de cristalitos, pela equação de Scherrer. A partir destes cálculos observou-se o crescimento seguindo uma cinética de nucleação mononuclear descrita pela lei de nucleação exponencial. As amostras obtidas pelo método de precipitação homogênea apresentaram maior cristalinidade quanto comparada às amostras obtidas pelo método Pechini, no entanto, as amostras tratadas a 1100 °C apresentaram cristalinidade semelhante, independente o método de obtenção.

Por meio da microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo observou-se a morfologia das partículas. As partículas obtidas pelo método Pechini apresentaram-se na forma de aglomerados micrométricos, estes aglomerados são constituídos de nanopartículas com tamanho variado entre 80-120 nm, apresentando formas variadas. Já as partículas obtidas pelo método de precipitação homogênea apresentaram nanopartículas esferoidais, como era esperado para este método. As partículas, no entanto, não apresentaram o tamanho esperado devido a alteração do íon empregado na síntese, apresentando tamanhos próximos a 200 nm para as partículas dopadas em 1% em mol de íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

Por meio da espectroscopia de fotoluminescência não foi observado alterações nos perfis de emissão das amostras, sejam elas sintetizadas pelo método Pechini ou pelo método de precipitação homogênea. Nos espectros de excitação destacaram-se as bandas de transferências de cargas, assim como, as transições intraconfiguracionais do íon európio. Pelos espectros de emissão caracterizou-se a presença de dois sítios de simetria, sendo um de simetria  $C_2$  sem centro de inversão que apresenta todas as transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ , e outro sítio com simetria  $S_6$  que apresenta centro de inversão e,



## Conclusão

---

consequentemente, não apresenta as transições permitidas por dipolo elétrico de  $\Delta J = 0$  e 2. Foram medidos os tempos de vida do estado excitado das amostras que apresentam tempo de vida médio de 1,50 ms.

Por meio da espectroscopia de luminescência com excitação de raios X avaliou-se as propriedades de cintilação do material. Caracterizaram-se a influência da cristalinidade, cujas partículas com maiores temperaturas de tratamento térmico apresentaram maiores intensidades de emissão e dureza à incidência de radiações. Observou-se também a capacidade das nanopartículas de reconstituição de defeitos após longos períodos sob radiação X. Avaliou-se também a influência da morfologia das partículas utilizando os diferentes métodos de síntese empregados, onde partículas obtidas pelo método de precipitação homogênea apresentam maiores intensidades de emissão, quando tratadas termicamente em 1000 e 1100 °C.

Com este trabalho determinou-se, a partir dos dados provenientes dos diferentes métodos de caracterização (FT-IT, XRD, SEM-FEG, PS e XEOL), que materiais que apresentam maior cristalinidade e morfologia esférica apresentam maiores intensidades de emissão, assim como, maior dureza quando irradiados por raios X de baixa energia do cobre.

---

**REFERÊNCIAS**

- 1 CONNELLY, N. G. et al. **Nomenclature of inorganic chemistry: IUPAC Recommendations 2005**. Cambridge: RSC, 2005.
  
- 2 BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. New York: Springer-Verlag Telos, 1994. v. 1, 232 p.
  
- 3 PIRES, A. M.; SERRA, O. A.; DAVOLOS, M. R. Yttrium oxysulfide nanosized spherical particles doped with Yb and Er or Yb and Tm: efficient materials for up-converting phosphor technology field. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 374, n. 1-2, p. 181-184, 2004.
  
- 4 MOELLER, T. **The chemistry of the lanthanides**. Oxford: Pergamon Press, 1975. 101 p.
  
- 5 WYBORNE, B. G. **Spectroscopic properties of Rare Earths**. New York: John Wiley, 1965. 236 p.
  
- 6 DERENZO, S. E. et al. The quest for the ideal inorganic scintillator. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 505, n. 1-2, p. 111-117, 2003.
  
- 7 WEBER, M. J. Scintillation: mechanisms and new crystals. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 527, n. 1-2, p. 9-14, 2004.
  
- 8 BECKER, J. et al. Relaxation of electronic excitations in wide bandgap insulations. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON INORGANIC SCINTILLATORS AND THEIR APPLICATIONS, 95 th, 1995, Delft. **Proceedings...** Delft: Delft University Press, 1995. p. 118-125.
  
- 9 VASIL'EV, A. N. Relaxation of hot electronic excitations in scintillators: account for scattering, track effects, complicated electronic structure. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON INORGANIC SCINTILLATORS AND THEIR APPLICATIONS, 99 th, 1999, Moscow. **Proceedings...** Moscow: [s.n.], 1999. p. 43-52.
  
- 10 WEBER, M. J. Inorganic scintillators: today and tomorrow. **Journal of Luminescence**, v. 100, n. 1-4, p. 35-45, 2002.

- 11 LECOQ, P. et al. Scintillation mechanisms in inorganic scintillators. In:\_\_\_\_\_. **Inorganic scintillators for detectors systems**. New York: Springer Verlag, 2006. v. 1, cap. 3, p. 81-122.
- 12 NIKL, M. Scintillation detectors for X-rays. **Measurement Science and Technology**, v. 17, n. 4, p. R37-R54, 2006.
- 13 NIKL, M.; LAGUTA, V. V.; VEDDA, A. Complex oxide scintillators: material defects and scintillation performance. **Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics**, v. 245, n. 9, p. 1701-1722, 2008.
- 14 AHMED, S. N. Scintillation detectors and photodetectors. In:\_\_\_\_\_. **Physics and engineering of radiation detection**. San Diego: Academic Press, 2007. v. 1, cap. 6, p. 319-422.
- 15 BELSKY, A. N.; KRUPA, J. C. Luminescence excitation mechanisms of rare earth doped phosphors in the VUV range. **Displays**, v. 19, n. 4, p. 185-196, 1999.
- 16 BLASSE, G. Scintillator materials. **Chemistry of Materials**, v. 6, n. 9, p. 1465-1475, 1994.
- 17 MOSES, W. W. Scintillator requirements for medical imaging. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON INORGANIC SCINTILLATORS AND THEIR APPLICATIONS, 99 th, 1999. Moscow. **Abstract**...Moscow: [s.n.], 1999. p. 3-11.
- 18 GRESKOVICH, C.; DUCLOS, S. Ceramic scintillators. **Annual Review of Materials Science**, v. 27, p. 69-88, 1997.
- 19 KUDERA, S. et al. Core-shell nanocrystals. In:\_\_\_\_\_. **Comprehensive nanoscience and technology**. Amsterdam: Academic Press, 2011. p. 271-287.
- 20 KARYUKHIN, A. N. et al. Radiation hardness study on molded scintillation tiles and wavelength shifting fibers. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 117, n. 4, p. 415-420, 1996.
- 21 GURZHIEV, A. N. et al. Radiation damage in optical fibers. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 391, n. 3, p. 417-422, 1997.
- 22 INTERNATIONAL CONFERENCE ON INORGANIC SCINTILLATORS AND THEIR APPLICATIONS, 10 th, 2009, Jeju- South Korea, **Abstract**...Jeju: [s. n.], 2009.

- 23 SONG, H.; WANG, J. Dependence of photoluminescent properties of cubic  $Y_2O_3:Tb^{3+}$  nanocrystals on particle size and temperature. **Journal of Luminescence**, v. 118, n. 2, p. 220-226, 2006.
- 24 MATSUURA, D.; IKEUCHI, T.; SOGA, K. Upconversion luminescence of colloidal solution of  $Y_2O_3$  nano-particles doped with trivalent rare-earth ions. **Journal of Luminescence**, v. 128, n. 8, p. 1267-1270, 2008.
- 25 FERRARI, J. L.; PIRES, A. M.; DAVOLOS, M. R. The effect of  $Eu^{3+}$  concentration on the  $Y_2O_3$  host lattice obtained from citrate precursors. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, n. 2-3, p. 587-590, 2009.
- 26 JOFFIN, N. et al. The influence of microstructure on luminescent properties of  $Y_2O_3:Eu$  prepared by spray pyrolysis. **Journal of Luminescence**, v. 113, n. 3-4, p. 249-257, 2005.
- 27 WU, X. et al. The photoluminescence properties of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  prepared by surfactant assisted co-precipitation-molten salt synthesis. **Materials Research Bulletin**, v. 45, n. 5, p. 594-597, 2010.
- 28 SUN, Y. et al. Photoluminescent properties of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  phosphors prepared via urea precipitation in non-aqueous solution. **Journal of Luminescence**, v. 109, n. 2, p. 85-91, 2004.
- 29 VU, N. et al. Photoluminescence and cathodoluminescence properties of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  nanophosphors prepared by combustion synthesis. **Journal of Luminescence**, v. 122-123, p. 776-779, 2007.
- 30 CAVOURAS, D. et al. An evaluation of the  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  scintillator for application in medical x-ray detectors and image receptors. **Medical Physics**, v. 23, n. 12, p. 1965-1975, 1996.
- 31 SPRAGUE ELECTRIC CO (USA). M. P. Pechini. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US Patent No. 3,330,697, 11 July 1967, 07 Nov. 1967.
- 32 GASPAR, R. D. L.; MAZALI, I. O.; SIGOLI, F. A. Particle size tailoring and luminescence of europium(III)-doped gadolinium oxide obtained by the modified homogeneous precipitation method: dielectric constant and counter anion effects. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 367, n. 1-3, p. 155-160, 2010.

- 33 PIRES, A. M. **Hidroxicarbonato de gadolínio ativado com európio ou térbio trivalentes como precursor de óxidos, oxissulfetos e silicatos luminescentes**. 2001. 305 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.
- 34 NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. New York: John Wiley, 1997. 338 p.
- 35 BAMFORD, C. H.; TIPPER, C. F. H. **Comprehensive chemical kinetics**. New York: Elsevier Scientific, 1980. 355 p.
- 36 ADACHI, G.; IMANAKA, N. The binary rare earth oxides. **Chemical Reviews**, v. 98, n. 4, p. 1479-1514, 1998.
- 37 YOO, H. S. et al. Particle size control of a monodisperse spherical  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  and its photoluminescence properties. **Journal of Materials Research**, v. 22, p. 2017-2024, 2007.
- 38 BUIJS, M.; MEYERINK, A.; BLASSE, G. Energy transfer between  $Eu^{3+}$  ions in a lattice with two different crystallographic sites:  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ,  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  and  $Eu_2O_3$ . **Journal of Luminescence**, v. 37, n. 1, p. 9-20, 1987.
- 39 CHANTLER, C. T. et al. X-Ray form factor, attenuation and scattering tables. **NIST Standard Reference Database 66**. 2005.  
Disponível em: <<http://www.nist.gov/pml/data/ffast/index.cfm>>. Acesso em: 02 jan. 2011.

## ANEXOS

## 1.16 Espectroscopia de fotoluminescência (PS)

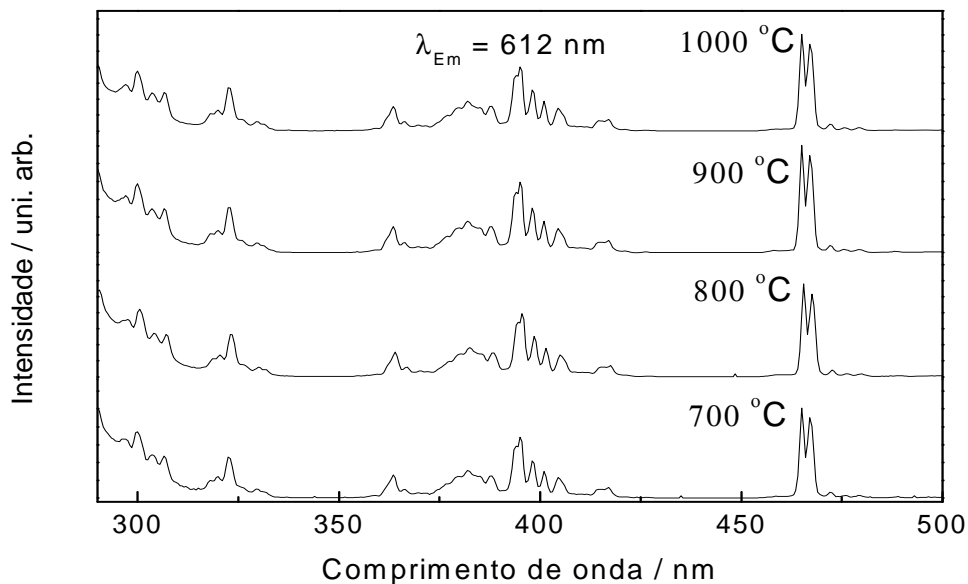


Figura 47. Espectros de excitação das amostras obtidas pelo método Pechini, tratadas termicamente de 700 a 1000 °C.

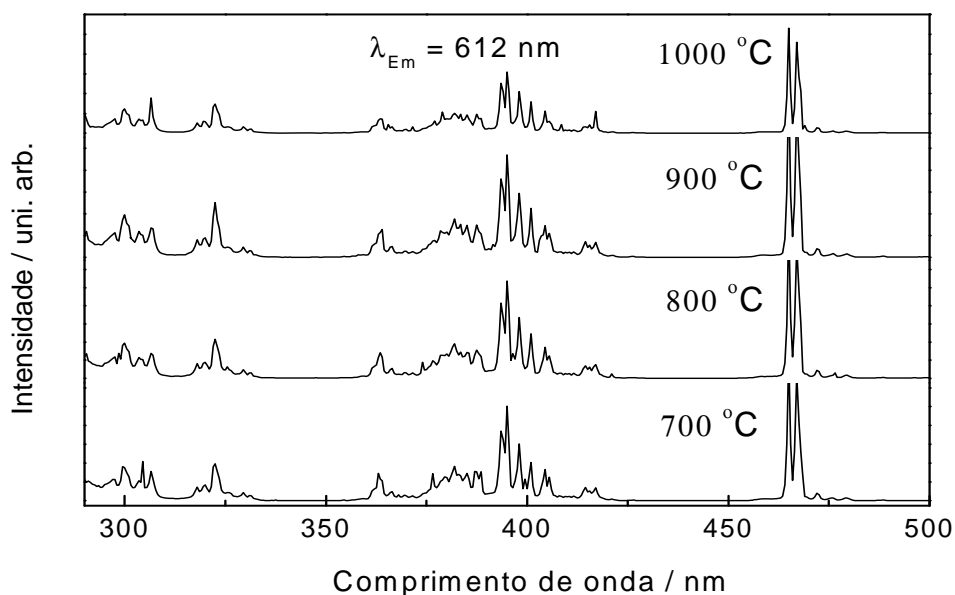


Figura 48 Espectros de excitação das amostras obtidas pelo método de precipitação homogênea, tratadas termicamente de 700 a 1000 °C.

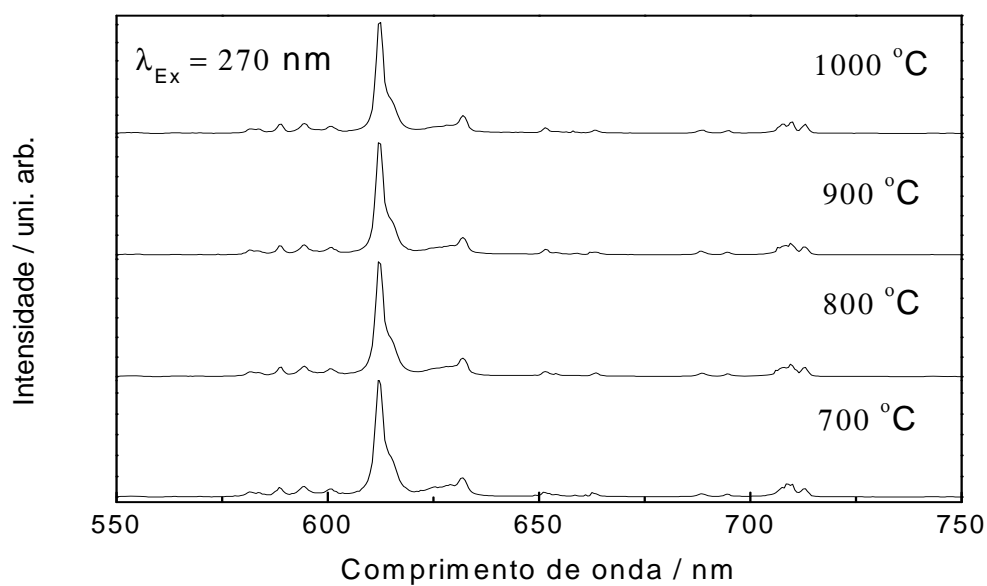


Figura 49. Espectros de emissão com excitação na banda de transferência de carga (270 nm) das amostras obtidas pelo método Pechini, tratadas termicamente de 700 a 1000 °C.

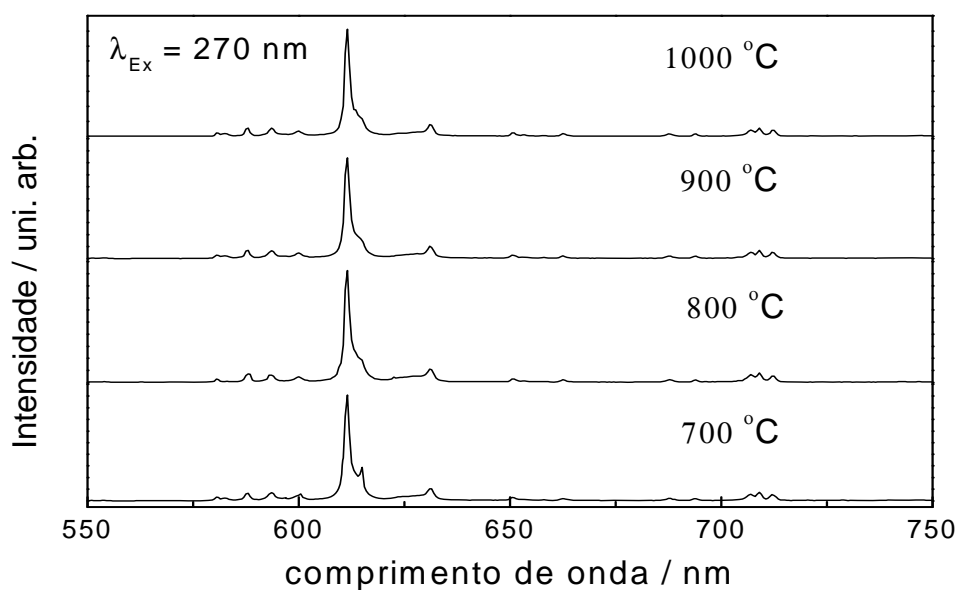


Figura 50. Espectros de emissão com excitação na banda de transferência de carga (270 nm) das amostras obtidas pelo método de precipitação homogênea, tratadas termicamente de 700 a 1000°C.

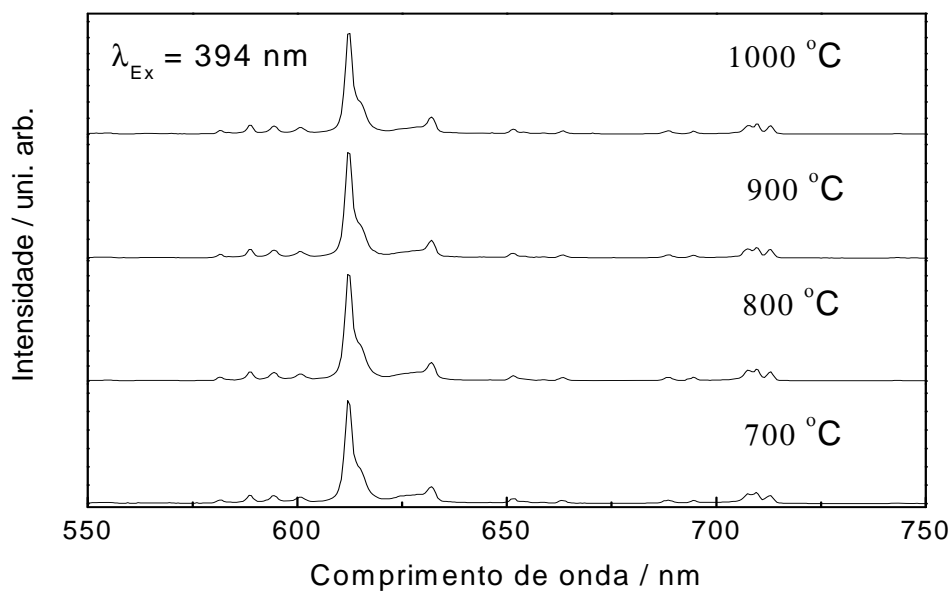


Figura 51. Espectros de emissão com excitação na transição  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  (394 nm) das amostras obtidas pelo método Pechini, tratadas termicamente de 700 a 1000 °C.

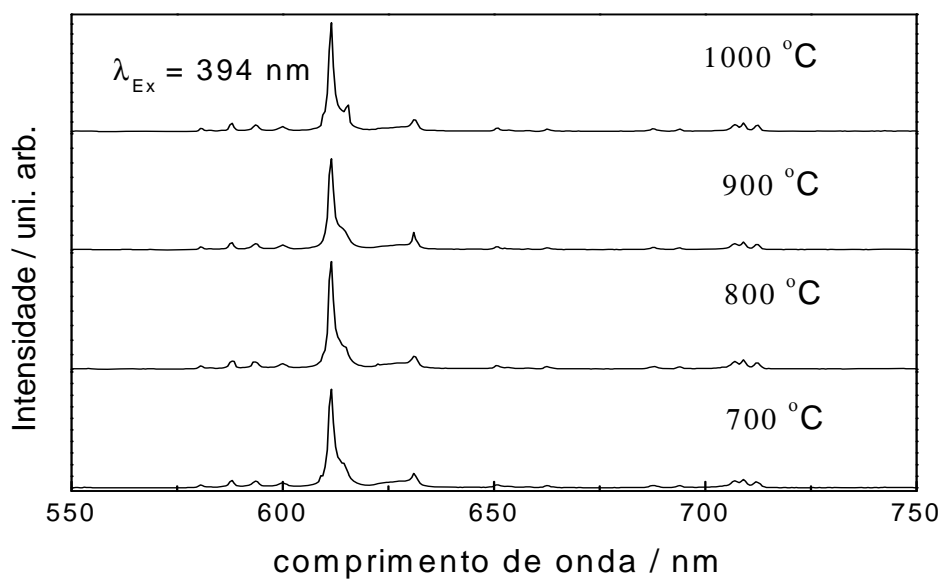


Figura 52. Espectros de emissão com excitação na transição  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  (394 nm) das amostras obtidas pelo método de precipitação homogênea, tratadas termicamente de 700 a 1100 °C.



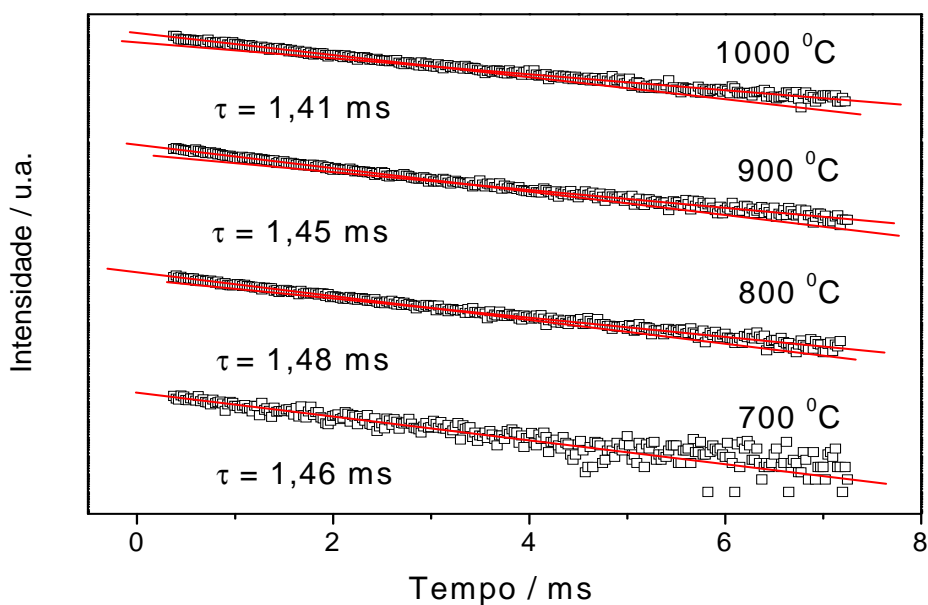


Figura 53. Decaimento de emissão das amostras obtidas pelo método Pechini e tratadas termicamente de 700 a 1000 °C.

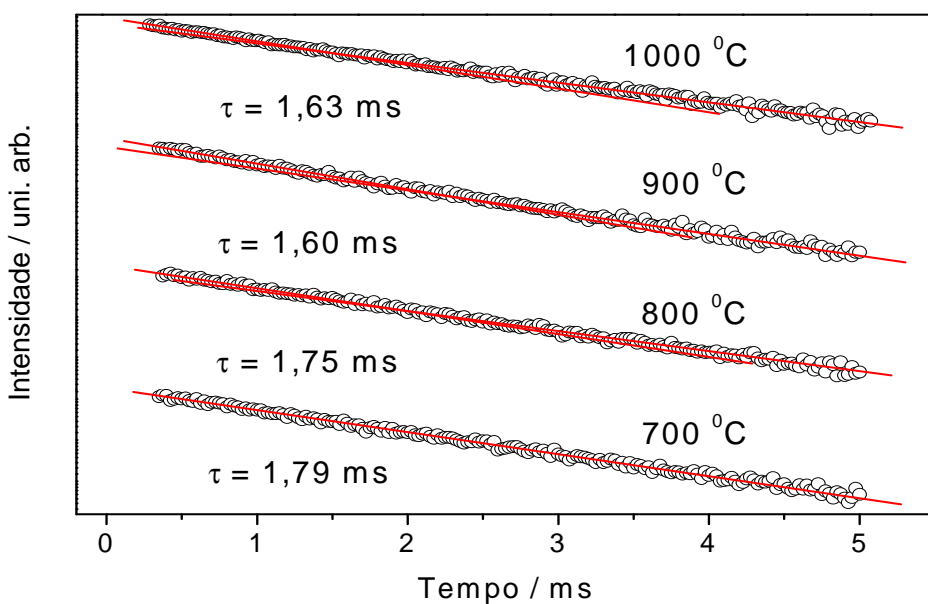


Figura 54. Decaimento de emissão das amostras obtidas pelo método de precipitação homogênea e tratadas termicamente de 700 a 1000 °C.

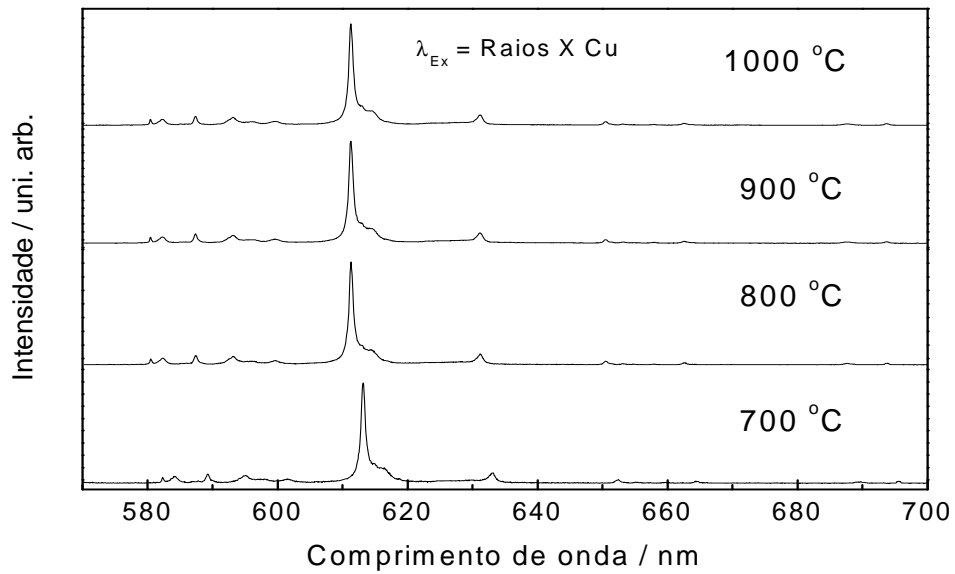
**1.17 Espectroscopia de luminescência com excitação de raios X (XEOL)**

Figura 55. Espectros de emissão com excitação de raios X do Cu das amostras obtidas pelo método Pechini, tratadas termicamente de 700 a 1000 °C.

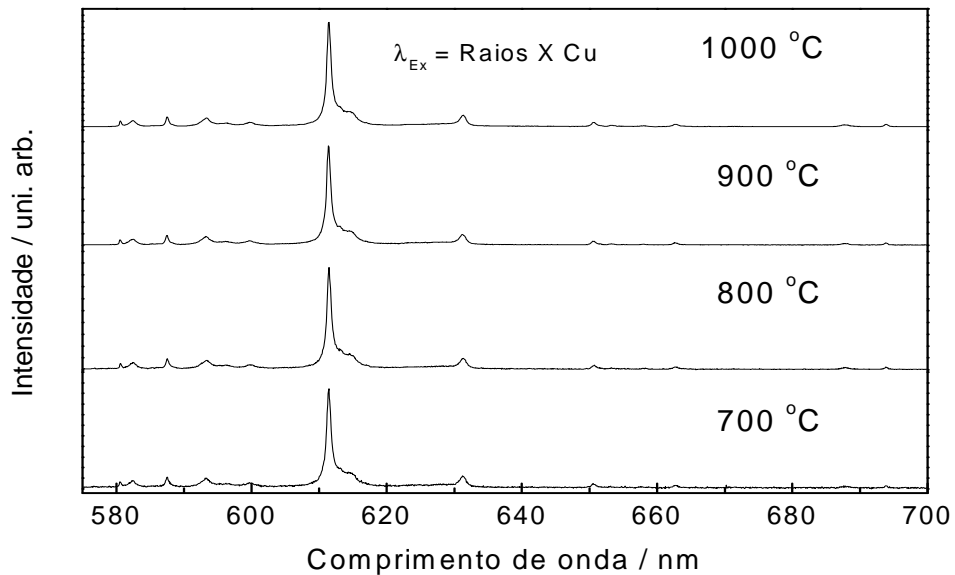


Figura 56. Espectros de emissão com excitação de raios X do Cu das amostras obtidas pelo método de precipitação homogênea, tratadas termicamente de 700 a 1000 °C.