Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Estudo das propriedades luminescentes de íons Terras Raras em matrizes compósitas à base
de alumina obtidas por pirólise de aerossol

André Riul

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São
Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título
de Doutor em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2017

Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Estudo das propriedades luminescentes de íons Terras Raras em matrizes compósitas à base
de alumina obtidas por pirólise de aerossol

André Riul

Orientador: Prof. Dr. José Mauricio Almeida Caiut

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São
Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título
de Doutor em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO –SP

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Riul, André

Estudo das propriedades luminescentes de íons Terras Raras em matrizes compósitas à base de alumina obtidas por pirólise de aerossol. Ribeirão Preto, 2017.

208 p. : il. ; 30cm

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – Área de concentração: Química
Orientador: Caiut, José Maurício Almeida.

1. Terras Raras. 2. Alumina. 3. YAG. 4. Luminescência
5. Pirólise de Aerossol

The End.

And in the end, The love you — take is

This system of the musical score for 'The End' by The Beatles is in 4/4 time. It features a piano accompaniment with a rhythmic pattern of eighth notes in the right hand and a bass line in the left hand. The lyrics 'And in the end, The love you — take is' are written below the staff.

Meno mosso

F Em Dm C Dm G7 C D7 Cm7 F C

e - qual to the love you make.

This system continues the musical score for 'The End' by The Beatles. It begins with the tempo marking 'Meno mosso'. The piano accompaniment continues with the same rhythmic pattern. The lyrics 'e - qual to the love you make.' are written below the staff. The system ends with a double bar line.

The Beatles

Agradeço primeiramente a Deus por tornar menos penoso o meu caminho. E que ao fim da minha jornada eu possa ter um espírito mais evoluído em amor e sabedoria.

A minha família, por me proporcionar uma boa formação, tanto em termos educacionais quanto estrutural. Também agradeço pela constante dedicação, carinho e apoio.

Gostaria de agradecer também a minha namorada e companheira Aline, pelo amor, paciência e dedicação durante todos esses anos. Nos momentos de mais difíceis, seu apoio incondicional e seu amor, me fortalecia.

Ao professor José Maurício Almeida Caiut, por permitir que eu realizasse esse desafio. Agradeço também pela sua orientação, amizade, apoio e por sua contribuição na minha formação como profissional e como pessoa.

A professora Rogéria Rocha Gonçalves que contribuiu nas várias etapas da minha formação, pelos seus valiosos ensinamentos e por ser uma fonte de inspiração quanto a sua dedicação à pesquisa e ao ensino.

Ao meu amigo, professor Luís Gustavo Dias pela sua amizade e pelo seu apoio e pelas conversas científicas.

Ao meu amigo, professor Paulo César de Sousa Filho pela sua amizade e pela ajuda em todos os momentos em que precisei.

Aos amigos Claudio Neri e Ivana Borin por toda a sua ajuda e pelos inúmeros auxílios.

Ao meu grande amigo Paulo Siani pela amizade e pelas incontáveis horas de diversão curtindo um bom e velho Rock n' Roll.

Aos professores Lucas A. Rocha e Eduardo Nassar, por serem muito solícitos e por me acolherem tão bem em todas as vezes que estive em Franca – UNIFRAN.

A todos os amigos do laboratório que tiveram importância fundamental no desenvolvimento dessa tese. Fernando, Larissa, Roberta, Elo, Euzane, Douglas, Carol, Renata e João, meu muito obrigado.

A todos os meus irmãos científicos do Mater Lumen, Fernanda, Matheus, Luís, Lucas e todos os outros. Em especial aos meus grandes amigos Rafael Ramiro e Fabio Caixeta pela amizade, apoio e pela contribuição científica valioso.

Aos amigos do LSO Daniel Previdi, Wesley, Herbert, Jader e ao amigo Daniel Paraíba pela amizade e apoio.

Resumo

A pirólise de aerossóis ou spray pirólise (SP, do inglês Spray Pyrolysis) é uma importante metodologia para a obtenção de luminóforos e diferentes matrizes sólidas em dimensões nano a micrométricas, desde a escala laboratorial ao nível industrial. O arranjo experimental permite o ajuste de uma ampla faixa das temperaturas de pirólise (100 a 1000 °C), possibilitando que sistemas de interesse sejam obtidos em uma única etapa. Contudo, não existe um controle eficiente do ambiente de coordenação do íon emissor e a simetria deste será consequência do ambiente imposto pela estrutura cristalina ou amorfa da matriz sólida final. O tratamento térmico rápido, característico desta metodologia, pode dificultar a total cristalização de determinadas fases e, sendo assim, uma heterogeneidade nos sítios de simetria será obtida. Este trabalho tem como objetivos estudar as propriedades luminescentes de aluminatos dopados com íons terras raras. E nesse sentido, propuseram-se inicialmente metodologias para a obtenção de diferentes matrizes inorgânicas por SP visando o estudo do sítio de coordenação de íons lantanídeos. Num primeiro momento, foi proposto a metodologia para a obtenção de matrizes inorgânicas por SP mantendo a estrutura do sítio de coordenação de íons lantanídeos. Nesta estratégia foi escolhido um meio inorgânico estável, protegendo os íons terras raras ativos de perturbações externas, estável tanto do ponto de vista químico e térmico durante o processo de pirólise, $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ foi o escolhido por possuir sítios de simetria bem definidos e por ser um composto de grande interesse tecnológico. Ainda dentro dos objetivos, estudou a síntese de aluminatos dopados com íons ítrio visando à formação de sistemas compósitos ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / YAG). Os compostos foram primeiro obtidos pela co-dopagem com íons Eu^{3+} visando um estudo estrutural, e posteriormente, sistemas contendo Itérbio/Érbio e Itérbio/Túlio foram preparados, visto que são escassos os trabalhos que descrevem a síntese de partículas com propriedades de conversão ascendente de energia pela metodologia de pirólise de aerossol. A fase YAG foi obtida para diferentes proporções de $\text{Y}^{3+}/\text{Al}^{3+}$, porém também foi obtido a fase meta estável YAlO_3 (YAH) em uma única etapa, sendo que essa fase é reportada na literatura como de difícil obtenção. Os compostos obtidos foram caracterizados principalmente por espectroscopia de fotoluminescência (espectros de emissão/excitação e tempos de vida), espectroscopia vibracional, Difractometria de raios X de pó, microscopia eletrônica e análise térmica.

Abstract

Spray Pyrolysis (SP) is an important methodology to obtain phosphors and different solid matrices in a nano-to-micrometric dimension, ranging from the laboratory scale up to the industrial level. The experimental arrangement allows the adjustment of a wide range of pyrolysis temperatures (100 up to 1000 ° C), which allows the system of interest obtention in a single step. However, there is no efficient control concerning the emitter ion coordination environment, and its symmetry will be a consequence of the environment imposed by the resultant solid matrix crystalline or amorphous structure. The rapid thermal treatment, which is the main characteristic of this methodology, it might hinder the total crystallization of certain phases and, thus, heterogeneity in the symmetry sites will be obtained. This study aims to study the luminescent properties of aluminates doped with Rare Earth (RE) ions. Under this perspective, several methodologies have been initially proposed in order to obtain different inorganic matrices using SP to study lanthanides coordination sites. At first, the methodology for obtaining inorganic matrices through SP maintaining the structure of the lanthanide ion coordination site was proposed. In this strategy, a stable (both chemically and thermally) inorganic medium was chosen, protecting the active rare earth ions from external perturbations during the pyrolysis process. $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ was selected for presenting well-defined symmetry sites and for its wide technological appeal. Moreover, the synthesis of aluminates doped with yttrium ions to form composite systems ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / YAG) has been carried out. The compounds were first obtained by co-doping with Eu^{3+} ions for a structural study. Subsequently systems containing Ytterbium / Erbium and Ytterbium / Yttrium were prepared, since there is a lack of description of these systems in the literature when its considered the synthesis of particles with energy upward conversion properties by aerosol pyrolysis methodology. The YAG phase was obtained using different proportions of $\text{Y}^{3+}/\text{Al}^{3+}$, but the stable YAlO_3 (YAH) phase was also attained in a single step, even being reported as difficult to achieve in the literature. The compounds synthesized were characterized mainly by photoluminescence spectroscopy (emission/excitation spectra and lifetimes), vibrational spectroscopy, powder X-ray diffraction, electron microscopy and thermal analysis.

Lista de Figuras

Figura 1: Localização das principais jazidas de bauxita no Brasil	3
Figura 2: Índice (%) de reciclagem de latas de alumínio.	5
Figura 3: Representação esquemática parcial de uma camada de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (átomos de hidrogênio foram omitidos).	6
Figura 4: Disposição das hidroxilas nas estruturas cristalinas da (a) gibbsita e da (b) bayerita.	7
Figura 5: Estrutura tridimensional do (a) diásporo e da (b) boehmita. As interações de hidrogênio entre as camadas são mostradas através das linhas entre as camadas.	7
Figura 6: Estrutura e distribuição das moléculas de $\text{AlO}(\text{OH})$ que formam a estrutura da boehmita.	8
Figura 7: Estrutura e distribuição das moléculas de $\text{AlO}(\text{OH})$ que formam a estrutura do diásporo.	9
Figura 8: Difratoograma de raios X da boehmita cristalina e da pseudo-boehmita.	10
Figura 9: Formação das diferentes aluminas de transição até a formação da alfa-alumina em função do precursor e do tratamento térmico.	12
Figura 10: Transformação da boehmita em γ -alumina com as correspondentes orientações de superfície.	12
Figura 11: Representação esquemática do processo de desidratação da boehmita.	14
Figura 12: Representação esquemática do processo de migração do alumínio na formação da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	16
Figura 13: Esquema ilustrativo dos processos de formação de partículas por pirólise de aerossol.	18
Figura 14: Representação esquemática do sistema de pirólise de aerossol.	19
Figura 15: Estratégias via pirólise de aerossol para a obtenção de partículas inorgânicas ou híbridas porosas.	21
Figura 16: Micrografia de amostras sintetizadas a 500°C com estrutura hexagonal na direção paralela ao eixo dos poros para diferentes surfactantes (a) Brometo de Cetiltrimetilamônio - CTAB e (b) copolímero polioxietileno - polioxipropileno - polioxietileno - Pluronic F-68.	21
Figura 17: Micrografias de amostras de carbono poroso obtidas a partir de diferentes sais orgânicos como precursores.	22
Figura 18: Micrografias de sistemas mesoporosos formados a partir de precursores de látex (aproximadamente 79nm) e sílica (5nm).	23
Figura 19: Nano e micropartículas de AlOOH (boehmita) obtidas por SP, redispersáveis em água formando uma suspensão de nanopartículas da ordem de 35 nm.	23
Figura 20: Funções de distribuição radial para os orbitais 4f, 5s e 6p do íon Eu^{3+}	28
Figura 21: Representação esquemática e ordem da magnitude dos efeitos de interações intra-atômica e de campo cristalino agindo sobre uma configuração $4f^N$	31
Figura 22: Diagrama de níveis de energia de íons Ln^{3+} em LaF_3	32

Figura 23: Fluxograma mostrando os desdobramentos das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ para o íon Eu^{3+} como resultado da simetria imposta pela matriz sólida.....	34
Figura 24: Representação esquemática das etapas envolvidas no sistema de pirólise de aerossol.....	51
Figura 25: Estrutura cristalina do YVO_4 (D_{4h}) (a) cela unitária mostrando os átomos de ítrio no centro do octaedro (verde) e de vanádio no centro do tetraedro (azul) as ligações V-O.	52
Figura 26: Estrutura da boehmita ($\gamma-AlOOH$). O alumínio se localiza no centro octaedro. Os círculos pequenos (vermelho) são oxigênios em ponte entre dois octaedros e os círculos maiores (azul) oxigênios dos grupos hidroxila.....	53
Figura 27: Difrátograma de raios X de pós para a amostra (a) $YVO_4:Eu^{3+}$ obtida por co-precipitação e (b) $Al_2O_3:YVO_4/Eu^{3+}$ obtida via SP.....	54
Figura 28: (Esquerda) Espectros vibracionais no infravermelho para as amostras (a) $YVO_4:Eu^{3+}$ e (b) $\gamma-Al_2O_3/YVO_4:Eu^{3+}$ e (direita) Raman para a amostra $YVO_4:Eu^{3+}$	55
Figura 29: Microscopia eletrônica de transmissão e b) Distribuição do raio hidrodinâmico referente as nanopartículas de $YVO_4:Eu^{3+}$ obtidas pelo método de co-precipitação.	56
Figura 30: Micrografia eletrônica de varredura para as partículas de $\gamma-Al_2O_3:YVO_4/Eu^{3+}$ a) ampliadas 10 mil vezes e b) 50 mil vezes.....	58
Figura 31: Distribuição do diâmetro médio de 300 partículas mensuradas através da micrografia (Figura 30.a) das partículas de $\gamma-Al_2O_3:YVO_4/Eu^{3+}$, usando o software ImageJ.	59
Figura 32:(a) Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (b) microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (FEG-MET), (c) padrão SAED e (d) Imagem em campo escuro (FEG-MET) para as nanopartículas de $\gamma-Al_2O_3/YVO_4:Eu^{3+}$	60
Figura 33: a) Imagem de MEV do aglomerado de partículas analisadas, (b) espectro EDS e mapeamento elementar MEV-EDS das partículas $\gamma-Al_2O_3/YVO_4:Eu^{3+}$ destacando a presença de oxigênio (vermelho), alumínio (verde), vanádio (azul) e ítrio (roxo).	62
Figura 34: Curvas de potencial zeta das amostras $YVO_4:Eu^{3+}$ (linha azul), $\gamma-Al_2O_3/YVO_4:Eu^{3+}$ (linha vermelha) e $\gamma-Al_2O_3:Eu^{3+}$ (linha preta).....	63
Figura 35: Espectros de fotoluminescência obtidos à temperatura ambiente (a) excitação monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e (b) emissão sob $\lambda_{ex}= 270$ nm, para amostras de $YVO_4:Eu^{3+}$ (linha preta), $\gamma-Al_2O_3:Eu^{3+}$ (linha azul), $\gamma-Al_2O_3:YVO_4:Eu^{3+}$ (linha vermelha) e ampliação das emissões do nível 5D_1 observadas para as amostras $YVO_4:Eu^{3+}$	65
Figura 36: Cela unitária do a) YAH (hexagonal $P6_3/mmc$), b) YAP (ortorrômbica distorcida $Pnma$) e c) YAM (monoclínica $P2_1/c$).	76
Figura 37: (a) Representação do LED InGaN com o luminóforo YAG: Ce^{3+} com geração de luz branca e (b) espectros de emissão e excitação do YAG: Ce^{3+} e emissão do LED azul InGaN.	77
Figura 38: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as partículas YAG:Eu obtidas sem tratamento térmico.....	81

Figura 39: Microscopias eletrônica de varredura para as amostras (a) $Y_{0,1}:Eu$, (b) $Y_{0,2}:Eu$, (c) $Y_{0,3}:Eu$ e (d) $YAG:Eu$ sem tratamento térmico (esquerda) e tratadas termicamente a $1100^{\circ}C/6h$ (direita).....	82
Figura 40: Estrutura cúbica cristalina do YAG.	83
Figura 41: Difrátogramas da amostra $Al_2O_3:Eu$ a) sem tratamento térmico e após tratamento térmico a b) $950^{\circ}C$ e c) $1100^{\circ}C$ por 30 minutos e a d) $1100^{\circ}C$ por 6 horas.	84
Figura 42: Difrátogramas das amostras a) $Y_{0,1}:Eu$, b) $Y_{0,2}:Eu$, c) $Y_{0,3}:Eu$ e d) $YAG:Eu$ obtidas sem tratamento térmico.....	85
Figura 43: Difrátogramas da amostra $Y_{0,1}:Eu$ após tratamento térmico a $950^{\circ}C$ e $1100^{\circ}C$ por 30 minutos e a $1100^{\circ}C$ por 6 horas.	87
Figura 44: Difrátogramas das amostras a) $YAG:Eu$, b) $Y_{0,3}:Eu$, c) $Y_{0,2}:Eu$, e d) $Y_{0,1}:Eu$ após tratamento térmico a $950^{\circ}C$ por 30 minutos.....	88
Figura 45: Difrátogramas das amostras $YAG:Eu$, $Y_{0,3}:Eu$ e $Y_{0,2}:Eu$ após tratamento térmico a $1100^{\circ}C$ por (a) 6 horas e (b) 30 minutos.	89
Figura 46: Curvas de análise térmica DTA e TG da amostra $YAG:Eu$ (DTA exo $\uparrow$).....	91
Figura 47: Curvas de análise térmica DTA (preto) e TG (azul) das amostras $Y_{0,1}:Eu$, $Y_{0,2}:Eu$, $Y_{0,3}:Eu$ e ampliação das curvas de DTA na faixa de $700-1300^{\circ}C$ para as amostras $YAG:Eu$ (preto), $Y_{0,3}:Eu$ (azul), $Y_{0,2}:Eu$ (vermelho) e $Y_{0,1}:Eu$ (verde). (DTA exo $\uparrow$).	92
Figura 48: Espectros de FTIR das amostras (a) $YAG:Eu$, (b) $Y_{0,3}:Eu$, (c) $Y_{0,2}:Eu$ e (d) $Y_{0,1}:Eu$ obtidos por SP a $700^{\circ}C$ sem tratamento térmico posterior.	93
Figura 49: Espectros de FTIR das amostras (a) $Y_{0,1}:Eu$, (b) $Y_{0,2}:Eu$, (c) $Y_{0,3}:Eu$ e (d) $YAG:Eu$ obtidos por SP a $700^{\circ}C$ e tratadas termicamente a $950^{\circ}C$ e $1100^{\circ}C$ por 30 minutos e $1100^{\circ}C$ por 6 horas.	94
Figura 50: Espectros de refletância difusa das amostras (a) sem tratamento térmico e tratadas termicamente a (b) $950^{\circ}C$ e (c) $1100^{\circ}C$ por 30 minutos e (d) $1100^{\circ}C$ por 6 horas.	96
Figura 51: Espectros de absorção por energia do fóton para as amostras (a) sem tratamento térmico e tratadas termicamente a (b) $950^{\circ}C$ e (c) $1100^{\circ}C$ por 30 minutos e (d) $1100^{\circ}C$ por 6 horas.....	98
Figura 52: Espectros de excitação com $\lambda_{em} = 612$ nm (esquerda) e emissão $\lambda_{exc} = 393$ nm (direita) da amostra $Al_2O_3:Eu$ obtidas por SP a $700^{\circ}C$ (a) sem tratamento térmico e tratadas termicamente a (b) $950^{\circ}C$ e (c) $1100^{\circ}C$ por 30 minutos e (d) $1100^{\circ}C$ por 6 horas.	100
Figura 53: Curvas de decaimento do estado excitado 5D_0 do Eu^{3+} com $\lambda_{em} = 612$ nm, (a) $\lambda_{exc} = 265$ nm e (b) $\lambda_{exc} = 393$ nm para a amostra $Al_2O_3:Eu$ obtidas por SP a $700^{\circ}C$ sem tratamento térmico e tratadas termicamente a $950^{\circ}C$ e $1100^{\circ}C$ por 30 minutos e $1100^{\circ}C$ por 6 horas.	101
Figura 54: Espectros de excitação com $\lambda_{em} = 612$ nm (esquerda) e emissão $\lambda_{exc} = 393$ nm (direita) das amostras (a) $Y_{0,1}:Eu$, (b) $Y_{0,2}:Eu$, (c) $Y_{0,3}:Eu$ e (d) $YAG:Eu$ obtidas por SP a $700^{\circ}C$ sem tratamento térmico posterior.	103

Figura 55: Curvas de decaimento do estado excitado 5D_0 do Eu^{3+} com $\lambda_{em}= 612$ nm e (a) $\lambda_{exc}= 265$ nm e (b) $\lambda_{exc}= 393$ nm para as amostras $Y_{0,1}:Eu$, $Y_{0,2}:Eu$, $Y_{0,3}:Eu$ obtidas por SP a $700^\circ C$ sem tratamento térmico posterior.	104
Figura 56: Espectros de excitação com $\lambda_{em}= 612$ nm (esquerda) e emissão $\lambda_{exc}= 393$ nm (direita) da amostra $Y_{0,1}:Eu$ obtidas por SP a $700^\circ C$ (a) sem tratamento térmico e tratadas termicamente a (b) $950^\circ C$ e (c) $1100^\circ C$ por 30 minutos e (d) $1100^\circ C$ por 6 horas.	105
Figura 57: Curvas de decaimento do estado excitado 5D_0 do Eu^{3+} com $\lambda_{em}= 612$ nm e (a) $\lambda_{exc}= 265$ nm e (b) $\lambda_{exc}= 393$ nm para a amostra $Y_{0,1}:Eu$ obtidas por SP a $700^\circ C$ sem tratamento térmico e tratadas termicamente a $950^\circ C$ e $1100^\circ C$ por 30 minutos e $1100^\circ C$ por 6 horas.	106
Figura 58: Espectros de fotoluminescência; (esquerda) excitação monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$; (direita) emissão sob excitação na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$; (direita) emissão sob excitação na transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ para as amostras (a) $YAG:Eu$, (b) $Y_{0,3}:Eu$ e (c) $Y_{0,2}:Eu$ obtidas por SP ($700^\circ C$) e tratadas termicamente a $950^\circ C$ por 30 minutos.	107
Figura 59: Curvas de decaimento do estado excitado 5D_0 do Eu^{3+} com $\lambda_{em}= 612$ nm (linha preta e azul) $\lambda_{em}= 609$ nm (linha vermelha) e (a) $\lambda_{exc}= 265$ nm e (b) $\lambda_{exc}= 393$ nm para as amostras (a) $YAG:Eu$, (b) $Y_{0,3}:Eu$ e (c) $Y_{0,2}:Eu$ obtidas por SP a $700^\circ C$ e tratadas termicamente a $950^\circ C$ após a síntese por SP.	108
Figura 60: Espectros resolvidos no tempo para o composto $Y_{0,3}:Eu$, obtidas por SP ($700^\circ C$) e tratadas termicamente a $950^\circ C$ por 30 minutos, com atraso de 0,05 a 6 ms.	110
Figura 61: Espectros de fotoluminescência; (esquerda) excitação monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$; (direita) emissão sob excitação na transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ para as amostras (a) $YAG:Eu$, (b) $Y_{0,3}:Eu$ e (c) $Y_{0,2}:Eu$ obtidas por SP ($700^\circ C$) e tratadas termicamente a $1100^\circ C$ por 30 minutos.	111
Figura 62: Espectros de fotoluminescência; (esquerda) excitação monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$; (direita) emissão sob excitação na transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ para as amostras (a) $YAG:Eu$, (b) $Y_{0,3}:Eu$ e (c) $Y_{0,2}:Eu$ obtidas por SP ($700^\circ C$) e tratadas termicamente a $1100^\circ C$ por 6 horas.	111
Figura 63: Curvas de decaimento do estado excitado 5D_0 do Eu^{3+} com $\lambda_{em}= 609$ nm e $\lambda_{exc}= 265$ nm (esquerda) e $\lambda_{exc}= 393$ nm (direita) para as amostras $YAG:Eu$, $Y_{0,3}:Eu$ e $Y_{0,2}:Eu$ obtidas por SP a $700^\circ C$ e tratadas termicamente a $1100^\circ C$ por (a)(b) 30 minutos e (c)(d) 6 horas após a síntese por SP.	112
Figura 64: Difratomogramas das amostras YAG ; $Y_{0,3}$; $Y_{0,2}$ e $Y_{0,1}$ dopadas com (a) Eu^{3+} , (b) Yb^{3+}/Er^{3+} , (c) Yb^{3+}/Tm^{3+} , (d) Er^{3+} e (e) Tm^{3+} obtidas sem tratamento térmico posterior a síntese por pirólise de aerossol.	125
Figura 65: Difratomogramas das amostras YAG ; $Y_{0,3}$; $Y_{0,2}$ e $Y_{0,1}$ dopadas com (a) Eu^{3+} , (b) Yb^{3+}/Er^{3+} , (c) Yb^{3+}/Tm^{3+} , (d) Er^{3+} e (e) Tm^{3+} tratadas termicamente a $950^\circ C$ por 30 minutos.	126
Figura 66: Difratomogramas das amostras YAG ; $Y_{0,3}$; $Y_{0,2}$ e $Y_{0,1}$ dopadas com (a) Eu^{3+} , (b) Yb^{3+}/Er^{3+} , (c) Yb^{3+}/Tm^{3+} , (d) Er^{3+} e (e) Tm^{3+} tratadas termicamente a $1100^\circ C$ por 30 minutos.	127

Figura 67: Difrátogramas das amostras $Y_{0,2}$ dopadas com (a) Eu^{3+} , (b) Yb^{3+}/Er^{3+} , (c) Yb^{3+}/Tm^{3+} , tratadas termicamente a 1100 °C por 30 minutos.	128
Figura 68: Difrátogramas das amostras $Y_{0,2}:YbTm$ e $Y_{0,3}:YbTm$ após tratamento térmico a 1100 °C por 6 horas.	129
Figura 69: (a) padrão SAED, (b) Imagem ampliada em campo escuro (FEG-MET), Imagem da mesma região em (c) campo escuro (FEG-MET) e em (d) campo claro (FEG-MET) para o composto $Y_{0,2}:YbTm$	130
Figura 70: (a) padrão SAED, (b) microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (FEG-MET). Imagem da mesma região em (c) campo claro (FEG-MET) e em (d) campo escuro (FEG-MET) para o composto $Y_{0,3}:YbTm$	131
Figura 71: Diagrama parcial de níveis de energia dos íons Yb^{3+} e Er^{3+}	132
Figura 72: Espectros de excitação das amostras $Y_{0,3}:Er$ (a) sem tratamento térmico e tratadas termicamente a (b) 950 °C, (c) 1100°C por 30 minutos, monitorando a emissão em (esquerda) 1550 nm e (direita) 980 nm.	133
Figura 73: Espectros de emissão das amostras $Y_{0,3}:Er$ (a) sem tratamento térmico e tratadas termicamente a (b) 950 °C, (c) 1100°C por 30 minutos, excitando em (esquerda) 552 nm e (direita) 980 nm.	134
Figura 74: Espectros de emissão da amostra $Y_{0,3}:Er$ sem tratamento térmico (linha azul) e tratadas termicamente a 950 °C (linha vermelha) e 1100°C por 30 minutos (linha preta) a $\lambda_{exc} = 980$ nm.	135
Figura 75: Representação esquemática da supressão de luminescência ocasionada pelos grupos OH livres a partir do nível $^4I_{13/2}$ do érbio.	136
Figura 76: (a) Espectros de emissão por conversão ascendente de energia da amostra $Y_{0,3}:Er$ tratada termicamente a 1100°C por 30 minutos e (b) Curva da potência vs da área das emissões na região do verde e do vermelho sob diferentes potências de excitação (300 a 1000 mW) a 980 nm.	137
Figura 77: Prováveis processos de conversão ascendente de energia envolvendo dois fótons para o íon érbio. Mecanismos (a) ESA e (b) ETU.	139
Figura 78: Espectros de excitação das amostras (a) $Y_{0,1}:YbEr$, (b) $Y_{0,2}:YbEr$, (c) $Y_{0,3}:YbEr$ e (d) YAG:YbEr sem tratamento térmico.	141
Figura 79: Espectros de excitação das amostras (a) $Y_{0,1}:YbEr$, (b) $Y_{0,2}:YbEr$, (c) $Y_{0,3}:YbEr$ e (d) YAG:YbEr após tratamento térmico a 950 °C por 30 minutos.	141
Figura 80: Espectros de excitação das amostras (a) $Y_{0,1}:YbEr$, (b) $Y_{0,2}:YbEr$, (c) $Y_{0,3}:YbEr$ e (d) YAG:YbEr após tratamento térmico a 1100 °C por 30 minutos.	142
Figura 81: Espectros de emissão das amostras (a) $Y_{0,1}:YbEr$, (b) $Y_{0,2}:YbEr$, (c) $Y_{0,3}:YbEr$ e (d) YAG:YbEr sem tratamento térmico.	143
Figura 82: Espectros de emissão das amostras (a) $Y_{0,1}:YbEr$, (b) $Y_{0,2}:YbEr$, (c) $Y_{0,3}:YbEr$ e (d) YAG:YbEr após tratamento térmico a 950 °C por 30 minutos.	144
Figura 83: Espectros de emissão das amostras (a) $Y_{0,1}:YbEr$, (b) $Y_{0,2}:YbEr$, (c) $Y_{0,3}:YbEr$ e (d) YAG:YbEr após tratamento térmico a 1100 °C por 30 minutos.	145

Figura 84: (a) Espectros de emissão das amostras (a) $Y_{0,1}:YbEr$, $Y_{0,2}:YbEr$, $Y_{0,3}:YbEr$ e YAG:YbEr e espectros de emissão das amostras (b) $Y_{0,3}:Er$ e $Y_{0,3}:YbEr$ sem tratamento térmico e sob excitação do laser a 980 nm e 1W de potência.....	146
Figura 85: (a) Espectros de emissão por conversão ascendente da amostra $Y_{0,1}:YbEr$ tratada termicamente a 950°C por 30 minutos e (b) Curva da potência vs da área das emissões na região do verde e do vermelho sob diferentes potências de excitação (300 a 750 mW) a 980 nm.....	147
Figura 86: (a) Espectros de emissão por conversão ascendente da amostra $Y_{0,1}:YbEr$ tratada termicamente a 1100 °C por 30 minutos e (b) Curva da potência vs da área das emissões na região do verde e do vermelho sob diferentes potências de excitação (400 a 1000 mW) a 980 nm.....	147
Figura 87: (a) Espectros de emissão por conversão ascendente da amostra $Y_{0,2}:YbEr$ tratada termicamente a 950 °C por 30 minutos e (b) Curva da potência vs da área das emissões na região do verde e do vermelho sob diferentes potências de excitação (300 a 800 mW) a 980 nm.....	148
Figura 88: Espectros de emissão por conversão ascendente da amostra $Y_{0,2}:YbEr$ tratada termicamente a 1100 °C por 30 minutos e (b) Curva da potência vs da área das emissões na região do verde e do vermelho sob diferentes potências de excitação (300 a 1000 mW) a 980 nm.....	148
Figura 89: (a) Espectros de emissão por conversão ascendente da amostra $Y_{0,3}:YbEr$ tratada termicamente a 950 °C por 30 minutos e (b) Curva de da potência vs da área das emissões na região do verde e do vermelho sob diferentes potências de excitação (300 a 1000 mW) a 980 nm.....	149
Figura 90: (a) Espectros de emissão por conversão ascendente da amostra $Y_{0,3}:YbEr$ tratada termicamente a 1100 °C por 30 minutos e (b) Curva da potência vs da área das emissões na região do verde e do vermelho sob diferentes potências de excitação (300 a 1000 mW) a 980 nm.....	149
Figura 91: (a) Espectros de emissão por conversão ascendente da amostra YAG:YbEr tratada termicamente a 950 °C por 30 minutos e (b) Curva da potência vs da área das emissões na região do verde e do vermelho sob diferentes potências de excitação (300 a 1000 mW) a 980 nm.....	150
Figura 92: Espectros de emissão por conversão ascendente da amostra YAG:YbEr tratada termicamente a 1100 °C por 30 minutos e (b) Curva da potência vs da área das emissões na região do verde e do vermelho sob diferentes potências de excitação (300 a 1000 mW) a 980 nm.....	150
Figura 93: Prováveis processos de conversão ascendente de energia envolvendo dois fótons para o íon érbio. Mecanismos (a) ESA e (b) de relaxação cruzada ($n=1,5$).....	152
Figura 94: Diagrama de cromaticidade CIE 1931 mostrando a dependência da cor de emissão em função da concentração de ítrio (Y) nos compósitos dopados com Yb^{3+}/Er^{3+} e Er^{3+} tratados termicamente a (a) 950 °C e (b) 1100 °C.....	154
Figura 95: Diagrama parcial de níveis de energia dos íons Yb^{3+} e Tm^{3+}	155

Figura 96: Espectros de (a) excitação monitorando a emissão em 1280 nm e (b) emissão com excitação em 270 nm para o composto $Y_{0,3}:Tm$ sem tratamento térmico e tratados termicamente a 950 °C e 1100 °C por 30 minutos.....	156
Figura 97: Espectros de emissão da amostra $Y_{0,3}:Tm$ sem tratamento térmico e tratadas termicamente a 950 °C e 1100°C por 30 minutos a $\lambda_{exc} = 980$ nm.	157
Figura 98: Representação esquemática de transferência de energia por fônons, nos casos que o fóton absorvido tem (a) maior e (b) menor energia em relação a um determinado nível de energia e (c) transferência de energia assistida por dois fônons	158
Figura 99: Espectros de excitação das amostras $Y_{0,1}:YbTm$, $Y_{0,2}:YbTm$, $Y_{0,3}:YbTm$ e $YAG:YbTm$ sem tratamento térmico.....	159
Figura 100: Espectros de excitação das amostras $Y_{0,1}:YbTm$, $Y_{0,2}:YbTm$, $Y_{0,3}:YbTm$ e $YAG:YbTm$ após tratamento térmico a 950 °C por 30 minutos.	159
Figura 101: Espectros de excitação das amostras $Y_{0,1}:YbTm$, $Y_{0,2}:YbTm$, $Y_{0,3}:YbTm$ e $YAG:YbTm$ após tratamento térmico a 1100 °C por 30 minutos.....	160
Figura 102: Espectros de emissão das amostras $Y_{0,1}:YbTm$, $Y_{0,2}:YbTm$, $Y_{0,3}:YbTm$ e $YAG:YbTm$ após tratamento térmico a 950 °C (esquerda) e 1100 °C (direita) por 30 minutos.....	161
Figura 103: Espectros de emissão das amostras $Y_{0,1}:YbTm$, $Y_{0,2}:YbTm$, $Y_{0,3}:YbTm$ e $YAG:YbTm$ após tratamento térmico a 950 °C (esquerda) e 1100 °C (direita) por 30 minutos.....	162
Figura 104: Espectros de emissão das amostras $Y_{0,1}:YbTm$, $Y_{0,2}:YbTm$, $Y_{0,3}:YbTm$ e $YAG:YbTm$ após tratamento térmico a 950 °C (esquerda) e 1100 °C (direita) por 30 minutos.....	163
Figura 105: Espectro de emissão das amostras $YAG:YbTm$, $Y_{0,1}:YbTm$, $Y_{0,2}:YbTm$, $Y_{0,3}:YbTm$ e $YAG:YbTm$ a $\lambda = 980$ nm sem tratamento térmico.....	164
Figura 106: (Esquerda) Espectro de emissão das amostras $Y_{0,1}:YbTm$, $Y_{0,2}:YbTm$, $Y_{0,3}:YbTm$ e $YAG:YbTm$ a $\lambda = 980$ nm e 1W e (Direita) ampliação da região entre 610 a 730 nm tratados termicamente a 950 °C por 30 minutos.	165
Figura 107: (a) Espectros de emissão por conversão ascendente da amostra $Y_{0,1}:YbTm$ tratada termicamente a 1100 °C por 30 minutos e (b) Curva da potência vs da área das emissões na região do azul e do NIR sob diferentes potências de excitação (500 a 1000 mW) a 980 nm.....	166
Figura 108: (a) Espectros de emissão por conversão ascendente da amostra $Y_{0,2}:YbTm$ tratada termicamente a 1100 °C por 30 minutos e (b) Curva da potência vs da área das emissões na região do azul e do NIR sob diferentes potências de excitação (500 a 1000 mW) a 980 nm.....	166
Figura 109: (a) Espectros de emissão por conversão ascendente da amostra $Y_{0,3}:YbTm$ tratada termicamente a 1100 °C por 30 minutos e (b) Curva da potência vs da área das emissões na região do azul e do NIR sob diferentes potências de excitação (500 a 1000 mW) a 980 nm.....	167

Figura 110: (a) Espectros de emissão por conversão ascendente da amostra YAG:YbTm tratada termicamente a 1100 °C por 30 minutos e (b) Curva da potência vs da área das emissões na região do azul e do NIR sob diferentes potências de excitação (500 a 1000 mW) a 980 nm.....	167
Figura 111: Provável processo de conversão ascendente de energia envolvendo o mecanismo ETU na absorção de dois e três fótons.....	169
Figura 112: Diagrama de cromaticidade CIE 1931 mostrando a dependência da cor de emissão em função da concentração de ítrio (Y) nos compósitos dopados com Yb ³⁺ /Tm ³⁺ tratados termicamente a (a) 950 °C e (b) 1100 °C.....	171
Figura 113: (a) Representação geral do complexo Eu ₉ com ligantes 2,4 pentanodiona (acac) (átomos de hidrogênio foram omitidos) e (b) visão simplificada da posição dos núcleos de terras raras.	182
Figura 114: (a) Representação geral do complexo Eu ₅ com ligantes 1,3 difenil 1,3 pentanodiona (dbm) (átomos de hidrogênio foram omitidos) e (b) visão simplificada da posição dos núcleos de terras raras.	182
Figura 115: Espectros vibracionais no infravermelho para o (a) ligante base livre 2,4 pentanodiona e (b) complexo Eu ₉	183
Figura 116: Equilíbrio ceto-enólico de uma β-dicetona (R = H para a 2,4 pentanodiona e para R = Ph, temos o 1,3 difenil 1,3 pentanodiona).....	183
Figura 117: Espectros vibracionais no infravermelho, detalhe para a região espectral entre 2000 a 1000 cm ⁻¹ , para as amostras (linha preta) ligante base livre 2,4 pentanodiona e (linha vermelha) complexo Eu ₉	184
Figura 118: Espectro de Raman obtidos do (a) cristal do complexo nonanuclear de európio (Eu ₉) e do (b) ligante 2,4 pentanodiona a temperatura ambiente excitada na linha λ= 632,8 nm do laser de He-Ne.....	186
Figura 119: Espectro de Raman obtidos do cristal do (a) complexo pentanuclear de európio (Eu ₅) e (b) do ligante 1,3 difenil 1,3 pentanodiona a temperatura ambiente excitada na linha λ= 632,8 nm do laser de He-Ne.	187
Figura 120: Espectros de fotoluminescência obtidos à temperatura de 77 K para o complexo Eu ₉ ; (a) excitação monitorando a transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ (612 nm) e (b) emissão sob λ _{ex} = 275 nm.....	189
Figura 121: Espectros de fotoluminescência obtidos à temperatura de 77 K para o complexo Y Eu ₁ ; (a) excitação monitorando a transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ (612 nm) e (b) emissão sob λ _{ex} = 275 nm.	190
Figura 122: Espectros de fotoluminescência obtidos à temperatura de 77 K para o complexos Eu ₅ ; (esquerda) excitação monitorando a transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ e (direita) emissão sob λ _{ex} = 410 nm.	192
Figura 123: Distribuição do diâmetro dos raios hidrodinâmico para as partículas de estireno contendo o complexo (a) Eu ₅ ou (b) Eu ₉	194
Figura 124: Microscopia eletrônica de varredura da nanoesfera de estireno contendo o complexo Eu ₉	195

Figura 125: Distribuição do diâmetro das partículas mensuradas através da micrografia (Figura 124) da nanoesfera de estireno contendo o complexo Eu ₉	195
Figura 126: Espectros de excitação monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ nas amostras (a) complexo Eu ₉ (linha vermelha) e nanoesferas dopadas com Eu ₉ (linha preta) e (b) complexo Eu ₅ (linha vermelha) e nanoesferas dopadas com Eu ₅ (linha preta).....	196
Figura 127: Espectros de emissão para as amostras (a) complexos Eu ₉ (linha vermelha) e nanoesferas dopadas com Eu ₉ (linha preta), $\lambda_{exc} = 275$ nm; e (b) complexo Eu ₅ (linha vermelha) e nanoesferas dopadas com Eu ₅ (linha preta), $\lambda_{exc} = 410$ nm.....	197
Figura 128: Difratoograma de raios X para as amostras de boehmita com as nanoesferas contendo os complexos (a) Eu ₉ e (b) Eu ₅	199
Figura 129: Microscopia eletrônica de varredura das partículas de boehmita incorporadas com nanoesfera de estireno previamente dopadas com o complexo Eu ₉	200
Figura 130: Espectros de excitação $\lambda_{exc} = 612$ nm e (b) emissão com $\lambda_{exc} = 270$ nm para as amostras de Boehmita:Eu ³⁺ (linha vermelha) e Boehmita sintetizada via SP contendo a nanoesfera com Eu ₉ (linha azul) ou Eu ₅ (linha preta).....	201

Lista de Tabelas

Tabela 1: Configuração eletrônica dos lantanídeos e suas configurações comuns.....	25
Tabela 2: Alguns exemplos de luminescência e suas fontes de excitação.	27
Tabela 3: Número de degenerescência das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ do íon Eu^{3+} para alguns sítios de simetrias comuns.....	35
Tabela 4: Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2, Ω_4), taxas de emissão radiativa (A_{rad}), tempos de vida radiativo e experimental ($\tau_{\text{rad}}, \tau_{\text{exp}}$), e eficiência quântica do nível 5D_0 (η).....	67
Tabela 5: Proporção de ítrio e alumina nas amostras sintetizadas.....	80
Tabela 6: Média do tamanho de cristalito estimado a partir dos planos (211), (420) e (400).	90
Tabela 7: Valores dos máximos de absorção na região UV das amostras sintetizadas pelo processo SP a 700 °C com e sem tratamento térmico posterior, valores expressos em nanômetros (nm).....	95
Tabela 8: Valores de band gap óptico das amostras sintetizadas pelo processo SP a 700 °C com e sem tratamento térmico posterior, valores expressos em energia (eV).....	99
Tabela 9: Tempos de vida do estado excitado 5D_0 do Eu^{3+} para as amostras $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ obtidas por SP a 700°C sem tratamento térmico e tratadas termicamente a 950 °C e 1100°C por 30 minutos e 1100°C por 6 horas, valores expressos em milissegundos (ms).	102
Tabela 10: Tempos de vida do estado excitado 5D_0 do Eu^{3+} para as amostras $\text{Y}_{0,1}:\text{Eu}$, $\text{Y}_{0,2}:\text{Eu}$, $\text{Y}_{0,3}:\text{Eu}$ e $\text{YAG}:\text{Eu}$ obtidas por SP a 700°C sem tratamento térmico posterior, valores expressos em milissegundos (ms).	104
Tabela 11: Tempos de vida do estado excitado 5D_0 do Eu^{3+} para as amostras $\text{Y}_{0,1}:\text{Eu}$ obtidas por SP a 700°C sem tratamento térmico e tratadas termicamente a 950 °C e 1100°C por 30 minutos e 1100°C por 6 horas, valores expressos em milissegundos (ms).	106
Tabela 12: Tempos de vida do estado 5D_0 do Eu^{3+} para as amostras $\text{Y}_{0,2}:\text{Eu}$, $\text{Y}_{0,3}:\text{Eu}$ e $\text{YAG}:\text{Eu}$ obtidas por SP a 700°C tratadas termicamente a 950 °C por 30 minutos, valores expressos em milissegundos (ms).	109
Tabela 13: Tempos de vida do estado excitado 5D_0 do Eu^{3+} para as amostras $\text{Y}_{0,2}:\text{Eu}$, $\text{Y}_{0,3}:\text{Eu}$ e $\text{YAG}:\text{Eu}$ obtidas por SP a 700°C tratadas termicamente a 1100 °C por 30 minutos e 6 horas, valores expressos em milissegundos (ms).....	113
Tabela 14: Máxima energia de fônon de algumas matrizes inorgânicas.....	121
Tabela 15: Proporção de ítrio, itérbio, érbio e alumina nas amostras sintetizadas.....	123
Tabela 16: Proporção de ítrio, itérbio, túlio e alumina nas amostras sintetizadas.....	123
Tabela 17: Coordenadas de cor obtidos por meio dos espectros de emissão para os compósitos com diferentes concentrações de ítrio contendo $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e Er^{3+}	153
Tabela 18: Coordenadas de cor obtidos por meio dos espectros de emissão para os compósitos com diferentes concentrações de ítrio contendo $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$	170

Tabela 19: Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2, Ω_4), taxas de emissão radiativa (A_{rad}), tempos de vida radiativo e experimental ($\tau_{\text{rad}}, \tau_{1/e}$), e eficiência quântica do nível 5D_0 (η).....	193
Tabela 20: Tempos de vida para o estado excitado 5D_0 para o íon Eu^{3+} nos complexos Eu_9 , Eu_5 e nanoesferas de poliestireno dopadas com os correspondentes complexos.	198

Sumário

Capítulo 1 Introdução Geral

1.1 Introdução Geral.....	2
1.1.1 Bauxita e Alumínio.....	2
1.1.2 Hidróxidos e Oxi-hidróxidos de Alumínio.....	5
1.1.3 Óxidos de alumínio.....	10
1.1.4 Desidratação da boehmita.....	12
1.1.5 Pirólise de aerossol.....	17
1.1.6 Terras Raras.....	24
1.1.7 Luminescência.....	26
1.1.8 Espectroscopia dos íons Lantanídeos.....	27
1.1.9 Európio.....	33
1.2 Objetivos.....	38
1.3 Técnicas de Análise.....	39
1.3.1 Espectroscopia de fotoluminescência.....	39
1.3.2 Difratometria de raios X.....	39
1.3.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	39
1.3.4 Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman.....	40
1.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	40
1.3.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	40
1.3.7 Potência Zeta.....	40
1.3.8 Análise Térmica.....	40
1.3.9 Refletância Difusa.....	41
1.4 Referências Bibliográficas.....	41

Capítulo 2 Síntese de nanocompósitos luminescentes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ por pirólise de aerossol em uma única etapa

2.1 Apresentação.....	46
2.2 Descrição da parte experimental.....	49
2.2.1 Síntese dos nitratos de terras raras.....	49
2.2.2 Síntese de Nanopartículas de $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ (via co-precipitação).....	49

2.2.3 Síntese do Sol de Boehmita.....	50
2.2.4 Síntese das nanopartículas de Alumina de transição (γ -Al ₂ O ₃) incorporadas com nanopartículas de YVO ₄ :Eu ³⁺ via Pirólise de aerossol.....	50
2.2.5 Síntese das nanopartículas de Alumina de transição dopadas com európio (γ -Al ₂ O ₃ :Eu ³⁺).....	50
2.2.6 Condições experimentais do sistema de pirólise de aerossol.....	51
2.3 Resultados e Discussão.....	52
2.3.1 Difração de raios X.....	52
2.3.2 Espectroscopia Vibracional.....	55
2.3.3 Análise morfológica.....	56
2.3.4 Potencial Zeta.....	63
2.3.5 Estudo Espectroscópico.....	64
2.4 Conclusão Parcial.....	69
2.5 Referências Bibliográficas.....	70
Capítulo 3 Estudo das propriedades espectroscópicas de Aluminatos de ítrio dopados com Eu³⁺	
3.1 Apresentação.....	76
3.2 Descrição da parte experimental.....	79
3.2.1 Síntese dos cloretos de terras raras.....	79
3.2.2 Síntese do sol de boehmita.....	79
3.2.3 Condições experimentais do sistema de pirólise de aerossol.....	80
3.3 Resultados e discussão.....	81
3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	81
3.3.2 Difração de raio X.....	83
3.3.3 Análise Térmica.....	90
3.3.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	93
3.3.5 Refletância Difusa.....	95
3.3.6 Espectroscopia de fotoluminescência.....	100
3.4 Conclusão Parcial.....	114
3.5 Referências Bibliográficas.....	115
Capítulo 4 Estudo dos processos de conversão ascendente de energia em Aluminatos de ítrio dopados com Yb³⁺, Tm³⁺ e Er³⁺	

4.1 Apresentação.....	120
4.2 Descrição da parte experimental.....	122
4.2.1 Síntese dos cloretos de Terras Raras.....	122
4.2.2 Síntese do sol de boehmita.....	122
4.2.3 Condições experimentais do sistema de pirólise de aerossol.....	123
4.3 Resultados e discussão.....	124
4.3.1 Difração de raios X.....	124
4.3.2 Sistemas contendo Yb ³⁺ e Er ³⁺	132
4.2.2 Sistemas contendo Yb ³⁺ e Tm ³⁺	155
4.3 Conclusão Parcial.....	172
4.4 Referências Bibliográficas.....	173
Apêndice Controle da esfera de coordenação a partir de complexos após a síntese por pirólise de aerossol	
A.1 Apresentação.....	178
A.2 Descrição da parte experimental.....	179
A.2.1 Síntese dos cloretos de terras raras hexahidratados.....	179
A.2.2 Síntese dos complexos nonanucleares.....	179
A.2.3 Síntese dos complexos de pentanucleares.....	180
A.2.4 Síntese de nanoesferas de estireno com os complexos Eu ₉ e Eu ₅	180
A.2.5 Síntese da Boehmita.....	180
A.2.6 Síntese da Boehmita compósita com as nanoesferas.....	181
A.3 Resultados e Discussão.....	182
A.3.1 Caracterização dos complexos nona e pentanuclear de Eu ³⁺	183
A.3.2 Espectroscopia vibracional.....	183
A.3.3 Estudos dos Espectros de luminescência.....	188
A.3.4 Síntese e Caracterização das nanoesferas contendo Eu ₅ ou Eu ₉ via SP.....	193
A.3.5 Caracterização das nanopartículas de Boehmita (γ-AlO(OH)) compósitas com as nanoesferas contendo os complexos penta ou nonanuclear SP.....	198
A.4 Conclusões Parciais.....	202
A.5 Referências Bibliográficas.....	203
Considerações Finais	208

Capítulo 1

1.1 Introdução Geral

1.1.1 Bauxita e Alumínio

O alumínio é o elemento de natureza metálica mais abundante na crosta terrestre, e no geral o terceiro mais abundante, atrás do oxigênio e do Silício [CARVALHO, 1989]. Porém, o alumínio não é encontrado na natureza na forma metálica ($E^{\circ}_{\text{red}} = -1,68$), mas geralmente na forma de óxido, oxi-hidróxido ou hidróxido, sendo a alumina (Al_2O_3), a gibbsita [$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$], o diásporo [$\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$], e a boehmita [$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$] os principais componentes da bauxita.

A bauxita é um importante minério, com predominante ocorrência em climas tropicais e sub-tropicais. Sua formação se deve essencialmente através de intemperismo e lixiviação de uma ampla variedade de rochas, como por exemplo as provenientes de rochas silico-aluminosas (bauxitas lateríticas) [CARVALHO, 1989]. A descoberta da Bauxita data de 1891, pelo geólogo Pierre Berthier na cidade Le Baux, de onde deriva seu nome [DA LUZ; LINS, 2005].

A coloração avermelhada da bauxita é consequência do teor de ferro no mineral, sendo a bauxita branca composta de 2 a 4% de óxido de ferro, enquanto que a bauxita vermelha possui em média 25% de óxido de ferro na sua composição [DA LUZ; LINS, 2005]. Além dos constituintes principais, outros elementos usualmente presentes e que são considerados impurezas, são: aluminossilicatos como a caulinita [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$], oxi-hidroxidos e óxidos de ferro como a goethita [$\text{FeO}(\text{OH})$] e hematita [Fe_2O_3] respectivamente, óxido de silício, os polimorfos do dióxido de titânio (rutilo e anatásio), além da presença de uma variedade de elementos com menores concentrações como sódio, magnésio, cálcio, fósforo, vanádio, gálio e manganês [DA LUZ; LINS, 2005]. Para a extração da bauxita ser economicamente viável, sua composição química deve conter no mínimo aproximadamente 30% de alumina. Segundo a ABAL – Associação Brasileira do Alumínio - as reservas brasileiras estão entre as maiores reservas do mundo, além de possuírem uma bauxita de ótima qualidade industrial, com teor de Al_2O_3 superior a 40 % [ABAL, 2017a]. As bauxitas com maior teor de boehmita provém de depósitos europeus tal como da França e da Grécia. Por sua vez, o maior teor de diásporo é encontrado em jazidas localizadas na China, Hungria e Romênia. As bauxitas provenientes de regiões geológicas mais novas possuem alta concentração de gibbsita, sendo recorrentes de áreas de clima tropical como Jamaica, Brasil, Austrália, Guiné, Guiana, Suriname e Índia [CONSTANTINO et al., 2002].

No Brasil, a bauxita ocupa, em volume, a terceira posição de recursos naturais produzidos. Segundo a ABAL, são 37 milhões de toneladas anuais, ficando atrás apenas dos agregados para construção civil (cimento, areia, cascalho e brita) com 772 milhões toneladas anuais e do minério de ferro com 411 milhões de toneladas anuais [ABAL, 2017a]. O estado do Pará é o maior produtor de bauxita para fins metálicos do Brasil, sendo responsável por 91% da produção, tendo como destaque as jazidas de Trombetas, Paragominas e Juruti. As jazidas de Poços de Caldas, Cataguases e Mirai em Minas Gerais, também possuem grande relevância. A Figura 1 traz a localização das principais jazidas de bauxita no Brasil. Por fim, no panorama global, dados da ABAL de 2015 mostram que a produção brasileira de bauxita ocupou o terceiro lugar, atrás apenas da Austrália que teve produção de 81 milhões de toneladas e da China com produção de 65 milhões de toneladas anuais.

Figura 1: Localização das principais jazidas de bauxita no Brasil

Fonte: [ABAL, 2017a].

A palavra alumínio decorre de um extenso processo etimológico, sendo derivada da palavra latina *alumen*, de significado “sal amargo”, referindo-se ao alumínio de potássio $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ utilizado, por exemplo, como adstringente durante o período romano. O químico Louis Guyton de Morveau (1736-1816), colaborador de Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794), propôs a palavra “alumine” para o componente básico contido no sal alum (abreviação de *alumen*) [VARGEL, 2004].

A descoberta do alumínio metálico é atribuída a Sir. Humphry Davy (1778-1829), o qual obteve uma liga de alumínio com ferro, devido a utilização do ferro como cátodo no processo eletrolítico. De forma pioneira o químico Hans Christian Oersted (1777-1851) e posteriormente Friedrich Wöhler (1800-1882) a partir do cloreto de alumínio, obtido pela cloração de bauxita na presença de carbono, reduziram o cloreto de alumínio por aquecimento na presença de potássio e em um recipiente de platina, obtendo-se o alumínio metálico. Em 1854, Henri Sainte-Claire Deville (1817-1881) aperfeiçoou o processo de Wöhler, substituindo o potássio por sódio, de menor custo na época e trocando o cloreto de alumínio volátil pelo cloreto de alumínio e sódio fundido [VARGEL, 2004].

O grande passo para a redução do alumínio se deu em 1886 com o americano Charles Martin Hall e com o francês Paul L. T. Héroult, que de forma quase simultânea e independente, patentearam o processo eletrolítico de produção de alumínio a partir da criolita (Na_3AlF_6) fundida. Esta técnica de redução, ainda utilizada nos dias atuais, é conhecida por processo de Hall-Héroult. Por fim, no ano de 1887, Karl Joseph Bayer apresentou uma patente referente a uma metodologia de extração do óxido de alumínio da bauxita. No método Bayer, a bauxita é digerida por uma solução quente de hidróxido de sódio, convertendo a bauxita em hidróxido de alumínio (solúvel). A filtração possibilita a separação das impurezas não solúveis contidas na bauxita. A alumina é finalmente transformada em alumínio por meio do processo de eletrólise de Hall- Héroult [VARGEL, 2004].

Ao contrário de outros materiais, o alumínio pode ser reciclado infinitas vezes sem perder suas características no processo de reaproveitamento. Segundo a ABAL, a cada tonelada de alumínio reciclado são poupados 5 toneladas de bauxita. Ademais, quando comparado com a produção do alumínio primário, o processo de reciclagem utiliza apenas 5% da energia elétrica, ou seja, gera uma economia de 95 % de energia, além de liberar somente 5% das emissões de gás de efeito estufa [ABAL, 2017b].

Por fim, o processo de reciclagem diminui o influxo de dejetos nos aterros sanitários diminuindo impactos ambientais, gera uma importante economia de energia, assegura renda em áreas carentes por meio da criação de cooperativas de coleta seletiva, injeta recursos na economia local e estimula a consciência ecológica, incentivando também a reciclagem de outros materiais. A Figura 2 ilustra o índice, em porcentagem, de reciclagem de latas de alumínio até 2014, ressaltando a importância da reciclagem do alumínio no Brasil [ABAL, 2017b].

Figura 2: Índice (%) de reciclagem de latas de alumínio.

Fonte: [ABAL, 2017b].

1.1.2 Hidróxidos e Oxi-hidróxidos de alumínio

A gibbsita [$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$], também denominada hidrargilita, é a forma mais estável do hidróxido de alumínio. Possui sistema cristalino monoclinico assim como seu polimorfo bayerita [$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$], porém, distinto dos seus polimorfos doyleita e nordstrandita que possuem sistema cristalino triclinico.

A bayerita ($a=5,06 \text{ \AA}$; $b=8,67 \text{ \AA}$; $c=9,42 \text{ \AA}$ e $\beta=90,26^\circ$) e a gibbsita ($a=8,68 \text{ \AA}$; $b=5,07 \text{ \AA}$; $c=9,73 \text{ \AA}$ e $\beta=94,54^\circ$) possuem mesma estequiometria e mesmo grupo espacial ($P2_1/n$) [DEMICHELIS et al., 2008]. Suas respectivas celas unitárias contém 56 átomos, sendo 8 grupos $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Suas estruturas são formadas por unidades octaédricas $\text{Al}(\text{OH})_6$ que compartilham arestas com outras unidades por meio de hidroxilas em ponte ($\mu\text{-OH}$) (Figura 3). Os arranjos dessas unidades octaédricas formam uma camada bidimensional ou lamela contendo íons OH^- acima e abaixo do plano onde se situam os íons metálicos [CONSTANTINO et al., 2002].

Figura 3: Representação esquemática parcial de uma camada de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (átomos de hidrogênio foram omitidos).

Fonte: Adaptado de [APBLETT, 2011].

A unidade estrutural mais simples da gibbsita consiste em duas folhas contendo hidroxilas carregadas, unidos por cátions alumínio os quais ocupam 2/3 dos interstícios. O preenchimento incompleto dos interstícios resulta em vacâncias, causando uma distribuição de cargas assimétrica e consequentemente um efeito sobre a orientação das hidroxilas, que tendem a se direcionar no sentido das vacâncias neutras. Por sua vez, a estrutura mais simples da bayerita é semelhante ao da gibbsita, porém sem a distorção das hidroxilas em torno das vacâncias neutras [WEFERS; MISRA, 1987]. A disposição das hidroxilas em relação aos cátions alumínio para as estruturas da bayerita e da gibbsita são apresentadas na Figura 4.

Os valores distintos do espaçamento basal para a gibbsita (4,85 Å), bayerita (4,72 Å) e nordstrandita (4,79 Å) são reflexo da diferença de sobreposição das respectivas lamelas [CONSTANTINO et al., 2002].

Figura 4: Disposição das hidroxilas nas estruturas cristalinas da (a) gibbsita e da (b) bayerita.

Fonte: Adaptado de [WEFERS; MISRA, 1987].

A boehmita e o diásporo são polimorfos do mesmo mineral e diferem estruturalmente pelo empacotamento dos átomos de oxigênio, refletindo na sua organização tridimensional (Figura 5).

Figura 5: Estrutura tridimensional do (a) diásporo e da (b) boehmita. As interações de hidrogênio entre as camadas são mostradas através das linhas entre as camadas.

Fonte: [APBLETT, 2011].

A boehmita $\gamma\text{-AlO(OH)}$ consiste em duplas camadas formando uma estrutura ortorrômbica, onde o arranjo de empacotamento dos átomos de oxigênio é cúbico. Os átomos de alumínio são circundados por seis átomos de oxigênio e/ou hidroxilas. Os grupos OH de uma dupla camada se localizam sobre a depressão da camada adjacente e como mostrado na Figura 5 as duplas camadas interagem por ligação de hidrogênio com as hidroxilas dos planos vizinhos. A Figura 6 apresenta a disposição dos grupos AlO(OH) que formam a estrutura cristalina da boehmita.

Figura 6: Estrutura e distribuição das moléculas de AlO(OH) que formam a estrutura da boehmita.

Fonte: Adaptado de (WEFERS; MISRA, 1987).

O diásporo $\alpha\text{-AlO(OH)}$, apresenta cadeias formadas por AlO(OH) tal como na boehmita, porém sua organização consiste na formação de cadeias de AlO(OH) formando um empacotamento hexagonal compacto, enquanto que como discutido acima, na boehmita o empacotamento é cúbico [WEFERS; MISRA, 1987]. A Figura 7 apresenta a disposição dos grupos AlO(OH) que formam a estrutura cristalina da diásporo.

Figura 7: Estrutura e distribuição das moléculas de $\text{AlO}(\text{OH})$ que formam a estrutura do diásporo.

Fonte: Adaptado de [WEFERS; MISRA, 1987].

Na literatura também se encontra o termo pseudo-boehmita, a qual é designado ao monohidróxido de alumínio de baixa cristalinidade [SANTOS et al., 2009]. A pseudo-boehmita geralmente é obtida em menores temperaturas de síntese, por esse fato, apresentam mais água em sua estrutura. Estruturalmente a boehmita e a pseudo-boehmita diferem apenas quanto ao tamanho de seus cristais.

A Figura 8 apresenta os difratogramas de raios X da boehmita e da pseudo-boehmita, obtida por Santos et al. [SANTOS et al., 2009]. Nota-se que a diferença mais marcante entre os difratogramas é o alargamento dos picos de difração e uma maior intensidade principalmente do plano de reflexão (020) em 2θ igual 14° .

Figura 8: Difratoograma de raios X da boehmita cristalina e da pseudo-boehmita.

Fonte: Adaptado de [SANTOS et al., 2009].

1.1.3 Óxidos de alumínio

A alumina, nomenclatura designada ao óxido de alumínio, é um óxido anfótero de fórmula Al_2O_3 que possui algumas formas polimórficas, sendo a fase alfa a estrutura termodinâmica mais estável ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

A alfa-alumina, também denominada coríndon ou corundum, também ocorre na forma monocristalina e conforme a impureza presente em sua estrutura possui uma coloração característica e um nome específico. Por exemplo, quando dopadas com Fe^{2+} ou Ti^{3+} apresenta coloração azul, recebendo a denominação de safira e safira amarela quando dopadas com Fe^{3+} . Por sua vez, a denominação rubi, de coloração avermelhada representa a α -alumina dopadas com Cr^{3+} (GIA, 1995).

Como mencionado anteriormente, as aluminas de transição são polimorfos metaestáveis da alfa-alumina, a qual incluem as fases γ (gama), θ (teta), η (eta), δ (delta), χ (chi), κ (kappa) e β (beta) alumina. A formação da alfa-alumina partindo da gama-alumina, ocorre por um processo de desidroxilação térmica, e durante o processo diferentes fases podem ser formadas, neste caso, a fase $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ [WEFERS; MISRA, 1987; KROKIDIS et al., 2001].

A formação dos polimorfos metaestáveis e a posterior formação da fase estável alfa-alumina depende de fatores como condições de processamento, grau de cristalinidade e da presença de impurezas nos materiais de partida [SALEM; CHINELATTO; CHINELATTO, 2014]. Digne et al. [DIGNE et al., 2006] relata que a distinção entre as fases γ , δ e θ da alumina baseia-se principalmente em diferenças significativas de seus padrões de difração. Suas características estruturais comuns advêm do fato que a sub-rede formada por átomos de oxigênio constituem um cubo distorcido de face centrada, onde os átomos de alumínio se localizam nos interstícios tetraédricos (Al-IV) e octaédricos (Al-VI) da rede de oxigênios. Durante o processo de calcinação, os átomos de alumínio se difundem através da rede de átomos de oxigênio, ocasionando o aumento dos arranjos tetraédricos Al-IV da γ -alumina (tipicamente 20-30%) para a θ -alumina (tipicamente 40-50%). Dessa forma, essas aluminas de transição devem ser consideradas principalmente como uma sequência contínua de estruturas metaestáveis em vez de compostos cristalinos bem definidos.

A Figura 9 exemplifica a dependência do precursor e do tratamento térmico na formação das aluminas de transição e subsequente formação da alfa-alumina. As diferenças estruturais entre as aluminas de transição se devem basicamente a diferentes arranjos estruturais dos átomos de alumínio, o que proporciona quantidades de grupos hidroxilas superficiais distintos, influenciando na acidez-basicidade das aluminas de transição [ROKIDIS et al., 2001; CARRÉ et al., 2008].

Comparativamente, as fases eta (η) e gama (γ) possuem maior acidez quando comparadas as fases delta (δ), teta (θ) e da fase estável alfa (α), sendo a fase alfa a menos ativa do ponto de vista catalítico [CARRÉ et al., 2008].

Figura 9: Formação das diferentes aluminas de transição até a formação da alfa-alumina em função do precursor e do tratamento térmico.

Fonte: [WEFERS; MISRA, 1987].

1.1.4 Desidratação da boehmita

Como mencionado anteriormente, a obtenção da γ -alumina ocorre pela calcinação da boehmita a partir de 500 °C através de uma transformação topotática onde a morfologia das partículas permanece inalterada [DIGNE et al., 2004]. Digne et al., efetuou cálculos de DFT (do inglês, *density functional theory*), obtendo um modelo em que as superfícies da γ -alumina são definidas em função da morfologia do precursor boehmita, segundo uma transformação topotática, conforme ilustrado na Figura 10, onde as orientações de superfície são representadas por (hkl) índices de Miller [DIGNE et al., 2004].

Figura 10: Transformação da boehmita em γ -alumina com as correspondentes orientações de superfície.

Fonte: Adaptado de [DIGNE et al., 2004].

Krokidis et al. [KROKIDIS et al., 2001] fez um estudo teórico sobre o processo de desidratação da boehmita. O processo de formação da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir da boehmita AlOOH será discutido brevemente dado a relevância dos mecanismos envolvidos nas etapas de desidratação da boehmita, visto que a alumina e a boehmita fazem parte do tema central deste trabalho.

O mecanismo proposto envolve o colapso estrutural da boehmita e a migração de átomos de alumínio, permitindo a formação de uma estrutura de tipo espinel AB_2O_4 (onde A e B são átomos de alumínio ou vacâncias), com sítios tetraédricos e octaédricos. A cela unitária é representada por $\square\text{Al}_8\text{O}_{12}$, onde o símbolo $\square$ representa uma vacância. Para a representação do mecanismo de desidratação da boehmita, é utilizada a seguinte notação: (S_x, y) , onde x e y indicam respectivamente, as porcentagens de água relativas a matriz boehmita e a quantidade de sítios tetraédricos na estrutura. Dessa forma, a boehmita hidratada é representada pela notação $(S_{100,0})$ e a referente a estrutura totalmente desidratada pela notação $(S_{0,0})$, ambas com todos os alumínios ocupando sítios octaédricos [KROKIDIS et al., 2001].

A desidratação ocorre em duas etapas, sendo que em cada etapa as moléculas de água são extraídas da região interlamelar (Figura 11). Essas moléculas de água se formam pela transferência de átomos de hidrogênio (H-Tr) entre as hidroxilas interlamelares, resultando em ligações cruzadas entre as camadas adjacente e um deslocamento estrutural (S-Sh). Essa desidratação parcial $(S_{50,0})$ resulta no aparecimento de vacâncias na estrutura na ordem de $3,7 \text{ \AA}$, e na relaxação do sistema formando uma estrutura monoclínica. Após a desidratação total $(S_{0,0})$ ao fim da segunda etapa, todos os átomos de alumínio ainda ocupam sítios octaédricos [KROKIDIS et al., 2001]. O processo está representado na Figura 11.

Figura 11: Representação esquemática do processo de desidratação da boehmita.

Fonte: Adaptado de [KROKIDIS et al., 2001].

Para o processo de desidratação incompleto, tanto átomos de hidrogênio quanto grupos hidroxilas podem permanecer dentro da estrutura. Isso pode gerar restrições estéricas e consequentemente defeitos cristalinos.

O processo de migração de átomos de alumínio para as vacâncias geradas no processo de desidratação está representado na Figura 12. A distribuição das vacâncias em $S_{0,0}$ permite que essas migrações ocorram de forma aleatória, uma vez que todos os sítios são energeticamente equivalentes. Primeiramente, dois átomos de alumínio, (Al1 e Al2) migraram para sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente (Figura 12 I-III). Essa migração ocorre de forma simultânea de forma a se minimizar as altas forças de repulsão Al-Al. A energia total do sistema para a estrutura $S_{0,6}$ é superior a energia da estrutura $S_{0,0}$, enquanto que para a segunda migração a qual resulta na formação da estrutura $S_{0,13}$ o sistema é relaxado, ocasionando uma diminuição da energia interna (Figura 12 IV-V). Por fim, o último processo de migração do alumínio (Figura 12 VI) produz uma estrutura ($S_{0,25}$) de menor energia em relação as estruturas $S_{0,19}$ e $S_{0,6}$ [KROKIDIS et al., 2001].

A fase gama da alumina possui estrutura cúbica de face centrada (CFC) e distorção tetragonal. Krokidis et al., concluiu pelos seus estudos a partir da simulação da dinâmica molecular envolvida no processo de desidratação da boehmita, que a estrutura mais estável para a fase gama da alumina contém aproximadamente 25 % dos alumínio em posições tetraédricas (estrutura $S_{0,25}$), e baixa concentrações de hidroxilas [KROKIDIS et al., 2001].

Figura 12: Representação esquemática do processo de migração do alumínio na formação da γ - Al_2O_3 .

Fonte: Adaptado de [KROKIDIS et al., 2001].

1.1.5 Pirólise de aerossol

Um vasto número de nanopartículas luminescentes densas [BOGDAN et al., 2011], heterogêneas [CHANG; TIE, 2008], porosas [MEI et al., 2012], entre outras, tem sido obtido por diferentes metodologias nas últimas décadas. Metodologias denominadas “Bottom-up” são muito populares com diversos processos desenvolvidos. Por exemplo, nanopartículas são sintetizadas pela nucleação homogênea em fases líquidas ou vapor; bem como em fases heterogêneas ou nucleação via segregação de fases. Além da possibilidade de trabalhar com reações químicas confinadas em espaços restritos, como micelas [CAO; WANG, 2011].

O controle no tamanho das partículas produzidas é de grande importância para aplicações nos campos da química, física, bem como na biotecnologia. Contudo, alguns processos de síntese não permitem um controle do ambiente de coordenação do íon emissor. Por exemplo, a pirólise de aerossol (SP, do inglês *Spray Pyrolysis*), semelhante ao processo micelar, depende da quantidade limitante de reagentes, o que favorece um equilíbrio cinético na formação de nano e submicro partículas. Entretanto, a simetria do íon emissor será consequência do ambiente imposto pela estrutura cristalina ou amorfa da matriz sólida final, e sendo o rápido tratamento térmico uma característica desta metodologia, por fim, uma heterogeneidade nos sítios de simetria será obtida [CAIUT et al., 2008].

A pirólise de aerossóis ou sprays permite a obtenção de materiais de dimensões nano a micrométricas e com morfologia geralmente esférica. A metodologia apresenta a vantagem de não introduzir impurezas no produto sintetizado uma vez que não há contato externo ao sistema. A pureza do produto final depende somente da pureza da solução do precursor e cada gota do aerossol pode ser vista como um micro reator homogêneo com a mesma composição química da solução inicial [JOFFIN, 2004].

A morfologia das partículas pode ser controlada dependendo basicamente da composição de cada solução de partida. A formação de partículas sólidas é favorecida pelo uso de precursores altamente solúveis, com baixas taxas de evaporação, soluções pouco concentradas, longo tempo de passagem pelos fornos e com a matriz sólida resultante permeável a gases [GURAV et al., 1993]. Consequentemente, o controle sobre a morfologia pode ser possível pela escolha apropriada do precursor e pelo controle da temperatura e umidade do processo. Por exemplo, partículas ocas serão formadas como consequência da criação de um gradiente de concentração do soluto durante a evaporação do solvente

na gota. Na insuficiência de tempo para a difusão do soluto dentro da gota, este precipitará na superfície (mais supersaturada da gota). Caso a camada sólida formada seja impermeável ao solvente, a pressão resultante do aquecimento no interior da partícula levará a fragmentação, Figura 13. Contudo, se a pressão dos gases envolvidos não for alta o suficiente e os gases forem aprisionados no interior da partícula sólidos ocos serão formados [GURAV et al., 1993; ROCHA, 2010].

Figura 13: Esquema ilustrativo dos processos de formação de partículas por pirólise de aerossol.

Fonte: Imagem obtida da tese de L.A. Rocha [ROCHA, 2010], adaptada previamente do trabalho de Gurav [GURAV et al., 1993].

No processo de pirólise de aerossol, existem três etapas distintas: a geração de aerossol, a pirólise e a recuperação do material final, as quais estão representadas na Figura 14.

Dentre inúmeras possibilidades de formação do aerossol, neste projeto foi escolhido o ultrassom. Uma pastilha piezoelétrica gera um campo de ultrassom na solução precursora, e a propagação de ondas produz uma sucessão de ondas de compressão e dilatação no interior do líquido, levando ao fenômeno de cavitação. Consequentemente, micro gotas são ejetadas da superfície do líquido pelo “gêiser” formado [JOFFIN, 2004; SUH; SUSLICK, 2005]. A cavitação é dependente da frequência ultrassônica, da tensão superficial do meio reacional, da viscosidade e da temperatura da solução ou suspensão a ser nebulizada. O processo de nebulização ultrassônica requer tensão superficial e viscosidades baixas [CAIUT et al., 2009].

Figura 14: Representação esquemática do sistema de pirólise de aerossol.

Fonte: [CAIUT, 2006].

A segunda etapa, conforme mostrada na Figura 14, consiste na condução do aerossol gerado pelo processo de cavitação, por um fluxo de gás inerte, através das zonas de tratamento térmico. A primeira zona de tratamento, de temperatura mais branda (da ordem de 90°C), proporciona a secagem da solução precursora. Dessa forma, o solvente da solução precursora evapora formando um precipitado inicial. Na segunda região, ocorre a decomposição do precipitado inicial, o qual é transformado no produto final. Essa etapa tem como característica temperaturas mais elevadas (da ordem de 600-1100°C) [CAIUT, 2006].

Por fim, a terceira e última etapa consiste na recuperação do sólido formado, por um processo que geralmente envolve a filtração do sólido. Segundo Caiut et al., filtros eletrostáticos geralmente são utilizados para a formação de partículas da ordem de 1µm e velocidades de formação de aproximadamente 1g/h. Quando há a formação de partículas maiores, o rápido recobrimento dos eletrodos coletores e conseqüentemente a diminuição da eficiência do processo torna a utilização desse tipo de filtro inadequada. Nesse caso e para a síntese da ordem de dezenas de gramas por horas a utilização de filtros convencionais é a mais indicada [CAIUT, 2006].

A versatilidade desta metodologia permite obter diferentes matrizes, além do controle na preparação de sistemas hierarquicamente estruturados, Figuras 15 e 16.

Estruturas mesoporosas ordenadas são a muito estudadas e despertam interesse para o desenvolvimento de sistemas especiais via incorporação de metais, íons lantanídeos, corantes, e etc. Permitindo combinar a alta estabilidade dos sistemas inorgânicos com espécies dopantes em poros organizados e com dimensão controlável. Neste sentido, Rocha et. al. [ROCHA et al., 2010] preparou estruturas mesoporosas ordenadas obtidas em uma única etapa e sem resíduos orgânicos, através da aplicação da metodologia de síntese “template” pelo processo de pirólise de aerossol, Figura 16.

Figura 15: Estratégias via pirólise de aerossol para a obtenção de partículas inorgânicas ou híbridas porosas.

Fonte: [BOISSIERE et al., 2011].

Figura 16: Micrografia de amostras sintetizadas a 500°C com estrutura hexagonal na direção paralela ao eixo dos poros para diferentes surfactantes (a) Brometo de Cetiltrimetilamônio - CTAB e (b) copolímero polioxietileno - polioxipropileno - polioxietileno - Pluronic F-68.

Fonte: [ROCHA et al., 2010].

Partículas de carbono poroso, com potencial aplicação em eletroquímica, catálise, adsorventes e estocagem de gases, também podem ser preparados via sistemas de pirólise de aerossol. Suslick et.al. [SKRABALAK; SUSLICK, 2006] propôs uma rota elegante para a obtenção de pós meso e macroporoso de carbono pela pirólise de precursores baseados em sais orgânicos, Figura 17.

Figura 17: Micrografias de amostras de carbono poroso obtidas a partir de diferentes sais orgânicos como precursores.

Fonte: [SKRABALAK; SUSLICK, 2006].

Além de sistemas baseados em surfactantes, partículas porosas podem ser obtidas a partir de síntese “template” com nanoesferas de poliestireno, nesse sentido, Okuyama et.al. [OKUYAMA et al., 2006] propôs a síntese de sistemas mesoporosos auto-organizados de sílica a partir de esferas de látex como molde.

Figura 18: Micrografias de sistemas mesoporosos formados a partir de precursores de látex (aproximadamente 79nm) e sílica (5nm).

Fonte: [OKUYAMA et al., 2006].

O controle de temperatura das zonas de tratamento térmico na pirólise de aerossol, além de eliminar surfactantes, permite o controle do número de grupamentos hidroxilas, o que pode originar sistemas dispersáveis em meio aquoso. Caiut et. al. [CAIUT et al., 2007] produziu óxi-hidróxidos de alumínio redispersáveis em meio aquoso, com estabilidade de suspensão pelo período de meses, Figura 19.

Figura 19: Nano e micropartículas de AlOOH (boehmita) obtidas por SP, redispersáveis em água formando uma suspensão de nanopartículas da ordem de 35 nm.

Fonte: [CAIUT et al., 2007].

1.1.6 Terras Raras

As Terras Raras (TR), segundo classificação da IUPAC, compreendem aos elementos contidos na série dos lantanídeos, correspondente aos 15 elementos que vão do Lantânio (La, Z=57, [Xe] $4f^0$) ao Lutécio (Lu, Z=71, [Xe] $4f^{14}$) incluindo o Ítrio (Y, Z=39, [Kr] $4d^1, 5s^2$) e Escândio (Sc, Z=21, [Ar] $3d^1, 4s^2$).

O termo “Terras Raras” se deve a antiga denominação dada pelos cientistas do século XVIII e XIX aos óxidos metálicos, visto que esses elementos foram isolados a partir dos seus minerais na forma de óxidos. Outro ponto é a falsa ideia que se tinha sobre esses elementos quanto a sua abundância, pois esses elementos foram inicialmente identificados apenas em alguns minerais na região de Ytterby na Suécia [DE SOUSA FILHO; SERRA, 2014]. Atualmente sabe-se que a ocorrência desses elementos na crosta terrestre é superior até mesmo que de importantes metais como a prata, o ouro e a platina.

As terras raras são encontradas em mais de 250 minerais distintos, dentre esses minerais, a monazita [(La,Ce,Th)PO₄], a bastnasita [(La,Ce,Nd)CO₃F] e a xenotima [(Y,Dy,Yb)PO₄] são os de maior importância industrial [DE SOUSA FILHO; SERRA, 2014].

Segundo o senado federal [SENADO FEDERAL, 2013], os principais depósitos economicamente viáveis do ponto de vista de extração, se concentram em seis países. A China com 29% detém a maior reserva, em segundo se encontra a Dinamarca/Groelândia com 27% seguido de Austrália (19%), Estados Unidos (10%), Canadá (10%) e Vietnã (7%). A China é responsável por quase toda a totalidade da produção mundial de terras raras, aproximadamente 95 %, por outro lado apesar de possuir um grande potencial, a exploração de terras raras no Brasil ainda carece de maior interesse governamental e de um maior investimento principalmente nos processos de extração, separação e purificação.

As terras raras possuem uma vasta gama de aplicações, e dentre as suas utilizações podemos citar o uso como catalisadores no processo de craqueamento do petróleo e componentes essenciais em lasers, Leds, baterias, geradores eólicos, lâmpadas, entre outros [SENADO FEDERAL, 2013].

Um breve resumo histórico pode ser traçado a partir de 1751, com a descoberta do Cério pelo sueco Axel Frederik Cronstedt pela descoberta do mineral que posteriormente seria denominado Cerita (pedra pesada de Bastnäs). Porém a química das terras raras se iniciou, no ano de 1787, com Carl Axel Arrhenius e a descoberta da Iterbita (denominada posteriormente de Gadolinita) que tem essa denominação em homenagem a região que ocorreu a sua descoberta, Ytterby na suécia. O finlandês Johan Gadolin, considerado o pai da química das terras raras, isolou em 1794, o mineral o qual batizou de Ítria. Este mineral consistia em uma mistura de óxidos dentre eles o óxido de ítrio além do óxido de lantanídeos pesados (Gd-Lu) [DE SOUSA FILHO; SERRA, 2014].

Outro momento histórico importante se deu com o isolamento da céria a partir da cerita, na data de 1803 de forma independente por Martin Heinrich Klaproth e por Jöns Jacob Berzelius e Wilhelm Hisinger, na Suécia. A Ceria era uma mistura de óxidos leves (La-Eu, exceto o promécio). Dessa forma se deu o início dos trabalhos envolvendo os processos de separação e a identificação de novos elementos terras raras [DE SOUSA FILHO; SERRA, 2014].

Os íons lantanídeos [simbolizado por Ln^{3+} ou $\text{Ln}(\text{III})$], contidos nos grupos das terras raras, possuem o estado de oxidação (3+) de maior estabilidade. Compostos com estados de oxidação variando entre (2+) e (4+) são conhecidos para alguns elementos, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Configuração eletrônica dos lantanídeos e suas configurações comuns.

	Configuração	Ln^{3+}	Ln^{4+}	Ln^{2+}
La	$[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]$		
Ce	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^1$	$[\text{Xe}]$	
Pr	$[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^2$	$[\text{Xe}] 4f^1$	
Nd	$[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^3$	$[\text{Xe}] 4f^2$	$[\text{Xe}] 4f^4$
Pm	$[\text{Xe}] 4f^5 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^4$		
Sm	$[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^5$		$[\text{Xe}] 4f^6$
Eu	$[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^6$		$[\text{Xe}] 4f^7$
Gd	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^7$		
Tb	$[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^8$	$[\text{Xe}] 4f^7$	
Dy	$[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^9$	$[\text{Xe}] 4f^8$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$
Ho	$[\text{Xe}] 4f^{11} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$		
Er	$[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{11}$		
Tm	$[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{12}$		$[\text{Xe}] 4f^{13}$
Yb	$[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$		$[\text{Xe}] 4f^{14}$
Lu	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{14}$		
Y	$[\text{Kr}] 4d^1 5s^2$	$[\text{Kr}]$		

Fonte: Adaptado de [COTTON, 2006].

Os lantanídeos são íons relativamente grandes e a carga (3+) faz com que a relação carga/raio seja importante, (raio iônico, $\text{La}^{3+} = 1.045 \text{ \AA}$, $\text{Eu}^{3+} = 0.947 \text{ \AA}$, $\text{Er}^{3+} = 0.89 \text{ \AA}$ para número de coordenação igual à 6, $\text{Al}^{3+} = 0,53 \text{ \AA}$) [LIDE, 1992; SHRIVER; ATKINS, 1999]. São, portanto, íons duros na classificação de Pearson e suas interações com as vizinhanças são estritamente iônicas. Dessa forma, coordenam preferencialmente com bases que contenham oxigênio e nitrogênio como átomos doadores.

A contração lantanídica é um fenômeno característico aos elementos do Lantânio ao Lutécio, constituindo em uma significativa diminuição do raio atômico e iônico em função do aumento do número atômico. Essa contração é uma consequência do baixo poder de blindagem do orbital 4f ocasionando em um aumento da carga nuclear efetiva. O aumento do raio atômico do Eu (Z=63) e do Yb (Z=70) se deve ao fato de que nesses elementos, a subcamada 4f se encontra semipreenchida (Eu) ou completamente preenchida (Yb).

1.1.7 Luminescência

O interesse, desde a antiguidade, em materiais que possuem propriedades luminescentes vem contribuindo no desenvolvimento científico e tecnológico mundial. O termo luminescência vem do latim (*lúmem* = luz) e deriva de *luminescentz*, o qual foi utilizado pela primeira vez pelo físico alemão Eilhardt Wiedemann em 1888 para definir “todos os fenômenos da luz que não são condicionados pelo aumento da temperatura”. Este conceito faz distinção entre a luz provenientes de corpos quentes (radiação do corpo negro), conhecido como processo incandescente, das emissões espontâneas de radiações eletromagnéticas por uma espécie eletronicamente excitada que não está em equilíbrio térmico com seu ambiente [VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012].

Os primeiros registros a respeito de materiais que apresentam luminescência persistente datam do século XVII e foram feitos por Vincenzo Cascariolo, um sapateiro e alquimista amador da província italiana de Bologna. Cascariolo observou que determinado mineral (Barita) após tratamento térmico, apresentava emissão de luz após ser exposto a radiação solar. Porém, apenas 400 anos depois, este fenômeno foi desvendado e relacionado às impurezas contidas na Barita, mais especificamente íons cobre, os quais eram responsáveis pela luminescência persistente do mineral [LASTUSAARI et al., 2012].

Por fim, diferentes tipos de luminescência são classificados de acordo com a fonte de excitação utilizada. A Tabela 2 apresenta alguns tipos de luminescência e suas respectivas fontes de excitação.

Tabela 2: Alguns exemplos de luminescência e suas fontes de excitação.

Fenômeno	Modo de excitação
Fotoluminescência	Absorção de luz (fótons)
Eletroluminescência	Diferença de potencial elétrico
Quimiluminescência	Energia proveniente de reações químicas
Bioluminescência	Reação bioquímica <i>In vivo</i>
Termoluminescência	Estimulo pela temperatura
Triboluminescência	Energia mecânica, atrito
Piezoluminescência	Energia mecânica, pressão

Fonte: Adaptado de [VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012].

1.1.8 Espectroscopia dos íons lantanídeos

As características espectroscópicas peculiares dos lantanídeos, que levam a inúmeras aplicações, são consequências as transições eletrônicas dentro da subcamada $4f$. A pequena extensão radial da camada f (Figura 20), faz com que os orbitais $4f$ sejam blindados das interações com os ligantes pelos orbitais mais externos $5s$ e $5p$, consequentemente são pouco afetados pelo campo cristalino. Dessa forma, as bandas em espectros eletrônicos se assemelham a transições atômicas, apresentando bandas estreitas que praticamente não apresentam deslocamento em energia.

Figura 20: Funções de distribuição radial para os orbitais 4f, 5s e 6p do íon Eu^{3+} .

Fonte 20: [WYBOURNE; SMENTEK, 2007].

Os níveis de energia para uma configuração f^n em uma fase condensada podem ser entendidos em termos dos níveis do íon livre. Tratando-se de um sistema multieletrônico, e conseqüentemente de alta complexidade, adota-se aproximação do campo central. Esta abordagem considera que cada elétron move-se livremente sobre um potencial esférico $U(r_i)$, resultante do potencial repulsivo médio gerado pelos outros elétrons e do potencial atrativo elétron-núcleo [BETTENCOURT-DIAS, 2014].

A auto-função do operador Hamiltoniano de campo central (H_0) é descrita por:

$$H_0 = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r_i) \right] \quad \text{Equação 1}$$

Onde: $\hbar$ é a constante reduzida de Planck, m a massa e ∇^2 é o operador de Laplace.

Os níveis de energia do íon livre são descritos por um Hamiltoniano que leva em conta a interação resultante do campo central (H_0) e as perturbações referente a repulsão intereletrônica (H_{RE}) e a interação spin-orbita (H_{so}) [MALTA; CARLOS, 2003].

$$H_{\text{ion livre}} = H_0 + H_{RE} + H_{so} \quad \text{Equação 2}$$

A energia de repulsão Coulombiana entre os pares de elétrons ocasiona uma quebra de degenerescência das configurações dos íons lantanídeos nos termos ^{2S+1}L , onde S e L são os momentos angulares totais de spin e orbital e J o momento angular total que leva em conta o acoplamento de S e L . O Hamiltoniano referente a repulsão eletrônica é descrito como [BETTENCOURT-DIAS, 2014]:

$$H_{RE} = \sum_{i < j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{Equação 3}$$

Onde: e representa a carga do elétron e r_{ij} é a distância entre os elétrons i e j .

A constante de acoplamento spin-órbita se torna mais expressiva em função do aumento do número atômico. O Hamiltoniano (H_{SO}) que descreve essa perturbação é dado pela equação 4 [BETTENCOURT-DIAS, 2014].

$$H_{SO} = \sum_{i=1}^n \xi(r_i)(s_i \cdot l_i) \quad \text{Equação 4}$$

Onde: r_i é a coordenada de posição do elétron i , s_i e l_i são seus números quânticos de spin e momento angular. Por fim $\xi(r_i)$ é a constante de acoplamento de spin-órbita de um único elétron.

Quando os íons lantanídeos estão inseridos em um ambiente químico tal como um ambiente cristalino, além das interações Coulombicas e do acoplamento spin-órbita, cada elétron também sente o efeito do campo cristalino gerado pelos ligantes que cercam o íon metálico. Essa perturbação causada pelo ambiente químico eleva a degenerescência em J destes níveis dando origem aos níveis Stark cujo número e rótulo vão depender da simetria do campo ligante. O Hamiltoniano de campo cristalino (H_{CC}) pode ser descrito por [MALTA; CARLOS, 2003]:

$$H_{CC} = \sum_{k,q,i} B_q^k C_q^{(k)}$$

Equação

5

Onde: B_q^k ($k=2, 4$ e 6) são os parâmetros de campo cristalino (integrais radiais) e $C_q^{(k)}$ é um operador tensorial esférico de Racah de grau k . Os valores de “ k ” e de “ q ” são dependentes da simetria do íon TR^{3+} .

Dessa forma, o Hamiltoniano do sistema passa a ser representado pelo Hamiltoniano do íon livre somado ao Hamiltoniano do campo cristalino, conforme mostrado abaixo:

$$H = H_{\text{ion livre}} + H_{\text{cc}} \quad \text{Equação 6}$$

A Figura 21 mostra uma representação esquematizada da ordem de grandeza de cada um dos componentes do Hamiltoniano total.

Figura 21: Representação esquemática e ordem da magnitude dos efeitos de interações intra-atômica e de campo cristalino agindo sobre uma configuração $4f^N$.

Fonte: Adaptado de [MALTA; CARLOS, 2003].

Como mostrado acima, a influência do campo cristalino apesar de fornecer informações muito importantes em relação ao ambiente químico do íon lantanídeos, possui uma baixa ordem de magnitude na quebra da degenerescência. Assim, a posição dos níveis eletrônicos $4f$ dos íons lantanídeos pouco se altera em função do ambiente químico, sendo possível a representação dos níveis de energia dos termos $2S+1L_J$ conforme mostrado pelo diagrama de níveis de energia.

Figura 22: Diagrama de níveis de energia de íons Ln^{3+} em LaF_3 .

Fonte: (CARNALL et al., 1989).

A interação do campo cristalino é também de fundamental importância para o caso da intensidade das transições $4f - 4f$. Essas transições ocorrem em sua grande maioria pelo mecanismo de dipolo elétrico, e são, portanto, proibidas pela regra de Laporte, a qual proíbe transições entre estados com a mesma paridade de suas respectivas funções de onda ($\Delta J=0$). Entretanto, uma vez que o sítio ocupado pelo íon terra rara não apresente centro de inversão, a regra de Laporte é relaxada devido aos termos com paridade ímpar no Hamiltoniano de campo cristalino, levando a uma mistura de configurações eletrônicas de paridade oposta [MALTA; CARLOS, 2003]. Dessa forma, os íons lantanídeos não absorvem radiação de forma eficiente, ou seja, possuem baixo coeficiente de absorvidade molar. A utilização de ligantes orgânicos a determinados íon lantanídeos, atuando como sensibilizadores promovem um aumento da eficiência do processo de luminescência. O termo “efeito antena”, se refere a sequência: absorção, transferência de energia e emissão, envolvendo moléculas capazes de absorver energia de forma eficiente (ligantes) e transferir para íons emissores (íons lantanídeos), contornando assim os baixos coeficientes de absorção dos íons lantanídeos [DE SÁ et al., 2000].

1.1.9 Európio

Devido a fatores como boa separação entre os estados excitado 5D_J ($J = 0-3$) com os termos fundamentais 7F_J ($J=0-6$), estado fundamental 7F_0 e estado excitado 5D_0 não degenerados, o que leva a uma única transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ quando o íon Eu^{3+} ocupa sítios em diferentes simetrias permite que o íon Eu^{3+} possa ser utilizado como sonda para determinação estrutural [COTTON, 2006; BINNEMANS, 2015]. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (dipolo-elétrico) é proibida, porém em ambientes de baixa simetria ela é observada devido a uma mistura de níveis energéticos, o que ocasiona um relaxamento da regra de seleção, o que não ocorre em ambientes de alta simetria [GORLLER-WALRAND et al., 1991; HAENNINEN; HAERMAE, 2011]. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ possui caráter puramente de dipolo magnético sendo que sua intensidade não é consideravelmente alterada pela perturbação do campo cristalino, isto faz com que esta transição seja utilizada como referência, diferentemente da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (dipolo elétrico) extremamente sensível ao ambiente químico, tornando essa uma transição hipersensível, não sendo observadas em sistemas de alta simetria [GORLLER-WALRAND et al., 1991; COTTON, 2006; BINNEMANS, 2015].

O Fluxograma (Figura 23) e a Tabela 3 ilustram o desdobramento das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ para o íon Eu^{3+} como resultado do ambiente de simetria imposta pela matriz sólida.

Figura 23: Fluxograma mostrando os desdobramentos das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ para o íon Eu^{3+} como resultado da simetria imposta pela matriz sólida.

Fonte: Adaptado de (TANNER, 2011).

Tabela 3: Número de degenerescência das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ do íon Eu^{3+} para alguns sítios de simetrias comuns.

Simetria	7F_0	7F_1	7F_2	7F_3	7F_4
	DE	DM	DE	DE	DE
I_h	Nenhum	T_{1g}	Nenhum	Nenhum	Nenhum
O_h	Nenhum	T_{1g}	Nenhum	T_{1g}	Nenhum
T_d	Nenhum	T_1	T_2	T_1	T_2
D_{4h}	Nenhum	$A_{2g} + E_g$	E_g	$A_{2g} + E_g$	Nenhum
D_{4d}	Nenhum	$A_2 + E_3$	E_1	$A_2 + E_3$	$B_2 + E_1$
D_{2d}	Nenhum	$A_2 + E$	$B_2 + E$	$B_2 + 2E$	$B_2 + 2E$
D_{3h}	Nenhum	$A'_2 + E''$	E'	$A'_2 + E''$	$A''_2 + 2E'$
D_{3d}	Nenhum	$A_{2g} + E_g$	$A_{1g} + E_g$	Nenhum	Nenhum
D_3	Nenhum	$A_2 + E$	$2E$	$2A_2 + 2E$	$A_2 + 3E$
C_{3v}	A_1	$A_2 + E$	$A_1 + 2E$	$A_1 + 2E$	$2A_1 + 3E$
C_3	A	$A + E$	$A + 2E$	$3A + 2E$	$3A + 3E$
C_{2v}	A_1	$A_2 + B_1 + B_2$	$2A_1 + B_1 + B_2$	$A_1 + 2B_1 + 2B_2$	$3A_1 + 2B_1 + 2B_2$
C_2	A	$A + 2B$	$3A + 2B$	$3A + 4B$	$5A + 4B$
C_i	A	$3A$	$5A$	$7A$	$9A$
C_s	A'	$A' + 2A''$	$3A' + 2A''$	$3A' + 4A''$	$5A' + 4A''$

Fonte: (COTTON, 2006).

Legenda: DE: Dipolo Elétrico
DM: Dipolo Magnético

Como discutido anteriormente, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ não sofre alterações consideráveis pela perturbação do campo cristalino, fazendo com que essa transição possa ser utilizada como referência de intensidade. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é então utilizada para o cálculo da probabilidade (A_{0J}) das demais transições, tempo de vida radiativo (τ_{rad}), eficiência quântica (η) e parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω) [DE SÁ et al., 2000; BINNEMANS, 2015]. Assim, a taxa de decaimento da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ para o íon európio é dada por:

$$A_{01} = 3,1 \cdot 10^{-12} \bar{\nu}^3 n^3 \quad \text{Equação 7}$$

Onde: A_{01} e $\bar{\nu}$ são a probabilidade e o baricentro da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ respectivamente, n é o índice de refração do meio.

As taxas de decaimento radiativo para as demais transições são calculadas a partir dos espectros de emissão obtidos experimentalmente ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$.

$$A_{0 \rightarrow J} = \frac{A_{0 \rightarrow 1} \bar{\nu}_{0 \rightarrow 1}}{S_{0 \rightarrow 1}} \cdot \left(\sum_{J=1}^4 \frac{S_{0 \rightarrow J}}{\bar{\nu}_{0 \rightarrow J}} \right) \quad \text{Equação 8}$$

Onde: S_{0J} denota a área sob a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ e $\bar{\nu}_{0J}$ corresponde ao baricentro da transição.

O valor de A_{RAD} é obtido pela soma das taxas individuais. Conforme mostrado abaixo:

$$A_{RAD} = \sum_J A_{0J} = A_{00} + A_{01} + A_{02} + A_{03} + A_{04} \dots \quad \text{Equação 9}$$

A Partir do tempo de vida experimental, calcula-se a taxa de decaimento não radiativo:

$$A_{RAD} + A_{NRAD} = \tau^{-1} \quad \text{Equação 10}$$

A eficiência quântica do processo (η) é calculada a partir da expressão:

$$\eta = \frac{A_{RAD}}{A_{Total}} = \frac{A_{RAD}}{A_{RAD} + A_{NRAD}} \quad \text{Equação 11}$$

Por fim, os parâmetros de Judd-Ofelt para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 2, 4, 6$) são obtidos por meio das equações 12 [MALTA; CARLOS, 2003].

$$A_{0 \rightarrow J} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{\lambda=2,4} \Omega_{\lambda} < {}^5D_0 \parallel U^{(\lambda)} \parallel {}^7F_J >^2 \quad \text{Equação 12}$$

Onde: a carga do elétron é simbolizada por e , $\hbar$ é a constante de Plank reduzida, c é a velocidade da luz, ω é a frequência angular da transição, n o índice de refração do meio e $< {}^5D_0 \parallel U^{(\lambda)} \parallel {}^7F_J >^2$ são os elementos de matriz reduzida ao quadrado.

1.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal o estudo espectroscópico de íons terras raras presentes em partículas de alumina e/ou compósitos obtidas pela metodologia de pirólise de aerossol.

Este amplo objetivo pode ser dividido em três objetivos específicos:

- Obtenção de matrizes inorgânicas por SP visando o controle do ambiente de coordenação dos íons Terras Raras durante o processo de pirólise.
- Síntese de sistemas compósitos a partir da co-dopagem com íons ítrio.
- Estudo dos processos de conversão ascendente de energia em compósitos aluminatos obtidos por pirólise de aerossol.

1.3 Técnicas de Análises

1.3.1 Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência na região do visível foram obtidos no espectrofluorímetro FluoroLog 3 Horiba-Jobin Yvon SPEX TRIAX 550 equipado com monocromador duplo de excitação F182D e fotomultiplicadora Hamamatsu R928 operando em 900 W. Os espectros de excitação e emissão foram coletados por meio de uma lâmpada contínua enquanto que os tempos de vida por uma lâmpada pulsada de xenônio de 450 W. Os espectros de conversão ascendente foram obtidos utilizando como fonte de excitação um laser de diodo DMC Group 980 nm com potência (P) de 300 a 1000 mW cedido pela Profa. Rogéria R. Gonçalves do laboratório Mater Lumen do DQI da USP-Ribeirão Preto. Essas medidas foram realizadas no laboratório do Prof. Dr. Osvaldo Serra de Terras Raras do DQI da USP-Ribeirão Preto.

Os estudos da luminescência dos complexos sintetizados no Apêndice foram realizados a partir dos espectros de excitação, emissão e tempo de vida a temperatura do N₂ líquido 77 K. Os demais espectros e foram obtidos a temperatura ambiente.

Os espectros na região do infravermelho próximo foram obtidos todos a temperatura ambiente em um espectrofluorímetro FluoroLog 3 Horiba-Jobin Yvon utilizando como detector fotomultiplicadora Hamamatsu H10330-75 NIR. Os espectros de excitação e emissão foram coletados por meio de uma lâmpada contínua enquanto que os tempos de vida por uma lâmpada pulsada de xenônio de 450 W. Essas medidas foram realizadas no laboratório do Prof. Dr. Lucas A. Rocha e do Prof. Eduardo J. Nassar de Sol-Gel da Universidade de Franca.

1.3.2 Difratometria de raios X

Análises de difração de raios X em pó foram realizadas no equipamento Miniflex Rigaku II com radiação de cobre K α , com $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, numa faixa de 2θ entre 10 a 90°. Essas medidas foram realizadas no laboratório do Prof. Dr. Lucas A. Rocha e do Prof. Eduardo J. Nassar de Sol-Gel da Universidade de Franca.

1.3.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR foram coletados na região de 4000 a 400 cm^{-1} em um espectrômetro foram obtidos empregando o espectrometro Shimadzu IR Prestige-21, com resolução de 2 cm^{-1} utilizando-se pastilhas de KBr no laboratório do Prof. Dr. Osvaldo Serra de Terras Raras do DQI da USP-Ribeirão Preto.

1.3.4 Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman

Os espectros de Raman foram adquiridos num espectrômetro Micro-Raman LabRam HR da Horiba-Jobin Yvon com excitação pelo laser de He-Ne (632,8nm) e resolução de 0,3 cm^{-1} no laboratório de Materiais Fotônicos do Prof. Dr. Sidney Ribeiro do Instituto de Química de Araraquara – IQ-UNESP.

1.3.5 Microscopia de eletrônica de varredura (MEV)

Microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o ZEISS EVO 50 e o EDS (Espectrometria de energia dispersiva de raios X) acoplado ao microscópio da marca IXRF Systems do modelo 500 Digital processing. Para recobrimento das amostras com ouro foi utilizado o pulverizador Baltec SCD 050 Sputter Coater.

1.3.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As micrografias eletrônicas de transmissão (MER) foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JEM-2100F-EDS. Essas análises foram realizadas no Centre de Microcaractérisation Raimond Castaing, Toulouse – França. Operação entre 80 a 200kV e a resolução à 200kV foi igual a 0,23 nm (pontal) e 0,1 (linha).

1.3.7 Potencial Zeta

Curvas de potencial Zeta em função do pH foram obtidas em um equipamento Zetasizer Nano ZS – Malvern Instruments acoplado ao titulador multiuso MPT-2 – Malvern Instruments. As amostras (1 mg/mL) foram dispersas em uma solução de cloreto de sódio (0,001 mol/L) e a variação do pH foi feita pela adição de HCl (1 mol/L) e de NaOH (1 mol/L) na faixa do pH 3 ao pH 12.

1.3.8 Análise Térmica

As curvas da termogravimetria (TG), termogravimetria diferencial (DTG) e a calorimetria diferencial de varredura (DSC) dos produtos obtidos por pirólise de aerossol foram medidos simultaneamente no intervalo 20-1200 ° C, utilizando um instrumento SDT Q600 Ta, com rampa de aquecimento de 20 °C/minuto e fluxo de ar de 100 mL/min. Todas as medições foram efetuadas à temperatura ambiente.

1.3.9 Refletância difusa

Os espectros de refletância difusa foram coletados a temperatura ambiente utilizando um espectrômetro Varian Carry 5000 Uv-Vis-NIR na região de 235 a 575 nm no laboratório de Materiais Fotônicos do Prof. Dr. Sidney Ribeiro do Instituto de Química de Araraquara – IQ-UNESP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAL. **Bauxita no Brasil**. [s.l.] Associação Brasileira do Alumínio, 2017a.

ABAL. **Portal ABAL**. Disponível em: <<http://abal.org.br>>. Acesso em: 14 out. 2017b.

APBLETT, A. W. Aluminum: Inorganic Chemistry . In: **Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry**. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2011.

BETTENCOURT-DIAS, A. de B. D. **Luminescence of lanthanide ions in coordination compounds and nanomaterials**. 1. ed. New York: Wiley, 2014.

BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015.

BOGDAN, N.; VETRONE, F.; OZIN, G. A.; CAPOBIANCO, J. A. Synthesis of Ligand-Free Colloidally Stable Water Dispersible Brightly Luminescent Lanthanide-Doped Upconverting Nanoparticles. **Nano letters**, v. 11, n. 2, p. 835–840, fev. 2011.

BOISSIERE, C.; GROSSO, D.; CHAUMONNOT, A.; NICOLE, L.; SANCHEZ, C. Aerosol Route to Functional Nanostructured Inorganic and Hybrid Porous Materials. **Advanced Materials**, v. 23, n. 5, p. 599–623, 1 fev. 2011.

CAIUT, J. M. A.; BAZIN, L.; MAURICOT, R.; DEXPERT, H.; RIBEIRO, S. J. L.; DEXPERT-GHYS, J. Luminescent nano-composites generated from a spray. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 42–44, p. 4860–4864, nov. 2008.

CAIUT, J. M. A.; DEXPERT-GHYS, J.; KIHN, Y.; VERELST, M.; DEXPERT, H.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Elaboration of boehmite nano-powders by spray-pyrolysis. **Powder Technology**, v. 190, n. 1–2, p. 95–98, 2009.

CAIUT, J. M. A.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y.; DEXPERT-GHYS, J.; VERELST, M.; DEXPERT, H. Synthesis and luminescence properties of water dispersible Eu³⁺ - doped boehmite nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 18, n. 45, p. 455605/1-455605/8, 2007.

CAIUT, J. M. de A. **Estudo de aluminóxanos dopados com íons Eu³⁺ e preparação de híbridos orgânicos-inorgânicos**. 2006. Universidade Estadual Paulista, 2006.

CAO, G.; WANG, Y. **nanostuctures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications**. 2. ed. [s.l.] World Scientific Publishing Company, 2011.

CARNALL, W. T.; GOODMAN, G. L.; RAJNAK, K.; RANA, R. S. A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single Crystal LaF₃. **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, n. 7, p. 3443, 1989.

CARRÉ, S.; GNEP, N. S.; REVEL, R.; MAGNOUX, P. Characterization of the acid-base properties of transition aluminas by model reaction and correlation with IR study. **Zeolites and related materials: Trends, targets and challenges**, v. 174, n. Part B, p. 973–976, 2008.

CARVALHO, A. **As Bauxitas no Brasil**. 1989. Universidade de São Paulo, 1989.

CHANG, M.; TIE, S. Fabrication of Novel Luminor $Y(2)O(3):Eu(3+)@SiO(2)@YVO(4):Eu(3+)$ with Core/shell Heteronanostructure. **Nanotechnology**, v. 19, n. 7, p. 75711, fev. 2008.

CONSTANTINO, V. R. L.; ARAKI, K.; SILVA, D. de O.; OLIVEIRA, W. de. **Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático** Química Nova scielo, 2002.

COTTON, S. A. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. West Sussex: John Wiley & Sons, 2006.

DA LUZ, A. B.; LINS, F. F. **Rochas e minerais industriais**. [s.l: s.n.]

DE SÁ, G. F.; MALTA, O. L.; DE MELLO DONEGÁ, C.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; DA SILVA, E. F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, n. 1, p. 165–195, 2000.

DE SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. **Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas** Química Nova scielo, 2014.

DEMICHELIS, R.; CIVALLERI, B.; NOEL, Y.; MEYER, A.; DOVESI, R. Structure and stability of aluminium trihydroxides bayerite and gibbsite: A quantum mechanical ab initio study with the Crystal06 code. **Chemical Physics Letters**, v. 465, n. 4, p. 220–225, 2008.

DIGNE, M.; RAYBAUD, P.; SAUTET, P.; REBOURS, B.; TOULHOAT, H. Comment on “Examination of Spinel and Nonspinel Structural Models for γ - Al_2O_3 by DFT and Rietveld Refinement Simulations”. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 41, p. 20719–20720, 1 out. 2006.

DIGNE, M.; SAUTET, P.; RAYBAUD, P.; EUZEN, P.; TOULHOAT, H. **Use of DFT to achieve a rational understanding of acid–basic properties of γ -alumina surfaces**. [s.l: s.n.]v. 226.

GIA. **Gem Reference Guide**. [s.l.] Gemological Institute of America, 1995.

GORLLER-WALRAND, C.; FLUYT, L.; CEULEMANS, A.; CARNALL, W. T. Magnetic dipole transitions as standards for Judd-Ofelt parametrization in lanthanide spectra. **Journal of Chemical Physics**, v. 95, n. 5, p. 3099–3106, 1991.

GURAV, A.; KODAS, T.; PLUYM, T.; XIONG, Y. Aerosol processing of materials. **Aerosol Science and Technology**, v. 19, n. 4, p. 411–452, 1993.

HAENNINEN, P.; HAERMAE, H. **Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects**. [s.l.] Springer GmbH, 2011.

JOFFIN, N. **Synthèse par pyrolyse d'Aérosol et Caractérisation de Luminophores: Y2O3 :Eu3+ et Zn2SiO4 :Mn2+ pour application dans les Panneaux à Plasma.** 2004. Centre d'Élaboration des Matériaux et d'Étude Structurale, 2004.

KROKIDIS, X.; RAYBAUD, P.; GOBICHON, A.-E.; REBOURS, B.; EUZEN, P.; TOULHOAT, H. Theoretical Study of the Dehydration Process of Boehmite to γ -Alumina. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 22, p. 5121–5130, 1 jun. 2001.

LASTUSAARI, M.; LAAMANEN, T.; MALKAMÄKI, M.; ESKOLA, K. O.; KOTLOV, A.; CARLSON, S.; WELTER, E.; BRITO, H. F.; BETTINELLI, M.; JUNGNER, H.; HÖLSÄ, J. The Bologna Stone: history's first persistent luminescent material. **European Journal of Mineralogy**, v. 24, n. 5, p. 885–890, 2012.

LIDE, D. R. **CRC Handbook of chemistry and physics.** 72. ed. Boston: CRC Press LLC, 1992.

MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 889–895, dez. 2003.

MEI, X.; CHEN, D.; LI, N.; XU, Q.; GE, J.; LI, H.; YANG, B.; XU, Y.; LU, J. Facile preparation of coating fluorescent hollow mesoporous silica nanoparticles with pH-sensitive amphiphilic diblock copolymer for controlled drug release and cell imaging. **Soft Matter**, v. 8, n. 19, p. 5309–5316, 2012.

OKUYAMA, K.; ABDULLAH, M.; WULED LENGGORO, I.; ISKANDAR, F. Preparation of functional nanostructured particles by spray drying. **Advanced Powder Technology**, v. 17, n. 6, p. 587–611, 2006.

ROCHA, L. A. **Materiais meso-estruturados luminescentes.** 2010. Universidade Estadual Paulista, 2010.

ROCHA, L. A.; CAIUT, J. M. A.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; MARTINES, M. A. U.; FREIRIA, J. do C.; DEXPERT-GHYS, J.; VERELST, M. Non-leachable highly luminescent ordered mesoporous SiO₂ spherical particles. **Nanotechnology**, v. 21, n. 15, p. 155603, 2010.

SALEM, R. E. P.; CHINELATTO, A. S. A.; CHINELATTO, A. L. **Síntese de pós de alumina por meio de um método Pechini modificado com adição de sementes em diferentes atmosferas de calcinação** Cerâmica scielo, 2014.

SANTOS, P. de S.; COELHO, A. C. V.; SANTOS, H. de S.; KIYOHARA, P. K. **Hydrothermal synthesis of well-crystallised boehmite crystals of various shapes** Materials Research scielo, 2009.

SENADO FEDERAL. Em Discussão. **Revista de audiências públicas do Senado Federal**, set. 2013.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Inorganic chemistry.** 3. ed. Oxford: Oxford University Press, 1999.

SKRABALAK, S. E.; SUSLICK, K. S. Porous Carbon Powders Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 39, p. 12642–12643, 1 out. 2006.

SUH, W. H.; SUSLICK, K. S. Magnetic and Porous Nanospheres from Ultrasonic Spray Pyrolysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 34, p. 12007–12010, 1 ago. 2005.

TANNER, P. A. Lanthanide luminescence in solids. **Springer Series on Fluorescence**, v. 7, n. Lanthanide Luminescence, p. 183–234, 2011.

VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. 2. ed. [s.l.] John Wiley and Sons, 2012.

VARGEL, C. **Corrosion of aluminium**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2004.

WEFERS, K.; MISRA, C. **Oxides and Hydroxides of Aluminum**. Pittsburgh: Aluminum Company of America, 1987.

WYBOURNE, B. G.; SMEN TEK, L. **Optical Spectroscopy of Lanthanides: Magnetic and Hyperfine Interactions**. 1. ed. [s.l.] CRC Press, 2007.

Capítulo 2

2.1 Apresentação

O interesse na síntese em materiais luminescentes visando um controle eficiente das propriedades ópticas e espectroscópicas tem sido alvo de muitos estudos, tendo como objetivo, a concepção de novos dispositivos fotônicos. Nesse sentido, as partículas dopadas com íons de terras raras (TR) constituem um importante campo de pesquisa, devido as suas características espectroscópicas únicas, caracterizadas pelas transições 4f-4f [MALTA; CARLOS, 2003], abordadas de forma mais detalhada no Capítulo 1. Do ponto de vista industrial os materiais luminescentes possuem um vasto campo de aplicações, sendo por exemplo, utilizados na fabricação de nano-termômetros [ANANIAS et al., 2015], lasers [MOURA et al., 2015; FU et al., 2016], lâmpadas UVC /dielectric barrier discharge (DBD) [CAIUT, *et al.*, 2011], e marcadores luminescentes [DUARTE et al., 2013; JUSTINO et al., 2016]. Para essas aplicações, um sistemático controle dos diferentes parâmetros é necessário, tal como, o ambiente químico do íon emissor, a energia de fônon, a simetria local do íon, e a solubilidade do íon terra rara na matriz. A metodologia baseada na pirólise de aerossol permite obter materiais luminescentes, assim como, óxidos metálicos amorfos, cerâmicas e supercondutores na forma de pó ou filmes [CAIUT, *et al.*, 2009] em escala industrial ou de laboratório. A metodologia de pirólise de aerossol permite facilmente o ajuste de uma ampla faixa das temperaturas de pirólise utilizadas na síntese (100 a 1000 °C ou mais), possibilitando que as fases desejadas possam ser alcançadas em uma única etapa, como por exemplo, γ -Al₂O₃ de alta porosidade [CAIUT, *et al.*, 2007] ou sílica mesoporosa [ROCHA et al., 2010]. Como discutido no Capítulo 1, em decorrência do rápido tratamento térmico, característico do método SP, a simetria do íon emissor será consequência do ambiente imposto pela estrutura cristalina ou amorfa da matriz sólida final. Sendo assim, as partículas nanométricas ou sub-micrométricas obtidas como produto final, terão ambientes de simetria heterogêneos para íons TR³⁺ [CAIUT *et al.*, 2007; CAIUT *et al.*, 2008], ocasionando bandas de emissão mais largas. Dessa forma, é de interesse a obtenção de matrizes inorgânicas por pirólise de aerossol, com a manutenção do sítio de simetria dos íons európio após o processo de pirólise. A estratégia implementada foi escolher um meio estável, protegendo os íons terras raras ativos de perturbações externas, estável tanto do ponto de vista químico e térmico no processo de pirólise. O YVO₄:Eu³⁺ foi escolhido por possuir sítios de simetria bem definidos e a subsequente incorporação destas nanopartículas na matriz hospedeira de alumina por SP se tornou uma forma eficaz de sintetizar materiais a base de terras raras sem alteração na

simetria do íon európio após a síntese a elevadas temperaturas utilizada no processo SP. O $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tem sido usado como luminóforo vermelho (desde 1964), se tornando então um bom precursor. Sua estrutura cristalina, onde os íons Y^{3+} podem ser substituídos por íons Eu^{3+} , permite uma alta solubilização dos íons de terras raras [HUIGNARD et al., 2003] com rendimentos quânticos elevados. É notável que os coeficientes de absorção molar (ϵ) dos íons lantanídeos trivalentes são pequenos porque as transições $4fN$ são proibidas pela regra de Laporte e consequentemente a emissão é muito fraca quando a excitação ocorre pelos níveis ^{2S+1}L do íon RE^{3+} [BINNEMANS, 2015]. Dessa forma, o YVO_4 é importante por exibir uma banda de absorção intensa ($O \rightarrow VO_4^{3-}$) que permite transferir energia para os íons európio de forma eficiente, aumentando deste modo a intensidade de emissão. Nanopartículas de $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ podem ser sintetizadas por co-precipitação [GIAUME et al., 2005], microemulsão reversa [ALTHUES et al., 2007] e síntese hidrotermal [ZHANG et al., 2014]. Neste trabalho, optou-se pela metodologia de co-precipitação na presença de citrato de sódio, a qual limita o crescimento das partículas e impede a agregação [GIAUME et al., 2005], visto que uma das etapas necessárias à síntese é a obtenção de uma suspensão estável como precursor da metodologia SP. Como já se observou, ortovanadatos de terras raras dopados com lantanídeos ($\text{LaVO}_4:\text{RE}$) são relatados com a preparação de diferentes materiais multifuncionais, como laser [RAPAPORT et al., 1999], sensores luminescentes [DUÉE et al., 2015], cintiladores [LEMPICKI et al., 1992], biomarcadores e sistemas de liberação de fármacos [CHENG et al., 2012; JUSTINO et al., 2016]. Huignard et al. mostrou as vantagens do revestimento com sílica das nanopartículas de $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, especialmente evitando efeitos de supressão pela absorção de água dessas partículas, entre outros efeitos [HUIGNARD et al., 2003]. Trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa foram realizados de forma a recobrir o YVO_4 com sílica mesoporosa para o desenvolvimento de nanopartículas luminescentes não citotóxicas para liberação de fármacos [JUSTINO et al., 2016]. As nanopartículas aqui obtidas pela metodologia por pirólise de aerossol possuem a vantagem de serem facilmente escalonadas do nível laboratorial ao industrial. Este capítulo teve como objetivo a síntese de materiais luminescentes com perfis de emissão semelhantes ao precursor após o processo de pirólise de aerossol. Para isto foi realizada a síntese e caracterização de nanopartículas de vanadato de ítrio dopadas com európio. Estas nanopartículas foram dispersas em sol de boehmita, formando uma dispersão estável a

qual foi pirolisada. Os compostos $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:YVO}_4/\text{Eu}^{3+}$ obtidos foram caracterizados quanto a sua estrutura, morfologia e quanto as suas propriedades luminescentes.

2.2 Descrição da parte experimental

2.2.1 Síntese dos nitratos de terras raras

Previamente ao preparo das soluções, os óxidos de európio e ítrio utilizados na síntese do precursor vanadato foram calcinados por 3 horas a 700 °C em mufla ao ar. Esta etapa visa a eliminação de umidade e de carbonato, para uma melhor aferição da massa a ser pesada. Posteriormente, soluções aquosas de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ com concentração 0,1 mol/L foram preparadas a partir dos respectivos óxidos (115 mg Y_2O_3 e 179 mg de Eu_2O_3) com agitação constante e aquecimento a 60°C em presença de ácido nítrico. O pH da solução foi ajustado entre 4 e 5.

A padronização das soluções foi feita por titulação complexométrica direta utilizando o indicador alaranjado de xilenol, devido a sua facilidade e precisão [ABRÃO, 1994]. A titulação foi realizada com auxílio de uma microbureta, tendo o EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) (0,1 mol/L) como titulante. A partir de uma alíquota de 50 μL da solução de nitrato de terra rara a qual foi diluída em aproximadamente 3 mL de tampão HOAc/NaOAc (ácido acético glacial/acetato de sódio) de concentração 0,2 mol/L e pH 5,88 na presença do indicador e em agitação constante, a solução foi padronizada [LYLE *et al.*, 1963].

2.2.2 Síntese de Nanopartículas de $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ (via co-precipitação)

Então, em 9 mL da solução aquosa de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ (0,1mol/L) adicionou-se 1 mL da solução de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (0,1 mol/L). Em seguida, gota a gota e sob agitação constante adicionou-se 7,5 mL de uma solução aquosa de citrato de sódio (0,1 mol/L). Finalmente, adicionou-se ao meio reacional 10 mL de Na_3VO_4 (0,1 mol/L). A suspensão obtida foi aquecida por 1 hora à 60 °C, e dialisada por 7 dias [GIAUME *et al.*, 2005].

2.2.3 Síntese do Sol de Boehmita

A Boehmita foi preparada pelo método sol-gel a partir da hidrólise controlada do alcóxido de alumínio utilizando o ácido nítrico como agente peptizante, segundo o método proposto por Yoldas *et al.* [YOLDAS, 1975]. Adicionou-se 26,29 g (0,1 mol) do precursor tri(sec-butóxido) de alumínio em 300 mL de água MiliQ com temperatura controlada a 83°C. Após 2 horas de agitação o ácido nítrico foi adicionado a uma razão molar de 0,07 $\text{HNO}_3/\text{Al}^{3+}$. Por fim o volume foi ajustado para 500 mL, sendo a concentração final 0,2 mol/L.

2.2.4 Síntese das nanopartículas de Alumina de transição ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) incorporadas com nanopartículas de $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ via Pirólise de aerossol

Em 100 mL do sol de Boehmita (0,2 M) adicionou-se 50 mL da suspensão contendo $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ (0,01 mol/L) e também, 20 mL de etanol para diminuir a tensão superficial do meio reacional para facilitar o processo nebulização no sistema de pirólise de aerossol. Esta suspensão foi utilizada como precursora na síntese de pirólise de aerossol (do inglês Spray Pirólise – SP). As condições da síntese via SP são descritas no tópico 2.3.6.

2.2.5 Síntese das nanopartículas de Alumina de transição dopadas com európio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$)

Partículas contendo somente alumina na fase gama dopadas com o európio, foram sintetizadas por pirólise de aerossol, como comparativo para as análises de luminescência e potencial Zeta. Na obtenção do precursor boehmita, neste caso, seguiu-se o procedimento descrito no tópico 2.2.3, entretanto, o alcóxido de alumínio foi hidrolisado em uma solução aquosa de $\text{EuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ respeitando a proporção Al:Eu para obter um composto com dosagem de 5 % de Eu^{3+} . Esta solução foi pirolisada conforme as condições abaixo (tópico 2.2.6).

2.2.6 Condições experimentais do sistema de pirólise de aerossol.

A síntese das nanopartículas ocorre pela passagem da solução precursora através de zonas de tratamentos térmicos e são coletadas por um filtro eletrostático conforme esquematizado na Figura 24. Na síntese da Alumina de transição (γ -Al₂O₃) incorporadas com nanopartículas de YVO₄:Eu³⁺, a temperatura da zona de secagem **(1)** foi mantida em 120°C, para a zona de decomposição ou zona de pirólise **(2)**, a temperatura foi mantida em 700°C. A temperatura de 150°C na pós-pirólise **(3)** e também no filtro eletrostático **(4)**, evitando a condensação de água nestas zonas e a consequente perda do produto obtido. O aerossol foi gerado por uma pastilha piezoelétrica de 2,4 MHz de frequência, o fluxo do gás de arraste (ar) foi de 0,1 m³/h e os produtos foram coletados por um filtro eletrostático operando a voltagem de 12kV.

Figura 24: Representação esquemática das etapas envolvidas no sistema de pirólise de aerossol.

Fonte: Produção do próprio Autor.

2.3 Resultados e Discussão

2.3.1 Difração de raios X

Dentre as estruturas cristalinas possíveis dos orto-vanadatos de terras raras (TRVO_4) a forma mais comum é a estrutura tetragonal de zircônia, possuindo parâmetros de rede $a=b= 7,117 \text{ \AA}$, $c= 6,289 \text{ \AA}$ e grupo espacial D_{4h} ($I4_1/\text{amd}$) [HUANG *et al.*, 2013] para o YVO_4 . Na estrutura, os átomos de ítrio são coordenados com oito átomos de oxigênio, enquanto que os átomos de vanádio são tetracoordenados. A cela unitária da estrutura tetragonal de zircônia é representada no esquema abaixo (Figura 25).

Figura 25: Estrutura cristalina do YVO_4 (D_{4h}) (a) cela unitária mostrando os átomos de ítrio no centro do octaedro (verde) e de vanádio no centro do tetraedro (azul) as ligações V-O.

Fonte: Adaptado de HUANG *et al.*, 2013 e de GUBANOV *et al.*, 1977.

Por sua vez, o produto final mais estável do tratamento térmico da fase boehmita é a fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Porém a conversão dos hidratos de alumínio ao produto óxido, passa por fases intermediárias as quais são chamadas de alumina de transição ($\eta, \gamma, \chi, \delta, \kappa$ e θ), sendo sua formação resultado da eliminação de água durante o processo aquecimento e do colapso de suas estruturas lamelares, seguido da migração de átomos de alumínio através do retículo de oxigênio [FERREIRA et al., 2011], causando uma mudança no número de coordenação dos átomos de alumínio, de tetra a hexacoordenado, para estruturas tetraédrica e octaédricas, exceções podem ocorrer como na andaluzita Al_2SiO_5 (pentacoordenada) [CHEN *et al.*, 1992]. A boehmita possui estrutura ortorrômbica e sua célula unitária consiste em duas camadas duplas com os átomos de alumínio no centro octaedro $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ distorcido (Figura 26), estando os grupos hidroxilas localizados na superfície das camadas duplas [CAIUT, *et al.*, 2007].

Figura 26: Estrutura da boehmita ($\gamma\text{-AlOOH}$). O alumínio se localiza no centro octaedro. Os círculos pequenos (vermelho) são oxigênios em ponte entre dois octaedros e os círculos maiores (azul) oxigênios dos grupos hidroxila.

Fonte adaptada: de [CAIUT *et al.*, 2007].

A síntese via SP produz geralmente partículas nano e sub-micrométricas que aliada ao rápido tratamento térmico da amostra, devido a velocidade de passagem do produto no meio reacional pelas zonas térmicas, apresentam estruturas nanocristalinas, como foi corroborado pelos difratogramas para as partículas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:YVO}_4/\text{Eu}^{3+}$ e $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ (Figura 27). Contudo, o controle da temperatura utilizada durante o processo possibilita a conversão do precursor boehmita ($\gamma\text{-AlOOH}$) em alumina de transição.

Figura 27: Difratoograma de raios X de pós para a amostra (a) $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtida por co-precipitação e (b) $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{YVO}_4/\text{Eu}^{3+}$ obtida via SP.

Fonte: Próprio Autor.

Por meio da análise do difratograma referente à amostra obtida via co-precipitação, comprovou-se a formação da estrutura nanocristalina para $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ através dos picos relativos aos planos (200), (112), (312), (332) nas posições 2θ igual a 25, 33, 49, 62° [JCPDS 17-0341] [HUIGNARD; GACOIN; BOILOT, 2000; CHO; HUH, 2011]. A presença de picos alargados são tanto um indicativo da baixa cristalinidade da amostra, quanto característicos para partículas de dimensões nanométricas ($\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$).

O difratograma referente à amostra $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{YVO}_4/\text{Eu}^{3+}$ apresenta picos largos e mal resolvidos característicos de partículas com baixa cristalinidade. Os picos relativos aos planos (400) e (440) nas posições 2θ igual a 46 e 67° [JCPDS 10-0425] [LIU et al., 2008], evidenciam a formação da fase gama da alumina de transição ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) [CAIUT et al., 2007, 2009], resultado já esperado devido a temperatura da síntese ser de 700 °C. A presença do pico na posição 2θ igual a 25°, presente na amostra $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{YVO}_4/\text{Eu}^{3+}$ corrobora a afirmação de que houve a incorporação das partículas $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ na matriz alumina.

2.3.2 Espectroscopia vibracional

Os espectros vibracionais na região do infravermelho para as amostras $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ e das partículas compósitas $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ são apresentados na Figura 28.a. O $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ apresenta duas bandas de absorção, a primeira na região de 1592 atribuída $\nu_a(\text{COO})$ ao estiramento assimétrico e em 1395 cm^{-1} $\nu_s(\text{COO})$, que se refere ao estiramento simétrico dos grupos carboxílicos dos ligantes citratos [NAKAMOTO, 2009]. Apesar do processo de diálise retirar o excesso de citrato, resíduos ainda se encontram adsorvidos nas superfícies das partículas, como observado por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 29.a), visto que estas não foram submetidas a tratamento térmico posterior a síntese. Por sua vez a estrutura do tetragonal de zircônia possui sete modos de vibração ativos no infravermelho ($3A_{2u}$ e $4E_u$), sendo o pico em 804 cm^{-1} e o ombro em 920 cm^{-1} atribuídos aos modos E_u e A_{2u} da ligação V-O [LU et al., 2003; YANG, 2010]. Por fim, uma banda larga referente ao estiramento simétrico $\nu(\text{O-H})$ com máximo em 3415 cm^{-1} sugere a presença de água adsorvida na superfície das nanopartículas. O Espectro da amostra $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ também evidencia a presença das bandas referentes aos grupos citratos, porém a banda relacionada as vibrações $\nu(\text{V-O})$ são sobrepostas a banda larga na região de $600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ que é característica da γ -alumina de baixa cristalinidade. A banda larga na região de 3500 cm^{-1} é atribuída aos grupos hidroxilas adsorvidas na superfície da alumina.

Figura 28: (Esquerda) Espectros vibracionais no infravermelho para as amostras (a) $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ e (b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ e (direita) Raman para a amostra $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$.

Fonte: Próprio Autor.

O espectro de Raman para a amostra $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ são apresentados na Figura 28.b. As vibrações dos modos externos, relacionadas ao retículo cristalino, dos íons VO_4^{3-} e Y^{3+} na estrutura YVO_4 normalmente estão a baixas frequências vibracionais como os observados em 151 cm^{-1} (E_g), os modos vibracionais internos relacionados ao íon VO_4^{3-} foram atribuídas as vibrações de estiramento simétrico (ν_1 , A_{1g}) em 887 cm^{-1} e a deformação simétrica (ν_2 , $A_{1g} + B_{2g}$) em 381 cm^{-1} e 263 cm^{-1} respectivamente. Por sua vez o estiramento assimétrico (ν_3 , $A_{1g} + E_g$) ocorre em 805 e 834 cm^{-1} respectivamente e a deformação assimétrica (ν_4 , B_{1g}) é observável em 874 cm^{-1} [WILKINSON, 1971; VORON'KO et al., 2009; MANJÓN et al., 2010].

2.3.3 Análise Morfológica

Por outro lado, o precursor de vanadato de ítrio dopado com íons európio quando preparados por metodologia de co-precipitação frente à estabilização de citrato [GIAUME et al., 2005] produz nanopartículas na dimensão inferior a 15 nm imerso em citrato, Figura 29, como observado pela distribuição de partículas obtidas por espalhamento dinâmico de luz (DLS) em meio aquoso.

Figura 29: Microscopia eletrônica de transmissão e b) Distribuição do raio hidrodinâmico referente as nanopartículas de $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtidas pelo método de co-precipitação.

Fonte: Próprio Autor.

As partículas de alumina de transição com vanadato de ítrio dopado com európio, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ foram obtidas como partículas plenas (não ocas) e com morfologia esférica, conforme ilustrada pela microscopia eletrônica de varredura da Figura 30.

A distribuição de tamanho das partículas é compatível com as obtidas pelo processo SP, obtendo-se materiais com uma larga distribuição de tamanho entre 2 μm e 100 nm e um diâmetro médio de 600 nm, como mostrado no histograma da Figura 31. Conforme demonstrado na Figura 24 (região 1 esquema spray pirólise), ocorre a secagem inicial das gotículas por evaporação e concomitante coalescência produzindo partículas sólidas com grande distribuição de tamanho, representadas na Figura 24 (região 1.A e 1.B).

A utilização de alcóxido de alumínio como precursor deve promover a geração de partículas cheias durante o processo de SP. A conversão da gota de aerossol em partícula sólida depende da escolha apropriada do precursor [OKADA et al., 1993] e do controle de muitas outras variáveis do processo [ASHGRIZ, 2006; ESLAMIAN; AHMED; ASHGRIZ, 2009]. Por exemplo, na Figura 24 (região 1), a gota irá secar e conseqüentemente sofrer uma redução no seu tamanho, neste momento, os precursores precipitarão na superfície da gota. Como consequência, a concentração de precursores no centro da gota irá diminuir e resultados diferentes podem ser observados, como as partículas ocas ou segregação das fases devido a diferença de solubilidade dos precursores. Neste caso específico, o alcóxido de alumínio promove o processo de polimerização contínuo para produzir a fase Gel, de modo que a estrutura tridimensional será formada no precursor e essa rede permanecerá na gotícula na zona de secagem. A estrutura de Gel permite a evaporação do solvente sem a precipitação apenas na superfície e evita a segregação do precursor.

Figura 30: Micrografia eletrônica de varredura para as partículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:YVO}_4/\text{Eu}^{3+}$ a) ampliadas 10 mil vezes e b) 50 mil vezes.

Fonte: Próprio Autor.

Figura 31: Distribuição do diâmetro médio de 300 partículas mensuradas através da micrografia (Figura 30.a) das partículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$, usando o software ImageJ.

Fonte: Próprio Autor.

As análises por MET são particularmente úteis na obtenção de informações sobre a fase e a cristalinidade da amostra $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{/YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ sintetizada. As micrografias obtidas por MET com o respectivo padrão de difração de elétrons de área selecionada (abreviada como SAED, do inglês *selected area electron diffraction*) são apresentados na Figura 32. As imagens obtidas caracterizam a estrutura nanofibrosa das partículas esféricas (Figura 32.b), como consequência do uso do precursor *sol* de boehmita e das condições de síntese utilizadas. Pela imagem de MET em campo claro (do inglês, *Bright Field*) não foi possível observar as pequenas partículas de $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ (cerca de 15 nm) no interior das amostras de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{/YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$. Na metodologia SP, é praticamente impossível obter uma mistura de partículas com composição homogênea (por exemplo, partículas esféricas puramente de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e outras puramente de $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$, misturadas na amostra final), devido a estabilidade do sistema precursor, *sol* de Boehmita mais suspensão de $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$, o qual permite que cada gota gerada pelo aerossol atue como um micro reator, e como consequência, sem separação de fases. Durante o processo ocorre a mudança de fase gerando a alumina de transição e a precipitação das partículas sólidas formadas no processo de SP [GURAV et al., 1993].

Sendo assim, esse mecanismo pode permitir a difusão das partículas $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ para o interior das partículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, devido a elevada estabilidade do YVO_4 em dispersão aquosa [GIAUME et al., 2005].

A presença das partículas cristalinas de $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ imersas nas amostras $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi confirmada pelo padrão SAED (Figura 32.c), devido a presença de anéis formados por padrões de pontos (spots de difração) nas posições esperadas para a estrutura tetragonal do YVO_4 [WIGLUSZ et al., 2014]. Por fim, pela imagem de MET em campo escuro foi observado pontos de difração brilhantes relacionados as estruturas nano-cristalinas do $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ tetragonal, dispersas dentro das partículas sub-micrométricas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 32.d).

Figura 32:(a) Microscopia eletrônica de varredura (MEV), (b) microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (FEG-MET), (c) padrão SAED e (d) Imagem em campo escuro (FEG-MET) para as nanopartículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{/YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$.

Fonte: Próprio Autor.

Com o intuito de obter-se informações adicionais as técnicas de MEV e MET, foi realizado a espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A técnica permitiu o mapeamento dos elementos químicos presentes nas partículas γ -Al₂O₃/YVO₄:Eu³⁺, possibilitando a determinação da distribuição dos elementos presentes nas partículas. A região destacada na Figura 33, refere-se ao aglomerado de partículas analisado, e através desta, observa-se a distribuição homogênea dos elementos oxigênio (vermelho), vanádio (azul), ítrio (roxo) e em maior concentração o alumínio (verde). A presença do íon európio não foi detectada pela técnica, porém a sua presença na estrutura do orto-vanadato de ítrio é confirmada pela espectroscopia de fotoluminescência.

Figura 33: a) Imagem de MEV do aglomerado de partículas analisadas, (b) espectro EDS e mapeamento elemental MEV-EDS das partículas $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ destacando a presença de oxigênio (vermelho), alumínio (verde), vanádio (azul) e ítrio (roxo).

Fonte: Próprio Autor.

2.3.4 Potencial Zeta

A Figura 34 mostra a influência da carga superficial da partícula em função do pH para as dispersões $\text{YVO}_4/\text{Eu}^{3+}$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{YVO}_4/\text{Eu}^{3+}$. O ponto isoelétrico (pI relativo a amostra sólida) para as partículas $\text{YVO}_4/\text{Eu}^{3+}$ (aproximadamente 7,0) foi maior que o valor encontrado na literatura (aproximadamente 6,0) [DE SOUSA FILHO et al., 2015], este fato pode ser explicado pela presença dos íons citratos adsorvidos na superfície da partícula, o qual é responsável por limitar o crescimento das nanopartículas e assegurar a estabilidade da dispersão coloidal. O ponto isoelétrico (pI) da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi obtido em pH 9,8, este valor é próximo aos encontrados na literatura para superfícies da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [ROBINSON; PASK; FUERSTENAU, 1964] e, finalmente, o valor do ponto isoelétrico das partículas $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{YVO}_4/\text{Eu}^{3+}$ foi em pH 9,6, esse resultado é corroborado com as estruturas propostas para a amostra, como nanopartículas $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ imersas em partículas sub-micrométricas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de baixa cristalinidade.

Figura 34: Curvas de potencial zeta das amostras $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (linha azul), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (linha vermelha) e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (linha preta).

Fonte: Próprio Autor.

2.3.5 Estudo espectroscópico

Análises de fotoluminescência foram realizadas para as partículas dos precursores $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$, assim como para o produto $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$. Dessa forma o perfil espectroscópico do íon európio em cada estrutura foi obtido.

Como discutido no Capítulo 1 – tópico 1.1.4, na boehmita ortorrômbica, os íons de alumínio ocupam sítios octaédricos e por processos de desidratação, a migração do átomo de alumínio ocorre formando tanto estruturas tetraédrica e octaédricos, quanto vacâncias na transformação da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [KROKIDIS et al., 2001]. Esta heterogeneidade de sítios de simetria resulta em um perfil de bandas mais alargadas das emissões $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$, quando o íon Eu^{3+} substitui o Al^{3+} na estrutura, conforme observado na Figura 35. Consequentemente, é difícil a obtenção de partículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopadas com európio mantendo um eficiente controle do ambiente de coordenação do íon emissor, e pela metodologia de SP este fato é praticamente impossível. Desta forma, escolheu-se uma estrutura inorgânica com sítios de íons Eu^{3+} bem definidas como precursor para a obtenção de compósitos a base de alumina, ou seja, mantendo as propriedades da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e com um perfil de emissão bem definido para o íon Eu^{3+} .

A escolha pelo $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ se deve a alta solubilidade para os íons Eu^{3+} , nessa estrutura, 15% (mol/mol, $\text{Y}^{3+}\text{:Eu}^{3+}$), com um rendimento quântico de luminescência próximo a 37% [HUIGNARD; GACOIN; BOILOT, 2000], com os íons európio ocupando um sítio bem definido. Os íons Eu^{3+} substituem os sítios do ítrio, coordenando com 8 oxigênios em uma simetria bisfenóide, D_{2d} [CHAKOUMAKOS; ABRAHAM; BOATNER, 1994; NINGTHOUJAM et al., 2009].

Os espectros de excitação e emissão para nanopartículas de $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ e o composto $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ (Figura 35) são condizentes com o íon Eu^{3+} na simetria D_{2d} substituindo o ítrio na estrutura tetragonal do YVO_4 .

Figura 35: Espectros de fotoluminescência obtidos à temperatura ambiente (a) excitação monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e (b) emissão sob $\lambda_{ex} = 270$ nm, para amostras de $YVO_4:Eu^{3+}$ (linha preta), $\gamma-Al_2O_3:Eu^{3+}$ (linha azul), $\gamma-Al_2O_3:YVO_4:Eu^{3+}$ (linha vermelha) e ampliação das emissões do nível 5D_1 observadas para as amostras $YVO_4:Eu^{3+}$.

Fonte: Próprio Autor.

Os espectros de excitação exibiram uma ampla banda de absorção atribuída ao estado de transferência de carga do oxigênio para os átomos de vanádio central ($O \rightarrow VO_4^{3-}$) a 276 nm [XU et al., 2010], consequência da simetria imposta às espécies VO_4^{3-} na simetria bisfenóide. A maior intensidade da absorção do vanadato quando comparado a transição f-f do íon Eu^{3+} (observado em espectros de comprimento de onda mais longo) é uma evidência de que a excitação do Eu^{3+} se dá principalmente através dos íons VO_4^{3-} [HUIGNARD et al., 2003; CHENG et al., 2012; LUO et al., 2012].

Para a amostra composta, observou-se um aumento da intensidade da banda de absorção do vanadato nos espectros de excitação, Figura 35.a, enquanto que os espectros de excitação foram normalizados pela intensidade da transição intra- $4f^6$ (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$) para o íon európio. Esse efeito foi consequência do recobrimento com γ - Al_2O_3 às partículas de $YVO_4:Eu^{3+}$, uma vez que a passivação da superfície do vanadato pelo recobrimento com a alumina reduz o processo de supressão. Por exemplo, as nanopartículas $YVO_4:Eu^{3+}$ podem conter hidroxilas, água adsorvida, bem como complexos citrato [HUIGNARD et al., 2003], sendo os grupos OH supressores da emissão dos íons európio.

Conforme esperado, os espectros de emissão para o $YVO_4:Eu^{3+}$ e a amostra composta foram mantidos inalterados. O espectro de emissão apresentou as bandas referentes às transições características ao íon európio nas regiões de 578, 592, 614, 650 e 700 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0, {}^7F_1, {}^7F_2, {}^7F_3, {}^7F_4$, respectivamente).

O perfil do espectro condiz com o európio no sítio de simetria esperado (D_{2d}) [HSU; POWELL, 1975; HUIGNARD et al., 2003]. Por outro lado, uma vez que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ é proibida na simetria D_{2d} [GEORGESCU et al., 2008], a presença dessa transição pode ser explicada devido às distorções da estrutura tetragonal YVO_4 . Além disso, foram observadas bandas de emissão provenientes de estados excitados elevados dos íons európio (5D_1 , and 5D_2) para o $YVO_4:Eu^{3+}$, sendo consequência da baixa energia de vibração do VO_4^{3-} [RIWOTZKI; HAASE, 1998].

As altas temperaturas comuns na síntese por pirólise de aerossol podem induzir a migração dos íons európios da estrutura do vanadato para a estrutura da alumina, em ambos os casos, o perfil não homogêneo para os espectros de emissão será observado (CAIUT et al., 2007). Mas os espectros de emissão inalterados observados para a amostra γ - $Al_2O_3/YVO_4:Eu^{3+}$ têm corroborado que a simetria de coordenação se manteve inalterada após o processo SP. Somente, um ligeiro estreitamento da banda de emissão ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ para a amostra compósita em comparação com o precursor YVO_4 foi observado, o qual é consistente com a maior cristalinidade atingida para o $YVO_4:Eu^{3+}$ devido à temperatura no processo de pirólise. O tempo de vida médio para o estado excitado 5D_0 para a amostra γ - $Al_2O_3:YVO_4/Eu^{3+}$ foi igual a 0,44 ms, o que está de acordo com o valor precursor de YVO_4 (0,42 ms).

A determinação dos parâmetros de Judd-Ofelt pode fornecer informações úteis sobre a estrutura local e as ligações próximas aos íons terras raras, mais especificamente sobre o tempo de vida radiativo e sobre as probabilidades de emissão, além de estimar os valores de eficiência quântica. Para os cálculos realizados, as equações 7-12 apresentadas no Capítulo 1- tópico 1.1.9 foram utilizadas. A natureza da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ocorre pelo mecanismo de dipolo magnético, e a intensidade praticamente não sofre alteração pelo efeito do campo cristalino, como consequência considerou-se que a taxa de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é constante e dependente apenas do índice de refração (n), gerando $A_{0 \rightarrow 1} = 14.65n^3$ [DE JESUS et al., 2016]. No cálculo de A_{rad} e $\tau_{rad} = 1/A_{rad}$ as intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{5,6}$ foram negligenciadas. Os valores dos parâmetros de intensidade Judd-Ofelt, tempo de vida radiativo e experimental, taxas de emissão e a eficiência quântica (nível 5D_0) obtidos, são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 , Ω_4), taxas de emissão radiativa (A_{rad}), tempos de vida radiativo e experimental (τ_{rad} , τ_{exp}), e eficiência quântica do nível 5D_0 (η).

	Parâmetros de Intensidade		Índice de refração	Tempo de vida radiativo	Tempo de vida experimental	Taxas de emissão	Eficiência quântica
Amostra	Ω_2 (10^{-20} cm^{-2})	Ω_4 (10^{-21} cm^{-2})	η	τ_{rad} (ms)	τ_{exp} (ms)	A_{rad} (ms^{-1})	η (%)
YVO ₄ /Eu ³⁺	7,8	8,4	1,99	1,27	0,42	785,49	33
γ -Al ₂ O ₃ :YVO ₄ /Eu ³⁺	8,4	8,0	1,99	1,16	0,44	859,55	38

Fonte: Próprio Autor.

Os valores obtidos de Ω_2 (7,8 e 8,4 $\times 10^{-20} \text{cm}^{-2}$, respectivamente) para o $\text{YVO}_4/\text{Eu}^{3+}$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{YVO}_4/\text{Eu}^{3+}$ são próximos aos valores encontrados na literatura [PAN et al., 2008]. A pequena diferença de Ω_2 está de acordo com a pequena diferença do ambiente químico esperado para o YVO_4 . Porém, os valores de Ω_4 (8,4 e 8,0 $\times 10^{-21} \text{cm}^{-2}$, para as amostras de $\text{YVO}_4/\text{Eu}^{3+}$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{YVO}_4/\text{Eu}^{3+}$, respectivamente) são maiores que as obtidas por Pan et al. [PAN et al., 2008]. Estes valores são relacionados a distância do íon metálico e o ligante [MOURA et al., 2016] e a segunda esfera de coordenação [ANANIAS et al., 2015], de modo que variações dos valores são dependentes da rota sintética utilizada, como por exemplo, na obtenção de nanopartículas ou partículas em escala macro [PAN et al., 2008]. Por fim, as partículas de vanadato imersas na matriz de alumina, apresentam um aumento na eficiência quântica, ($\eta = 33$ e 38% para $\text{YVO}_4/\text{Eu}^{3+}$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{YVO}_4/\text{Eu}^{3+}$, respectivamente), em concordância ao fato da alumina de transição reduzir mecanismos de supressão ao nível $^5\text{D}_0$ [DRIESEN et al., 2002; BOYER et al., 2004].

2.4 Conclusão Parcial

Um novo material compósito ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:YVO}_4/\text{Eu}^{3+}$) foi sintetizado por pirólise de aerossol mantendo o ambiente de coordenação inicial dos íons európio inalterado. A manutenção do perfil espectroscópico dos íons Eu^{3+} após a sua incorporação na matriz de alumina através do método SP é extremamente importante, pois possibilita a obtenção de materiais com as propriedades físico-químicas da γ -alumina, mas sem a emissão inhomogênea alargada, típica desta matriz. Do ponto de vista industrial, as vantagens se referem a possibilidade da obtenção deste composto em larga escala pela metodologia SP. Os padrões de DRX, as medidas de potencial zeta e as microscopias eletrônicas confirmaram a incorporação de vanadato de ítrio dopado com európio na matriz de alumina de transição ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Finalmente, a presença das nanopartículas de vanadato distribuídas por toda a matriz de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ teve como resultado uma banda de excitação mais intensa relacionada à transição $\text{VO}_4^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. O recobrimento pela alumina permitiu reduzir os efeitos de supressão causados pelas propriedades superficiais das nanopartículas YVO_4 , sem mudança significativa na estrutura do $\text{YVO}_4\text{:Eu}$. Além de proteger os íons terras raras, a maior concentração de alumina na superfície pode ser útil para diferentes aplicações que visam o comportamento químico da alumina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. [s.l: s.n.]

ALTHUES, H.; SIMON, P.; KASKEL, S. Transparent and luminescent YVO₄:Eu/polymer nanocomposites prepared by in situ polymerization. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 8, p. 758–765, 2007.

ANANIAS, D.; PAZ, F. A. A.; YUFIT, D. S.; CARLOS, L. D.; ROCHA, J. Photoluminescent Thermometer Based on a Phase-Transition Lanthanide Silicate with Unusual Structural Disorder. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 8, p. 3051–3058, 4 mar. 2015.

ASHGRIZ, M. E. and M. A. and N. Modelling of nanoparticle formation during spray pyrolysis. **Nanotechnology**, v. 17, n. 6, p. 1674, 2006.

BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015.

BOYER, J. C.; VETRONE, F.; CAPOBIANCO, J. A.; SPEGHINI, A.; BETTINELLI, M. Variation of Fluorescence Lifetimes and Judd-Ofelt Parameters between Eu³⁺ Doped Bulk and Nanocrystalline Cubic Lu₂O₃. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 52, p. 20137–20143, 1 dez. 2004.

CAIUT, J. M. A.; BAZIN, L.; MAURICOT, R.; DEXPERT, H.; RIBEIRO, S. J. L.; DEXPERT-GHYS, J. Luminescent nano-composites generated from a spray. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 42–44, p. 4860–4864, nov. 2008.

CAIUT, J. M. A.; DEXPERT-GHYS, J.; KIHN, Y.; VERELST, M.; DEXPERT, H.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Elaboration of boehmite nano-powders by spray-pyrolysis. **Powder Technology**, v. 190, n. 1–2, p. 95–98, 2009.

CAIUT, J. M. A.; LECHEVALLIER, S.; DEXPERT-GHYS, J.; CAILLIER, B.; GUILLOT, P. UVC emitting phosphors obtained by spray pyrolysis. **Journal of Luminescence**, v. 131, n. 4, p. 628–632, abr. 2011.

CAIUT, J. M. A.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y.; DEXPERT-GHYS, J.; VERELST, M.; DEXPERT, H. Synthesis and luminescence properties of water dispersible Eu³⁺ - doped boehmite nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 18, n. 45, p. 455605/1–455605/8, 2007.

CHAKOUMAKOS, B. C.; ABRAHAM, M. M.; BOATNER, L. A. Crystal structure refinements of zircon-type MVO₄ (M = Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 109, n. 1, p. 197–202, 1994.

CHEN, F. R.; DAVIS, J. G.; FRIPIAT, J. J. Aluminum coordination and Lewis acidity in transition aluminas. **Journal of Catalysis**, v. 133, n. 2, p. 263–278, 1992.

CHENG, Z.; MA, P.; HOU, Z.; WANG, W.; DAI, Y.; ZHAI, X.; LIN, J. YVO₄:Eu³⁺ functionalized porous silica submicrospheres as delivery carriers of doxorubicin. **Dalton Transactions**, v. 41, n. 5, p. 1481–1489, 2012.

CHO, Y.-S.; HUH, Y.-D. Preparation and photoluminescence properties of transparent red-emitting suspension of BaMoO₄:Eu³⁺, Na⁺ nanophosphor for a three-band white LED. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 32, n. 6, p. 2087–2090, 2011.

DE JESUS, F. A.; SANTOS, S. T. S.; CAIUT, J. M. A.; SARMENTO, V. H. V. Effects of thermal treatment on the structure and luminescent properties of Eu³⁺ doped SiO₂–PMMA hybrid nanocomposites prepared by a sol–gel process. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 588–593, fev. 2016.

DE SOUSA FILHO, P. C.; GACON, T.; BOILOT, J.-P.; WALTON, R. I.; SERRA, O. A. Synthesis and Luminescent Properties of REVO₄–REPO₄ (RE = Y, Eu, Gd, Er, Tm, or Yb) Heteronanostructures: A Promising Class of Phosphors for Excitation from NIR to VUV. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 42, p. 24062–24074, 22 out. 2015

DRIESEN, K.; LENAERTS, P.; BINNEMANS, K.; GORLLER-WALRAND, C. Influence of heat treatment on the intensities of f-f transitions in lanthanide-doped sol-gel glasses. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 3, p. 552–555, 2002.

DUARTE, A. P.; MAULINE, L.; GRESSIER, M.; DEXPERT-GHYS, J.; ROQUES, C.; CAIUT, J. M. A.; DEFFUNE, E.; MAIA, D. C. G.; CARLOS, I. Z.; FERREIRA, A. A. P.; RIBEIRO, S. J. L.; MENU, M.-J. Organosilylated Complex [Eu(TTA)₃(Bpy-Si)]: A Bifunctional Moiety for the Engineering of Luminescent Silica-Based Nanoparticles for Bioimaging. **Langmuir**, v. 29, n. 19, p. 5878–5888, 14 maio 2013.

DUÉE, N.; AMBARD, C.; PEREIRA, F.; PORTEHAULT, D.; VIANA, B.; VALLÉ, K.; AUTISSIER, D.; SANCHEZ, C. New Synthesis Strategies for Luminescent YVO₄:Eu and EuVO₄ Nanoparticles with H₂O₂ Selective Sensing Properties. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 15, p. 5198–5205, 11 ago. 2015.

ESLAMIAN, M.; AHMED, M.; ASHGRIZ, N. Modeling of Solution Droplet Evaporation and Particle Evolution in Droplet-to-Particle Spray Methods. **Drying Technology**, v. 27, n. 1, p. 3–13, 2 jan. 2009.

FERREIRA, A. R.; MARTINS, M. J. F.; KONSTANTINOVA, E.; CAPAZ, R. B.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITAO, A. A. Direct comparison between two γ -alumina structural models by DFT calculations. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 5, p. 1105–1111, 2011.

FU, Y.; LI, J.; LIU, Y.; LIU, L.; XU, T.; YU, H.; ZHAO, H.; ZHANG, H.; PAN, Y. Fabrication, microstructure and laser performance of Nd³⁺-doped Lu₃Al₅O₁₂ transparent ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 3, p. 655–661, fev. 2016
GEORGESCU, S.; COTOI, E.; VOICULESCU, A. M.; TOMA, O. Effects of particle size on the luminescence of YVO₄:Eu nanocrystals. **Romanian Reports in Physics**, v. 60, n. 4, p. 947–955, 2008.

GIAUME, D.; BUISSETTE, V.; LAHLIL, K.; GACON, T.; BOILOT, J.-P.; CASANOVA, D.; BEAUREPAIRE, E.; SAUVIAT, M.-P.; ALEXANDROU, A. Emission properties and applications of nanostructured luminescent oxide nanoparticles. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 33, n. 2–4, p. 99–106, 2005.

GUBANOV, V. A.; ELLIS, D. E.; FOTIEV, A. A. Rare-earth orthovanadates: Covalency, chemical bonding, and optical spectra. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 21, n. 4, p. 303–324, 1977.

GURAV, A.; KODAS, T.; PLUYM, T.; XIONG, Y. Aerosol processing of materials. **Aerosol Science and Technology**, v. 19, n. 4, p. 411–452, 1993.

HSU, C.; POWELL, R. C. Energy transfer in europium doped yttrium vanadate crystals. **Journal of Luminescence**, v. 10, n. 5, p. 273–293, 1975.

HUANG, Z.; ZHANG, L.; PAN, W. Synthesis, structure, elastic properties, lattice dynamics and thermodynamics of YVO₄ polymorphs from experiments and density functional theory calculation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 580, p. 544–549, 2013

HUIGNARD, A.; BUISSETTE, V.; FRANVILLE, A.-C.; GACON, T.; BOILOT, J.-P. Emission Processes in YVO₄:Eu Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 28, p. 6754–6759, 1 jul. 2003.

HUIGNARD, A.; GACON, T.; BOILOT, J.-P. Synthesis and Luminescence Properties of Colloidal YVO₄:Eu Phosphors. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 4, p. 1090–1094, 2000.

JUSTINO, L. G.; NIGOGHOSSIAN, K.; CAPOTE, T. S. O.; SCAREL-CAMINAGA, R. M.; RIBEIRO, S. J. L.; CAIUT, J. M. A. Multifunctional EuYVO₄ nanoparticles coated with mesoporous silica. **Journal of Luminescence**, v. 179, p. 197–202, nov. 2016.

KROKIDIS, X.; RAYBAUD, P.; GOBICHON, A.-E.; REBOURS, B.; EUZEN, P.; TOULHOAT, H. Theoretical Study of the Dehydration Process of Boehmite to γ -Alumina. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 22, p. 5121–5130, 1 jun. 2001.

LEMPICKI, A.; BERMAN, E.; WOJTOWICZ, A. J.; BALCERZYK, M.; BOATNER, L. A. **Cerium-doped orthophosphates: new promising scintillators** IEEE Conference on Nuclear Science Symposium and Medical Imaging, 1992.

LIU, Y.; MA, D.; HAN, X.; BAO, X.; FRANDSEN, W.; WANG, D.; SU, D. Hydrothermal synthesis of microscale boehmite and gamma nanoleaves alumina. **Materials Letters**, v. 62, n. 8–9, p. 1297–1301, 2008.

LU, G.; LI, C.; WANG, W.; WANG, Z.; XIA, H.; ZHAO, P. Raman investigation of lattice vibration modes and thermal conductivity of Nd-doped zircon-type laser crystals. **Materials Science and Engineering: B**, v. 98, n. 2, p. 156–160, 15 mar. 2003.

LUO, Q.; SHEN, S.; LU, G.; XIAO, X.; MAO, D.; WANG, Y. Synthesis of cubic and hexagonal ordered mesoporous YVO₄:Eu³⁺ and their photoluminescence properties. **RSC Advances**, v. 2, n. 2, p. 616–621, 2012.

LYLE, S. J.; RAHMAN, M. M. Complexometric titration of yttrium and the lanthanons—I. **Talanta**, v. 10, n. 11, p. 1177–1182, 1963.

MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Intensities of 4f–4f transitions in glass materials. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 889–895, dez. 2003.

MANJÓN, F. J.; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, P.; MUÑOZ, A.; ROMERO, A. H.; ERRANDONEA, D.; SYASSEN, K. Lattice dynamics of YVO₄ at high pressures. **Physical Review B**, v. 81, n. 7, p. 75202, 3 fev. 2010.

MOURA, A. L.; JEREZ, V.; MAIA, L. J. Q.; GOMES, A. S. L.; DE ARAÚJO, C. B. Multi-wavelength emission through self-induced second-order wave-mixing processes from a Nd³⁺ doped crystalline powder random laser. **Scientific Reports**, v. 5, p. 13816, 3 set. 2015.

MOURA, R. T.; CARNEIRO NETO, A. N.; LONGO, R. L.; MALTA, O. L. On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f–4f transitions in Eu³⁺ complexes based on the chemical bond overlap polarizability. **Journal of Luminescence**, v. 170, n. Part 2, p. 420–430, 2016.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry; Sixth Edition**. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2009.

NINGTHOUJAM, R. S.; SINGH, L. R.; SUDARSAN, V.; DORENDRAJIT SINGH, S. Energy transfer process and optimum emission studies in luminescence of core-shell nanoparticles: YVO₄:Eu–YVO₄ and surface state analysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 484, n. 1–2, p. 782–789, 2009.

OKADA, K.; TANAKA, A.; HAYASHI, S.; OTSUKA, N. Preparation of alumina powders from various aluminum salts by the spray pyrolysis method. **Journal of Materials Science Letters**, v. 12, n. 11, p. 854–857, 1993.

PAN, G.; SONG, H.; DAI, Q.; QIN, R.; BAI, X.; DONG, B.; FAN, L.; WANG, F. Microstructure and optical properties of Eu³⁺ activated YV_{1–x}P_xO₄ phosphors. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 8, 2008.

RAPAPORT, A.; MOTEAU, O.; BASS, M.; BOATNER, L. A.; DEKA, C. Optical spectroscopy and lasing properties of neodymium-doped lutetium orthophosphate. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 16, n. 6, p. 911–916, 1999.

RIWOTZKI, K.; HAASE, M. Wet-Chemical Synthesis of Doped Colloidal Nanoparticles: YVO₄:Ln (Ln = Eu, Sm, Dy). **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 50, p. 10129–10135, 1 dez. 1998.

ROBINSON, M.; PASK, J. A.; FUERSTENAU, D. W. Surface Charge of Alumina and Magnesia in Aqueous Media. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 47, n. 10, p. 516–520, out. 1964.

ROCHA, L. A.; CAIUT, J. M. A.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; MARTINES, M. A. U.; FREIRIA, J. do C.; DEXPERT-GHYS, J.; VERELST, M. Non-leachable highly luminescent ordered mesoporous SiO₂ spherical particles. **Nanotechnology**, v. 21, n. 15, p. 155603, 2010.

VORON'KO, Y. K.; SOBOL', A. A.; SHUKSHIN, V. E.; ZAGUMENNYĬ, A. I.; ZAVARTSEV, Y. D.; KUTOVOĬ, S. A. Raman spectroscopic study of structural disordering in YVO₄, GdVO₄, and CaWO₄ crystals. **Physics of the Solid State**, v. 51, n. 9, p. 1886–1893, 2009.

WIGLUSZ, R. J.; MARCINIAK, L.; PAZIK, R.; STREK, W. Structural and Spectroscopic Characterization of Nd³⁺-Doped YVO₄ Yttrium Orthovanadate Nanocrystallites. **Crystal Growth & Design**, v. 14, n. 11, p. 5512–5520, 5 nov. 2014.

WILKINSON, P. D. and M. M. H. and G. R. The vibrational spectrum of zircon (ZrSiO₄). **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 4, n. 2, p. 240, 1971.

XU, W.; WANG, Y.; BAI, X.; DONG, B.; LIU, Q.; CHEN, J.; SONG, H. Controllable Synthesis and Size-Dependent Luminescent Properties of YVO₄:Eu³⁺ Nanospheres and Microspheres. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 33, p. 14018–14024, 26 ago. 2010.

YANG, L. L. and M. Z. and W. T. and X. G. and G. L. and L. Preparation of cereal-like YVO₄:Ln³⁺ (Ln = Sm, Eu, Tb, Dy) for high quantum efficiency photoluminescence. **Nanotechnology**, v. 21, n. 19, p. 195601, 2010.

YOLDAS, B. Alumina Gels That Form Porous Transparent Al₂O₃. **Journal of Materials Science**, v. 10, n. 11, p. 1856–1860, 1975.

ZHANG, S.; LIANG, Y.; GAO, X.-Y.; LIU, H.-T. Hydrothermal synthesis and microstructural, optical properties characterization of YVO₄ phosphor powder. **Acta Physica Polonica A**, v. 125, n. 1, p. 105-110, 6, 2014.

Capítulo 3

3.1 Apresentação

Matrizes baseadas em sistemas binários de óxido de alumínio e ítrio (Al_2O_3 - Y_2O_3) constituem um dos mais importantes sistemas usados desde os anos 60 na fabricação de dispositivos ópticos eletrônicos. Esse sistema, além das fases óxido de alumínio e óxido de ítrio, possui três fases cristalinas estáveis a pressão ambiente: YAlO_3 (YAP), $\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (YAM) e o $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) [KINSMAN et al., 1994; ZARZECKA et al., 2007]. Além desses sistemas estáveis, a fase metaestável YAlO_3 (YAH) de mesma composição que o YAP, eventualmente pode ser formada. O ítrio alumínio monoclinico (YAM), possui estrutura monoclinica (grupo espacial $P2_1/c$) [MEDRAJ et al., 2006]. Por sua vez, o ítrio alumínio perovskita (YAP) possui estrutura perovskita ortorrômbica distorcida (grupo espacial $Pnma$) enquanto que o ítrio alumínio hexagonal (YAH) apresenta estrutura hexagonal (grupo espacial $P6_3/mmc$) [SIM; KELLER; MAH, 2000]. As estruturas desses intermediários estão representadas na Figura 36. O ítrio alumínio garnet (YAG) possui estrutura cubica de granada (do inglês, garnet) e grupo espacial $Ia3d$ [SIM; KELLER; MAH, 2000; MEDRAJ et al., 2006], sua estrutura será melhor discutida posteriormente.

Figura 36: Cella unitária do a) YAH (hexagonal $P6_3/mmc$), b) YAP (ortorrômbica distorcida $Pnma$) e c) YAM (monoclinica $P2_1/c$).

Fonte: (Fonte ICSD)

O YAG é um material de grande importância no campo da óptica, quando dopados com metais possui uma variedade de cores que incluem vermelho (Mn^{4+}), amarelo (Ce^{3+}), verde (Cr^{3+}), azul (Co^{2+}) e roxo (Nd^{3+}) [GIA, 1995]. Dentre as diferentes aplicações, o YAG destaca-se como matriz hospedeira de íons Nd^{3+} e Er^{3+} , utilizados como meio ativo para lasers de estado sólido. Blasse et. al, em 1967, fez importantes investigações das propriedades espectroscópicas do luminóforo YAG:Ce^{3+} , atribuindo a presença de mais de uma banda de absorção devido ao desdobramento do campo cristalino do nível 5d do Ce^{3+} [BLASSE; BRIL, 1967]. Após o prêmio nobel de física em 2014 [Hiroshi Amano, Isamu Akasaki e Shuji Nakamura] relativo ao desenvolvimento de diodos emissores de luz (LED) com emissão no azul (Leds a base de GaN ou InGaN), luminóforos YAG:Ce^{3+} com emissão no amarelo foram combinados com os LEDs de emissão no azul, resultando em LEDs com geração de emissão branca (Figura 37) [NAKAMURA; PEARTON; FASOL, 2000; AMANO, 2006; SERRA; DE LIMA; DE SOUZA FILHO, 2015] responsáveis por uma dos mais importantes avanços tecnológicos recentes.

Figura 37: (a) Representação do LED InGaN com o luminóforo YAG:Ce^{3+} com geração de luz branca e (b) espectros de emissão e excitação do YAG:Ce^{3+} e emissão do LED azul InGaN.

Fonte: [SERRA; DE LIMA; DE SOUZA FILHO, 2015].

O YAG quando dispersos em alumina, formando compósitos Al_2O_3 -YAG, possuem a grande vantagem de serem estáveis do ponto de vista químico, não ocorrendo separação interfacial. A granada possui coeficiente de expansão térmica semelhante à alumina [LI et al., 2016], tornando o sistema estável a temperaturas elevadas (1700 °C) [LI; GAO, 1999]. Para uma boa eficiência quântica dos íons emissores, é de interesse que não ocorra sobreposição das bandas de absorção e de emissão na região do visível, como o óxido de alumínio possui band gap próximo a 8,8 para a α -alumina, entre 7-8,7 eV para a γ -alumina e entre 5,1-7,1 para a alumina amorfa [FILATOVA; KONASHUK, 2015], sua absorção intrínseca ocorre na região do UV. Partículas de óxido de alumínio quando em dimensões sub-micrométricas, podem ser sinterizadas formando materiais translúcidos [LI; GAO, 1999], do ponto de vista tecnológico, materiais transparentes são desejáveis.

3.2 Descrição da parte experimental

Uma descrição detalhada das sínteses dos cloretos de európio e ítrio e da boehmita utilizadas nas sínteses deste capítulo se encontra a seguir.

3.2.1 Síntese dos cloretos de terras raras

Os óxidos de európio e ítrio foram calcinados em cadinhos de porcelana por 3 horas a 700 °C em mufla ao ar. As soluções aquosas de $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1 mol/L) foram preparadas pela dissolução dos seus respectivos óxidos em ácido clorídrico concentrado em agitação constante e aquecimento a 60°C. O pH final da solução foi ajustado entre 4 e 5. Por fim, as soluções foram padronizadas por meio da titulação complexométrica direta com EDTA (0,1 mol/L) utilizando o indicador alaranjado de xilenol. Em 3 mL de tampão HOAc/NaOAc de concentração 0,2 mol/L e pH 5,88 foi adicionado uma alíquota de 50 μL da solução de cloreto de terra rara em agitação constante, seguindo a titulação e obtendo-se a padronização dos cloretos de terras raras.

3.2.2 Síntese do Sol de Boehmita

O precursor boehmita sol foi preparada pelo método proposto por Yoldas *et al.* [YOLDAS, 1975]. As soluções de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram adicionadas nas proporções descritas na Tabela 5 em 50 mL de água a 83 °C. O tri-sec-butoxido de alumínio foi adicionado posteriormente, e a sua hidrólise ocorreu por 2 horas em agitação constante. Então, ácido nítrico foi adicionado na razão molar de 0,14 $\text{HNO}_3/\text{Al}^{3+}$. A concentração de európio foi mantida constante em todas as sínteses, 0,05 (mol/mol) em relação a concentração de Al^{3+} , a proporção de cloreto de ítrio foi variada de 0,15 a 0,60 mol/mol ($\text{TR}^{3+}/\text{Al}^{3+}$). Partículas contendo apenas boehmita e európio, sem a adição de ítrio, também foram sintetizadas de forma a realizar-se análises comparativas. As proporções de síntese estão sumarizadas na Tabela 5.

Tabela 5: Proporção de ítrio e alumina nas amostras sintetizadas.

Amostra	Proporção	Proporção
	$[Y^{3+}]/[Al^{3+}]$ (mol)	$[Eu^{3+}]/[Al^{3+}]$ (mol)
YAG:Eu	0,55/1	0,05 /1
Y_{0,3}:Eu	0,30/1	0,05/1
Y_{0,2}:Eu	0,20/1	0,05/1
Y_{0,1}:Eu	0,10/1	0,05/1
Al₂O₃:Eu	0,00/1	0,05/1

Fonte: Produção do próprio Autor.

3.2.3 Condições experimentais do sistema de pirólise de aerossol.

As soluções foram pirolisadas em um arranjo experimental similar ao descrito no Capítulo 2 (Tópico 2.2.6, Figura 24). A temperatura da zona de secagem foi mantida em 200°C e para a zona de pirólise a temperatura foi ajustada para 700°C. O produto final foi recolhido por um filtro eletrostático operando a 8,5 kV com uma temperatura de 300°C. As partículas foram geradas por uma pastilha piezoelétrica de 2,4 MHz de frequência com o fluxo do gás de arraste (ar) mantido em 0,1 m³/h. As amostras foram analisadas sem tratamento térmico e tratadas termicamente a 950 °C e 1100°C por 30 minutos e 1100°C por 6 horas.

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

As matrizes foram observadas por MEV e são apresentadas na Figura 38. As microscopias obtidas para a amostra YAG:Eu sem tratamento térmico posterior a síntese SP, mostra partículas esféricas submicrométricas e não ocas de diâmetro médio de 600 nm, com uma polidispersão de tamanho entre 2 μm e 100nm. Este perfil de partículas foi comum às partículas sintetizadas via pirólise de aerossol.

Figura 38: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as partículas YAG:Eu obtidas sem tratamento térmico.

Fonte: Produção do próprio Autor.

O tratamento térmico das amostras não causa agregação ou deformação nas partículas. O tamanho médio e a forma foram mantidos após o tratamento térmico, o que foi evidenciado pela Figura 39.

Figura 39: Microscopias eletrônica de varredura para as amostras (a) Y0,1:Eu, (b) Y0,2:Eu, (c) Y0,3:Eu e (d) YAG:Eu sem tratamento térmico (esquerda) e tratadas termicamente a 1100°C/6h (direita).

Fonte: Produção do próprio Autor.

3.3.2 Difração de raios X

O YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) cristaliza formando uma estrutura cúbica complexa de fórmula geral $\{\text{A}\}_3 [\text{B}]_2 (\text{C})_3 \text{O}_{12}$ [KAZAKOVA; KUZ'MICHEVA; SUCHKOVA, 2003], onde os cátions representados por A, B e C apresentam número de coordenação do oxigênio igual a 8, 6 e 4, respectivamente, como mostrados na Figura 40.

Figura 40: Estrutura cúbica cristalina do YAG.

Fonte: Adaptado de [LI et al., 2012].

A estrutura do YAG possui simetria espacial $Ia\bar{3}d$ (O_h), onde os íons de maiores raios atômicos {A} (Y^{3+} , Eu^{3+}) ocupam os sítios dodecaédricos distorcidos de simetria local D_2 , enquanto que os íons alumínio [B] ocupam os sítios octaédricos com ponto de inversão de simetria C_{3i} . Por sua vez, os íons (C) formam um tetraedro coordenado com sítio de simetria com ponto de inversão S_4 [IKESUE; AUNG; VOICU, 2013].

O estudo da estrutura cristalina da matriz alumina e dos compósitos alumina/ítrio foi realizado pela difração de raios X. A base de dados JCPDS 29-0063 referente a γ - Al_2O_3 [LI; TIAN; ZHU, 2013] foi utilizada como referência. Os difratogramas para as amostras Al_2O_3 :Eu sem tratamento térmico e tratadas termicamente a 950°C e 1100°C por 30 minutos e a 1100°C por 6 horas foram apresentados na Figura 41. Para as amostras sem tratamento térmico e tratadas termicamente a 950 °C por 30 minutos somente os picos de difração em 2θ igual a 45,8 e 67,2° correspondente aos planos (400) e (440) foram observados, estes picos indicaram o início da cristalização da fase gama da alumina (γ - Al_2O_3). A partir da temperatura a 1100 °C notou-se o aparecimento dos picos de difração em 2θ igual a 19,5; 32,6; 36,6; 39,5 e 60,6° correspondente aos planos (111), (220), (311) (222) e (511) respectivamente. Na faixa de temperatura utilizada no tratamento térmico das partículas, apenas a estrutura cúbica da γ - Al_2O_3 foi observada. Em trabalhos anteriores, a fase alfa da alumina α - Al_2O_3 foi obtida para a síntese por pirólise de aerossol a 200 °C e posterior tratamento térmico a 1000 °C para partículas sem a presença de terras raras [CAIUT et al., 2009]. Estes resultados sugerem que o európio na concentração de estudo deste trabalho (5%), dificulta o processo de formação da fase alfa da alumina.

Figura 41: Difratogramas da amostra Al_2O_3 :Eu a) sem tratamento térmico e após tratamento térmico a b) 950 °C e c) 1100 °C por 30 minutos e a d) 1100 °C por 6 horas.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Os padrões de difração de raios X das amostras $Y_{0,3}:Eu$, $Y_{0,2}:Eu$, $Y_{0,1}:Eu$ e YAG sem tratamento térmico estão representados na Figura 42. Notou-se a presença de um halo largo e não definido, característico de sistemas amorfos. A elevada concentração de dopantes terras raras pode influenciar a velocidade de cristalização, proporcionando amostras de baixa cristalinidade, explicando a ausência de picos relacionados a alumina de transição, visto que na síntese das partículas de aluminas de transição não dopadas sintetizadas por SP, a gama-alumina cristalina foi obtida a 700 °C [CAIUT et al., 2009]. Para diferentes metodologias de síntese, a cristalização da fase YAG ocorre acima de 800 °C [WANG et al., 1999; ZHOU et al., 2003, 2004], e para a metodologia de pirólise de aerossol não se espera a formação da fase cristalina sem um posterior tratamento térmico, uma vez que o tempo de permanência na zona de pirólise no processo de SP é muito curto (3 - 4s), de modo que o processo de cristalização não se completa.

Figura 42: Difratogramas das amostras a) $Y_{0,1}:Eu$, b) $Y_{0,2}:Eu$, c) $Y_{0,3}:Eu$ e d) YAG:Eu obtidas sem tratamento térmico.

Fonte: Produção do próprio Autor.

As amostras obtidas pelo processo de SP a 700 °C, foram submetidas então a tratamento térmico a 950 °C e 1100 °C por 30 minutos e a 1100 °C por 6 horas e apresentam uma significativa transformação de fase.

Para a amostra $Y_{0,1}:Eu$ com menor concentração de ítrio, independente do tratamento térmico, o difratograma (Figura 43) não apresenta a fase YAG. Para o tratamento térmico a 950 °C, somente os picos em 2θ igual a 46,2 e 66,3° característicos da fase $\gamma-Al_2O_3$ de baixa cristalinidade [LIU et al., 2008; GARCIA; ASSAF, 2012] foram observados. Com a elevação da temperatura no tratamento térmico, a fase meta estável $YAlO_3$ (YAH) foi formada e pode ser identificada pelos planos (002), (100), (101), (102) (004) (104) (110) e (105) nas posições 2θ igual a 16,8, 27,8, 29,1, 32,7, 34,1, 44,6, 49,1 e 52,4° respectivamente [JCPDS 74-1334] [LEE et al., 2010; ROH et al., 2012]. Este foi um resultado interessante, devido a obtenção da fase hexagonal meta estável (YAH) pura, ou seja, sem a presença de outras fases relacionadas ao Sistema binário $Al_2O_3-Y_2O_3$ como o YAP, YAM e YAG. A fase hexagonal $YAlO_3$ é decomposta na fase YAG após o tratamento térmico a temperaturas superiores a 800 °C [LEE et al., 2010; ROH et al., 2012], porém neste trabalho a fase em questão se mostrou estável até mesmo após tratamento térmico a 1100 °C por 6 horas. A obtenção desta fase foi reportada na literatura como de difícil obtenção [JI et al., 2012], ao passo que neste trabalho ela foi obtida em apenas uma etapa.

Figura 43: Difratogramas da amostra $Y_{0,1}:Eu$ após tratamento térmico a 950 °C e 1100 °C por 30 minutos e a 1100 °C por 6 horas.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Os difratogramas dos compósitos tratados termicamente a 950 °C por 30 minutos são mostrados na Figura 44. Nota-se que a formação da fase cristalina cúbica do YAG nesta temperatura foi proporcional a quantidade de ítrio na matriz. As amostras de menor razão Y^{3+}/Al^{3+} ($Y_{0,1}:Eu$ e $Y_{0,2}:Eu$) apresentaram halos característicos de amostras amorfas, e como discutido anteriormente, para a amostra $Y_{0,1}:Eu$ picos referentes a $\gamma-Al_2O_3$ de baixa cristalinidade. Nas mesmas condições, a amostra $Y_{0,3}:Eu$ apresentou os picos relacionados aos planos (321) e (420) em 2θ igual a 27,8 e 33,4° respectivamente, esses planos são relacionados ao início da cristalização da fase cúbica do YAG. Em adição, para a proporção 0,6 Tr^{3+}/Al^{3+} já foram observados os planos de reflexão (211), (220), (321), (400), (420), (422), (431), (521), (440), (611), (444), (640), (552), e (642) nas posições 2θ igual 18,12, 20,96, 27,80, 29,80, 33,36, 36,64, 38,20, 41,16, 42,60, 46,6-, 52,76, 55,16, 56,28 e 57,40° [JCPDS 33-0040] [HARLAN et al., 1997; POKHREL et al., 2012] respectivamente, o que caracterizou a obtenção da fase YAG já a 950 °C/30 min.

Figura 44: Difratogramas das amostras a) YAG:Eu, b) Y_{0,3}:Eu, c) Y_{0,2}:Eu, e d) Y_{0,1}:Eu após tratamento térmico a 950°C por 30 minutos.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Os compósitos YAG:Eu, Y_{0,3}:Eu, Y_{0,2}:Eu apresentaram todos difratogramas (Figura 45) característicos para a fase cristalina YAG após tratamento térmico a 1100°C, independentemente do tempo (6 horas ou 30 minutos). Através da equação de Scherrer, estimou-se o tamanho médio de cristalito para estas partículas [PATTERSON, 1939]:

$$D = \frac{k\lambda}{(\text{FMWH} \cdot \cos\theta)} \quad \text{Equação 13}$$

onde, D é o valor do diâmetro médio dos cristalitos, k é a constante de Scherrer e assumindo que os cristais possuem forma esférica utilizou-se o valor de 0,094 para a constante, FMWH é a largura total à meia altura do pico de difração, λ é o comprimento de onda da radiação CuKα de 1,5406 Å e θ o ângulo de difração.

Figura 45: Difratomogramas das amostras YAG:Eu, Y_{0,3}:Eu e Y_{0,2}:Eu após tratamento térmico a 1100°C por (a) 6 horas e (b) 30 minutos.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Os valores obtidos da média da estimativa do tamanho de cristalito para os planos (211), (420) e (400) estão dispostos na Tabela 6. Os referidos picos foram escolhidos por se tratarem de planos característicos da fase YAG e por corresponderem certamente a um único plano. Nota-se uma evolução do tamanho do cristalito em função da concentração de ítrio nas amostras sintetizadas, obtendo-se maiores cristalitos para maiores razões Y^{3+}/Al^{3+} . O efeito relacionado ao tempo de tratamento térmico das amostras pós pirólise foi ínfimo quando considerada a amostra Y_{0,2}:Eu, porém se torna mais expressivo nas amostras para maiores razões Y^{3+}/Al^{3+} (YAG:Eu e Y_{0,3}:Eu). Este fato pode estar relacionado com a concentração limitante do Y³⁺ na matriz.

Tabela 6: Média do tamanho de cristalito estimado a partir dos planos (211), (420) e (400).

Amostra	Tempo de calcinação	Média tamanho do cristalito (nm)
YAG:Eu	6 horas	30,50
YAG:Eu	30 min	25,08
Y _{0,3} :Eu	6 horas	29,02
Y _{0,3} :Eu	30 min	23,17
Y _{0,2} :Eu	6 horas	22,86
Y _{0,2} :Eu	30 min	22,70

Fonte: Produção do próprio Autor.

3.3.3 *Análise Térmica*

Os perfis de DTA/TG do compósito YAG:Eu são apresentados na Figura 46. A baixa diminuição de massa, cerca de 15%, está de acordo com o comportamento de amostras obtidas a 700 °C, uma vez que no processo de síntese as amostras passam por um rápido tratamento térmico. As perdas de massa foram relacionadas com a perda de água adsorvida fisicamente por volta de 150 °C (região a), e aos processos de desidratação de alumina de transição (perda de grupos hidroxilas residuais, acima de 450 °C, mostrada na região b). Tal como comprovados pelos dados de DRX, as amostras obtidas possuem caráter amorfo e a primeira transformação esperada era relacionada a alumina de transição, no entanto, a transformação da fase gama para a delta e posteriormente para a fase teta, demanda um pequeno gasto de energia os quais são dificilmente detectadas em experiências DTA/DSC [BOKHIMI et al., 2001], além de que a alta concentração de íons de terras raras pode dificultar transformações abaixo de 800 °C. A altas temperaturas, dois eventos principais são esperados para o sistema Al³⁺:Y³⁺, a cristalização do intermediário hexagonal-YAlO₃ (930 °C) e a posterior formação do YAG (por volta de 1100 °C) [YAMAGUCHI et al., 1992; PRNOVA; KARELL; GALUSEK, 2008; PALMERO; TRAVERSO, 2014], porém nota-se apenas um pico exotérmico em 917 °C (região c), atribuído a cristalização da fase YAG, como observado por meio dos resultados obtidos por DRX.

Figura 46: Curvas de análise térmica DTA e TG da amostra YAG:Eu (DTA exo ↑).

Fonte: Produção do próprio Autor.

A avaliação das curvas referente as amostras $Y_{0,1}:Eu$, $Y_{0,2}:Eu$ e $Y_{0,3}:Eu$ (Figura 47) mostram comportamento similar ao discutidos para a amostra YAG:Eu até 800 °C (região a e b), sendo a perda de massa por volta de 150 °C (região a), relacionada a água de adsorção, enquanto que aos processos de desidratação de alumina de transição ocorrem a partir de 450 °C (região b). A temperaturas acima de 850 °C as curvas se distinguem, analisando o gráfico ampliado das curvas de DTA, nota-se para a amostra $Y_{0,1}:Eu$ um pico exotérmico pouco intenso por volta de 1100 °C. Este pico pode estar relacionado a formação da estrutura metaestável hexagonal- $AlYO_3$, visto que esta fase não é observada para a amostra tratada termicamente a 950 °C, sendo somente detectada para calcinação em 1100°C. Como discutido anteriormente, na literatura é reportado que esta fase (hexagonal $YAlO_3$) é decomposta na fase YAG após temperaturas superiores a 800 °C [LEE et al., 2010; ROH et al., 2012], o que não ocorre na metodologia e condições de síntese adotadas neste trabalho.

Para as amostras $Y_{0,2}:Eu$ e $Y_{0,3}:Eu$, observa-se picos referentes a cristalização da fase YAG a temperatura entre 900 e 950 °C. O pico exotérmico se torna mais intenso com o aumento da razão Y^{3+}/Al^{3+} nas amostras, comparando este resultado com os obtido por difração, notamos que a amostra $Y_{0,2}:Eu$ e $Y_{0,3}:Eu$ apresentam um início de cristalização da fase YAG. Os picos exotérmicos entre 1000 e 1100 °C nestas amostras ($Y_{0,2}:Eu$ e $Y_{0,3}:Eu$) podem ser atribuídos ao crescimento de cristais YAG na estrutura da alumina, corroborado por DRX.

Figura 47: Curvas de análise térmica DTA (preto) e TG (azul) das amostras $Y_{0,1}:Eu$, $Y_{0,2}:Eu$, $Y_{0,3}:Eu$ e ampliação das curvas de DTA na faixa de 700-1300 °C para as amostras YAG:Eu (preto), $Y_{0,3}:Eu$ (azul), $Y_{0,2}:Eu$ (vermelho) e $Y_{0,1}:Eu$ (verde). (DTA exo ↑).

Fonte: Produção do próprio Autor.

3.3.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A Figura 48 mostra os espectros vibracionais na região do infravermelho para os compósitos YAG:Eu, Y_{0,3}:Eu, Y_{0,2}:Eu e Y_{0,1}:Eu, obtidos pelo processo de spray pirólise a 700°C sem tratamento térmico posterior. Os espectros de FTIR corroboraram com os dados de DRX, apresentando uma banda larga a 500 - 950 cm⁻¹, na faixa vibracional AlOn e uma banda larga a 3500 cm⁻¹ referentes as hidroxilas residuais adsorvidas na partícula, que são característica da fase γ -alumina de baixa cristalinidade.

Figura 48: Espectros de FTIR das amostras (a) YAG:Eu, (b) Y_{0,3}:Eu, (c) Y_{0,2}:Eu e (d) Y_{0,1}:Eu obtidos por SP a 700°C sem tratamento térmico posterior.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Após a tratamento térmico o tratamento térmico das amostras (Figura 49a-d), observou-se a diminuição dos grupos hidroxilas na região de 3500 cm⁻¹. O espectro do compósito Y_{0,1}:Eu (Figura 49a) é característico da γ -alumina. A fase gama da alumina possui estrutura complexa contendo vacâncias, conforme discutido no Capítulo 1 – tópico 1.1.4. O espectro infravermelho consiste essencialmente em uma banda larga (900-500 cm⁻¹) característica de fase desordenada, mas com o aumento da temperatura no tratamento térmico, o espectro tende a exibir evidências de uma estrutura mais cristalina, correspondente ao ordenamento das vacâncias na estruturada da gama alumina [BARATON; OUINTARD, 1982]. Nas demais amostras (Figura 49b-d) os espectros de

infravermelho corroboram os dados obtidos por DRX, após o tratamento térmico, a banda larga entre 900 - 500 cm^{-1} se tornou bem resolvida, característica do YAG.

Os picos em 790 e 664 cm^{-1} foram atribuídos ao estiramento Al-O na estrutura octaédrica (AlO_6). O modo de estiramento Al-O das unidades tetraédricas foi atribuído aos picos em 480 e 430 cm^{-1} . Por fim, as os modos vibracionais localizados na região de 730, 694 e 510 cm^{-1} foram atribuídos a vibração Y-O na estrutura do YAG (RAHMANI et al., 2017).

Figura 49: Espectros de FTIR das amostras ((a) $\text{Y}_{0,1}\text{Eu}$, (b) $\text{Y}_{0,2}\text{Eu}$, (c) $\text{Y}_{0,3}\text{Eu}$ e (d) YAG:Eu) obtidos por SP a 700°C e tratadas termicamente a 950 °C e 1100°C por 30 minutos e 1100°C por 6 horas.

Produção do próprio Autor.

3.3.5 Reflectância Difusa

Os espectros de reflectância difusa das amostras obtidas pelo processo SP a 700 °C e para as amostras tratadas termicamente a 950 °C e 1100°C por 30 minutos e 1100°C por 6 horas foram apresentados na Figura 50 a-d. Para todas as amostras foi possível observar as transições intraconfiguracionais $4f^6 \rightarrow 4f^6$, com absorção em 393 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$) e 464 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$) do íon európio. Uma vez que baixas porcentagens de reflectância difusa correspondem a altas absorções no respectivo comprimento de onda, nota-se que as amostras sem tratamento térmico (Figura 50.a) apresentaram curvas semelhantes por todo o espectro de reflectância, com pequenas variações a partir do máximo de absorção localizado em aproximadamente 218 nm. Os valores dos máximos de absorção para as amostras sintetizadas pelo processo SP a 700 °C com e sem tratamento térmico posterior foram mostrados na Tabela 7.

Tabela 7: Valores dos máximos de absorção na região UV das amostras sintetizadas pelo processo SP a 700 °C com e sem tratamento térmico posterior, valores expressos em nanômetros (nm).

Amostra	Sem Tratamento Térmico	950 °C	1100°C	1100°C
		30 minutos		6 horas
Y _{0,1} :Eu	217	244	233	233
Y _{0,2} :Eu	218	246	235	237
Y _{0,3} :Eu	218	244	234	231
YAG:Eu	218	228	228	230

Fonte: Produção do próprio Autor.

Para os compósitos tratados termicamente a 950 °C (Figura 50.b), as curvas relacionadas as amostras Y_{0,1}:Eu, Y_{0,2}:Eu e Y_{0,3}:Eu praticamente não apresentaram alteração em relação a forma, apresentando um máximo de absorção próximo a 245 nm, contrastando com a amostra YAG:Eu, que se encontra mais deslocada para região de alta energia e com máximo de absorção 228 nm. Quando confrontado com os dados obtidos por DRX, percebe-se que a amostra YAG:Eu a 950 °C já apresenta a fase cúbica YAG, a qual foi formada para as amostras Y_{0,2}:Eu e Y_{0,3}:Eu somente à temperatura de 1100 °C (Figura 50 c-d), e independentemente do tempo de calcinação (30 minutos ou 6 horas), o perfil da curva de reflectância pouco se altera, ao passo que perfil das curvas de absorção,

relativas a amostra $Y_{0,3}:Eu$, se tornou mais próximo as da amostra $YAG:Eu$ em função do aumento do tempo de calcinação, como consequência da formação da fase YAG nesta amostra.

Figura 50: Espectros de refletância difusa das amostras (a) sem tratamento térmico e tratadas termicamente a (b) 950 °C e (c) 1100°C por 30 minutos e (d) 1100°C por 6 horas.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Os valores do band gap óptico dos compósitos foram determinados por meio do modelo de Tauc, e da equação de Kubelka-Munk.

A equação de Kubelka-Munk (eq. 15) relaciona a reflexão difusa total de uma amostra de espessura infinita R_∞ (em que toda a luz é refletida ou absorvida) com o coeficiente de absorção molar (k) e o coeficiente de espalhamento (s) [PATTERSON; SHELDEN; STOCKTON, 1977].

$$\frac{k}{s} = F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{(2R_\infty)} \quad \text{Equação 14}$$

O método Tauc tem sido amplamente utilizado para a determinação do band gap de semi condutores e relaciona a energia do band gap óptico, o coeficiente de absorção e a energia do fóton, conforme a equação abaixo [WOOD; TAUC, 1972]:

$$\alpha(h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad \text{Equação 15}$$

Onde: α o coeficiente de absorção determinado pela equação de Kubelka-Munk, $h\nu$ é a energia do fóton, A uma constante de proporcionalidade, E_g a energia do band gap óptico e n se relaciona a natureza das transições do material.

- Para transição permitida direta, $n = 1/2$
- Para transição proibida direta, $n = 3/2$
- Para transição permitida indireta, $n = 2$
- Para transição proibida indireta, $n = 3$

Na literatura é reportado que as transições do band gap tanto da alumina quanto do YAG são transições de natureza permitidas [TROPF, 1997; MUÑOZ-GARCÍA; ANGLADA; SEIJO, 2009; YAZDANMEHR et al., 2012; FARAHMANDJOU; GOLABIYAN, 2015]. A partir das equações, 1 e 2 e utilizando o valor de n referente a transição permitida direta, temos a seguinte relação:

$$(h\nu F(R))^2 = A(h\nu - E_g) \quad \text{Equação 16}$$

O termo $(h\nu F(R))^2$ foi representado graficamente em função da energia do fóton incidente ($h\nu$). O valor do band gap óptico então é estimado de forma indireta através da extrapolação da linha tangente ao ponto de inflexão até o eixo das abscissas ($h\nu$), como mostrado na Figura 51.

Figura 51: Espectros de absorção por energia do fóton para as amostras (a) sem tratamento térmico e tratadas termicamente a (b) 950 °C e (c) 1100°C por 30 minutos e (d) 1100°C por 6 horas.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Os valores de band gap obtidos através dos gráficos da Figura 50a-d, são apresentados na Tabela 8. Os valores do band gap são dependentes da metodologia de síntese e da fase cristalina do material. Na literatura são reportados valores de band gap experimentais de 8,8 eV para α - Al_2O_3 , entre 7,0–8,7 eV para a γ - Al_2O_3 e entre 5,1–7,1 eV

para a Al_2O_3 amorfa [FILATOVA; KONASHUK, 2015], enquanto cálculos teóricos sugerem valores de 8,0 eV para a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [YAZDANMEHR et al., 2012] e 7,2 eV para a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [MOUSAVI et al., 2009]. Para o YAG os valores de band gap experimentais descritos na literatura são de 6,4-7,1 eV [MUÑOZ-GARCÍA; ANGLADA; SEIJO, 2009; VRUBEL et al., 2017].

Tabela 8: Valores de band gap óptico das amostras sintetizadas pelo processo SP a 700 °C com e sem tratamento térmico posterior, valores expressos em energia (eV).

Amostra	Sem Tratamento Térmico	950 °C	1100°C	1100°C
		30 minutos		6 horas
$\text{Y}_{0,1}\text{:Eu}$	5,61	4,85	5,01	5,07
$\text{Y}_{0,2}\text{:Eu}$	5,58	4,88	5,12	5,10
$\text{Y}_{0,3}\text{:Eu}$	5,56	4,87	5,15	5,23
YAG:Eu	5,55	5,20	5,26	5,25

Fonte: Produção do próprio Autor.

Para as amostras sem tratamento térmico posterior a síntese por SP os valores do band gap foram condizentes com os descritos na literatura para a alumina amorfa. Baban *et al.*, obteve um band gap de 5,6 eV para a filmes finos de alumina sintetizados por spray deposição a 700 °C, valor similar ao obtido neste trabalho para os compósitos em pó obtidos por SP a mesma temperatura. Porém os valores obtidos para as amostras tratadas termicamente foram inferiores aos esperados. Esses valores podem corresponder aos níveis de energia relacionados aos defeitos na estrutura dos compósitos ocasionados pelo colapso da estrutura na formação da alumina. Esses níveis podem estar também relacionados a transferência de carga entre a matriz e o íon európio, conforme observado nos espectros de excitação no tópico a seguir.

3.3.6 Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de excitação e de emissão das partículas de γ - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ foram exibidos nas Figuras 52 (a) e (b). O espectro de excitação apresentou uma banda intensa acima de 300 nm, relacionada a banda de transferência de carga (do inglês, Charge transfer band – CTB) $\text{O} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, por sua vez as bandas finas foram atribuídas as transições do nível $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{H}_j$ (318 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$ (362 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_j$ (380 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ (393 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$ (413 nm) e $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ (464 nm) [NAKAMURA; YANAGIDA; WADA, 2006; NASSAR et al., 2007]. Os espectros de emissão nas amostras tratadas termicamente foram semelhantes e possuem as emissões $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$ alargadas homogeneamente, o que era esperado para a fase gama da alumina de transição, esse perfil alargado mostra que os íons Eu^{3+} situam-se em diferentes ambientes de simetria. Para a amostra sem tratamento térmico foi possível observar que a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ era mais estreita quando comparada as partículas tratadas termicamente. Como verificado por DRX, a amostra sem tratamento térmico apresenta início de cristalização da fase gama da alumina e ao passo que a fase gama vai sendo formada uma maior quantidade de sítios de simetrias se formam, provocando um aumento da largura da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$.

Figura 52: Espectros de excitação com $\lambda_{\text{em}} = 612$ nm (esquerda) e emissão $\lambda_{\text{exc}} = 393$ nm (direita) da amostra $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ obtidas por SP a 700°C (a) sem tratamento térmico e tratadas termicamente a (b) 950 °C e (c) 1100°C por 30 minutos e (d) 1100°C por 6 horas.

Produção do próprio Autor.

Figura 53: Curvas de decaimento do estado excitado 5D_0 do Eu^{3+} com $\lambda_{em} = 612 \text{ nm}$, (a) $\lambda_{exc} = 265 \text{ nm}$ e (b) $\lambda_{exc} = 393 \text{ nm}$ para a amostra $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ obtidas por SP a 700°C sem tratamento térmico e tratadas termicamente a 950°C e 1100°C por 30 minutos e 1100°C por 6 horas.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Os valores dos tempos de vida médio ($\tau_{l_0/e}$), τ_1 e τ_2 foram obtidos a partir das curvas 53.a e 53.b por um ajuste de decaimento exponencial de segunda ordem e são mostrados na Tabela 9. Notou-se primeiramente um aumento do tempo de vida da amostra sem tratamento térmico em comparação a tratada a 950°C . Esse aumento pode ser explicado pela diminuição das hidroxilas presentes nas partículas e consequentemente a diminuição de efeitos de supressão. Por outro lado, os valores obtidos para as amostras tratadas a 1100°C são significativamente menores, sugerindo uma mudança do índice de refração das partículas ou que clusters de európio podem estar sendo formados nas partículas (apesar de não serem observáveis pelos difratogramas de raios X). A supressão por concentração pode ocorrer diminuindo assim os tempos de vida para as partículas de gama alumina formadas.

Tabela 9: Tempos de vida do estado excitado 5D_0 do Eu^{3+} para as amostras $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ obtidas por SP a 700°C sem tratamento térmico e tratadas termicamente a 950°C e 1100°C por 30 minutos e 1100°C por 6 horas, valores expressos em milissegundos (ms).

Amostra	$\lambda_{\text{exc}} = 265 \text{ nm}$			$\lambda_{\text{exc}} = 393 \text{ nm}$		
	τ_1	τ_2	$\tau_{\text{lo/e}}$	τ_1	τ_2	$\tau_{\text{lo/e}}$
Sem TT	1,10	0,51	0,68	0,52	-	0,59
950 °C/30min	1,31	0,32	1,18	1,32	0,34	1,01
1100 °C/30min	0,55	0,28	0,52	0,54	0,24	0,49
1100°C/6h	0,49	0,18	0,44	0,49	0,19	0,47

Fonte: Produção do próprio Autor.

Na Figura 54 estão apresentados os espectros de excitação e emissão dos compósitos sem posterior tratamento térmico após a síntese por SP, os espectros de excitação foram obtidos monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm) e os espectros de emissão sob excitação em 395 nm, correspondente a transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ do íon európio.

Os espectros de excitação exibem a banda de transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ na região de 265 nm, sendo as bandas finas atribuídas as transições do nível $^7F_0 \rightarrow ^5H_j$ (318 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$ (362 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5G_j$ (380 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (393 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$ (413 nm) e $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (464 nm). O perfil de emissão do íon európio para as amostras sem tratamento térmico foram semelhantes independente da concentração de ítrio na matriz e indicou que o európio se encontra disperso na matriz alumina, visto que o perfil de emissão também se assemelha ao sistema $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, mostrado na Figura 52.

Figura 54: Espectros de excitação com $\lambda_{em} = 612$ nm (esquerda) e emissão $\lambda_{exc} = 393$ nm (direita) das amostras (a) $Y_{0,1}:Eu$, (b) $Y_{0,2}:Eu$, (c) $Y_{0,3}:Eu$ e (d) $YAG:Eu$ obtidas por SP a $700^\circ C$ sem tratamento térmico posterior.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Na Figura 55 foram mostradas as curvas de decaimento de fotoluminescência obtido para a emissão do estado 5D_0 dos íons európio com excitação no nível 5L_6 (393 nm) e na matriz (265 nm) para as amostras sintetizadas a $700^\circ C$ sem tratamento térmico posterior a síntese. As curvas mostram uma tendência não linear indicando que o decaimento não segue uma lei exponencial simples. Este fato sugere que os íons Eu^{3+} ocupam diferentes sítios de simetria na matriz, coerentes com as larguras das bandas de emissão e com a matriz amorfa obtidas pelo processo SP.

Figura 55: Curvas de decaimento do estado excitado 5D_0 do Eu^{3+} com $\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$ e (a) $\lambda_{\text{exc}} = 265 \text{ nm}$ e (b) $\lambda_{\text{exc}} = 393 \text{ nm}$ para as amostras $\text{Y}_{0,1}\text{:Eu}$, $\text{Y}_{0,2}\text{:Eu}$, $\text{Y}_{0,3}\text{:Eu}$ obtidas por SP a 700°C sem tratamento térmico posterior.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Os valores dos tempos de vida médio ($\tau_{\text{lo/e}}$), τ_1 e τ_2 são mostrados na Tabela 10. Os valores dos tempos de vida para os compósitos sem tratamento térmico estão próximos aos obtidos para a alumina sem co-dopagem de ítrio (Tabela 9). Além disso, os valores de τ_1 e τ_2 são condizentes aos encontrados para a alumina que vão desde 0,11 a 0,59 ms para τ_1 e 1,16 e 2,22 para τ_2 [MONTEIRO et al., 1998].

Tabela 10: Tempos de vida do estado excitado 5D_0 do Eu^{3+} para as amostras $\text{Y}_{0,1}\text{:Eu}$, $\text{Y}_{0,2}\text{:Eu}$, $\text{Y}_{0,3}\text{:Eu}$ e YAG:Eu obtidas por SP a 700°C sem tratamento térmico posterior, valores expressos em milissegundos (ms).

Amostra	$\lambda_{\text{exc}} = 265 \text{ nm}$			$\lambda_{\text{exc}} = 393 \text{ nm}$		
	τ_1	τ_2	$\tau_{\text{lo/e}}$	τ_1	τ_2	$\tau_{\text{lo/e}}$
$\text{Y}_{0,1}\text{:Eu}$	0,42	1,32	1,15	0,38	1,29	0,95
$\text{Y}_{0,2}\text{:Eu}$	0,49	1,52	1,29	0,45	1,50	1,11
$\text{Y}_{0,3}\text{:Eu}$	0,49	1,54	1,33	0,47	1,55	1,13
YAG:Eu	0,41	1,56	1,32	0,38	1,58	1,06

Fonte: Produção do próprio Autor.

A Figura 56 mostra que o perfil de emissão dos íons európio na estrutura hexagonal $YAlO_3$ possui perfil largo e não resolvido de forma semelhante ao do európio presente na estrutura da alumina de transição. O efeito do tratamento térmico na amostra foi evidente na transição $^5D_0-^7F_2$, a qual se tornou mais bem resolvida com o aumento da temperatura.

Figura 56: Espectros de excitação com $\lambda_{em}= 612$ nm (esquerda) e emissão $\lambda_{exc}= 393$ nm (direita) da amostra $Y_{0,1}:Eu$ obtidas por SP a 700°C (a) sem tratamento térmico e tratadas termicamente a (b) 950 °C e (c) 1100°C por 30 minutos e (d) 1100°C por 6 horas.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Os perfis das curvas de decaimento mostraram uma linearidade e uma semelhança dos valores de tempos de meia vida para as amostras tratadas a partir de 950 °C. Isso indicou que com a calcinação do material, o európio passa a ocupar um sítio de simetria mais bem definido. O aumento do tempo de vida também foi observado em função da formação da fase YAH.

Figura 57: Curvas de decaimento do estado excitado 5D_0 do Eu^{3+} com $\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$ e (a) $\lambda_{\text{exc}} = 265 \text{ nm}$ e (b) $\lambda_{\text{exc}} = 393 \text{ nm}$ para a amostra $\text{Y}_{0,1}\text{Eu}$ obtidas por SP a 700°C sem tratamento térmico e tratadas termicamente a 950°C e 1100°C por 30 minutos e 1100°C por 6 horas.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Tabela 11: Tempos de vida do estado excitado 5D_0 do Eu^{3+} para as amostras $\text{Y}_{0,1}\text{Eu}$ obtidas por SP a 700°C sem tratamento térmico e tratadas termicamente a 950°C e 1100°C por 30 minutos e 1100°C por 6 horas, valores expressos em milissegundos (ms).

Amostra	$\lambda_{\text{exc}} = 265 \text{ nm}$			$\lambda_{\text{exc}} = 393 \text{ nm}$		
	τ_1	τ_2	$\tau_{\text{lo/e}}$	τ_1	τ_2	$\tau_{\text{lo/e}}$
Sem TT	1,32	0,42	1,15	1,29	0,38	0,95
950 °C/30min	1,83	-	1,83	1,82	0,48	1,67
1100 °C/30min	1,90	-	1,90	1,80	0,44	1,67
1100°C/6h	1,90	-	1,90	1,80	0,42	1,65

Fonte: Produção do próprio Autor.

Como observados pelos dados de DRX, o aumento da razão Y^{3+}/Al^{3+} favorece a formação da fase cúbica YAG nas amostras tratadas termicamente a 950 °C. Os espectros de luminescência corroboram os de DRX mostrando o início da cristalização da fase cúbica YAG para a amostra $Y_{0,3}:Eu$ ao passo que na amostra YAG:Eu essa fase já se encontra formada. Os espectros de excitação da Figura 58 mostraram um deslocamento da banda de transferência de carga para maiores energias em função do aumento de ítrio, consequentemente com a formação do YAG. Por sua vez, os espectros de emissão sugerem a migração do íon európio para a estrutura cúbica YAG.

Figura 58: Espectros de fotoluminescência; (esquerda) excitação monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$; (direita) emissão sob excitação na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$; (direita) emissão sob excitação na transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ para as amostras (a) YAG:Eu, (b) $Y_{0,3}:Eu$ e (c) $Y_{0,2}:Eu$ obtidas por SP (700°C) e tratadas termicamente a 950°C por 30 minutos.

Fonte: Produção do próprio Autor.

As curvas de tempo de vida mostraram maior linearidade para a amostra $Y_{0,2}:Eu$, essa linearidade foi perdida com o aumento da concentração de Y^{3+} . Ademais, com o tratamento térmico, as amostras com maior teor de ítrio apresentaram um acréscimo dos valores de tempo de vida, isso se relaciona com o início da formação da estrutura do YAG nas amostras com maiores proporções de Y^{3+}/Al^{3+} .

Figura 59: Curvas de decaimento do estado excitado 5D_0 do Eu^{3+} com $\lambda_{em} = 612$ nm (linha preta e azul) $\lambda_{em} = 609$ nm (linha vermelha) e (a) $\lambda_{exc} = 265$ nm e (b) $\lambda_{exc} = 393$ nm para as amostras (a) YAG:Eu, (b) $Y_{0,3}:Eu$ e (c) $Y_{0,2}:Eu$ obtidas por SP a $700^\circ C$ e tratadas termicamente a $950^\circ C$ após a síntese por SP.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Tabela 12: Tempos de vida do estado 5D_0 do Eu^{3+} para as amostras $\text{Y}_{0,2}\text{Eu}$, $\text{Y}_{0,3}\text{Eu}$ e YAG:Eu obtidas por SP a 700°C tratadas termicamente a 950°C por 30 minutos, valores expressos em milissegundos (ms).

Amostra	$\lambda_{\text{exc}} = 265 \text{ nm}$			$\lambda_{\text{exc}} = 393 \text{ nm}$		
	τ_1	τ_2	$\tau_{\text{lo/e}}$	τ_1	τ_2	$\tau_{\text{lo/e}}$
$\text{Y}_{0,2}\text{Eu}$	1,92	-	1,92	1,85	0,47	1,70
$\text{Y}_{0,3}\text{Eu}$	2,15	0,49	2,03	1,98	0,48	1,71
YAG:Eu	3,74	0,86	3,22	4,62	0,65	3,71

Fonte: Produção do próprio Autor.

O espectro de emissão da amostra $\text{Y}_{0,3}\text{Eu}$ apresentou um perfil intermediário entre os espectros das amostras $\text{Y}_{0,2}\text{Eu}$ e YAG . Como observado pelos difratogramas da Figura 44, a amostra $\text{Y}_{0,3}\text{Eu}$ apresentou início da cristalização da fase cúbica YAG . Dessa forma, foi obtido o espectro do composto $\text{Y}_{0,3}\text{Eu}$ com resolução temporal. A Figura 60 apresentou os espectros de luminescência resolvidos no tempo com excitação no Európio (394 nm). A luminescência foi registrada em diferentes tempos de atraso a partir do pulso da lâmpada Xe. No espectro coletado com diferentes delas (0,05 a 6 ms), notou-se que para maiores tempos de vida, o perfil espectroscópico se assemelhou com os íons Eu^{3+} presentes na estrutura cúbica do YAG . Dessa forma, pode-se inferir a presença dos íons európio tanto na alumina quanto na estrutura cristalina do YAG .

Figura 60: Espectros resolvidos no tempo para o composto $Y_{0,3}:Eu$, obtidas por SP (700°C) e tratadas termicamente a 950°C por 30 minutos, com atraso de 0,05 a 6 ms.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Para as amostras $Y_{0,2}:Eu$, $Y_{0,3}:Eu$ e $YAG:Eu$ tratadas termicamente a 1100 °C por 30 minuto e por 6 horas (Figuras 61 e 62), assim como pra amostra $YAG:Eu$ tratada a 950 °C por 30 minutos, os espectros de emissão foram característicos da fase YAG. Nota-se a ausência da banda na região de 580 nm, correspondente a transição $^5D_0-^7F_0$, isso foi um indicativo que os íons Eu^{3+} se encontram em um centro de alta simetria. Esse fato foi corroborado pelo fato de que a luminescência dos íons Eu^{3+} ocorrem com maior intensidade através da transição $^5D_0-^7F_1$. Na estrutura cúbica do YAG, os íons európios substituem preferencialmente os íons Y^{3+} nos sítios dodecaédricos de simetria D_2 [KOLESNIKOV et al., 2014].

Figura 61: Espectros de fotoluminescência; (esquerda) excitação monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$; (direita) emissão sob excitação na transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ para as amostras (a) YAG:Eu, (b) $Y_{0,3}:Eu$ e (c) $Y_{0,2}:Eu$ obtidas por SP (700°C) e tratadas termicamente a 1100°C por 30 minutos.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Figura 62: Espectros de fotoluminescência; (esquerda) excitação monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$; (direita) emissão sob excitação na transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ para as amostras (a) YAG:Eu, (b) $Y_{0,3}:Eu$ e (c) $Y_{0,2}:Eu$ obtidas por SP (700°C) e tratadas termicamente a 1100°C por 6 horas.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Com o aumento da concentração de ítrio na matriz, os tempos de vida se aproximaram aos encontrados na literatura de aproximadamente 4,6 ms para a fase YAG [KOLESNIKOV et al., 2014].

Figura 63: Curvas de decaimento do estado excitado 5D_0 do Eu^{3+} com $\lambda_{\text{em}} = 609 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{exc}} = 265 \text{ nm}$ (esquerda) e $\lambda_{\text{exc}} = 393 \text{ nm}$ (direita) para as amostras YAG:Eu, $\text{Y}_{0,3}\text{Eu}$ e $\text{Y}_{0,2}\text{Eu}$ obtidas por SP a 700°C e tratadas termicamente a 1100°C por (a)(b) 30 minutos e (c)(d) 6 horas após a síntese por SP.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Tabela 13: Tempos de vida do estado excitado 5D_0 do Eu^{3+} para as amostras $\text{Y}_{0,2}\text{Eu}$, $\text{Y}_{0,3}\text{Eu}$ e YAG:Eu obtidas por SP a 700°C tratadas termicamente a 1100°C por 30 minutos e 6 horas, valores expressos em milissegundos (ms).

Amostra		$\lambda_{\text{exc}} = 265 \text{ nm}$			$\lambda_{\text{exc}} = 393 \text{ nm}$		
		τ_1	τ_2	$\tau_{\text{lo/e}}$	τ_1	τ_2	$\tau_{\text{lo/e}}$
1100 °C 30min	$\text{Y}_{0,2}\text{Eu}$	2,37	0,66	1,99	2,45	0,55	1,97
	$\text{Y}_{0,3}\text{Eu}$	2,08	0,64	1,67	3,12	0,68	2,33
	YAG:Eu	3,58	0,98	2,40	5,17	0,49	4,53
1100 °C 6h	$\text{Y}_{0,2}\text{Eu}$	1,90	0,56	1,61	2,75	0,82	2,19
	$\text{Y}_{0,3}\text{Eu}$	2,07	0,67	1,62	3,20	0,76	2,44
	YAG:Eu	3,55	0,98	2,35	5,29	0,47	4,76

Fonte: Produção do próprio Autor.

3.4 Conclusão Parcial

A síntese dos compostos de alumina e ítrio dopados com európio por pirólise de aerossol foi realizada de forma rápida e dependente de apenas uma etapa. A fase hexagonal metaestável foi obtida para a amostra com menor teor de ítrio ($Y_{0,1}:Eu$), enquanto que a fase cúbica do YAG foi obtido para as demais amostras, sendo que a amostra de proporção estequiométrica YAG ($YAG:Eu$), esta fase foi obtida já a partir do tratamento térmico a 950 °C. As amostras sintetizadas por pirólise de aerossol sem tratamento térmico, não levaram a formação da fase YAG devido ao tempo de residência rápida na zona quente no SP combinada à temperatura de síntese (700 °C), de modo que o processo de cristalização não pode ser completado. A análise por DSC revelou picos relacionadas ao crescimento dos cristalitos da fase YAG, as quais foram confirmadas por DRX. Por fim, os perfis de emissão estão relacionados com a estrutura obtida e distribuição de terras raras sobre a matriz, enquanto que os tempos de vida obtidos, são condizentes aos encontrados na literatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMANO, I. A. and H. Breakthroughs in Improving Crystal Quality of GaN and Invention of the p-n Junction Blue-Light-Emitting Diode. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 45, n. 12R, p. 9001, 2006.

BARATON, M. I.; OUINTARD, P. Infrared evidence of order-disorder phase transitions ($\gamma \rightarrow \delta\alpha$) in Al_2O_3 . **Journal of Molecular Structure**, v. 79, p. 337–340, jan. 1982.

BLASSE, G.; BRIL, A. Investigation of Some Ce^{3+} -Activated Phosphors. **The Journal of Chemical Physics**, v. 47, n. 12, p. 5139–5145, 15 dez. 1967.

BOKHIMI, X.; TOLEDO-ANTONIO, J. A.; GUZMÁN-CASTILLO, M. L.; MAR-MAR, B.; HERNÁNDEZ-BELTRÁN, F.; NAVARRETE, J. Dependence of Boehmite Thermal Evolution on Its Atom Bond Lengths and Crystallite Size. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 161, n. 2, p. 319–326, nov. 2001.

CAIUT, J. M. A.; DEXPERT-GHYS, J.; KIHN, Y.; VERELST, M.; DEXPERT, H.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Elaboration of boehmite nano-powders by spray-pyrolysis. **Powder Technology**, v. 190, n. 1–2, p. 95–98, 2009.

FARAHMANDJOU, M.; GOLABIYAN, N. Solution Combustion Preparation Of Nano- Al_2O_3 : Synthesis and Characterization. **Transport Phenomena in Nano and Micro Scales**, v. 3, n. 2, p. 100–105, 30 jun. 2015.

FILATOVA, E. O.; KONASHUK, A. S. Interpretation of the Changing the Band Gap of Al_2O_3 Depending on Its Crystalline Form: Connection with Different Local Symmetries. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 35, p. 20755–20761, 3 set. 2015.

GARCIA, S. R.; ASSAF, J. M. Effect of the Preparation Method on Co/ Al_2O_3 Catalyst Applied to Ethanol Steam Reforming Reaction Production of Hydrogen. **Modern Research in Catalysis**, v. 1, n. 3, p. 52–57, 26 out. 2012.

GIA. **Gem Reference Guide**. [s.l.] Gemological Institute of America, 1995.

HARLAN, C. J.; KAREIVA, A.; MACQUEEN, B.; COOK, R.; BARROR, A. R. Yttrium-doped alumoxanes: Achimie douce route to $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) and $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM). **Advanced Materials**, v. 9, n. 1, p. 68–71, jan. 1997.

IKESUE, A.; AUNG, Y. L.; VOICU, L. **Ceramic lasers**. 1 edition ed. [s.l.] Cambridge University Press, 2013.

Jl, Y.; CAO, J.; ZHU, Z.; LI, J.; WANG, Y.; TU, C. Synthesis and white light emission of Dy^{3+} ions doped hexagonal structure YAlO_3 nanocrystalline. **Journal of Luminescence**, v. 132, n. 3, p. 702–706, 2012.

KAZAKOVA, L. I.; KUZ'MICHEVA, G. M.; SUCHKOVA, E. M. Growth of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ crystals

for jewelry. **Inorganic Materials (Translation of Neorganicheskie Materialy)**, v. 39, n. 9, p. 959–970, 2003.

KINSMAN, K. M.; MCKITTRICK, J.; SLUZKY, E.; HESSE, K. Phase Development and Luminescence in Chromium-Doped Yttrium Aluminum Garnet (YAG:Cr) Phosphors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 77, n. 11, p. 2866–2872, nov. 1994.

KOLESNIKOV, I. E.; TOLSTIKOVA, D. V.; KUROCHKIN, A. V.; MANSHINA, A. A.; Mikhailov, M.D. Eu³⁺ concentration effect on luminescence properties of YAG:Eu³⁺ nanoparticles. **Optical Materials**, v.37,p. 306-310, 2014.

MIKHAILOV, M. D. Eu³⁺ concentration effect on luminescence properties of YAG:Eu³⁺ nanoparticles. **Optical Materials**, v. 37, p. 306–310, nov. 2014.

LEE, J. S.; KUMAR, P.; GUPTA, S.; OH, M. H.; RANADE, M. B.; SINGH, R. K. Enhanced Luminescence Properties of YAG:Ce³⁺ Nanophosphor Prepared by Flame Spray Pyrolysis. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, n. 2, p. K25–K29, 1 fev. 2010.

LI, S.; ZHU, Q.; TANG, D.; LIU, X.; OUYANG, G.; CAO, L.; HIROSAKI, N.; NISHIMURA, T.; HUANG, Z.; XIE, R.-J. Al₂O₃-YAG:Ce composite phosphor ceramic: a thermally robust and efficient color converter for solid state laser lighting. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 37, p. 8648–8654, 2016.

LI, W. L.; TIAN, S. B.; ZHU, F. Sulfonic Acid Functionalized Nano-γ-Al₂O₃: A New, Efficient, and Reusable Catalyst for Synthesis of 3-Substituted-2H-1,4-Benzothiazines. **The Scientific World Journal**, v. 2013, p. 838374, 14 jul. 2013.

LI, W. Q.; GAO, L. Processing, microstructure and mechanical properties of 25 vol% YAG-Al₂O₃ nanocomposites. **Nanostructured Materials**, v. 11, n. 8, p. 1073–1080, nov. 1999.

LI, Z.; LIU, B.; WANG, J.; SUN, L.; WANG, J.; ZHOU, Y. Mechanism of Intrinsic Point Defects and Oxygen Diffusion in Yttrium Aluminum Garnet: First-Principles Investigation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 11, p. 3628–3633, nov. 2012.

LIU, Y.; MA, D.; HAN, X.; BAO, X.; FRANDSEN, W.; WANG, D.; SU, D. Hydrothermal synthesis of microscale boehmite and gamma nanoleaves alumina. **Materials Letters**, v. 62, n. 8–9, p. 1297–1301, 2008.

MEDRAJ, M.; HAMMOND, R.; PARVEZ, M. A.; DREW, R. A. L.; THOMPSON, W. T. High temperature neutron diffraction study of the Al₂O₃-Y₂O₃ system. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 16, p. 3515–3524, 2006.

MONTEIRO, M. A. F.; BRITO, H. F.; FELINTO, M. C. F. C. M.; BRITO, G. E. S.; TEOTONIO, E. E. S.; VICHI, F. M.; STEFANI, R. **Microporous and mesoporous materials**. [s.l.] Elsevier Science, 1998. v. 108

MOUSAVI, S. J.; ABOLHASSANI, M. R.; HOSSEINI, S. M.; SEBT, S. A. Comparison of

Electronic and Optical Properties of the α and κ Phases of Alumina Using Density Functional Theory. **Chinese Journal of physics**, v. 47, n. 7, p. 862–873, 2009.

MUÑOZ-GARCÍA, A. B.; ANGLADA, E.; SEIJO, L. First-principles study of the structure and the electronic structure of yttrium aluminum garnet $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 109, n. 9, p. 1991–1998, 2009.

NAKAMURA, S.; PEARTON, S.; FASOL, G. **The Blue Laser Diode**. 2. ed. [s.l.] Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000.

NAKAMURA, T.; YANAGIDA, S.; WADA, Y. Preparation of nano-sized YAG:Eu³⁺ particles by a microwave-assisted polyol process and their luminescence properties. **Research on Chemical Intermediates**, v. 32, n. 3, p. 331–339, 2006.

NASSAR, E. J.; DOS SANTOS PEREIRA, P. F.; DE OLIVEIRA NASSOR, E. C.; ÁVILA, L. R.; CIUFFI, K. J.; CALEFI, P. S. Nonhydrolytic sol-gel synthesis and characterization of YAG. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 7, p. 2244–2249, 2007.

PALMERO, P.; TRAVERSO, R. Co-Precipitation of YAG Powders for Transparent Materials: Effect of the Synthesis Parameters on Processing and Microstructure. **Materials**, v. 7, n. 10, p. 7145–7156, 22 out. 2014.

PATTERSON, A. L. The Scherrer formula for x-ray particle-size determination. **Physical Review**, v. 56, p. 978–982, 1939.

PATTERSON, E. M.; SHELDEN, C. E.; STOCKTON, B. H. Kubelka-Munk optical properties of a barium sulfate white reflectance standard. **Applied Optics**, v. 16, n. 3, p. 729–732, 1977.

POKHREL, M.; RAY, N.; KUMAR, G. A.; SARDAR, D. K. Comparative studies of the spectroscopic properties of Nd³⁺: YAG nanocrystals, transparent ceramic and single crystal. **Optical Materials Express**, v. 2, n. 3, p. 235–249, 2012.

PRNOVA, A.; KARELL, R.; GALUSEK, D. The preparation of binary Al₂O₃-Y₂O₃ glass microspheres by flame synthesis from powder oxide precursors. **Ceramics-Silikaty**, v. 52, n. 2, p. 109–114, 2008.

RAHMANI, M.; MIRZAEI, O.; TAJALLY, M.; LOGHMAN-ESTARKI, M. R. The effects of pH and excess Al³⁺ content on the microstructure and phase evolution of YAG polycrystals. **Ceramics International**, v. 43, n. 15, p. 12563–12571, 2017.

ROH, H.-S.; KIM, D. H.; PARK, I.-J.; SONG, H. J.; HUR, S.; KIM, D.-W.; HONG, K. S. Template-free synthesis of monodispersed Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ nanosphere phosphor. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 24, p. 12275–12280, 2012.

SERRA, O. A.; DE LIMA, J. F.; DE SOUSA FILHO, P. C. A luz e as terras raras. **Revista Virtual de Química**, p. 242–264, 2015.

SIM, S.-M.; KELLER, K. A.; MAH, T.-I. Phase formation in yttrium aluminum garnet

powders synthesized by chemical methods. **Journal of Materials Science**, v. 35, n. 3, p. 713–717, 2000.

TROPF, W. J. – Yttrium Aluminum Garnet (Y₃Al₅O₁₂). In: **Handbook of Optical Constants of Solids**. [s.l: s.n.]p. 963–986.

VRUBEL, I. I.; POLOZKOV, R. G.; SHELYKH, I. A.; KHANIN, V. M.; RODNYI, P. A.; RONDA, C. R. Bandgap Engineering in Yttrium–Aluminum Garnet with Ga Doping. **Crystal Growth & Design**, v. 17, n. 4, p. 1863–1869, 5 abr. 2017.

WANG, S.; YAMAMOTO, F.; AKATSU, T.; TANABE, Y.; YASUDA, E. Metastable precipitation in isothermally solidified YAG-alumina composites with off-eutectic composition. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 14, p. 3489–3494, 1999.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144–3151, 15 abr. 1972.

YAMAGUCHI, O.; TAKEOKA, K.; HIROTA, K.; TAKANO, H.; HAYASHIDA, A. Formation of Alkoxy-Derived Yttrium Aluminium Oxides. **Journal of Materials Science**, v. 27, n. 5, p. 1261–1264, 1992.

YAZDANMEHR, M.; ASADABADI, S. J.; NOURMOHAMMADI, A.; GHASEMZADEH, M.; REZVANIAN, M. Electronic structure and bandgap of γ -Al₂O₃ compound using mBJ exchange potential. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, n. 1, p. 488, 31 ago. 2012.

YOLDAS, B. Alumina Gels That Form Porous Transparent Al₂O₃. **Journal of Materials Science**, v. 10, n. 11, p. 1856–1860, 1975.

ZARZECKA, M.; BUĆKO, M. M.; BRZEZIŃSKA-MIECZNIK, J.; HABERKO, K. YAG powder synthesis by the modified citrate process. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 2–3, p. 593–597, 2007.

ZHOU, Y. .; LIN, J.; YU, M.; HAN, S. .; WANG, S. .; ZHANG, H. . Morphology control and luminescence properties of YAG:Eu phosphors prepared by spray pyrolysis. **Materials Research Bulletin**, v. 38, n. 8, p. 1289–1299, jul. 2003.

ZHOU, Y.; LIN, J.; YU, M.; WANG, S. Comparative study on the luminescent properties of Y₃Al₅O₁₂:RE³⁺ (RE: Eu, Dy) phosphors synthesized by three methods. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 375, n. 1–2, p. 93–97, jul. 2004.

Capítulo 4

4.1 Apresentação

Nesse capítulo será apresentado o estudo de luminescência dos compósitos $\text{Al}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ em função das diferentes concentrações de ítrio e alumínio na matriz, visando processos de conversão ascendente de energia com íons $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$. Uma discussão detalhada em termos estruturais dessas matrizes dopadas com európio foi realizada no Capítulo anterior (Capítulo 3). O foco desse capítulo está nas propriedades luminescentes e nos possíveis mecanismos de conversão ascendente de energia nessas matrizes. Foram escolhidas as matrizes $\text{Y}_{0,3}$, $\text{Y}_{0,2}$, $\text{Y}_{0,1}$ e YAG sem tratamento térmico e tratadas termicamente a 950 °C e 1100 °C por 30 minutos. As matrizes tratadas termicamente a 1100 °C por 6 horas não foram consideradas nesse estudo por apresentarem estruturas similares as matrizes tratadas a 1100 °C por 30 minutos.

É notória a extensa quantidade de materiais com propriedades luminescentes que tem sido objeto de investigação e estudos devido às suas propriedades ópticas e espectroscópicas, dentre esses, destaque àqueles com propriedades de conversão ascendente. Nesse sentido, materiais dopados com íons Terras Raras são foco de interesse para aplicações como lasers de estado sólido [MACFARLANE, 1994], iluminação e displays [JÜSTEL; NIKOL; RONDA, 1998], células solares [HUANG, 2012], guias de onda [AQUINO et al., 2016], fotocatalisadores [LI et al., 2011], entre outros. No campo da medicina, estes materiais possuem aplicações como bio-imagem e biomarcadores uma vez que a radiação de baixa energia na região NIR tem maior profundidade de penetração nos tecidos e causando danos mínimos e minimizando emissão de fundo [CHATTERJEE; RUFAIHAH; ZHANG, 2008; ZHOU et al., 2015].

As propriedades espectroscópicas e o processo de conversão ascendente são fortemente modulados pela razão entre íons da matriz e o dopante, uma vez que o número de coordenação e o tipo de aníons que rodeiam o íon dopante, além da distância entre os íons dopantes ser influenciada pela escolha da matriz hospedeira [HAASE; SCHAEFER, 2011]. Dessa forma, a matriz escolhida deve apresentar boa solubilidade aos íons terras raras, minimizando a supressão de luminescência por formação de clusters de íons lantanídeos. Outro fator desejável é a obtenção de matrizes com baixa energia de fônon, de forma a se minimizar os decaimentos não radiativos no NIR e na região do visível, provocando o aumento da eficiência no processo de conversão ascendente [DE CAMARGO et al., 2007].

A Tabela 14 ilustra o valor do máximo de energia de fônon para algumas matrizes inorgânicas utilizadas na dopagem de íons Ln^{3+} . O máximo de energia de fônon da matriz alumina é aproximadamente 870 cm^{-1} [DONG et al., 2007] valor superior ao máximo de energia de fônon do YAG 700 cm^{-1} [YU; BALLATO; RIMAN, 2016].

Tabela 14: Máxima energia de fônon de algumas matrizes inorgânicas.

Matriz	$\hbar\omega \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Referência
Vidro - Fosfato	1200	(REGO-FILHO et al., 2017)
Vidro - Silica	1100	(PATRA et al., 2002)
LaPO_4	1050	(STOUWDAM et al., 2003)
Nb_2O_5	900	(AQUINO et al., 2014)
Al_2O_3	870	(DONG et al., 2007)
YAG	700	(YU; BALLATO; RIMAN, 2016)
Y_2O_3	600	(YU; BALLATO; RIMAN, 2016)
YAlO_3	600	(YU; BALLATO; RIMAN, 2016)
LaF_3	350	(STOUWDAM et al., 2003)
LaCl_3	260	(YU; BALLATO; RIMAN, 2016)

Fonte: Na Tabela.

Entre os óxidos, as matrizes a base de Alumina são interessantes devido à sua estabilidade em sistemas aquosos, boas propriedades mecânicas, estabilidade química e uma elevada transparência óptica desde o ultravioleta ao infravermelho [MACIEL et al., 2006], além da alta solubilidade de íons lantanídeos em sua estrutura (fase gama-alumina). Neste contexto, a aluminas co-dopadas com ítrio, oferecem vantagens e tem sido estudada principalmente em relação à fase “yttrium aluminium garnet” (YAG), que dopados com íons de terras raras se tornam um dos principais materiais com aplicação em laser de estado sólido e em sistemas de telecomunicações de fibra óptica [LELECKAITE et al., 2005].

4.2 Descrição da parte experimental

O procedimento experimental realizado nesse capítulo é semelhante ao realizado no Capítulo anterior (seção 3.2). A síntese dos cloretos de itérbio, érbio, túlio e ítrio, além da síntese do precursor sol gel e as condições de experimentais utilizadas na obtenção das matrizes inorgânicas estudadas no processo de conversão ascendente de energia são descritas abaixo.

4.2.1 Síntese dos cloretos de terras raras

Os óxidos de terras raras foram submetidos a calcinação por 3 horas a 700 °C em mufla ao ar. Os cloretos de terras raras (Yb, Er, Tm e Y) foram preparados pela dissolução dos correspondentes óxidos metálicos em excesso de ácido clorídrico. Através de sucessivas evaporações e adições de água o pH foi ajustado até 5,0 com o posterior ajuste da concentração da solução para 0,1 mol/L. Uma alíquota de 50 µL da solução de cloreto de terra rara foi adicionada em 3 mL de tampão HOAc/NaOAc de concentração 0,2 mol/L (pH 5,88) em agitação constante. Por meio da titulação complexométrica direta com EDTA (0,1 mol/L) e com o indicador alaranjado de xilenol, as concentrações das soluções foram determinadas.

4.2.2 Síntese do Sol de Boehmita

As proporções de terras raras foram mantidas em 5% (mol/mol) em relação ao alumínio assim como as utilizadas no Capítulo 3 (0,05[Eu³⁺]/1[Al³⁺] mol). Para o sistema Yb/Tm a proporção foi de 10 [Yb³⁺]/1 [Tm³⁺] (4,55 % Yb³⁺ e 0,45% Tm) e para o sistema Yb/Er a proporção utilizada foi de 3 [Yb³⁺]/1 [Er³⁺] (3,75 % Yb³⁺ e 1,25% Er).

O precursor boehmita sol foi preparada pelo método proposto por Yoldas *et al.* [YOLDAS, 1975]. As razões molares Y³⁺:Al³⁺:TR³⁺ (TR³⁺=Yb/Tm e Yb/Er) estão sumarizadas na Tabela 15 e 16. Os cloretos de terras raras foram adicionados em 50 mL de água a 83 °C e posteriormente o tri-sec-butóxido de alumínio foi hidrolisado na solução por 2 horas em agitação constante. Em seguida, ácido nítrico foi adicionado como agente peptizante na proporção molar de 0,14 HNO₃/Al³⁺.

Tabela 15: Proporção de ítrio, itérbio, érbio e alumina nas amostras sintetizadas.

Amostra	Proporção	Proporção
	$[Y^{3+}]/[Ln^{3+}]/[Al^{3+}]$ (mol)	$[Yb^{3+}]/[Er^{3+}]$ (mol)
YAG:YbEr	0,55/0,05/1	0,0375/0,0125
Y_{0,3}: YbEr	0,30/0,05/1	0,0375/0,0125
Y_{0,2}: YbEr	0,20/0,05/1	0,0375/0,0125
Y_{0,1}: YbEr	0,10/0,05/1	0,0375/0,0125
Y_{0,3}:Er	0,30/0,05/1	0,0000/0,0500

Fonte: Produção do próprio Autor.

Tabela 16: Proporção de ítrio, itérbio, túlio e alumina nas amostras sintetizadas.

Amostra	Proporção	Proporção
	$[Y^{3+}]/[Ln^{3+}]/[Al^{3+}]$ (mol)	$[Yb^{3+}]/[Tm^{3+}]$ (mol)
YAG:YbTm	0,55/0,05/1	0,0455 /0,0045
Y_{0,3}: YbTm	0,30/0,05/1	0,0455/0,0045
Y_{0,2}: YbTm	0,20/0,05/1	0,0455/0,0045
Y_{0,1}: YbTm	0,10/0,05/1	0,0455/0,0045
Y_{0,3}: Tm	0,30/0,05/1	0,0000/0,0045

Fonte: Produção do próprio Autor.

4.2.3 Condições experimentais do sistema de pirólise de aerossol.

As soluções foram pirolisadas em um arranjo experimental similar ao descrito no capítulo 2 (Tópico 2.2.6, Figura 24). As condições de síntese utilizadas foram: temperatura de 200 °C na área de secagem, e 700 °C na área de pirólise. A amostra foi recolhida por um filtro eletrostático operando a 8,5 kV com uma temperatura de 300°C. As partículas foram geradas por uma pastilha piezoelétrica de 2,4 MHz de frequência com o fluxo do gás de arraste (ar) mantido em 0,1 m³/h. As amostras foram analisadas sem tratamento térmico e tratadas termicamente a 950 °C e 1100°C por 30 minutos.

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X das matrizes sintetizadas por pirólise de aerossol e após os diferentes tratamentos térmicos foram comparados de forma a analisar a evolução de fases cristalinas frente a diferentes dopantes utilizados neste estudo (Eu^{3+} , $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$).

Os difratogramas das amostras $\text{Y}_{0,3}$, $\text{Y}_{0,2}$, $\text{Y}_{0,1}$ e YAG dopadas com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ e Eu^{3+} sem tratamento térmico após o processo de pirólise de aerossol estão representados na Figura 64. Independente da proporção $\text{Al}^{3+}/\text{Y}^{3+}$, os padrões de difração revelam a presença de sinais largos e não definidos, caracterizando os sistemas como amorfos. O halo entre 15 a 40° de 2θ se deve a sílica amorfa, oriunda do porta-amostra de vidro utilizado nas análises.

Novamente, devemos ressaltar que a alta concentração de terras raras na matriz (15 a 60%), dificulta o processo cristalização, por exemplo, para a alumina dopada (5 % de európio, Figura 41 – Capítulo 3) já se observa a formação da fase da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ após o processo de pirólise a 700 °C. Assim como em trabalhos anteriores do grupo, no qual a gama-alumina cristalina não dopada foi obtida por SP (700 °C) [CAIUT et al., 2009].

Figura 64: Difrátogramas das amostras YAG; $Y_{0,3}$; $Y_{0,2}$ e $Y_{0,1}$ dopadas com (a) Eu^{3+} , (b) Yb^{3+}/Er^{3+} , (c) Yb^{3+}/Tm^{3+} , (d) Er^{3+} e (e) Tm^{3+} obtidas sem tratamento térmico posterior a síntese por pirólise de aerossol.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Os difratogramas dos nanocompósitos tratados a 950 °C e 1100 °C por 30 minutos, são apresentados nas Figuras 65 e 66, respectivamente. Para as amostras tratadas a 950 °C nota-se que o aumento da concentração de ítrio favorece a formação da estrutura cúbica do YAG. Os picos em 2θ igual a 46,2 e 66,3° [LIU et al., 2008; GARCIA; ASSAF, 2012] evidenciam a formação da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de baixa cristalinidade nas matrizes $Y_{0,1}$ e $Y_{0,2}$. Para a amostra $Y_{0,3}$ evidencia-se o início da cristalização da fase cúbica da granada de alumínio e ítrio, enquanto que para as amostras YAG a fase cúbica já se encontra formada.

Figura 65: Difratomogramas das amostras YAG; $Y_{0,3}$; $Y_{0,2}$ e $Y_{0,1}$ dopadas com (a) Eu^{3+} , (b) Yb^{3+}/Er^{3+} , (c) Yb^{3+}/Tm^{3+} , (d) Er^{3+} e (e) Tm^{3+} tratadas termicamente a 950 °C por 30 minutos.

Fonte: Produção do próprio Autor.

A fase meta estável $YAlO_3$ foi a única fase formada para a amostra $Y_{0,1}$ após o tratamento térmico a 1100 °C a 30 minutos (Figura 66) independentemente da natureza do dopante. Os planos (002), (100), (101), (102), (004), (104), (110) e (105) nas posições 2θ igual a 16,8, 27,8, 29,1, 32,7, 34,1, 44,6, 49,1 e 52,4° respectivamente [JCPDS 74-1334] [LEE et al., 2010; ROH et al., 2012] foram observados nos difratogramas das Figuras 66.

Figura 66: Difrátogramas das amostras YAG; $Y_{0,3}$; $Y_{0,2}$ e $Y_{0,1}$ dopadas com (a) Eu^{3+} , (b) Yb^{3+}/Er^{3+} , (c) Yb^{3+}/Tm^{3+} , (d) Er^{3+} e (e) Tm^{3+} tratadas termicamente a 1100 °C por 30 minutos.

Fonte: Produção do próprio Autor.

As amostras $Y_{0,3}$ e YAG tratadas a 1100 °C por 30 minutos (Figura 66), apresentaram como única estrutura cristalina a fase cúbica do YAG independente do dopante, a qual foi confirmada pela presença dos planos de reflexão (211), (220), (321), (400), (420), (422), (431), (521), (440), (611), (444), (640), (552), e (642) nas posições 2θ igual 18,12, 20,96, 27,80, 29,80, 33,36, 36,64, 38,20, 41,16, 42,60, 46,6-, 52,76, 55,16, 56,28 e 57,40° [JCPDS 33-0040] [HARLAN et al., 1997; POKHREL et al., 2012].

Por fim a única diferença significativa entre as estruturas analisadas para uma mesma matriz com diferentes dopantes foi observada no compósito $Y_{0,2}$ com tratamento térmico a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos. Os difratogramas ampliados são mostrados na Figura 67. Nota-se que os picos de reflexão nas posições 2θ igual a $16,8$; $34,1$; $44,6$ e $49,1^{\circ}$ referente aos planos (002), (004), (104) e (110) característico da fase hexagonal $YAlO_3$ (YAH), diminuem em função do aumento do raio iônico do dopante. Quando se compara o dopante Eu^{3+} de maior raio iônico em relação ao Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} , a fase hexagonal $YAlO_3$ (YAH) não foi formada, diferentemente o que ocorre para as amostras contendo Yb^{3+}/Er^{3+} e Yb^{3+}/Tm^{3+} , conforme destacado na Figura 67.

Figura 67: Difratogramas das amostras $Y_{0,2}$ dopadas com (a) Eu^{3+} , (b) Yb^{3+}/Er^{3+} , (c) Yb^{3+}/Tm^{3+} , tratadas termicamente a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Embora a discussão sobre as partículas dopadas com $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ tratadas termicamente a 1100 °C por 6 horas não foi realizada nesse Capítulo, os difratogramas e os resultados obtidos especificamente para dois compósitos ($\text{Y}_{0,2}\text{YbTm}$ e $\text{Y}_{0,3}\text{YbTm}$) será apresentado a seguir.

Conforme discutido no Capítulo 3, de forma semelhante as respectivas matrizes dopadas com íons Eu^{3+} , a fase cristalina YAG se caracteriza para ambos compósitos pela presença dos planos de reflexão (211), (220), (321), (400), (420), (422), (431), (521), (440), (611), (444), (640), (552), e (642) nas posições 2θ igual 18,12, 20,96, 27,80, 29,80, 33,36, 36,64, 38,20, 41,16, 42,60, 46,6-, 52,76, 55,16, 56,28 e 57,40° (JCPDS 33-0040) [HARLAN et al., 1997; POKHREL et al., 2012] respectivamente, conforme observado pela Figura 68.

Figura 68: Difratogramas das amostra $\text{Y}_{0,2}\text{YbTm}$ e $\text{Y}_{0,3}\text{YbTm}$ após tratamento térmico a 1100 °C por 6 horas.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Apesar de apresentarem difratogramas característicos da fase cristalina YAG, as proporções $0,25\text{Tr}^{3+}/1\text{Al}^{3+}$ e $0,35\text{Tr}^{3+}/1\text{Al}^{3+}$ (referente aos compósitos $\text{Y}_{0,2}$ e $\text{Y}_{0,3}$ respectivamente) não são suficientes para obter uma amostra composta somente das fases YAG. Os padrões de difração de elétrons de área selecionada (SAED) para as amostras $\text{Y}_{0,2}:\text{YbTm}$ e $\text{Y}_{0,3}:\text{YbTm}$ (Figuras 69.a e 70.a, respectivamente) apresentaram spots de difração característicos de estruturas cristalinas. As micrografias em campo escuro para essas amostras indicarão a parte cristalina associada ao spot de difração (porção brilhante da imagem) e a região que não corresponde a difração selecionada (porção escura na imagem), por exemplo, no compósito $\text{Y}_{0,2}:\text{YbTm}$ foi possível observar os planos cristalinos da fase analisada.

Figura 69: (a) padrão SAED, (b) Imagem ampliada em campo escuro (FEG-MET), Imagem da mesma região em (c) campo escuro (FEG-MET) e em (d) campo claro (FEG-MET) para o compósito $\text{Y}_{0,2}:\text{YbTm}$.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Por sua vez, o compósito $Y_{0,3}:YbTm$ apresenta uma grande quantidade de cristais de YAG como observados pela imagem em campo escuro, entretanto, essas partículas ainda não eram compostas unicamente da fase YAG.

Figura 70: (a) padrão SAED, (b) microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (FEG-MET). Imagem da mesma região em (c) campo claro (FEG-MET) e em (d) campo escuro (FEG-MET) para o compósito $Y_{0,3}:YbTm$.

Fonte: Produção do próprio Autor.

4.3.2 Sistemas contendo Yb^{3+} e Er^{3+}

Tanto o érbio quanto o Itérbio apresentam emissões na região espectral do infravermelho, dessa forma foram realizadas medidas de fotoluminescência na região do infravermelho próximo, além das medidas na região do visível decorrentes de processos de conversão ascendente de energia.

Um diagrama parcial dos níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} , com algumas das transições de interesse, foi mostrado na Figura 71. Tanto os íons Er^{3+} quanto os íons Yb^{3+} podem apresentar transições na região de 980 nm, como a transição $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ relacionada ao itérbio e a transição $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ relacionada ao érbio. Dessa forma, amostras da matriz $\text{Y}_{0,3}$ contendo apenas íons érbio também foram sintetizadas visando analisar se a transferência de energia pode ocorrer apenas entre os íons érbio.

Figura 71: Diagrama parcial de níveis de energia dos íons Yb^{3+} e Er^{3+}

Fonte: Adaptado (DIEKE, 1968).

Os espectros de excitação monitorando as emissões em 1550 nm e 980 nm, das amostras $Y_{0,3}:Er$ sem tratamento térmico e tratadas a 950 °C e 1100 °C por 30 minutos estão apresentados nas Figura 72. Após tratamento o térmico das amostras, foram observadas as transições do nível fundamental $^4I_{15/2}$ para os estados excitados $^4G_{11/2}$, $^2H_{9/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4I_{9/2}$ e $^4I_{11/2}$ em 380nm, 406 nm, 450nm, 489 nm, 522nm, 541 nm, 653nm, 793nm e 968 nm respectivamente [GANESAMOORTHY et al., 2013; YE et al., 2014]. Os espectros de emissão com excitação em 522 nm e 980 nm foram apresentados na Figura 73. Bandas intensas com máximos 1532 nm foram observadas para ambos os comprimentos de onda de excitação em 522 nm e 980 nm, esta banda foi relacionada a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Para o espectro com excitação em 522nm também foi observado a transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

Figura 72: Espectros de excitação das amostras $Y_{0,3}:Er$ (a) sem tratamento térmico e tratadas termicamente a (b) 950 °C, (c) 1100°C por 30 minutos, monitorando a emissão em (esquerda) 1550 nm e (direita) 980 nm.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Figura 73: Espectros de emissão das amostras $Y_{0.3}Er$ (a) sem tratamento térmico e tratadas termicamente a (b) 950 °C, (c) 1100°C por 30 minutos, excitando em (esquerda) 552 nm e (direita) 980 nm.

Fonte: Produção do próprio Autor.

A partir da caracterização estrutural obtida de forma detalhada no Capítulo 4 é possível relacionar as propriedades luminescentes do material com os resultados obtidos com a estrutura da matriz. As amostras sem tratamento térmico possuem um padrão de difração característico de materiais amorfos, enquanto que nas amostras tratadas termicamente foi observado o início de cristalização da fase cúbica YAG a 950 °C até a sua formação a 1100 °C. O ambiente de maior simetria do Er^{3+} , que está relacionado a estrutura cúbica do YAG, se refletiu nos níveis Starks mais desdobrados observados nos espectros de emissão para a amostra tratada a 1100 °C (Figura 73).

A Figura 74 mostrou os espectros obtidos na região de 500 a 700 nm da amostra $Y_{0.3}Er$ sem tratamento térmico e tratadas a 950 °C e 1100 °C por 30 minutos, sob excitação do laser a 980 nm e 1W de potência. Observa-se três bandas com máximos em 523 nm e 553 nm (região do verde) e 678 nm (região do vermelho), referente as transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, respectivamente [PEREIRA et al., 2016].

Figura 74: Espectros de emissão da amostra $Y_{0,3}Er$ sem tratamento térmico (linha azul) e tratadas termicamente a 950 °C (linha vermelha) e 1100°C por 30 minutos (linha preta) a $\lambda_{exc}=980$ nm.

Fonte: Produção do próprio Autor.

A análise das intensidades absolutas para as amostras leva a considerações interessantes sobre o material. Cabe ressaltar que não se utilizou uma esfera integradora para a medição da luminescência total. Porém, nesse caso, a comparação foi considerada visto que as amostras possuem diferenças de intensidades com duas ou mais ordens de grandeza e que todas as condições experimentais foram similares na obtenção dos espectros de luminescência. Observou-se a ausência de processos de conversão ascendente de energia para a amostra sem tratamento térmico e uma baixa intensidade para a amostra tratada a 950 °C. Destacam-se duas razões que justificam essa baixa intensidade de emissão.

A primeira deve-se a supressão de luminescência causada pelos grupos OH. A presença de grupos OH pode causar supressão de luminescência devido a processos de decaimento não radiativo, uma vez que o intervalo de energia na faixa de 6500 cm^{-1} (entre os níveis $^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$ dos íons érbio) corresponde aproximadamente ao segundo harmônico do modo vibracional de estiramento dos grupos OH livres. Dessa forma o decaimento não radiativo a partir do nível $^4I_{13/2}$ do érbio pode ocorrer na presença de grupos OH, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 75 (ZHOU et al., 2010).

Figura 75: Representação esquemática da supressão de luminescência ocasionada pelos grupos OH livres a partir do nível $^4I_{13/2}$ do érbio.

Fonte: Adaptado de [ZHOU et al., 2010].

A segunda razão para a baixa da intensidade das amostras sem tratamento térmico se deve a distribuição dos íons lantanídeos na matriz. Os processos de transferência de energia por mecanismos ressonantes são dependentes da distância entre os íons terras raras, além de que altas concentrações desse íon favorecem a formação de clusters de terras raras.

Após o tratamento térmico os íons tendem a ocupar sítios em estruturas cristalinas, com distâncias entre os íons bem definidas, como observado nos difratogramas das Figuras 65 e 66. Por exemplo, é observado o início de cristalização da fase cubica YAG a 950 °C até a sua formação a 1100 °C, nessa estrutura, os íons Er^{3+} podem substituir o Y^{3+} e reduzir a formação de clusters.

Os espectros de emissão para a amostra $\text{Y}_{0,3}\text{Er}$ tratada 1100 °C por 30 minutos (Figura 76.a) foi obtido via excitação com laser de diodo ($\lambda = 980\text{nm}$) sob diferentes potências (300 a 1000 mW). Similar a Figura 74, observou-se as transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ com máximos em 523 nm e 553 nm (região do verde) e 678 nm (região do vermelho), respectivamente.

A variação da potência do laser de 300 a 1000mW foi realizada com o propósito de elucidar os mecanismos de conversão ascendente de energia para matriz em questão.

Para isso, o número de fótons envolvido no processo de conversão ascendente de energia foi determinado através da análise do gráfico da intensidade da emissão pela potência da fonte (ambos na escala logarítmica com base natural), uma vez que a intensidade da emissão (I) dos processos de conversão ascendente de energia aumentam proporcionalmente em função da potência da intensidade de excitação na região do infravermelho (P) $I \propto P^n$ (POLLNAU et al., 2000).

O gráfico mostrou a dependência linear e os valores de coeficiente angular de 2,17 (545 nm) na região do verde e 2,01 (660 nm) na região do vermelho, para a amostra $Y_{0,3}:Er$ tratada termicamente a 1100°C por 30 minutos (Figura 76.b).

Figura 76: (a) Espectros de emissão por conversão ascendente de energia da amostra $Y_{0,3}:Er$ tratada termicamente a 1100°C por 30 minutos e (b) Curva da potência vs da área das emissões na região do verde e do vermelho sob diferentes potências de excitação (300 a 1000 mW) a 980 nm.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Segundo Auzel [AUZEL, 2004], considerando o coeficiente angular igual a dois ($n=2$), podem-se considerar que o mecanismo de conversão ascendente ocorre por dois processos: absorção de estado excitado (Excited State Absorption - ESA) e conversão ascendente por transferência de energia (Energy Transfer Upconversion - ETU).

No mecanismo ESA, um íon é excitado por meio da absorção sequencial de dois ou mais fótons. Primeiramente ocorre a população de um estado intermediário de tempo relativamente mais longo a partir de um fóton. Posteriormente, o fóton subsequente (de mesma energia) promove a excitação eletrônica para um nível emissor mais energético. Para o mecanismo ETU, dois íons adjacentes interagem de forma não radiativa de modo que um deles transfere parte de sua energia ao íon vizinho.

Dessa forma, considerando o mecanismo ESA para o Er^{3+} (Figura 77.a), a absorção de um fóton promove o íon para o estado metaestável $^4\text{I}_{11/2}$. Em seguida, a absorção de um segundo fóton ocasiona a excitação ao estado $^4\text{F}_{7/2}$. O íon então, decai de forma não radiativa para os estados $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ com consequente emissão em 545 e 525 nm (região do verde) [GONÇALVES et al., 2003]. Os estados $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ também podem decair de forma não radiativa ao estado $^4\text{F}_{9/2}$ com subsequente decaimento ao estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ (660 nm, região do vermelho). De outra forma, a emissão do nível $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (660 nm) pode ocorrer através da absorção do estado fundamental (do inglês, Ground State Absorption - GSA), através da excitação ao nível $^4\text{I}_{11/2}$, e o posterior decaimento ao nível $^4\text{I}_{13/2}$ por relaxamento não radiativo, seguido de uma segunda absorção de fóton, populando o nível $^4\text{F}_{9/2}$ e posterior decaimento ao estado fundamental emitindo um fóton de maior energia. Por sua vez, no mecanismo ETU, íons érbio são excitados no nível $^4\text{I}_{11/2}$ a partir do estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ por meio da absorção de um fóton do laser de excitação (980 nm), o decaimento de um íon ao nível fundamental ocorre de forma concomitante com a excitação de outro íon para o nível $^4\text{F}_{7/2}$. O processo de relaxação não radiativa pode ocorrer para os níveis $^4\text{S}_{3/2}$ e $^2\text{H}_{11/2}$ com posterior emissão no verde [GONÇALVES et al., 2003] e para o nível $^4\text{F}_{9/2}$ com posterior emissão no vermelho (Figura 77.b). Para a matriz em questão ($\text{Y}_{0,3}\text{Er}$ tratada a 1100°C) contendo somente íons dopantes érbio, tanto o mecanismo ESA, como o mecanismo ETU devem ser considerados, uma vez que as altas concentrações de érbio (5% em relação ao alumínio em mol) e a localização preferencial dos íons lantanídeos na estrutura cúbica do YAG (conforme mostrado no Capítulo 3), possibilitam uma maior aproximação entre os íons érbio, possibilitando tanto a transferência de energia pela interação íon-íon, como absorção do estado excitado.

Figura 77: Prováveis processos de conversão ascendente de energia envolvendo dois fótons para o íon érbio. Mecanismos (a) ESA e (b) ETU.

Fonte: (adaptado de (CAIXETA; AQUINO; GONÇALVES, 2017)).

Os espectros de excitação monitorando as emissões em 1550 nm e 980 nm, das amostras $Y_{0,3}:YbEr$, $Y_{0,2}:YbEr$, $Y_{0,1}:YbEr$ e $YAG:YbEr$ sem tratamento térmico e tratadas termicamente a 950 °C e 1100°C por 30 minutos são apresentados nas Figuras 78, 79 e 80 respectivamente.

Tanto os espectros sem tratamento quanto os tratados termicamente apresentam as transições do nível fundamental $^4I_{15/2}$ do érbio para os estados excitados $^4G_{11/2}$, $^2H_{9/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4I_{9/2}$ e $^4I_{11/2}$ nas regiões espectrais 380nm, 406 nm, 450nm, 489 nm, 522nm, 541 nm, 653nm, 793nm e 968 nm respectivamente [GANESAMOORTHY et al., 2013; YE et al., 2014]. A transição $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ em 980 nm característica do itérbio, também é observada. Nota-se também a presença de uma banda de alta energia (acima de 270 nm) relacionada a absorção da matriz.

Para os espectros de excitação das amostras sem tratamento térmico monitorando a emissão em 980 nm (Figura 78), nota-se que o aumento do teor de ítrio na matriz ocasiona um decréscimo nas intensidades intra-configuracionais 4f-4f, além de proporcionar o aparecimento de uma banda larga em 350 nm. Outro fato a considerar foi a amostra $Y_{0,3}:YbEr$, quando comparada a amostra $Y_{0,3}:Er$, o sistema Yb^{3+}/Er^{3+} já apresenta bandas de excitação f-f (para o íon Er^{3+}) quando monitorando a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (em 1550 nm) para a amostra sem tratamento térmico e mais resolvidas quando tratadas a 950 °C. Esse perfil de emissão pode ser consequência da tendência de formar uma fase cristalina mais facilmente para o sistema Yb^{3+}/Er^{3+} em relação ao sistema dopado apenas com Er^{3+} .

Figura 78: Espectros de excitação das amostras (a) $Y_{0,1}:YbEr$, (b) $Y_{0,2}:YbEr$, (c) $Y_{0,3}:YbEr$ e (d) YAG:YbEr sem tratamento térmico.

Fonte: Produção do próprio Autor.

As amostras tratadas termicamente a 950 °C (Figura 79) e 1100 °C (Figura 80) apresentam maior desdobramento dos níveis Stark para as estruturas onde a fase cúbica do YAG já se encontra formada.

Figura 79: Espectros de excitação das amostras (a) $Y_{0,1}:YbEr$, (b) $Y_{0,2}:YbEr$, (c) $Y_{0,3}:YbEr$ e (d) YAG:YbEr após tratamento térmico a 950 °C por 30 minutos.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Figura 80: Espectros de excitação das amostras (a) $Y_{0,1}:YbEr$, (b) $Y_{0,2}:YbEr$, (c) $Y_{0,3}:YbEr$ e (d) YAG:YbEr após tratamento térmico a 1100 °C por 30 minutos.

Fonte: Produção do próprio Autor.

As Figuras 81, 82 e 83 apresentam os espectros de emissão no infravermelho com excitação na matriz (280 nm) e nas transições $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ do itérbio e $^4I_{11/2} \rightarrow ^2I_{15/2}$ do érbio (980 nm) para as amostras $Y_{0,1}:YbEr$, $Y_{0,2}:YbEr$, $Y_{0,3}:YbEr$ e YAG:YbEr sem tratamento térmico e tratadas termicamente a 950 °C e 1100 °C, respectivamente.

Os espectros referentes aos compósitos sem tratamento térmico (Figura 81) exibem bandas largas, condizentes com o perfil amorfo das amostras.

É importante ressaltar que o itérbio possui seção de choque maior que do érbio [CAIXETA; AQUINO; GONÇALVES, 2017]. Isso resulta em uma maior capacidade de absorção de energia do itérbio frente ao érbio. A emissão na região de 1530 nm ocorre pela absorção da energia pelos íons Yb^{3+} em 980 nm, promovendo os elétrons ao estado excitado $^4F_{5/2}$. Este nível, por possuir uma alta seção de choque, promove uma alta absorção de energia. Posteriormente, ocorre a transferência de energia para o nível ressonante $^4I_{11/2}$ dos íons Er^{3+} e o subsequente decaimento não radiativo para o nível $^4I_{13/2}$ e por fim, a posterior emissão ao nível fundamental ($^4I_{15/2}$).

As amostras apresentam transferência de energia da matriz tanto para os íons érbio e itérbio. A intensidade da emissão referente a transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^2I_{15/2}$ em 1535 nm do érbio diminui em função do aumento da concentração de ítrio na matriz, por outro

lado, a intensidade referente a transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ do itérbio e $^4I_{11/2} \rightarrow ^2I_{15/2}$ do érbio em 980 nm pouco se altera. Isso sugere que a matriz transfere energia para os íons itérbio, que por sua vez transferem para os íons érbio. E o aumento da concentração de ítrio na matriz proporciona uma maior perturbação entre os íons itérbio e érbio, prejudicando a transferência de energia pela interação íon-íon.

Nota-se também que as amostras, quando excitadas na transição $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ do itérbio (980 nm) e monitorando a emissão $^4I_{11/2} \rightarrow ^2I_{15/2}$, apresentam um decréscimo da intensidade de emissão em função do aumento de ítrio na matriz, corroborando o fato de que nessas condições a transferência de energia entre o itérbio aos íons érbio são dificultadas.

Figura 81: Espectros de emissão das amostras (a) $Y_{0,1}:YbEr$, (b) $Y_{0,2}:YbEr$, (c) $Y_{0,3}:YbEr$ e (d) YAG:YbEr sem tratamento térmico.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Os compósitos tratados termicamente a 950 °C apresentam um comportamento inverso ao dos compósitos sem tratamento térmico. A intensidade de emissão aumenta proporcionalmente ao aumento da concentração de ítrio, como observado na Figura 82.

As amostras YAG:YbEr e $Y_{0,3}:YbEr$ nas temperaturas de tratamento térmico a 950 °C e 1100 °C apresentam a fase cubica do YAG formada ou em início de cristalização ($Y_{0,3}:YbEr$ a 950 °C) como observados pelos respectivos difratogramas, isso resulta em um maior número de componentes Stark (Figura 82 e 83), confirmando como já mostrado no Capítulo 3, que os íons lantanídeos preferencialmente substituem o ítrio na estrutura do YAG.

Figura 82: Espectros de emissão das amostras (a) $Y_{0,1}:YbEr$, (b) $Y_{0,2}:YbEr$, (c) $Y_{0,3}:YbEr$ e (d) YAG:YbEr após tratamento térmico a 950 °C por 30 minutos.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Figura 83: Espectros de emissão das amostras (a) $Y_{0,1}:YbEr$, (b) $Y_{0,2}:YbEr$, (c) $Y_{0,3}:YbEr$ e (d) YAG:YbEr após tratamento térmico a 1100 °C por 30 minutos.

Fonte: Produção do próprio Autor.

As amostras sem tratamento térmico (Figura 84.a) apresentam baixa luminescência com baixa razão sinal/ruído, como já discutido anteriormente, a distribuição dos íons nas matrizes sem tratamento térmico e a grande quantidade de hidroxilas residuais na superfície das partículas, geram efeitos de supressão induzindo a baixas intensidades de emissão. Nota-se por meio da Figura 84.b uma maior intensidade de emissão nos espectros obtidos para o sistema contendo Yb^{3+}/Er^{3+} em relação ao sistema contendo somente Er^{3+} . Como citado anteriormente, a seção de choque do Yb^{3+} é maior do que a do Er^{3+} , o que ocasiona uma absorção preferencial de energia pelo Yb^{3+} quando excitados no comprimento de onda de 980 nm.

Figura 84: (a) Espectros de emissão das amostras (a) $Y_{0,1}:YbEr$, $Y_{0,2}:YbEr$, $Y_{0,3}:YbEr$ e $YAG:YbEr$ e espectros de emissão das amostras (b) $Y_{0,3}:Er$ e $Y_{0,3}:YbEr$ sem tratamento térmico e sob excitação do laser a 980 nm e 1W de potência.

Fonte: Produção do próprio Autor.

As Figuras 85 a 92 apresentam os espectros de emissão na região do visível decorrentes do processo de conversão ascendente de energia obtidos a temperatura ambiente para os compósitos $Y_{0,1}:YbEr$, $Y_{0,2}:YbEr$, $Y_{0,3}:YbEr$ e $YAG:YbEr$ tratados termicamente a 950 °C e 1100 °C por 30 minutos, respectivamente. Nota-se a maior intensidade da transição $^7F_{9/2} \rightarrow ^2I_{15/2}$ (660 nm) em relação as transições $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^2I_{15/2}$ (525 e 550 nm) para todos os compósitos com exceção a matriz $YAG:YbEr$ que apresenta uma inversão de intensidade entre a região do verde (mais intensa) em relação a do vermelho (menos intensa) quando comparado aos demais compósitos.

Figura 85: (a) Espectros de emissão por conversão ascendente da amostra $Y_{0,1}YbEr$ tratada termicamente a $950^{\circ}C$ por 30 minutos e (b) Curva da potência vs da área das emissões na região do verde e do vermelho sob diferentes potências de excitação (300 a 750 mW) a 980 nm.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Figura 86: (a) Espectros de emissão por conversão ascendente da amostra $Y_{0,1}YbEr$ tratada termicamente a $1100^{\circ}C$ por 30 minutos e (b) Curva da potência vs da área das emissões na região do verde e do vermelho sob diferentes potências de excitação (400 a 1000 mW) a 980 nm.

Produção do próprio Autor.

Figura 87: (a) Espectros de emissão por conversão ascendente da amostra $Y_{0,2}YbEr$ tratada termicamente a 950 °C por 30 minutos e (b) Curva da potência vs da área das emissões na região do verde e do vermelho sob diferentes potências de excitação (300 a 800 mW) a 980 nm.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Figura 88: Espectros de emissão por conversão ascendente da amostra $Y_{0,2}YbEr$ tratada termicamente a 1100 °C por 30 minutos e (b) Curva da potência vs da área das emissões na região do verde e do vermelho sob diferentes potências de excitação (300 a 1000 mW) a 980 nm.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Figura 89: (a) Espectros de emissão por conversão ascendente da amostra $Y_{0,3}YbEr$ tratada termicamente a 950 °C por 30 minutos e (b) Curva de da potência vs da área das emissões na região do verde e do vermelho sob diferentes potências de excitação (300 a 1000 mW) a 980 nm.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Figura 90: (a) Espectros de emissão por conversão ascendente da amostra $Y_{0,3}YbEr$ tratada termicamente a 1100 °C por 30 minutos e (b) Curva da potência vs da área das emissões na região do verde e do vermelho sob diferentes potências de excitação (300 a 1000 mW) a 980 nm.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Figura 91: (a) Espectros de emissão por conversão ascendente da amostra YAG:YbEr tratada termicamente a 950 °C por 30 minutos e (b) Curva da potência vs da área das emissões na região do verde e do vermelho sob diferentes potências de excitação (300 a 1000 mW) a 980 nm.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Figura 92: Espectros de emissão por conversão ascendente da amostra YAG:YbEr tratada termicamente a 1100 °C por 30 minutos e (b) Curva da potência vs da área das emissões na região do verde e do vermelho sob diferentes potências de excitação (300 a 1000 mW) a 980 nm.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Novamente, o número de fótons envolvidos nos processos de conversão ascendente de energia para os compósitos dopados com itérbio e érbio foram determinados. Além dos processos representados na Figura 77 envolvendo os íons érbio, sugere-se que o mecanismo ETU entre os íons itérbio e érbio (mostrados na Figura 93.a) deve ser dominante. Como já discutido anteriormente, a capacidade de absorção do sensibilizador Yb^{3+} quando submetido a uma fonte de excitação de 980nm é maior em relação a capacidade de absorção do Er^{3+} , além de que a maior concentração de Yb^{3+} ($3 \text{ Yb}^{3+}/1\text{Er}^{3+}$) proporciona uma alta probabilidade de transferência de energia do sensibilizador para o ativador Er^{3+} . De fato, como mostrado anteriormente na Figura 84.b, há um aumento significativo na intensidade de emissão pelo processo de conversão ascendente para o compósito $\text{Y}_{0,3}\text{YbEr}$ em relação que ao compósito $\text{Y}_{0,3}\text{Er}$, o que corrobora a alta eficiência do processo ETU.

A amostra $\text{Y}_{0,1}\text{YbEr}$ tratada termicamente a 1100 °C apresentou um coeficiente angular igual a 1,5, sugerindo um mecanismo de conversão ascendente para a transição ${}^7\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{I}_{15/2}$ (660 nm, região do vermelho) distinto dos demais compósitos. Vale lembrar, que essa matriz possui um arranjo cristalino distinto das demais matrizes. Como apresentado na Figura 66, o compósito apresenta a fase hexagonal YAlO_3 (YAH).

Este coeficiente angular ($n=1,5$) para a transição ${}^7\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{I}_{15/2}$ pode estar relacionado a um mecanismo de conversão ascendente de energia que envolve a relaxação cruzada entre dois íons érbio, envolvendo a absorção de três fótons com a subsequente emissão de dois fótons (GONÇALVES et al., 2003). Primeiramente ocorre a excitação de dois fótons de um determinado íon érbio para o nível ${}^4\text{F}_{7/2}$ simultaneamente a excitação de um segundo íon érbio para o nível ${}^2\text{I}_{11/2}$ por meio do bombeio de um laser de comprimento de onda de 980 nm. Posteriormente ocorre um processo de relaxação cruzada entre eles (RC) ao nível ${}^4\text{F}_{9/2}$ e a subsequente emissão ao nível fundamental ${}^4\text{I}_{15/2}$ (GONÇALVES et al., 2003), o processo de emissão é ilustrado esquematicamente na Figura 93.b. É importante ressaltar que este mecanismo é recorrente em sistemas dopados somente com érbio, o que sugere que pode estar ocorrendo a segregação no mínimo parcial dos íons Er^{3+} dentro da estrutura cristalina referente a fase hexagonal YAlO_3 (YAH).

Figura 93: Prováveis processos de conversão ascendente de energia envolvendo dois fótons para o íon érbio. Mecanismos (a) ESA e (b) de relaxação cruzada (n=1,5).

Fonte: Adaptado de [CAIXETA; AQUINO; GONÇALVES, 2017]

Por fim, as coordenadas de cromaticidade (CIE 1931) foram empregadas com o intuito de estimar a dependência da cor resultante de emissão em função do teor de ítrio da matriz para os compósitos tratados termicamente a 950 °C e 1100 °C. As coordenadas de cor x e y foram calculadas com base nos espectros de conversão ascendente em temperatura ambiente. Os pares de valores das coordenadas de cor “x” e “y” resultantes de cada espectro de emissão nas potências de 1000mW estão apresentados na Figura 94 e na Tabela 17.

Nota-se uma dependência da cor de emissão principalmente em função da variação da concentração de ítrio nos compósitos sintetizados. A amostra YAG:YbEr apresenta emissões pronunciadas no verde, essa matriz apresenta a estrutura cúbica do YAG formada tanto a 950 °C quanto a 1100 °C. Para os compósitos $Y_{0,3}$:YbEr e $Y_{0,3}$:Er as emissões se encontram na região limítrofe amarelo/verde independente do tratamento térmico de 950 °C ou 1100 °C. O sólidos de composição $Y_{0,2}$:YbEr apresenta uma maior pureza nas emissões na região do laranja com o tratamento térmico posterior a síntese e consequente formação da formação da fase YAG na temperatura de 1100 °C. Por fim, a amostra $Y_{0,1}$:YbEr apresenta um deslocamento para o vermelho, apresentando emissões de caráter alaranjado de alta pureza com o aumento da temperatura de tratamento térmico pós síntese.

Tabela 17: Coordenadas de cor obtidos por meio dos espectros de emissão para os compósitos com diferentes concentrações de ítrio contendo Yb^{3+}/Er^{3+} e Er^{3+} .

Tratamento térmico	Amostra	Coordenadas de cromaticidade (CIE 1931)		
		x	y	Pureza
950 ° C 30 min	$Y_{0,1}$:YbEr	0,431	0,465	0,67
	$Y_{0,2}$:YbEr	0,458	0,466	0,76
	$Y_{0,3}$:YbEr	0,432	0,539	0,90
	YAG:YbEr	0,335	0,643	0,93
	$Y_{0,3}$:Er	0,360	0,570	0,78
1100 ° C 30 min	$Y_{0,1}$:YbEr	0,583	0,400	0,95
	$Y_{0,2}$:YbEr	0,506	0,471	0,93
	$Y_{0,3}$:YbEr	0,390	0,581	0,85
	YAG:YbEr	0,325	0,657	0,95
	$Y_{0,3}$:Er	0,388	0,567	0,93

Fonte: Produção do próprio Autor.

Figura 94: Diagrama de cromaticidade CIE 1931 mostrando a dependência da cor de emissão em função da concentração de ítrio (Y) nos compostos dopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e Er^{3+} tratados termicamente a (a) 950 °C e (b) 1100 °C.

Fonte: Produção do próprio Autor.

4.3.3 Sistemas contendo Yb^{3+} e Tm^{3+}

Assim como os íons érbio e o itérbio, os íons túlio também apresentam importantes emissões na região do infravermelho próximo. Algumas das transições de interesse do itérbio e do túlio são mostradas, por meio do diagrama parcial dos níveis de energia dos respectivos íons, na Figura 95.

Figura 95: Diagrama parcial de níveis de energia dos íons Yb^{3+} e Tm^{3+} .

Fonte: Adaptado (DIEKE, 1968).

Compósitos contendo apenas íons túlio e com proporção de 30% de íons ítrio, em relação ao alumínio ($0,3\text{Y}^{3+}/1\text{Al}^{3+}$), também foram sintetizadas com o intuito de analisar os possíveis processos de transferência de energia entre os íons túlio. A Figura 96 traz os espectros de excitação monitorando a emissão ${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ em $1,2 \mu\text{m}$ (WATEKAR et al., 2005) e os espectros de emissão com excitação na matriz (270 nm). Os espectros de excitação (Figura 96.a), não apresentam bandas de excitação via transições $f-f$ e nem transferência de energia entre a matriz e o íon Terra Rara.

Figura 96: Espectros de (a) excitação monitorando a emissão em 1280 nm e (b) emissão com excitação em 270 nm para o compósito $Y_{0.3}Tm$ sem tratamento térmico e tratados termicamente a 950 °C e 1100 °C por 30 minutos.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Complementarmente, quando excitado em 270 nm (alta energia) nenhuma emissão foi detectada da amostra. Contrário ao observado para sistemas similares dopados com íons Er^{3+} . Por fim, os espectros de emissão na região do visível via excitação em 980 nm (Figura 97) não revelam processos de conversão ascendente de energia entre os íons túlio. Sendo assim, conclui-se que mesmo com o tratamento térmico do compósito e com a mudança de fase da matriz inicialmente amorfa os processos de conversão ascendentes não são significativos para esse sistema. Porém é reportado na literatura processos de conversão ascendente de energia ($\lambda=785 nm$) para matrizes YAG:Tm obtidas por síntese no estado sólido dos componentes $\alpha-Al_2O_3$, Y_2O_3 e Tm_2O_3 com diferentes dopagens de túlio [GUO, 2013].

Figura 97: Espectros de emissão da amostra $Y_{0,3}Tm$ sem tratamento térmico e tratadas termicamente a $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos a $\lambda_{exc}=980\text{ nm}$.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Matrizes dopadas com íons itérbio e íons túlio foram sintetizadas. Os íons itérbio atuam como sensibilizadores, transferindo energia para os íons túlio. Vale ressaltar que a transferência de energia é menos eficiente entre o Yb^{3+} e o Tm^{3+} do que para o Yb^{3+} e Er^{3+} , devido a ressonância entre os níveis $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} e $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} , o que não ocorre entre os níveis do Yb^{3+} e do Tm^{3+} . A Figura 98 ilustra esquematicamente o processo de transferência de energia assistida por fônons de uma determinada transição com fóton de maior e menor energia em relação a determinado nível de energia.

Figura 98: Representação esquemática de transferência de energia por fônons, nos casos que o fóton absorvido tem (a) maior e (b) menor energia em relação a um determinado nível de energia e (c) transferência de energia assistida por dois fônons

Fonte: Adaptado de (AUZEL, 2004).

Os espectros de excitação dos compósitos sem tratamento térmico e tratados termicamente a 950 °C foram obtidos monitorando as emissões em 1,2 μm referente a transição $^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{H}_6$ do Tm^{3+} e em 980 nm correspondente a transição $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ do Yb^{3+} . Uma banda larga de alta intensidade acima de 270 nm relativa à absorção pela matriz foi observada para todos os espectros com emissão em 980 nm, indicando que ocorre transferência de energia entre a matriz e os íons itérbio. Para os espectros de excitação monitorando a emissão em 1,2 μm nota-se que a banda referente a transição $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ do Yb^{3+} , diminui em função do tratamento térmico da amostra.

Figura 99: Espectros de excitação das amostras $Y_{0,1}:YbTm$, $Y_{0,2}:YbTm$, $Y_{0,3}:YbTm$ e $YAG:YbTm$ sem tratamento térmico.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Figura 100: Espectros de excitação das amostras $Y_{0,1}:YbTm$, $Y_{0,2}:YbTm$, $Y_{0,3}:YbTm$ e $YAG:YbTm$ após tratamento térmico a $950^\circ C$ por 30 minutos.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Para a amostra $Y_{0,3}:YbTm$ tratada a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, o espectro de excitação com emissão fixada no itérbio no comprimento de onda de 980 nm (Figura 101) apresenta além da banda referente a absorção da matriz, uma banda em 679 nm referente a transição $^3H_6 \rightarrow ^3F_{2,3}$. Quando fixada a emissão na transição $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ em $1,6\text{ }\mu\text{m}$ observa-se a presença de 5 bandas para as amostras $Y_{0,2}:YbTm$, $Y_{0,3}:YbTm$ e $YAG:YbTm$. As bandas de excitação em $357, 460, 679$ e 781 nm atribuídas às transições dos íons Tm^{3+} $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$, $^3H_6 \rightarrow ^1G_4$, $^3H_6 \rightarrow ^3F_{3,2}$ e $^3H_4 \rightarrow ^3H_6 / ^1G_4 \rightarrow ^3H_5$, respectivamente, além da transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} [TANG et al., 2010]. Vale ressaltar que a transição $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ apresenta um máximo de absorção em aproximadamente $1,8\text{ }\mu\text{m}$, porém devido a limitação do detector a transição foi monitorada em $1,6\text{ }\mu\text{m}$

Figura 101: Espectros de excitação das amostras $Y_{0,1}:YbTm$, $Y_{0,2}:YbTm$, $Y_{0,3}:YbTm$ e $YAG:YbTm$ após tratamento térmico a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Os espectros de emissão das amostras tratadas termicamente a 950 °C e 1100 °C excitadas em 270 nm (Figura 102) apresentaram a banda de emissão com máximo em 980 nm, atribuída à transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ dos íons Yb^{3+} , indicando que o processo de transferência de energia da matriz ocorra somente para os íons Yb^{3+} . O compósito YAG:YbTm possui componentes Stark mais bem definidos o que corrobora os dados obtido por difração de raios X que mostram que esse compósito apresenta a fase cúbica do YAG formado a partir do tratamento térmico a temperatura de 950 °C.

Figura 102: Espectros de emissão das amostras $Y_{0,1}:YbTm$, $Y_{0,2}:YbTm$, $Y_{0,3}:YbTm$ e YAG:YbTm após tratamento térmico a 950 °C (esquerda) e 1100 °C (direita) por 30 minutos.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Os espectros de emissão normalizados dos compósitos tratados termicamente a 1100 °C com excitação fixada em 460 nm e 679 nm diretamente sobre transições $f-f$ do Tm^{3+} , estão apresentados na Figura 103. Quando excitado na transição $^3H_6 \rightarrow ^1G_4$ (460 nm) além da emissão em 980 nm referente a transição do Yb^{3+} , observou-se a emissão em 1,6 μm , transição $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$, para a amostra $Y_{0,3}:YbTm$.

Para a amostra $Y_{0,1}:YbTm$ observou-se a emissão em 1,2 μm referente a transição $^3H_5 \rightarrow ^3H_6$ do Tm^{3+} , porém a intensidade do sinal é próxima ao ruído. As amostras $Y_{0,2}:YbTm$ e $Y_{0,3}:YbTm$ excitadas na transição $^3H_6 \rightarrow ^3F_{2,3}$ em 679 nm apresentaram a emissão em 1,6 μm com maior intensidade relativa a emissão em 980 nm do Yb^{3+} . A partir das excitações diretamente no Tm^{3+} (460 nm e 679nm) a presença da banda de emissão dos íons itérbio em 980 nm indicou a transferência de energia $Tm^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$.

Figura 103: Espectros de emissão das amostras $Y_{0,1}:YbTm$, $Y_{0,2}:YbTm$, $Y_{0,3}:YbTm$ e YAG:YbTm após tratamento térmico a 950 °C (esquerda) e 1100 °C (direita) por 30 minutos.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Os espectros de emissão das amostras tratadas termicamente a 950 °C e 1100 °C com excitação no Yb^{3+} (980 nm) (Figura 104) indicaram que a transferência de energia entre $Yb^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$ ocorre com posterior emissão dos níveis $^3H_5 \rightarrow ^3H_6$ em 1,2 μm e $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ em 1,6 μm .

Figura 104: Espectros de emissão das amostras $Y_{0,1}:YbTm$, $Y_{0,2}:YbTm$, $Y_{0,3}:YbTm$ e $YAG:YbTm$ após tratamento térmico a 950 °C (esquerda) e 1100 °C (direita) por 30 minutos.

Fonte: Produção do próprio Autor.

A análise de conversão ascendente de energia na região do visível para as amostras dopadas com itérbio e túlio estão apresentadas nas Figuras 105 a 110. As amostras dopadas com íons túlio sem tratamento térmico apresentaram uma baixa luminescência, como já relatado anteriormente, este fato pode ser explicado devido a rapidez que as amostras passam pela zona de pirólise no processo de pirólise por aerossol, estas amostras amorfas (como descrito por DRX, Figura 64) apresentam grupos hidroxilas residuais. Os modos vibracionais relacionadas a este grupo pode ser responsável pelo processo de decaimento não radiativa por relaxamento multifônon, ocasionando efeitos de supressão de luminescência. Além do mais os processos de transferência de energia entre o Yb^{3+} e Tm^{3+} são menos eficientes quando comparados aos processos de transferência entre o Yb^{3+} e Er^{3+} devido a ressonância dos níveis de energia, conforme discutido anteriormente.

Os espectros das amostras YAG:YbTm, Y_{0,3}:YbTm, Y_{0,2}:YbTm e Y_{0,1}:YbTm, foram obtidos no intervalo de 400 a 870 nm sob excitação de laser a 980 nm e 1W de potência. Para as amostras analisadas com exceção a amostra de YAG, foi observado principalmente a transição com máximo de intensidade na região do NIR (798 nm) referente a transição $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ do túlio. A transição $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ na região do azul (483 nm) aparece com baixa intensidade nas amostras Y_{0,3}:YbTm e Y_{0,1}:YbTm.

Figura 105: Espectro de emissão das amostras YAG:YbTm, Y_{0,1}:YbTm, Y_{0,2}:YbTm, Y_{0,3}:YbTm e YAG:YbTm a $\lambda = 980$ nm sem tratamento térmico.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Após o tratamento térmico, a quantidade de hidroxilas presente nas partículas diminui, como observado pelos espectros vibracionais na região do infravermelho para as matrizes contendo európio (Capítulo 3, Figura 48 e 49), reduzindo a probabilidade de processos de supressão. A Figura 106 traz os espectros dos compósitos tratados termicamente a 950 °C por 30 minutos excitadas por um laser com comprimento de onda de 980 nm e potência de 1W. As bandas em 648 e 680 nm são atribuídas as transições $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ e $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$ na região do vermelho, a banda em 483 nm a transição $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ na região do azul e a banda em 798 nm a transição $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ na região do NIR. O compósito YAG:YbTm apresenta componentes Stark bem definidos em função da estrutura cristalina cúbica do YAG estar formada nessas condições.

Figura 106: (Esquerda) Espectro de emissão das amostras $Y_{0,1}:YbTm$, $Y_{0,2}:YbTm$, $Y_{0,3}:YbTm$ e $YAG:YbTm$ a $\lambda = 980$ nm e 1W e (Direita) ampliação da região entre 610 a 730 nm tratados termicamente a 950 °C por 30 minutos.

Fonte: Produção do próprio Autor.

As Figuras 107 a 110 apresentam os espectros de emissão na região do visível decorrentes do processo de conversão ascendente de energia para os compósitos $Y_{0,1}:YbEr$, $Y_{0,2}:YbEr$, $Y_{0,3}:YbEr$ e $YAG:YbEr$ tratados termicamente a 1100 °C por 30 minutos, respectivamente. Assim como os compósitos tratados termicamente a 950 °C, é possível verificar a presença das bandas em 648 e 680 nm referentes as transições $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ e $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$ (vermelho), a banda em 483 nm referente a transição $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ na região do azul e a banda em 798 nm atribuída a transição $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ na região do NIR. Observa-se que o compósito $Y_{0,2}:YbTm$ apresentou a maior intensidade da transição $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ (483 nm) quando se toma a transição $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ (798 nm) na região do NIR como referência. Outro ponto é a alta intensidade das emissões NIR apresentadas para as matrizes sintetizadas em comparação com as emissões no visível.

Figura 107: (a) Espectros de emissão por conversão ascendente da amostra $Y_{0,1}:YbTm$ tratada termicamente a 1100 °C por 30 minutos e (b) Curva da potência vs da área das emissões na região do azul e do NIR sob diferentes potências de excitação (500 a 1000 mW) a 980 nm.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Figura 108: (a) Espectros de emissão por conversão ascendente da amostra $Y_{0,2}:YbTm$ tratada termicamente a 1100 °C por 30 minutos e (b) Curva da potência vs da área das emissões na região do azul e do NIR sob diferentes potências de excitação (500 a 1000 mW) a 980 nm.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Figura 109: (a) Espectros de emissão por conversão ascendente da amostra $Y_{0,3}YbTm$ tratada termicamente a 1100 °C por 30 minutos e (b) Curva da potência vs da área das emissões na região do azul e do NIR sob diferentes potências de excitação (500 a 1000 mW) a 980 nm.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Figura 110: (a) Espectros de emissão por conversão ascendente da amostra YAG:YbTm tratada termicamente a 1100 °C por 30 minutos e (b) Curva da potência vs da área das emissões na região do azul e do NIR sob diferentes potências de excitação (500 a 1000 mW) a 980 nm.

Fonte: Produção do próprio Autor.

O número de fótons envolvido no processo de conversão ascendente de energia para as amostras tratadas termicamente a 1100 °C foi determinado empregando-se a lei de potência $I \propto P^n$ [POLLNAU et al., 2000], tal como aplicados nas amostras dopadas com itébio e érbio. Os gráficos em escala ln - ln das intensidades integradas (I) das bandas de emissão na região do azul em 483 nm e da região do NIR em 798 nm em função da potência (P) aplicada também foram apresentados nas Figuras 107 a 110. Os números de fótons obtidos nesse trabalho foram de 3 fótons para a emissão em 483 nm e 2 fótons para a emissão em 798 nm. A emissão em 483 nm ocorre provavelmente pelo mecanismo ETU envolvendo a absorção de três fótons, onde ocorre um processo de transferência de energia não ressonante a partir do Yb^{3+} para o Tm^{3+} .

Primeiramente, a excitação ao nível $^3\text{H}_5$ do Tm^{3+} ocorre via transferência de energia pelos íons Yb^{3+} . Em seguida, ocorre o decaimento não radiativo ao nível metaestável $^3\text{F}_4$, então, uma nova excitação (via transferência de energia pelos íons Yb^{3+}) ocorre promovendo os elétrons o nível $^3\text{F}_{2,3}$ do Tm^{3+} . A relaxação ao nível $^3\text{H}_4$ ocorre, finalmente, o elétron é excitado para o estado $^1\text{G}_4$ com posterior emissão em 483 nm.

As emissões no vermelho (648 nm) não tiveram o número de fótons mensurados devido à baixa intensidade dessas transições nos compósitos sintetizados.

Outras emissões decorrem da absorção de um fóton do Yb^{3+} com posterior transferência de energia, o que promove os íons Tm^{3+} ao estado excitado $^3\text{H}_5$. Posteriormente ocorre a relaxação para o nível $^3\text{F}_4$ e a absorção de um segundo fóton de mesma energia, promovendo os elétrons ao nível $^3\text{F}_{2,3}$, que podem ser emitidos com comprimento de onda em 680 nm ou relaxarem ao estado $^3\text{H}_4$ com subsequente emissão ao nível fundamental $^3\text{H}_6$ (798 nm). O provável mecanismo ETU para as transferências de energia em 483 nm, 648 nm, 680 nm e 798 nm são ilustradas na Figura 111:

Figura 111: Provável processo de conversão ascendente de energia envolvendo o mecanismo ETU na absorção de dois e três fótons [MUSCELLI et al., 2016].

Fonte: Adaptado de [MUSCELLI et al., 2016].

As coordenadas de cromaticidade (CIE 1931) também foram empregadas de forma a se estimar a dependência da cor resultante de emissão em função da composição da matriz para os compósitos tratados termicamente a 950 °C e 1100 °C. Os cálculos das coordenadas x e y foram realizados com base nos espectros de conversão ascendente de energia com potência de bombeio de 1000mW e a temperatura ambiente. Os resultados obtidos se encontram nas Figuras 112 e na Tabela 18.

Todas os compósitos sintetizados apresentam a predominância da emissão no azul, isso se deve a baixa intensidade das transições $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ e $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$ com emissões na região espectral do vermelho 648 nm e 680 nm, respectivamente. As emissões referentes ao compósito $Y_{0,2}:YbTm$ foi a que apresentou a maior pureza de azul dentre os sintetizados.

Tabela 18: Coordenadas de cor obtidos por meio dos espectros de emissão para os compósitos com diferentes concentrações de ítrio contendo Yb^{3+}/Tm^{3+} .

Tratamento térmico	Amostra	Coordenadas de cromaticidade (CIE 1931)	
		x	y
950 ° C 30 min	$Y_{0,1}:YbTm$	0,169	0,140
	$Y_{0,2}:YbTm$	0,170	0,145
	$Y_{0,3}:YbTm$	0,149	0,120
	YAG:YbTm	0,126	0,142
1100 ° C 30 min	$Y_{0,1}:YbTm$	0,163	0,132
	$Y_{0,2}:YbTm$	0,132	0,104
	$Y_{0,3}:YbTm$	0,132	0,125
	YAG:YbTm	0,131	0,170

Fonte: Produção do próprio Autor.

Figura 112: Diagrama de cromaticidade CIE 1931 mostrando a dependência da cor de emissão em função da concentração de ítrio (Y) nos compósitos dopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ tratados termicamente a (a) 950 °C e (b) 1100 °C.

Fonte: Produção do próprio Autor.

4.4 Conclusão Parcial

A síntese dos aluminatos co-dopados com ítrio e dopados com itérbio e túlio ou itérbio e érbio de caráter amorfo por pirólise de aerossol foi realizada de forma rápida e eficiente em apenas uma etapa. Diferentes fases cristalinas foram obtidas a partir dos tratamentos térmicos a 950°C e 1100 °C por 30 minutos. Os difratogramas obtidos para as diferentes composições da matriz compósita sintetizadas nesse trabalho, apresentaram o mesmo padrão de difração, com exceção do compósito $Y_{0,2}$ com tratamento térmico a 1100 °C por 30 minuto. Assim como as matrizes contendo európio, a fase cúbica do YAG foi obtida para a amostra YAG a partir do tratamento térmico a 950 °C e para as amostras $Y_{0,2}$ e $Y_{0,3}$ a partir do tratamento térmico a 1100 °C. A matriz $Y_{0,1}$ apresentou um padrão de difração referente a fase metaestável $h-AlO_3$, de difícil obtenção, porém nesse trabalho esta fase foi obtida em uma única etapa. Os perfis de emissão estão relacionados com a estrutura obtida e distribuição de terras raras sobre a matriz. Os possíveis mecanismos para os processos de conversão ascendente de energia para as matrizes dopadas com itérbio e érbio ou itérbio e túlio foram apresentados. Sugere-se que o mecanismo ETU seja o mais provável. Por fim, uma dependência da cor de emissão em função da variação da concentração de ítrio nos compósitos sintetizados foi observada, fazendo com que a obtenção de amostras com emissão em comprimentos de onda distintos seja possível principalmente para as amostras contendo itérbio e érbio. Para as amostras contendo itérbio e túlio, uma emissão intensa na região do infravermelho próximo foi obtida, tornando esse sistema de interesse para aplicações, dentro da janela biológica de transparência de tecido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AQUINO, F. T.; FERRARI, J. L.; MAIA, L. J. Q.; RIBEIRO, S. J. L.; FERRIER, A.; GOLDNER, P.; GONÇALVES, R. R. Near infrared emission and multicolor tunability of enhanced upconversion emission from Er^{3+} - Yb^{3+} co-doped Nb_2O_5 nanocrystals embedded in silica-based nanocomposite and planar waveguides for photonics. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 431–443, fev. 2016.
- AQUINO, F. T.; PEREIRA, R. R.; FERRARI, J. L.; RIBEIRO, S. J. L.; FERRIER, A.; GOLDNER, P.; GONÇALVES, R. R. Unusual broadening of the NIR luminescence of Er^{3+} -doped Nb_2O_5 nanocrystals embedded in silica host: Preparation and their structural and spectroscopic study for photonics applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 147, n. 3, p. 751–760, out. 2014.
- AUZEL, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. **Chemical Reviews (Washington, DC, United States)**, v. 104, n. 1, p. 139–173, 2004.
- CAIUT, J. M. A.; DEXPERT-GHYS, J.; KIHN, Y.; VERELST, M.; DEXPERT, H.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Elaboration of boehmite nano-powders by spray-pyrolysis. **Powder Technology**, v. 190, n. 1–2, p. 95–98, 2009.
- CAIXETA, F. J.; AQUINO, F. T.; GONÇALVES, R. R. The influence of Nb_2O_5 crystallization on the infrared-to-visible upconversion in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped SiO_2 - Nb_2O_5 nanocomposites. **Journal of Luminescence**, v. 188, n. Supplement C, p. 295–300, 2017.
- CHATTERJEE, D. K.; RUFAIHAH, A. J.; ZHANG, Y. Upconversion fluorescence imaging of cells and small animals using lanthanide doped nanocrystals. **Biomaterials**, v. 29, n. 7, p. 937–943, 2008.
- DE CAMARGO, A. S. S.; NUNES, L. A. O.; SILVA, J. F.; COSTA, A. C. F. M.; BARROS, B. S.; SILVA, J. E. C.; DE SA, G. F.; ALVES JR., S. Efficient green and red upconversion emissions in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped ZnAl_2O_4 phosphor obtained by combustion reaction. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, n. 24, p. 246209/1–246209/7, 2007.
- DIEKE, G. H. **Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals**. London: New York: Interscience, 1968.
- DONG, B.; XU, X. S.; WANG, X. J.; YANG, T.; HE, Y. Y. Infrared-to-visible up-conversion emissions and thermometric applications of Er^{3+} -doped Al_2O_3 . **Applied Physics B**, v. 89, n. 2, p. 281–284, 2007.
- GANESAMOORTHY, S.; BHAUMIK, I.; BHATT, R.; SAXENA, A.; KARNAL, A. K.; GUPTA, P. K. Spectroscopic analysis on the basis of Judd–Ofelt theory along [001] of $\text{Er}:\text{YVO}_4$ grown by optical floating zone technique. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 3, p. 1132–1136, 2013.
- GARCIA, S. R.; ASSAF, J. M. Effect of the Preparation Method on $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst Applied to Ethanol Steam Reforming Reaction Production of Hydrogen. **Modern Research in Catalysis**, v. 1, n. 3, p. 52–57, 26 out. 2012.

GONÇALVES, R. R.; CARTURAN, G.; ZAMPEDRI, L.; FERRARI, M.; CHIASERA, A.; MONTAGNA, M.; RIGHINI, G. C.; PELLI, S.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Infrared-to-visible CW frequency upconversion in erbium activated silica-hafnia waveguides prepared by sol-gel route. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 322, n. 1, p. 306–310, 2003.

GUO, J. T. T. and M. T. and S. V. and E. C. and X. M. and V. P. and U. G. and J. L. and Y. P. and J. Optical spectroscopy of Tm ³⁺ :YAG transparent ceramics. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 46, n. 37, p. 375301, 2013.

HAASE, M.; SCHAEFER, H. Upconverting Nanoparticles. **Angewandte Chemie, International Edition**, v. 50, n. 26, p. 5808–5829, 2011.

HARLAN, C. J.; KAREIVA, A.; MACQUEEN, B.; COOK, R.; BARROR, A. R. Yttrium-doped alumoxanes: Achimie douce route to Y3Al5O12(YAG) and Y4Al2O9 (YAM). **Advanced Materials**, v. 9, n. 1, p. 68–71, jan. 1997.

HUANG, Z. Q. L. and X. D. L. and Q. Q. L. and X. H. C. and Z. S. and C. L. and X. J. Y. and S. M. Core/shell structured NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Gd³⁺ nanorods with Au nanoparticles or shells for flexible amorphous silicon solar cells. **Nanotechnology**, v. 23, n. 2, p. 25402, 2012.

JÜSTEL, T.; NIKOL, H.; RONDA, C. New Developments in the Field of Luminescent Materials for Lighting and Displays. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 37, n. 22, p. 3084–3103, 4 dez. 1998.

LEE, J. S.; KUMAR, P.; GUPTA, S.; OH, M. H.; RANADE, M. B.; SINGH, R. K. Enhanced Luminescence Properties of YAG:Ce³⁺ Nanophosphor Prepared by Flame Spray Pyrolysis. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, n. 2, p. K25–K29, 1 fev. 2010.

LELECKAITE, A.; KAREIVA, A.; BETTENTRUP, H.; JUESTEL, T.; MEYER, H.-J. Sol-gel preparation and characterization of codoped yttrium aluminium garnet powders. **Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 631, n. 15, p. 2987–2993, 2005.

LI, T.; LIU, S.; ZHANG, H.; WANG, E.; SONG, L.; WANG, P. Ultraviolet Upconversion Luminescence in Y2O3:Yb³⁺,Tm³⁺ Nanocrystals and Its Application in Photocatalysis. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 9, p. 2882–2886, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10853-010-5162-4>>.

LIU, Y.; MA, D.; HAN, X.; BAO, X.; FRANDSEN, W.; WANG, D.; SU, D. Hydrothermal synthesis of microscale boehmite and gamma nanoleaves alumina. **Materials Letters**, v. 62, n. 8–9, p. 1297–1301, 2008.

MACFARLANE, R. M. Blue-green solid state upconversion lasers. **Journal de Physique IV: Proceedings**, v. 4, n. C4, LASER M2P, p. C4/289–C4/292, 1994.

MACIEL, G. S.; RAKOV, N.; FOKINE, M.; CARVALHO, I. C. S.; PINHEIRO, C. B. Strong upconversion from Er3Al5O12 ceramic powders prepared by low temperature direct

combustion synthesis. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 8, p. 081109/1-081109/3, 2006.

MUSCELLI, W.; LIMA, K.; THOMAZ AQUINO, F.; GONÇALVES, R. **Blue and NIR emission from nanostructured Tm 3+ / Yb 3+ co-doped SiO 2 -Ta 2 O 5 for photonic applications.** [s.l: s.n.]v. 49

PATRA, A.; FRIEND, C. S.; KAPOOR, R.; PRASAD, P. N. Upconversion in Er³⁺:ZrO₂ Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 8, p. 1909–1912, 1 fev. 2002.

PEREIRA, R. R.; AQUINO, F. T.; FERRIER, A.; GOLDNER, P.; GONÇALVES, R. R. Nanostructured rare earth doped Nb₂O₅: Structural, optical properties and their correlation with photonic applications. **Journal of Luminescence**, v. 170, n. Part 2, p. 707–717, 2016.

POKHREL, M.; RAY, N.; KUMAR, G. A.; SARDAR, D. K. Comparative studies of the spectroscopic properties of Nd³⁺: YAG nanocrystals, transparent ceramic and single crystal. **Optical Materials Express**, v. 2, n. 3, p. 235–249, 2012.

POLLNAU, M.; R. GAMELIN, D.; R. LÜTHI, S.; U. GÜDEL, H.; HEHLEN, M. **Power Dependence of Upconversion Luminescence in Lanthanide and Transition-Metal-Ion Systems.** [s.l: s.n.]v. 61

REGO-FILHO, F. G.; DANTAS, N. O.; SILVA, A. C. A.; VERMELHO, M. V. D.; JACINTO, C.; GOUVEIA-NETO, A. S. IR-to-visible frequency upconversion in Yb³⁺/Tm³⁺ co-doped phosphate glass. **Optical Materials**, v. 73, p. 1–6, 2017.

ROH, H.-S.; KIM, D. H.; PARK, I.-J.; SONG, H. J.; HUR, S.; KIM, D.-W.; HONG, K. S. Template-free synthesis of monodispersed Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ nanosphere phosphor. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 24, p. 12275–12280, 2012.

STOUWDAM, J. W.; HEBBINK, G. A.; HUSKENS, J.; VAN VEGGEL, F. C. J. M. Lanthanide-Doped Nanoparticles with Excellent Luminescent Properties in Organic Media. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 24, p. 4604–4616, 1 dez. 2003.

TANG, J.; CHEN, Y.; LIN, Y.; GONG, X.; HUANG, J.; LUO, Z.; HUANG, Y. Polarized spectral properties and laser demonstration of Tm³⁺-doped LiGd(MoO₄)₂ crystal. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 27, n. 9, p. 1769–1777, 2010.

WATEKAR, P. R.; JU, S.; BOO, S.; HAN, W.-T. Linear and non-linear optical properties of Yb³⁺/Tm³⁺ co-doped alumino-silicate glass prepared by sol-gel method. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 30, p. 2446–2452, 2005.

YE, H. Q.; LI, Z.; PENG, Y.; WANG, C. C.; LI, T. Y.; ZHENG, Y. X.; SAPELKIN, A.; ADAMOPOULOS, G.; HERNÁNDEZ, I.; WYATT, P. B.; GILLIN, W. P. Organo-erbium systems for optical amplification at telecommunications wavelengths. **Nat Mater**, v. 13, n. 4, p. 382–386, abr. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nmat3910>>.

YOLDAS, B. Alumina Gels That Form Porous Transparent Al₂O₃. **Journal of Materials Science**, v. 10, n. 11, p. 1856–1860, 1975.

YU, D.; BALLATO, J.; RIMAN, R. E. Temperature-Dependence of Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in Solid-State Hosts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 18, p. 9958–9964, 12 maio 2016.

ZHOU, B.; LIU, X.; SHI, B.; JIN, D.; JIN, D.; LIU, X.; LIU, X. Controlling upconversion nanocrystals for emerging applications. **Nature nanotechnology**, v. 10, n. 11, p. 924–936, 2015.

ZHOU, Y.; GAI, N.; CHEN, F.; YANG, G. Effect of hydroxyl groups in erbium-doped tellurite- and bismuth-based glasses. **Optical Fiber Technology**, v. 16, n. 5, p. 318–322, 2010.

Apêndice

A.1 Apresentação

Uma série de ligantes têm sido utilizados nas sínteses de complexos polinucleares de lantanídeos, tais como aminoácidos [WANG et al., 1999, 2001], alcóxidos [SHENG et al., 2009] bases de Schiff [ZOU et al., 2015], piridínicos e bipyridínicos [ŁYSZCZEK; MAZUR, 2012; BALA et al., 2015; SOURI et al., 2016] e β -dicetonas [VOLPE et al., 2004; PETIT et al., 2009; BARIL-ROBERT et al., 2010]. Geralmente a síntese desses complexos envolve a hidrólise de sais de lantanídeos (por exemplo, $[\text{LnX}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$, onde $\text{X}=\text{Cl}, \text{NO}_3, \text{ClO}_4$) na presença de uma base (NaOH ou Et_3N). Complexos de diferentes nuclearidades podem ser obtidos em função do uso de diferentes ligantes.

Como abordado anteriormente, a síntese por pirólise de aerossol não permite um controle eficiente do ambiente de coordenação do íon emissor, sendo a simetria do íon emissor consequência do ambiente imposto pela estrutura cristalina ou amorfa da matriz sólida final. Dessa forma, a estrutura do cluster pode levar a simetria distintas àquelas impostas pela matriz inorgânica no processo de pirólise. Com esta finalidade, neste Capítulo testou-se também a possibilidade da preservação total ou parcial dos complexos na matriz boehmita após a síntese por pirólise de aerossol.

O controle do ambiente de coordenação dos íons emissores posteriormente ao processo de pirólise de aerossol por diferentes complexos polinucleares, permite maximizar os processos de transferência de energia onde a distância entre os íons pode ser controlada.

A.2 Descrição da parte experimental

As atividades descritas a seguir envolvem a síntese e caracterização de complexos polinucleares de európio. Nanopartículas poliméricas contendo os complexos polinucleares e a incorporação dessas partículas na matriz boehmita via pirólise também foram realizadas.

A.2.1 Síntese dos cloretos de terras raras hexahidratados ($TRCl_3 \cdot 6H_2O$)

Os cloretos de TR foram preparados segundo a metodologia utilizada por Quill et al. [QUILL; CLINK, 1967]. O cloreto de Európio ($EuCl_3 \cdot 6H_2O$) e de Ítrio ($YCl_3 \cdot 6H_2O$) hexahidratados foram preparados a partir dos seus respectivos óxidos 879 mg (2,5 mmol) de Eu_2O_3 e 567 mg (2,5 mmol) de Y_2O_3 os quais foram tratados separadamente em cadinhos de porcelana com 2 mL (0,065 mol) de HCl concentrado sob aquecimento até a dissolução dos mesmos e a formação dos seus cloretos. O cloreto sólido foi obtido pela evaporação parcial da solução concentrada e posterior resfriamento da solução resultante. A solução foi filtrada e lavada uma vez com 5 mL de éter etílico a temperatura ambiente para a remoção do HCl residual. O sólido obtido foi armazenado em dissecador. A pressão de vapor dentro do dissecador foi ajustada entre 7,8 a 6,9 mmHg a partir de uma solução aquosa 52 % (m/m) de ácido sulfúrico.

A.2.2 Síntese dos complexos nonanucleares de európio $[Eu_9(acac)_{16}(\mu_3-OH)_8(\mu_4-O)(\mu_4-OH)] \cdot yH_2O$ e európio e ítrio $[Y_8Eu_1(acac)_{16}(\mu_3-OH)_8(\mu_4-O)(\mu_4-OH)] \cdot yH_2O$

Para a síntese do complexo nonanuclear de európio (Eu_9) [PETIT et al., 2009], foram solubilizados 368 mg (1 mmol) de $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ em 5 mL de metanol. Após a completa solubilização do cloreto, adicionou-se 206 μ L (2 mmol) do ligante 2,4-pentanodiona (acac) e 416 μ L (3 mmol) de trietilamina gota a gota. A solução foi agitada durante 30 minutos, o balão foi vedado e levado para o refrigerador a 4°C por 72 horas, os cristais formados foram lavados com 5 mL de metanol e 5 mL de hexano. O produto foi estocado em um frasco de acrílico e o rendimento obtido foi próximo de 30%.

Além do complexo nonanuclear de európio puro Eu_9 , foi também sintetizado o complexo de ítrio dopado com európio na proporção molar 8/1 de ítrio em relação ao európio, a massa dos cloretos utilizadas foi 296 mg de $YCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,88 mmol) e 41,3 mg de $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,11 mmol). O restante do procedimento foi similar ao do complexo de európio puro descrito acima, o rendimento obtido foi também de aproximadamente 30%.

A.2.3 Síntese do complexo pentanuclear de európio [Eu₅(dbm)₁₀(μ₃-OH)₄(μ₄-OH)]

Na síntese do complexo pentanuclear (Eu₅) [PETIT et al., 2009], solubilizou-se 242 mg (0,66 mmol) de EuCl₃.6H₂O e 269 mg (1,2 mmol) do ligante 1,3 difenil 1,3 pentanodiona (Hdbm) em 10 mL de metanol. Posteriormente, foi adicionado 346 μL (2,5 mmol) de trietilamina e a solução foi agitada durante 12 horas. O precipitado amarelo formado foi lavado com hexano, solubilizado em diclorometano e recristalizado por difusão lenta do hexano na solução de diclorometano e posteriormente filtrado. O produto seco foi estocado em um frasco de acrílico e o rendimento obtido foi próximo de 40%.

A.2.4 Síntese de nanoesferas de estireno com complexo Eu₉ ou Eu₅

Em um balão de 5 mL solubilizou-se 53 mg (0,18 mmol) de dodecil sulfato de sódio (SDS) em 1,8 mL de água. Em um eppendorf separado misturou-se 0,2 g (1,9 mmol) de estireno com 0,013 mL (0,074 mmol) de hexadecano e 0,020 g de complexo Eu₉ (6,37x10⁻³ mmol) ou Eu₅ (6,5x10⁻³ mmol) (10% m/m em relação ao estireno), previamente solubilizados em 50 μL de diclorometano. O conteúdo do *eppendorf* foi misturado ao do balão e a reação prosseguiu por 1,5 horas. Após este tempo adicionou-se 16 mg (0,1 mmol) do iniciador Azobisisobutironitrila (AIBN) e a mistura foi levada para o ultrassom com banho de gelo durante 150 segundos com pulso de 5 segundos. A reação foi levada a um banho de óleo a 73°C com agitação por 8 horas [HAUSER et al., 2011]. A dispersão formada foi estocada em um frasco de vidro e armazenada na geladeira.

A.2.5 Síntese do Sol de Boehmita

A Boehmita foi preparada pelo método sol-gel a partir da hidrólise controlada do alcóóxido de alumínio utilizando o ácido nítrico como agente peptizante, segundo o método proposto por Yoldas et al. [YOLDAS, 1975]. Adicionou-se 26,29 g (0,1 mol) do precursor tri(sec-butóxido) de alumínio em 300 mL de água MiliQ com temperatura controlada a 83°C. Após 2 horas de agitação o ácido nítrico foi adicionado a uma razão molar de 0,07 HNO₃/Al³⁺. Por fim o volume foi ajustado para 500 mL, sendo a concentração final 0,2 mol/L.

A.2.6 Síntese de nanopartículas de Boehmita (γ -AlO(OH)) compósitas com nanoesferas de estireno contendo os complexos penta ou nonanuclear via pirólise de aerossol

Em 100 mL de água dispersou-se 200 μ L da solução de nanoesfera de estireno contendo o complexo Eu₉ ou Eu₅ (item 3.2.4) sob agitação constante, neste meio adicionou-se 25 mL de sol de Boehmita (0,2 mol/L) (item 3.2.5) e 10 mL de etanol. As condições de síntese via pirólise de aerossol seguem a representação esquemática mostrada no Capítulo 2 (Figura 24), e são: temperatura da zona de secagem **(1)** 70°C, zona de pirólise **(2)** 200°C e por fim, 100°C e 70° para as temperaturas na pós-pirólise **(3)** e no filtro eletrostático **(4)**, respectivamente. As partículas foram geradas por uma pastilha piezoelétrica de 2,4 MHz de frequência, o fluxo do gás de arraste (ar) foi de 0,1 m³/h e os produtos foram coletados por um filtro eletrostático operando a voltagem de 8 kV.

A.3 Resultados e Discussão

A.3.1 Caracterização dos complexos nona e pentanuclear de Eu^{3+}

Uma série de complexos polinucleares de íons terras raras (Figura 113 e 114) foram sintetizados [PETIT et al., 2009; BARIL-ROBERT et al., 2010], a caracterização dos complexos nona e pentanucleares, será discutida na sequência.

Figura 113: (a) Representação geral do complexo Eu_9 com ligantes 2,4 pentanodiona (acac) (átomos de hidrogênio foram omitidos) e (b) visão simplificada da posição dos núcleos de terras raras.

Fonte: Adaptado de [PETIT et al., 2009; BARIL-ROBERT et al., 2010].

Figura 114: (a) Representação geral do complexo Eu_5 com ligantes 1,3 difenil 1,3 pentanodiona (dbm) (átomos de hidrogênio foram omitidos) e (b) visão simplificada da posição dos núcleos de terras raras.

Fonte: Adaptado de [PETIT et al., 2009].

A.3.2 Espectroscopia Vibracional

Os espectros de infravermelho para o complexo nonanuclear Eu_9 e para o ligante 2,4 pentanodiona (acac) são mostrados na Figura 115 e detalhes da região espectral entre 2000 a 1000 cm^{-1} serão ilustrados na Figura 117.

Figura 115: Espectros vibracionais no infravermelho para o (a) ligante base livre 2,4 pentanodiona e (b) complexo Eu_9 .

Fonte: Produção do próprio Autor.

As β -dicetonas existem normalmente, como misturas das formas tautomérica cetônicas e enólicas como mostrado na Figura 116.

Figura 116: Equilíbrio ceto-enólico de uma β -dicetona ($\text{R} = \text{H}$ para a 2,4 pentanodiona e para $\text{R} = \text{Ph}$, temos o 1,3 difenil 1,3 pentanodiona).

Fonte: Produção do próprio Autor.

Para a 2,4 pentanodiona (acac), a forma ceto apresenta bandas de absorção em 1729 cm^{-1} e 1710 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$ [NAKAMOTO, 2009] relacionados ao estiramento simétrico e assimétrico da carbonila, respectivamente. O tautômero enol apresenta absorção em 1622 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$ [NAKAMOTO, 2009], este deslocamento da carbonila se deve a ressonância a qual induz o caráter de ligação dupla-simples e a formação da ligação de hidrogênio intramolecular. Estes efeitos promovem um alongamento na ligação $\text{C}=\text{O}$ reduzindo a constante de força da ligação k , resultando em uma diminuição da frequência de absorção [PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001]. Uma banda larga e pouco intensa referente ao estiramento $\nu(\text{O}-\text{H})$ da forma enólica pode ser observada entre $3200\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ [NAKAMOTO, 2009].

Figura 117: Espectros vibracionais no infravermelho, detalhe para a região espectral entre 2000 a 1000 cm^{-1} , para as amostras (linha preta) ligante base livre 2,4 pentanodiona e (linha vermelha) complexo Eu_9 .

Fonte: Produção do próprio Autor.

Ao comparar-se o espectro da 2,4 pentanodiona com o espectro do complexo Eu_9 , observar-se o desaparecimento das bandas de absorção em 1729 cm^{-1} e 1710 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$ relacionados ao estiramento simétrico e assimétrico da carbonila referentes ao tautômero ceto, o que indica que ocorreu a complexação do ligante. Observa-se também um deslocamento da banda de absorção da carbonila do tautômero enol de 1622 cm^{-1} para uma frequência menor (1605 cm^{-1}), o que comprova a complexação devido a elevada massa do európio. As bandas de absorção em 1605 cm^{-1} e 1520 cm^{-1} se referem ao acoplamento dos estiramentos entre $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{O})$ e $\nu(\text{C}=\text{O} + \text{C}=\text{C})$ respectivamente [VOLPE et al., 2004; NAKAMOTO, 2009]. Por fim a banda em 3400 cm^{-1} se refere ao estiramento $\nu(\text{O}-\text{H})$, indicando hidroxilas oriundas de moléculas de água presentes no sistema, e as bandas de baixa intensidade localizadas em torno de 3000 cm^{-1} são referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-H da molécula [NAKAMOTO, 2009].

No espectro de espalhamento Raman do complexo Eu_9 (Figura 118) foi possível observar os modos de espalhamento ativos, como 399 e 409 cm^{-1} referentes a vibração M-O (metal-oxo $\mu_4\text{-O}$, metal-hidroxo $\mu_3\text{-OH}$ e metal-ligante μ_2 e μ_1), e a banda em 1600 referente a vibração C=O [VOLPE et al., 2004]. Atribui-se a banda em 640 cm^{-1} para o ligante 2,4 pentanodiona (linha preta) e em 651 cm^{-1} do complexo Eu_9 (Figura Y6, linha vermelha) a deformação angular no plano do anel formado pela forma enólica [MOHAČEK-GROŠEV; FURIĆ; IVANKOVIĆ, 2007]. As deformações angulares fora do plano do anel enólico em 554 e 564 cm^{-1} para o ligante e para o complexo Eu_9 respectivamente e a torção do anel em 508 cm^{-1} (ligante) e 524 cm^{-1} (complexo) também é observado [MOHAČEK-GROŠEV; FURIĆ; IVANKOVIĆ, 2007].

Figura 118: Espectro de Raman obtidos do (a) cristal do complexo nonanuclear de európio (Eu_9) e do (b) ligante 2,4 pentanodiona a temperatura ambiente excitada na linha $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ do laser de He-Ne.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Os espectros pentanucleares também foram caracterizados a partir do espectro de espalhamento Raman. Na Figura 119 é apresentado os espectros Raman para o complexo pentanuclear e para o ligante 1,3 difenil 1,3 pentanodiona (Hdbm). Diferentemente do complexo nonanuclear, o qual apresenta na região de 400 cm^{-1} , bandas intensas e relativamente largas com pelo menos dois máximos referentes as vibrações M-O, para o complexo pentanuclear uma única transição estreita e pouco intensa para é observada, esse perfil é compatível ao observado por Petit et al. [PETIT et al., 2009]. As banda em 1598 cm^{-1} e 1496 cm^{-1} são referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos $\nu(\text{C}=\text{O})$ da carbonila dos grupo β -dicetona (BEYERE; YARASI; LOPPNOW, 2003; TAYYARI et al., 2007), em comparação a curva referente ao espectro do complexo estes valores são ligeiramente deslocados para valores de menor comprimento de onda 1595 cm^{-1} e 1490 cm^{-1} , este deslocamento indica a coordenação do ligante via grupos carbonílicos da β -dicetona. A banda em 1512 cm^{-1} é relacionada aos estiramentos assimétricos $\nu(\text{O}-\text{C}=\text{C}-\text{C})$ da forma enólica do Hdbm, esta banda se encontra ausente no ligante livre, fato que

comprova a coordenação do Hdbm [TAYYARI; ZEEGERS-HUYSKENS; WOOD, 1979; BEYERE; YARASI; LOPPNOW, 2003; TAYYARI et al., 2007]. Uma banda intensa e larga em 1290 cm^{-1} nos ligantes, referente a estiramentos simétricos $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{C})$ e a modos de deformação $\delta(\text{OH})$, quando o ligante esta complexado se desdobra em duas bandas, 1282 cm^{-1} e 1314 cm^{-1} , sendo a última atribuída a estiramentos $\nu(\text{C}-\text{C})$ carbonil-fenil de cetonas aromáticas [TAYYARI; ZEEGERS-HUYSKENS; WOOD, 1979; BEYERE; YARASI; LOPPNOW, 2003; TAYYARI et al., 2007]. Por fim, a região próxima a 1000 cm^{-1} possui modos vibracionais que são relacionados a modos de flexão da hidroxila $\varepsilon(\text{O}-\text{H})$ e modos de flexões fora do plano $\varepsilon(\text{C}-\text{H})$, além de modos de deformação dentro e fora do plano dos grupos fenílicos dos ligantes [TAYYARI et al., 2007].

Figura 119: Espectro de Raman obtidos do cristal do (a) complexo pentanuclear de európio (Eu_5) e (b) do ligante 1,3 difenil 1,3 pentanodiona a temperatura ambiente excitada na linha $\lambda = 632,8\text{ nm}$ do laser de He-Ne.

Fonte: Produção do próprio Autor.

A.3.3 Estudos dos Espectros de Luminescência

O espectro de excitação para o complexo nonanuclear Eu_9 , adquirido à 77K, Figura 120.a, foi caracterizado pela presença das bandas referentes as transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (393 nm) e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (464 nm) e da banda na região de 320 nm possivelmente atribuída a absorção do ligante acetilacetona [PARRA et al., 2003]. O íon európio central (Figura 119) se encontra em uma geometria anti-prisma quadrado quase perfeito, o que lhe confere uma alta simetria (D_{4d}). Enquanto que os outros 8 lantanídeos periféricos, estão localizados em dois prismas trigonais biencauzados torcidos de mais baixa simetria local (C_1) [BARIL-ROBERT et al., 2010]. A Figura 120.b apresenta o espectro de emissão do complexo Eu_9 obtidos sob $\lambda_{\text{ex}} = 270$ nm em temperatura reduzida (77 K). Este espectro é caracterizado por bandas extremamente finas atribuídas as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (579 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (585-598 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (609-625 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ (652 nm) e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (685-705 nm) do íon Eu^{3+} , sendo a transição hipersensível ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ a mais intensa, evidenciando que o íon európio se encontra localizado em pelo menos um sítio de baixa simetria [DE OLIVEIRA et al., 2007]. De acordo com a Tabela 3 (Capítulo 1) e do Fluxograma da figura 23 (Capítulo 1), apenas o íon Eu^{3+} em sítio de simetria baixo (C_1) possui a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, este fato é verificado pela presença de apenas uma banda fina em 579 nm. Para a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ era esperado observar os níveis A_2 e E_3 do európio em simetria D_{4d} e 3 transições referentes aos íons Eu^{3+} em simetria C_1 , porém no espectro de emissão foi observado apenas 4 bandas, isso não exclui as simetrias, pois algumas bandas podem estar sobrepostas ou serem muito fracas para serem detectadas. Por fim, a transição hipersensível ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ deverá ser composta por no mínimo uma transição para o íon Eu^{3+} em simetria D_{4d} (E_1) e 5 transições para o íon Eu^{3+} em simetria C_1 . A presença dos dois centros de simetria distintos foi corroborada pela determinação de dois tempos de vida para o estado ${}^5\text{D}_0$ para o íon Eu^{3+} ; 0,10 ms e 0,35 ms, possivelmente o menor tempo de vida esteja associado aos íons Eu^{3+} mais externos e mais susceptíveis a ação supressora dos grupos hidroxilas nas faces triangulares da estrutura do complexo, enquanto o valor mais longo esteja relacionado ao európio central do complexo nonanuclear.

Figura 120: Espectros de fotoluminescência obtidos à temperatura de 77 K para o complexo Eu₉; (a) excitação monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm) e (b) emissão sob $\lambda_{ex}=275$ nm.

Fonte: Produção do próprio Autor.

O espectro de excitação do complexo Y₈Eu₁ mostrado na Figura 121.a, apresentou a banda na região de 320 nm referente a transição $S_0 \rightarrow S_n$ ($n = 1$ and 2) dos ligantes acetilacetona mais intensa em relação as transições $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (393 nm) e $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (464 nm), de forma contrária ao espectro de excitação do complexo Eu₉.

A Figura 121.b apresenta o espectro de emissão do complexo Y₈Eu₁ obtidos sob $\lambda_{ex}=270$ nm em temperatura reduzida (77 K). No complexo Y₈Eu₁, os íons Eu³⁺ tendem a se localizar preferencialmente na região central de maior simetria. Este fato foi verificado comparando a razão entre as áreas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ para os complexos Eu₉ e Y₈Eu₁. Os valores de 8,5 e 2,9 obtidos das razões entre as áreas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ para os complexos Eu₉ e Y₈Eu₁ respectivamente, comprovam a preferência do íon európio na posição de maior simetria no cluster Y₈Eu₁ [REISFELD; ZIGANSKY; GAFT, 2004].

A presença de uma banda relativa a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, ainda mais intensa que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ pode ser consequência do desvio da simetria exata D_{4d} para uma simetria D_4 distorcida, com os níveis A_2 e E para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e o nível E para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ [VICENTINI et al., 2000]. Segundo Blasse et al. o caráter hipersensível da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, faz com que um pequeno desvio da simetria D_{4d} seja suficiente para resultar em uma intensidade considerável desta transição [BLASSE, 1988]. Além do fato de existir ainda íon Eu^{3+} em posições mais externas no cluster, em simetria baixa (C_1). Através da curva de decaimento do estado excitado 5D_0 do Eu^{3+} com excitação a 270 nm obtidos à temperatura de 77 K para o complexo Y_8Eu_1 , obteve-se um tempo de vida a partir do ajuste por decaimento exponencial de aproximadamente 0,29 ms.

Figura 121: Espectros de fotoluminescência obtidos à temperatura de 77 K para o complexo YEu_1 ; (a) excitação monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm) e (b) emissão sob $\lambda_{ex} = 275$ nm.

Fonte: Produção do próprio Autor.

A geometria e formação do complexo pentanuclear, quando comparada à síntese do complexo nonanuclear, foi consequência da substituição do ligante 2,4 propanodiona pelo ligante 1,3 difenil 1,3 pentanodiona, que devido a efeitos estéricos impõe ao sistema uma organização pentanuclear, com os átomos dos lantanídeos formando uma pirâmide de base quadrada conforme mostrado na Figura 114. A simetria local dos íons lantanídeos da base do quadrado é um prisma trigonal biencauzado (C_{2v}) [PETIT et al., 2009]. O lantanídeo no topo da pirâmide possui simetria local antiprisma quadrado levemente distorcida (C_{4v}) [PETIT et al., 2009].

O espectro de excitação para o complexo Eu₅, apresentado na figura 122.a, exibe uma banda referente a excitação centrada nas transições características dos ligantes (250 – 450 nm, atribuídas as transições singleto – singleto no ligante 1,3 difenil 1,3 pentanodiona [YAN; WANG, 2008]. O espectro de emissão para o complexo pentanuclear (Figura 122.b) mostra um desdobramento dos níveis starks diferente aos observados no complexo nonanuclear Eu₉ 120.b para a transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (609-625 nm), o que comprova a mudança de simetria para os sítios de Eu³⁺ nos diferentes complexos [PETIT et al., 2009].

O complexo Eu₅ exibe um alargamento inhomogêneo para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (579 nm) decorrente da diferença de simetria entre os íons periféricos (C_{2v}) e o íon de maior simetria (C_{4v}). Suportado por dados da literatura, Tabela 3 (Capítulo 1) e Fluxograma da figura 23 (Capítulo 1), foi possível atribuir a presença das duas bandas referente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ uma para o íon Eu³⁺ em simetria C_{2v} e outra referente ao íon Eu³⁺ em simetria C_{4v} . Observa-se no espectro de emissão (Figura 122.b) pelo menos 5 desdobramentos dos níveis starks da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, três bandas referentes ao íon európio em simetria C_{2v} (A_2 , B_1 e B_2) e outras duas bandas referentes ao európio em simetria C_{4v} . Os 6 desdobramentos da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ observados (Figura 122.b) se referem ao íon európio em simetria C_{2v} ($2A_1$, B_1 e B_2) e ao íon európio em simetria C_{4v} .

Figura 122: Espectros de fotoluminescência obtidos à temperatura de 77 K para o complexos Eu₅; (esquerda) excitação monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e (direita) emissão sob $\lambda_{ex}= 410$ nm.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Obteve-se dois tempos de vida distintos para o cluster Eu₅ (0,12 ms e 0,42 ms), isso sugere a presença de pelo menos dois centros de simetria distintos. Por fim, determinou-se os parâmetros de Judd-Ofelt para os complexos sintetizados.

A determinação dos parâmetros de Judd-Ofelt nos fornece informações sobre o ambiente químico ao redor do íon lantanídeo. O parâmetro Ω_2 se relaciona com a simetria local do Eu³⁺ (MOURA et al., 2016). Por sua vez segundo Malta et al., os parâmetros Ω_4 e Ω_6 são relacionados a fatores de covalência. A partir dos gráficos apresentados acima, dos tempos de vida e das equações 7-13 apresentadas no Capítulo 1 obteve-se os valores dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, os quais são apresentados na Tabela 19. O valor do índice de refração (n) utilizado foi de 1,5 usualmente utilizado para complexos de coordenação [ZHANG et al., 2013]. O parâmetro Ω_6 não foi determinado uma vez que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ não foi detectada experimentalmente.

Tabela 19: Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2, Ω_4), taxas de emissão radiativa (A_{rad}), tempos de vida radiativo e experimental ($\tau_{rad}, \tau_{1/e}$), e eficiência quântica do nível 5D_0 (η).

Complexo	Parâmetros de Intensidade		Tempo de vida radiativo	Tempo de vida experimental (médio)	Taxas de emissão	Eficiência quântica
	Ω_2 (10^{-20} cm^{-2})	Ω_4 (10^{-20} cm^{-2})	τ_{rad} (ms)	$\tau_{1/e}$ (ms)	A_{rad} (s^{-1})	η (%)
Eu9	13,6	2,05	2,03	0,37	492,33	18,4
Y8Eu1	4,80	1,66	4,55	0,35	219,84	7,7
Eu5	12,9	2,13	2,12	0,44	472,05	20,8

Fonte: Produção do próprio Autor.

O valor de Ω_2 obtido para o complexo Y8Eu1 é inferior aos complexos Eu9 e Eu5, estes valores corroboram os espectros de emissão obtidos e sugerem que o íon európio se encontra em um ambiente mais simétrico no complexo Y8Eu1 do que quando comparado aos complexos Eu9 e Eu5. As baixas eficiências quânticas se devem a grande quantidade de grupos OH presentes na estrutura dos complexos. Dentre os complexos, o de menor eficiência quântica é o Y8Eu1, este baixo valor pode ser explicado por este complexo possuir um átomo de európio para 9 grupos OH em sua estrutura.

A.3.4 Síntese e Caracterização das nanoesferas contendo os complexos Eu5 ou Eu9 via SP

Um dos problemas a serem contornados para a síntese das nanopartículas de boehmita dopadas com os complexos polinucleares foi sua baixa solubilidade e a hidrólise dos complexos em sistemas aquosos. De forma a contornar-se este problema foi proposto a encapsulação dos complexos em esferas de estireno.

As nanoesferas de estireno contendo os complexos Eu9 ou Eu5 tiveram seu tamanho mensurados pela técnica de Espectroscopia de Correlação de Fótons (Photon Correlation Spectroscopy - PCS). Nesta técnica o fotodetector capta a intensidade da radiação espalhada pela amostra em função do tempo, calculando uma distribuição estatística de tamanho de uma população de partículas. A partir da equação de Stokes-Einstein (eq. 18),

do coeficiente de difusão obtido experimentalmente, considerando o raio hidrodinâmico (R_H) esférico e para valores conhecidos da temperatura (T) da amostra e da viscosidade (η) do solvente, o R_H das partículas de uma dispersão pode ser mensurado [SCHÄRTL, 2007].

$$D = \frac{RT}{N_A 6\pi R_H \eta} \quad \text{Equação 17}$$

onde: R é a constante dos gases e N_A é o número de Avogadro.

A análise das distribuições monomodais (Figura 123) dos tamanhos de partículas revela um perfil polidisperso das partículas sintetizadas, os tamanhos do raio hidrodinâmico encontrados para as partículas em suspensão contendo os complexos Eu5 e Eu9 são 39,4 nm e 47,8 nm respectivamente.

Figura 123: Distribuição do diâmetro dos raios hidrodinâmico para as partículas de estireno contendo o complexo (a) Eu5 ou (b) Eu9.

Fonte: Produção do próprio Autor.

As análise morfológica da nanoesfera de estireno contendo o complexo Eu9 foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (Figura 124). As micrografias revelam a formação de partículas esféricas polidispersas de tamanho médio 50 nm, valores estatísticos foram estimados através do programa ImageJ e estão apresentados na Figura 125. Os diâmetros das partículas são condizentes com os valores de R_H obtidos pelo PCS, porém apresentam um maior grau de polidispersão.

Figura 124: Microscopia eletrônica de varredura da nanoesfera de estireno contendo o complexo Eu₉

Produção do próprio Autor.

Figura 125: Distribuição do diâmetro das partículas mensuradas através da micrografia (Figura 124) da nanoesfera de estireno contendo o complexo Eu₉.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Ambos os complexos (Eu₅ e Eu₉) após incorporados nas esferas de poliestireno apresentaram mudanças significativas nos espectros de fotoluminescência. Primeiro, os espectros de excitação para as nanoesferas de estireno com Eu₉ ou Eu₅ (Figura 126) exibiram uma forte atenuação na banda de excitação na região de 305 nm, resultado da absorção do poliestireno nessa região [BASILE, 1962; LI; ZHOU; JIANG, 1991]. Este fato evidencia que o polímero, mesmo absorvendo luz nesta mesma região, não transfere energia para os complexos. No sistema dopado com Eu₉, o espectro de excitação apresenta

uma relativa intensificação na região de 330 nm, quando se utiliza a transição centrada no íon európio em 394nm como referência. Este fato indica significativa alteração do complexo, uma vez que o ligante ACAC presente neste sistema não transfere energia eficientemente para os íons Eu^{3+} . Já para o sistema dopado com Eu_5 , a banda de excitação que inicialmente se estendia até 450 nm, após a incorporação no polímero foi deslocada para maiores energias, se estendendo até 415nm, o que pode ser resultado do confinamento deste complexo na estrutura rígida do poliestireno [BASILE, 1962; LI; ZHOU; JIANG, 1991].

Figura 126: Espectros de excitação monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ nas amostras (a) complexo Eu_9 (linha vermelha) e nanoesferas dopadas com Eu_9 (linha preta) e (b) complexo Eu_5 (linha vermelha) e nanoesferas dopadas com Eu_5 (linha preta).

Fonte: Produção do próprio Autor.

A análise do espectro de emissão referente a amostra de nanopartículas de poliestireno dopado com complexo Eu_9 (Figura 127.a) revelou significativa alteração espectral, o desdobramento de todas as bandas sofreu modificações, inclusive a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ de natureza dipolo magnético, o que sugere que o complexo sofreu degradação. Entretanto, não é possível afirmar se esta degradação foi total, ou somente uma parte dos ligantes ACAC foram substituídos pela interação com grupos coordenantes presentes no polímero de poliestireno.

O espectro de emissão para a nanoesfera dopada com o complexo Eu₅ (Figura 127.b) apresentou modificações em menor grau, o que indica que o complexo não foi degradado e sim está sobre a influência e distorção imposta pela matriz.

Figura 127: Espectros de emissão para as amostras (a) complexos Eu₉ (linha vermelha) e nanoesferas dopadas com Eu₉ (linha preta), $\lambda_{exc}= 275$ nm; e (b) complexo Eu₅ (linha vermelha) e nanoesferas dopadas com Eu₅ (linha preta), $\lambda_{exc}= 410$ nm.

Fonte: Produção do próprio Autor.

Os tempos de vida para o nível ⁵D₀ para o íon Eu³⁺ presente nas amostras de poliestireno dopadas com os complexos Eu₉ ou Eu₅, assim como os tempos de vida dos respectivos complexos estão dispostos na Tabela 20. Em ambos os sistemas, os decaimentos de intensidade mantiveram-se bi-exponenciais, relatando a manutenção de dois sítios distintos para o íon Eu³⁺, mesmo quando incorporados na nanoesfera de poliestireno. Entretanto, os tempos de vidas foram inferiores aos observados para os complexos puros.

Tabela 20: Tempos de vida para o estado excitado 5D_0 para o íon Eu^{3+} nos complexos Eu_9 , Eu_5 e nanoesferas de poliestireno dopadas com os correspondentes complexos.

	1° τ (ms)	2° τ (ms)
Eu_9	0,10	0,35
Nanoesfera Eu_9	0,05	0,21
Eu_5	0,12	0,42
Nanoesfera Eu_5	0,11	0,31

A.3.5 Caracterização das nanopartículas de Boehmita ($\gamma\text{-AlO(OH)}$) compósitas com as nanoesferas contendo os complexos penta ou nonanuclear SP

Os difratogramas das nanopartículas compósitas com as nanoesferas contendo os complexos penta e nonanuclear sintetizadas por pirólise de aerossol a 200 °C são mostrados na Figura 128. Os picos relativos aos planos (020), (120), (031), (200), (231) e (251) nas posições 2θ igual a 14,2; 28,4; 38,5; 49,0; 64,8 e 72,0° (JCPDS 21-1307) [CAIUT et al., 2009] tanto nas partículas contendo o complexo pentanuclear Eu_5 quanto nas partículas contendo o complexo nonanuclear Eu_9 , revelam a formação da fase cristalina ortorrômbica da boehmita ($\gamma\text{-AlO(OH)}$).

Figura 128: Difratoograma de raios X para as amostras de boehmita com as nanoesferas contendo os complexos (a) Eu₉ e (b) Eu₅.

Produção do próprio Autor.

As análises de microscopia eletrônica de varredura das partículas de boehmita compósitas com nanoesferas de estireno previamente dopadas com o complexo Eu₉ (Figura 129) revelam que houve a incorporação das nanoesferas, contudo o poliestireno não suportou a temperatura de pirólise (200°C), o que causou a presença de poros da ordem de 50 nm em algumas esferas de boehmita, valorem condizentes com o R_H de cerca de 47,8 nm da nanoesferas em solução.

Figura 129: Microscopia eletrônica de varredura das partículas de boehmita incorporadas com nanoesfera de estireno previamente dopadas com o complexo Eu_9

Fonte: Produção do próprio Autor.

A análise de luminescência para as partículas de boehmita compósitas com as esferas de poliestireno dopadas com complexos nonanucleares ou pentanucleares sintetizadas por pirólise de aerossol (Figura 130) indicou que os complexos não suportaram a temperatura de pirólise. Entretanto, quando estes dados são comparados ao espectro de luminescência para uma amostra de boehmita dopadas com íons Eu^{3+} (2% mol/mol) também obtido por SP, observa-se que o ambiente de coordenação dos íons Eu^{3+} difere-se àquele da boehmita, uma vez que neste último a excitação do íon európio não ocorre eficientemente via banda de transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, contudo nos compostos obtidos de boehmita + esfera de poliestirenos via SP, o íon európio foi mais eficientemente excitado em 270 nm.

Figura 130: Espectros de excitação $\lambda_{exc}= 612$ nm e (b) emissão com $\lambda_{exc}= 270$ nm para as amostras de Boehmita:Eu³⁺ (linha vermelha) e Boehmita sintetizada via SP contendo a nanoesfera com Eu₉ (linha azul) ou Eu₅ (linha preta).

Fonte: Produção do próprio Autor.

A.4 Conclusões parciais

Com o intuito de estudar uma possível rota para preservar a esfera de coordenação de complexos de íons terras raras, nanopartículas de estirenos compósitas com os complexos nonanucleares [Eu₉] e pentanuclear [Eu₅] foram obtidas. Estes sistemas foram caracterizados por espectroscopia de fotoluminescência, espectroscopia de correlação de fótons e por MEV. As análises de luminescência mostraram que os complexos sofreram distorções quando incorporados nas nanoesferas, porém mantiveram o perfil dos níveis *starks* desdobrados. As análises do MEV revelaram a formação de nanoesferas de estireno esféricas na ordem de 50 nm, valores condizentes aos encontrados por PCS. Por fim estas partículas foram incorporadas em nanopartículas de boehmita via pirólise de aerossol e a análise dos espectros de luminescência indicou uma perda do perfil de emissão característico dos complexos, suportando que esta proposta, contrária a observada no Capítulo 2, não manteve a esfera de coordenação dos complexos.

REFERENCIAS BLIOGRÁFICAS

BALA, S.; BISHWAS, M. Sen; PRAMANIK, B.; KHANRA, S.; FROMM, K. M.; PODDAR, P.;

MONDAL, R. Construction of Polynuclear Lanthanide (Ln = DyIII, TbIII, and NdIII) Cage Complexes Using Pyridine–Pyrazole-Based Ligands: Versatile Molecular Topologies and SMM Behavior. **Inorganic Chemistry**, v. 54, n. 17, p. 8197–8206, 8 set. 2015.

BARIL-ROBERT, F.; PETIT, S.; PILET, G.; CHASTANET, G.; REBER, C.; LUNEAU, D. Site-Selective Lanthanide Doping in a Nonanuclear Yttrium(III) Cluster Revealed by Crystal Structures and Luminescence Spectra. **Inorganic Chemistry**, v. 49, n. 23, p. 10970–10976, 6 dez. 2010.

BASILE, L. J. Effect of styrene monomer on the fluorescence properties of polystyrene. **Journal of Chemical Physics**, v. 36, p. 2204–2210, 1962.

BEYERE, L.; YARASI, S.; LOPPNOW, G. R. Solvent effects on sunscreen active ingredients using Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 34, n. 10, p. 743–750, 1 out. 2003.

BINNEMANS, K.; VAN HERCK, K.; GÖRLLER-WALRAND, C. Influence of dipicolinate ligands on the spectroscopic properties of europium(III) in solution. **Chemical Physics Letters**, v. 266, n. 3, p. 297–302, 1997.

BLASSE, G. Luminescence from the EU3+ ion in D4d symmetry. **Inorganica Chimica Acta**, v. 142, n. 1, p. 153–154, 1988.

CAIUT, J. M. A.; DEXPERT-GHYS, J.; KIHN, Y.; VERELST, M.; DEXPERT, H.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Elaboration of boehmite nano-powders by spray-pyrolysis. **Powder Technology**, v. 190, n. 1–2, p. 95–98, 2009.

DE OLIVEIRA, E.; NERI, C. R.; SERRA, O. A.; PRADO, A. G. S. Antenna Effect in Highly Luminescent Eu³⁺ Anchored in Hexagonal Mesoporous Silica. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 22, p. 5437–5442, 2007.

GOEL, N.; KUMAR, N. A stable nonanuclear Tb(III) cluster for selective sensing of picric acid. **Inorganica Chimica Acta**, v. 463, p. 14–19, 1 jul. 2017.

HAUSER, C. P.; THIELEMANN, D. T.; ADLUNG, M.; WICKLEDER, C.; ROESKY, P. W.; WEISS, C. K.; LANDFESTER, K. Luminescent Polymeric Dispersions and Films Based on Oligonuclear Lanthanide Clusters. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 212, n. 3, p. 286–296, 2011.

LATVA, M.; TAKALO, H.; MUKKALA, V.-M.; MATACHESCU, C.; RODRÍGUEZ-UBIS, J. C.; KANKARE, J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. **Journal of Luminescence**, v. 75, n. 2, p. 149–169, 1997.

LI, T.; ZHOU, C.; JIANG, M. UV absorption spectra of polystyrene. **Polymer Bulletin (Berlin, Germany)**, v. 25, n. 2, p. 211–216, 1991.

ŁYSZCZEK, R.; MAZUR, L. Polynuclear complexes constructed by lanthanides and pyridine-3,5-dicarboxylate ligand: Structures, thermal and luminescent properties. **Polyhedron**, v. 41, n. 1, p. 7–19, 28 jun. 2012.

MOHAČEK-GROŠEV, V.; FURIĆ, K.; IVANKOVIĆ, H. Luminescence and Raman Spectra of Acetylacetone at Low Temperatures. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 26, p. 5820–5827, 1 jul. 2007.

MOURA, R. T.; CARNEIRO NETO, A. N.; LONGO, R. L.; MALTA, O. L. On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f–4f transitions in Eu³⁺ complexes based on the chemical bond overlap polarizability. **Journal of Luminescence**, v. 170, n. Part 2, p. 420–430, 2016.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry; Sixth Edition.** [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2009.

NOVA, S. P. V.; PEREIRA, G. A. de L.; SÁ, G. F. de; ALVES JÚNIOR, S.; BAZIN, H.; AUTIERO, H.; MATHIS, G. **Síntese, caracterização e propriedades espectroscópicas de criptatos de lantanídeo do tipo $[Ln(bipy)_2py(CO_2Et)_3]^+$** Química Nova scielo , 2004.

OMAGARI, S.; NAKANISHI, T.; KITAGAWA, Y.; SEKI, T.; FUSHIMI, K.; ITO, H.; MEIJERINK, A.; HASEGAWA, Y. Critical Role of Energy Transfer Between Terbium Ions for Suppression of Back Energy Transfer in Nonanuclear Terbium Clusters. v. 6, p. 37008, 15 nov. 2016.

PARRA, D. F.; MUCCIOLO, A.; BRITO, H. F.; THOMPSON, L. C. Optical characteristics of the Eu^{3+} - β -diketonate complex doped into epoxy resin. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 171, n. 1, p. 412–419, 2003.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to Spectroscopy.** 3. ed. Toronto: Thomson Learning, 2001.

PETIT, S.; BARIL-ROBERT, F.; PILET, G.; REBER, C.; LUNEAU, D. Luminescence spectroscopy of europium(III) and terbium(III) penta-, octa- and nonanuclear clusters with β -diketonate ligands. **Dalton Transactions**, n. 34, p. 6809–6815, 2009.

QUILL, L. L.; CLINK, G. L. Preparation of lanthanide chloride methanolates using 2,2-dimethoxypropane. **Inorganic Chemistry**, v. 6, n. 7, p. 1433–1435, 1967.

REISFELD, R.; ZIGANSKY, E.; GAFT, M. Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals. **Molecular Physics**, v. 102, n. 11–12, p. 1319–1330, 10 jun. 2004.

SCHÄRTL, W. **Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions**. Berlin: Springer, 2007.

SHENG, H.; LI, J.; YAO, Y. Z. Y.; SHEN, Q. $\text{LnNa}_8[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_{10}(\text{OH})$ alkoxide clusters: Highly active single-component catalysts for the homopolymerization and copolymerization of ϵ -caprolactone and trimethylene carbonate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, n. 1, p. 454–460, 5 abr. 2009.

SOURI, N.; TIAN, P.; LECOINTRE, A.; LEMAIRE, Z.; CHAFAA, S.; STRUB, J.-M.;

CIANFÉRANI, S.; ELHABIRI, M.; PLATAS-IGLESIAS, C.; CHARBONNIÈRE, L. J. Step by Step Assembly of Polynuclear Lanthanide Complexes with a Phosphonated Bipyridine Ligand. **Inorganic Chemistry**, v. 55, n. 24, p. 12962–12974, 19 dez. 2016.

TAYYARI, S. F.; RAHEMI, H.; NEKOEI, A. R.; ZAHEDI-TABRIZI, M.; WANG, Y. A. Vibrational assignment and structure of dibenzoylmethane. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 66, n. 2, p. 394–404, 2007.

TAYYARI, S. F.; ZEEGERS-HUYSKENS, T.; WOOD, J. L. Spectroscopic study of hydrogen bonding in the enol form of β -diketones—II. Symmetry of the hydrogen bond. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 35, n. 12, p. 1289–1295, 1979.

VICENTINI, G.; ZINNER, L. B.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J.; ZINNER, K. Luminescence and structure of europium compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, n. 1, p. 353–382, 2000.

VOLPE, M.; BOMBIERI, G.; CLEMENTE, D. A.; FORESTI, E.; GRILLONE, M. D. Synthesis and physico-chemical characterization of a new series of hydroxide ion acetylacetonate lanthanide(III)-ditungsten decacarbonyl hydride complexes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 374, n. 1–2, p. 382–386, 2004.

WANG, R.; LIU, H.; CARDUCCI, M. D.; JIN, T.; ZHENG, C.; ZHENG, Z. Lanthanide Coordination with α -Amino Acids under Near Physiological pH Conditions: Polymetallic Complexes Containing the Cubane-Like $[\text{Ln}_4(\mu_3\text{-OH})_4]^{8+}$ Cluster Core. **Inorganic Chemistry**, v. 40, n. 12, p. 2743–2750, 1 jun. 2001.

WANG, R.; ZHENG, Z.; JIN, T.; STAPLES, R. J. Coordination Chemistry of Lanthanides at “High” pH: Synthesis and Structure of the Pentadecanuclear Complex of Europium(III) with Tyrosine. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 38, n. 12, p. 1813–1815, 14 jun. 1999.

YAN, B.; WANG, Q.-M. Two Luminescent Molecular Hybrids Composed of Bridged Eu(III)- β -Diketone Chelates Covalently Trapped in Silica and Titanate Gels. **Crystal Growth & Design**, v. 8, n. 5, p. 1484–1489, 2008.

YOLDAS, B. Alumina Gels That Form Porous Transparent Al_2O_3 . **Journal of Materials Science**, v. 10, n. 11, p. 1856–1860, 1975.

ZHANG, B.; XIAO, T.; LIU, C.; LI, Q.; ZHU, Y.; TANG, M.; DU, C.; SONG, M. Systematic Study of the Luminescent Europium-Based Nonanuclear Clusters with Modified 2-Hydroxybenzophenone Ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 23, p. 13332–13340, 2 dez. 2013.

ZOU, H.-H.; SHENG, L.-B.; CHEN, Z.-L.; LIANG, F.-P. Lanthanide nonanuclear clusters with sandglass-like topology and the SMM behavior of dysprosium analogue. **Polyhedron**, v. 88, p. 110–115, 9 mar. 2015.

Considerações Finais

Neste trabalho uma série de compósitos a base de alumina via metodologia por pirólise de aerossol foram obtidos. A versatilidade e a possibilidade de obtenção de produtos em larga escala torna de grande interesse o desenvolvimento de novos materiais por meio dessa metodologia. Na primeira parte das tese, obteve-se um novo material compósito ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:YVO}_4/\text{Eu}^{3+}$) com a manutenção do perfil espectroscópico dos íons Eu^{3+} após a sua incorporação na matriz de alumina posteriormente a síntese SP. O recobrimento das partículas de YVO_4 dopadas com európio pela alumina, permitiu a redução de efeitos de supressão causados pelas propriedades de superfície das nanopartículas de YVO_4 , mantendo a estrutura do $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ praticamente sem alterações. Na segunda parte compósitos de alumina e ítrio dopados com íon terras raras foram sintetizados e caracterizados. Primeiramente realizou-se um estudo sobre as propriedades estruturais por meio da dopagem desses compósitos com íons európio e sua utilização como sonda estrutural. Dessa forma pode-se verificar os diferentes ambientes de simetria ocupados pelo Eu^{3+} frente as diferentes composições da matriz e os diferentes tratamentos térmicos realizados. A fase hexagonal metaestável descrita na literatura como de difícil obtenção, foi obtida para a amostra com menor teor de ítrio ($\text{Y}_{0,1}\text{:Eu}$) em apenas uma etapa. A fase cúbica do YAG foi obtida para os demais compósitos em função de diferentes temperaturas de tratamento térmico. Posteriormente compósitos de aluminatos e ítrio e dopados com itérbio e túlio e/ou itérbio e érbio foram obtidos. Os estudos envolvendo os processos de conversão ascendente desses compósitos foram realizados e os possíveis mecanismos foram apresentados. Por fim, a metodologia apresentada se mostrou eficaz na síntese desses materiais.