

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**EXPLORANDO A SÍNTESE DE ÍTRIO-ALUMÍNIO-GRANADA - YAG
UMA CERÂMICA TRANSPARENTE**

Igor Barbosa da Cruz

São Carlos

2023

IGOR BARBOSA DA CRUZ

**EXPLORANDO A SÍNTESE DE ÍTRIO-ALUMÍNIO-GRANADA - YAG
UMA CERÂMICA TRANSPARENTE**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Universidade Federal de São Carlos como parte das exigências à conclusão do 9º período da graduação em Química com ênfase em Química Tecnológica, como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Edson Roberto Leite

Coorientador: Tarcísio Micheli Perfecto

São Carlos

2023



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQ/CCET

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP
13565-905

Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 20/2023/DQ/CCET

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)

FOLHA DE APROVAÇÃO

IGOR BARBOSA DA CRUZ

**"EXPLORANDO A SÍNTESE DE ÍTRIO-ALUMÍNIO-GRANADA - YAG UMA
CERÂMICA TRANSPARENTE"**

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos - Campus São Carlos

São Carlos, 25 de julho de 2023.

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Prof. Dr. Edson Roberto Leite
Coorientador	Dr. Tarcísio Micheli Perfecto
Membro da Banca 1	Dr. João Batista Souza Junior
Membro da Banca 2	Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.036436/2023-70

SEI nº 1212482

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação, versão de 02/Agosto/2019

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aos meus pais e a minha irmã, por sempre apoiarem e continuar apoiando emocionalmente meus estudos. Mesmo morando em uma cidade longe deles, sempre fizeram tudo que estavam ao alcance para me motivar durante o curso de graduação e sei que continuarão fazendo para os próximos caminhos que estão pela frente.

Gostaria de agradecer ao meu marido por sempre me fazer pensar fora da caixa e do que estou acostumado, por me fazer perguntas que me colocaram para pensar e por me ajudar a resolver vários desafios que apareceram nesse caminho. Obrigado por sempre estar comigo, nos momentos bons e ruins que passei desde que te conheci.

Gostaria de agradecer ao professor dr. Edson Roberto Leite por me acolher no projeto que fui escolhido por ele para estagiar no CNPEM, por me ensinar e questionar muitas coisas que estavam esquecidas do começo da graduação e gostaria de agradecer ao meu coorientador Tarcísio Perfecto por me ajudar com todo o desenvolvimento do projeto e construção da dissertação.

RESUMO

Ítrio-alumínio-granada (YAG) é uma cerâmica transparente com estrutura cristalina cúbica que tem aplicações tecnológicas muito relevantes, quando dopada, é utilizada como laser de estado sólido e cintilador de raios-x. Nesse trabalho, visamos a produção e a aplicação como sensor de raios-x no Sirius. Sua síntese é realizada pelo método de coprecipitação envolvendo soluções de nitrato de alumínio (III) e nitrato de ítrio (III) em um meio básico de bicarbonato de amônio em água deionizada (pH ~ 8), obtendo um precursor que será calcinado em forno com temperaturas entre 900-1100 °C por uma hora, promovendo uma reação em estado sólido para formar YAG.

As amostras obtidas foram analisadas por difração de raios-x (DRX) e os dados mostram mistura de fase (YAlO_3 - YAP e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ - YAG) quando o precursor é calcinado a 900 °C o que não ocorre quando é empregado a temperatura de 1100 °C. As análises de microscopia forneceram informações sobre o tamanho das partículas e a morfologia, onde temos partículas com tamanho por volta de 43 nm e estruturas em-pescoçadas para a temperatura de 1100 °C.

Porém, ao analisar os dados de DRX da pastilha produzida, ao indexar os picos foi observada a presença de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (alumina corundum) como fase secundária e que ao investigar por microscopia eletrônica de varredura (MEV) é possível fazer a identificação dessa fase secundária e que posteriormente foi analisado por microscopia eletrônica de transmissão (MET) o pó calcinado onde foi confirmado a fase secundária de alumina na superfície do pó.

Os próximos passos, devemos estudar os parâmetros de síntese para conseguir a produção de um pó puro de YAG e depois, pretende-se dopar com Cério para utilizar como cintilador de raios-x no Sirius.

Palavras-chave: YAG, coprecipitação, sinterização, cintilador.

ABSTRACT

Yttrium aluminum garnet (YAG) is a transparent ceramic with a cubic crystalline structure that has highly relevant technological applications. When doped, it is used as a solid-state laser and X-ray scintillator. In this work, our aim is to produce and apply it as an X-ray sensor in Sirius. Its synthesis is carried out using the coprecipitation method, involving solutions of aluminum nitrate (III) and yttrium nitrate (III) in a basic medium of ammonium bicarbonate in deionized water (pH ~ 8). This process yields a precursor that will be calcined in a furnace at temperatures between 900-1100 °C for one hour, promoting a solid-state reaction to form YAG.

The obtained samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD), when the precursor was calcined at 900 °C, the data demonstrated a phase mixture (YAlO_3 - YAP and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ - YAG), which did not occur when the temperature of 1100 °C was used. Microscopy analysis provided information about particle size and morphology, revealing particles with an average size of approximately 43 nm and necked like structures at a temperature of 1100 °C.

However, upon analyzing the XRD data of the produced pellet and indexing the peaks, the presence of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum alumina) as a secondary phase was observed. Further investigation using scanning electron microscopy (SEM) allowed for the identification of this secondary phase, which was subsequently confirmed by transmission electron microscopy (TEM) analysis of the calcined powder, showing the presence of alumina on the powder surface.

The next steps involve studying the synthesis parameters to achieve the production of pure YAG powder, followed by the intention to dope it with Cerium for use as an X-ray scintillator in Sirius.

Keywords: YAG, coprecipitation, sintering, scintillator.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Cristal de quartzo (SiO_2), onde os átomos estão ordenados e representados em duas dimensões.	14
Figura 2: Sete sistemas cristalinos e as relações entre os eixos e ângulos. ..	15
Figura 3: As 14 redes de Bravais. Descrição: P (primitiva), I (corpo centrado), F (faces centradas), C (com um ponto reticular em duas faces opostas) e R (romboédrico).	16
Figura 4: Planos cristalinos com seus índices de Miller.	17
Figura 5: Difração de raios X por planos de átomos.	18
Figura 6: Diagrama representando o esquema de um difratômetro de raios X, onde T é a fonte de raios X; S é a amostra; C é o detector; e O é o eixo ao redor do qual giram a amostra e o detector.	19
Figura 7: Difratograma para uma amostra pulverizada de chumbo.	20
Figura 8: Imagem de MEV colorida artificialmente.	21
Figura 9: Diagrama ilustrando os fenômenos resultantes da interação do feixe de elétrons com a matéria.	22
Figura 10: Esquema de um microscópio MET e seus componentes básicos.	24
Figura 11: Esquema geral de um equipamento de análise termogravimétrica.	26
Figura 12: Esquema geral de um equipamento de DSC e seus dois modos.	27
Figura 13: Esquema do espalhamento de luz enquanto atravessa uma cerâmica policristalina isotrópica.	28
Figura 14: Processos reacionais para a formação de YAG.	30
Figura 15: Esquema geral de síntese do YAG pelo procedimento adaptado da referência 2.	33
Figura 16: Difratograma de raios-x do pó calcinado à várias temperaturas.	37
Figura 17: Difratograma de Raios-X do pó precursor, e amostras calcinadas a 900°C e 1100°C	38
Figura 18: Difratograma de raios X do precursor e dos pós calcinados em diferentes temperaturas por três horas.	39
Figura 19: Gráfico de TGA/DSC da amostra de precursor produzido.	40
Figura 20: Gráfico de TGA/DSC do precursor obtido da síntese.	41

Figura 21: Difratoograma de Raios-X da pastilha sinterizada no forno EDG a 1650 °C.	42
Figura 22: Imagem de MEV usando BSE.	43
Figura 23: Imagem de MEV utilizando SE da pastilha sinterizada a 1500 °C por duas horas.....	44
Figura 24: Imagem de MET do pó calcinado a 1100 °C por uma hora.	44
Figura 25: Imagem de MET do pó calcinado a 1100 °C por uma hora.	45
Figura 26: Imagem de MET de alta resolução do pó calcinado a 1100 °C por uma hora.	46
Figura 27: Imagem de MET do pó calcinado a 1100 °C por uma hora obtida usando um detector EDS.	47
Figura 28: Imagem de MET do pó calcinado a 1100 °C por uma hora obtida usando um detector EDS, com uma subtração de sinal por software.	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°C – Graus celsius

AHC – Bicarbonato de amônio

Al – Alumínio

BSE – Retroespalhamento de elétrons

Ce – Cério

CNPEM – Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

EDS – Espectrômetro de energia dispersiva

g – Grama

HAADF – Campo escuro de alto ângulo

ICP-OES – Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

mm – Milímetro

mL – Mililitro

MPa – Mega pascal

nm – Nanômetro

SE – Elétrons secundários

SSR – Reação de Estado-sólido

L – Litro

TG – Termogravimetria

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x

Y – Ítrio

YAG – ítrio-alumínio-granada

YAM – ítrio-alumínio-monoclínico

YAP – ítrio-alumínio-peroviskita

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	OBJETIVOS.....	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1	Difração de Raios X.....	14
3.1.1	Estrutura Cristalina.....	14
3.1.1.1	O estado cristalino.....	14
3.1.1.2	Rede Cristalina.....	15
3.1.1.3	Planos Cristalinos e os Índices de Miller.....	17
3.1.3	Instrumentação e Métodos de Análise.....	19
3.1.3.1	Difratômetro de Raios X.....	19
3.1.3.2	Método da difração de pó.....	20
3.2	Microscopia Eletrônica.....	21
3.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	21
3.2.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	22
3.3	Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial.....	25
3.3.1	Termogravimetria (TG).....	25
3.3.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	26
3.4	Síntese de cerâmicas transparentes.....	27
3.4.1	Reação de Estado-sólido (SSR).....	29
3.4.2	Coprecipitação.....	31
4	METODOLOGIA.....	32
4.1	- Materiais.....	32
4.2	- Preparo da solução de nitrato de ítrio.....	32
4.3	- Síntese YAG usando precursor nitrato de alumínio.....	32
4.4	- Preparo das pastilhas para sinterização.....	34

4.5 – Procedimento de sinterização das pastilhas	34
4.6 – Preparo das amostras para análises	35
4.6.1 – Análise de TG/DSC	35
4.6.2 – Análise de DRX	35
4.6.3 – Análise de MEV	35
4.6.4 – Análise de MET	35
4.7 - Metodologia do artigo de interesse	36
4.7.1 Preparo de YAG	36
4.7.2 Sinterização	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 DRX do pó calcinado.....	37
5.2 TG/DSC do precursor.....	39
5.3 DRX da pastilha	42
5.4 Microscopia da pastilha.....	43
5.5 Microscopia do pó	44
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	49
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

1 INTRODUÇÃO

O Sirius é o acelerador de partículas brasileiro, desenvolvido em 2012 e inaugurado em 2018, localizado em Campinas, SP. Ele é o maior e mais complexo equipamento científico já construído no Brasil e visa estudar a estrutura da matéria em escala atômica e molecular. O Sirius é operado pelo CNPEM, uma organização social vinculada ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações.¹

O Sirius é um avanço para a ciência e tecnologia brasileira, sendo um acelerador de elétrons que utiliza um complexo sistema de ímãs supercondutores para acelerar partículas a altas velocidades e desviar seu caminho para gerar luz síncrotron. Essa luz é então usada para analisar a estrutura da matéria em níveis atômicos e moleculares, possibilitando pesquisas em diversas áreas, como física, química, biologia, materiais, entre outras. O projeto também demandou a competência e o desenvolvimento de tecnologias de ponta brasileiras, como supercondutores, detectores e sistemas de vácuo, o que gerou um impacto positivo na capacidade do país de desenvolver tecnologias avançadas.¹

Um dos componentes essenciais para o ajuste do feixe nas linhas de luz, é o detector cintilador, um dispositivo utilizado para detectar partículas ionizantes, como raios-x, raios gama e partículas alfa e beta. Ele é composto por um material cintilante, que emite luz quando excitado por essas partículas ionizantes, um desses possíveis materiais é o YAG (ítrio-alumínio-granada) dopado com Cério. Ao contrário do material puro, quando dopamos com átomos pesados como, neodímio, érbio, itérbio, cério, isso permite usarmos esse material para a produção de lasers de estado sólido e como cintilador de raios-x, que ao passar a radiação ionizante, é emitido luz pelo fenômeno de luminescência e que permite a aplicação de sensor de raios-x nas linhas de luz do Sirius.

2 OBJETIVOS

O trabalho teve como principal objetivo estudar a síntese de uma cerâmica transparente a base de YAG, para o uso nas linhas do Sirius como cintilador. Após a confecção de uma cerâmica transparente será necessário a dopagem desta com cério, com o intuito de reagir ao estímulo gerado pelo raio-X liberando luz visível para ser usada para posicionamento de raios-x nos canais de alimentação do Sirius.

Os objetivos estabelecidos para este projeto de dissertação são: reproduzir e estudar as condições e resultados da síntese do material precursor de YAG baseado no artigo de interesse da referência 2, bem como os processos de calcinação e obtenção do material final descrito acima.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Difração de Raios X

3.1.1 Estrutura Cristalina

3.1.1.1 O estado cristalino

O estado sólido é um estado da matéria, cujas características são ter volume e forma definidos, quando há uma ordem e uma repetição periódica na disposição dos átomos no espaço, temos que a esse sólido é atribuído o nome de sólido cristalino.³ Em um sólido cristalino, os átomos, íons ou moléculas estão dispostos em um arranjo ordenado, e possuem ordem de longo alcance. No geral, eles possuem superfícies planas bem definidas, e são chamadas de face do cristal, com seus ângulos bem definidos uns em relação aos outros, e essas faces são formadas por camadas ordenadas de átomos.⁴

Figura 1: Cristal de quartzo (SiO_2), onde os átomos estão ordenados e representados em duas dimensões.



Fonte: Retirado da referência 4.

Podemos classificar os sólidos cristalinos pelas ligações que mantêm seus componentes em suas posições, temos os sólidos moleculares mantidos por forças intermoleculares, os reticulares mantidos por covalências em todo o sólido, os metálicos formados por cátions unidos por um 'mar' de elétrons e os sólidos iônicos, mantidos pela atração mútua entre cátions e ânions.⁴

3.1.1.2 Rede Cristalina

Um cristal perfeito pode ser imaginado como uma repetição de um arranjo periódico de átomos, íons ou moléculas ao longo do espaço de forma infinita, a melhor representação é uma rede cristalina onde temos a repetição de uma pequena região do espaço que forma uma unidade com a mesma forma, volume e composição, e chamamos de célula unitária. Portanto, quando conhecemos a distribuição dos componentes da célula, ao empilhar repetidamente sem espaço ou rotações entre elas nas três dimensões, podemos reproduzir o cristal inteiro novamente.⁴

Ao representar geometricamente essa célula, usamos um paralelepípedo, onde teremos os comprimentos a , b e c e os ângulos α , β e γ . O ângulo α está localizado entre os eixos b e c , o ângulo β entre os eixos a e c e o ângulo γ entre os eixos a e b . Com isso, temos a formação de relações da combinação dos comprimentos e ângulos, assim, podemos descrever os sete sistemas cristalinos que um cristal pode ser associado, observando a simetria dos átomos que compõem o cristal, podemos atribuir ele a um sistema que está listado na Figura 2.⁴

Figura 2: Sete sistemas cristalinos e as relações entre os eixos e ângulos.

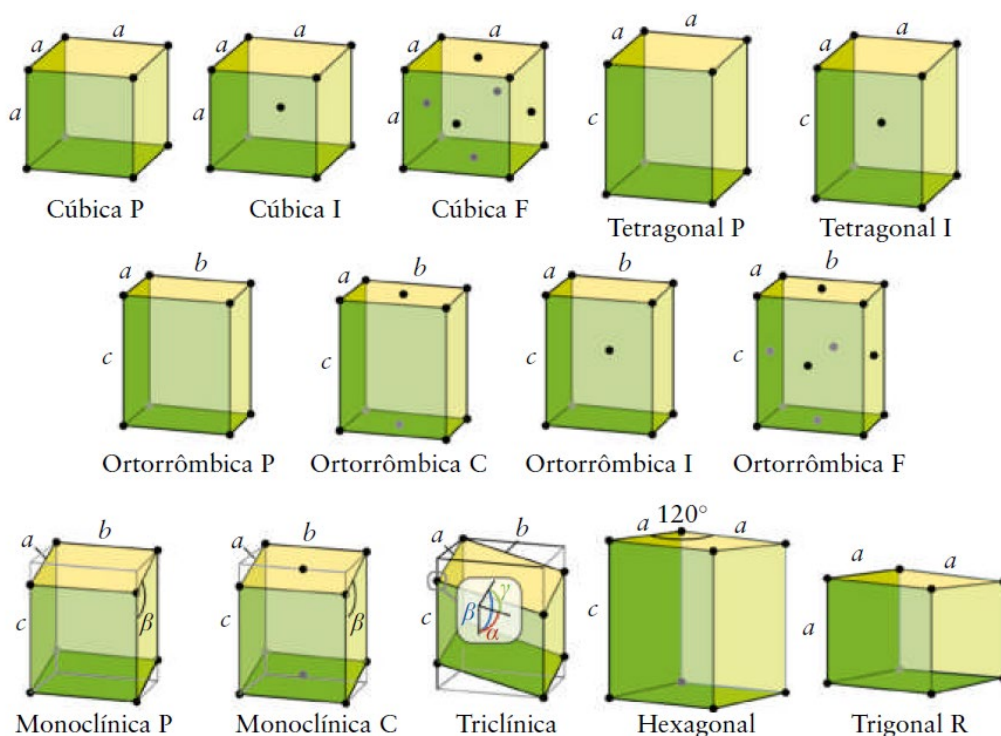
Sistema Cristalino	Relação entre eixos	Relação entre ângulos
Cúbico	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Tetragonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Hexagonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
Trigonal ou Romboédrico	$a=b=c$	$\alpha=\beta\neq\gamma\neq90^\circ$
Ortorômbico	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Monoclinico	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ, \beta\neq90^\circ$
Triclinico	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq90^\circ$

Fonte: Retirado da referência 5.

Para um sistema cristalino, os componentes da célula unitária podem estar em posições diferentes e formar combinações, e esses padrões de combinações foram descritos matematicamente por Auguste Bravais e com isso, esse conjunto de padrões de células unitárias recebe o nome de Redes de Bravais e possui 14 padrões ao todo e estão representados na Figura 3.⁴ É interessante observar que as formas pentagonais regulares (com lados de mesmo comprimento e ângulos idênticos) não estão presentes nas redes, pois não cobrem o espaço por completo sem deixar lacunas.⁵

Da mesma forma, os heptágonos regulares e demais formas superiores não podem ser empilhadas de maneira a cobrir o espaço por completo sem haver lacunas. A classe do cristal, é o conjunto de simetrias não translacionais que podem ser executadas deixando um ponto do cristal fixo e a partir dos sete sistemas cristalinos é possível obter 32 classes de cristal distintas. O grupo espacial da estrutura de um cristal é composto pelo conjunto das simetrias translacionais e do grupo pontual, dito isso, teremos ao todo 230 grupos espaciais distintos, distribuídos pelos sistemas cristalinos.⁶

Figura 3: As 14 redes de Bravais. Descrição: P (primitiva), I (corpo centrado), F (faces centradas), C (com um ponto reticular em duas faces opostas) e R (romboédrico).



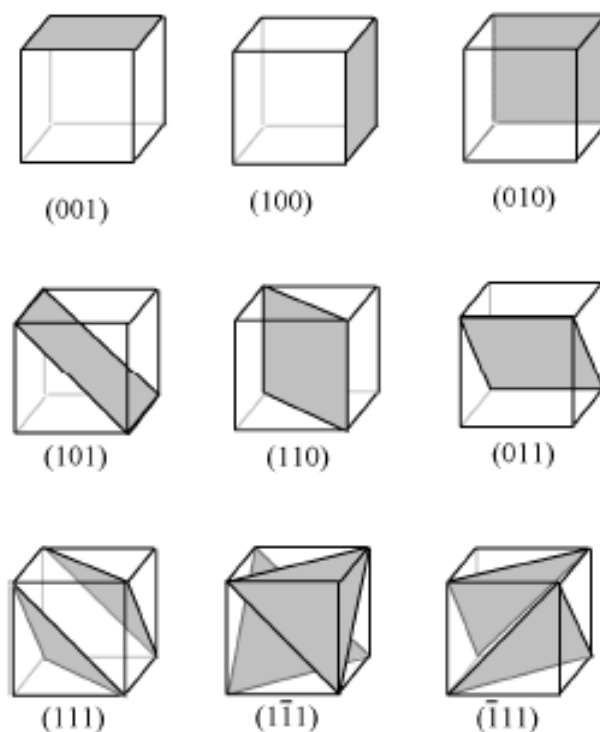
Fonte: Retirado da referência 4.

3.1.1.3 Planos Cristalinos e os Índices de Miller

Quando estamos lidando com materiais cristalinos, muitas das vezes precisamos especificar um ponto particular no interior da célula unitária, uma direção cristalográfica, ou algum plano cristalográfico de átomos, para isso usamos algumas convenções de identificações que foram estabelecidas, onde temos três números ou índices utilizados para designar as localizações de pontos, direções e planos.⁷

Todos os sistemas cristalinos, com exceção do hexagonal, os planos são especificados por três índices de Miller na forma de hkl , quando temos dois planos paralelos entre si, eles são equivalentes e possuem o mesmo índice e a distância entre eles é representado pela letra d e chamamos de distância interplanar.⁷ Os índices são valores inteiros obtidos de uma notação que correlaciona as interseções dos eixos cristalográficos com a origem e permite valores negativos sendo adicionado um traço em cima do número, a Figura 4 permite a visualização de alguns conjuntos de planos cristalinos e os índices correspondentes.⁵

Figura 4: Planos cristalinos com seus índices de Miller.



Fonte: Retirado da referência 5.

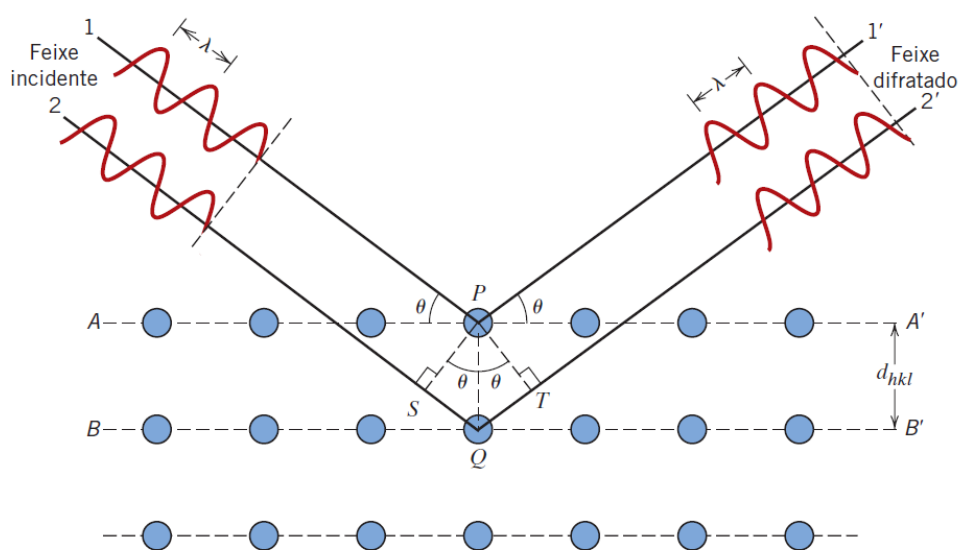
3.1.2 Lei de Bragg

Os raios-x são uma forma de radiação eletromagnética com altas energias e comprimentos de onda pequenos (comprimentos de onda da ordem dos espaçamentos atômicos nos sólidos).⁷ Quando um feixe de raios-x incide sobre um material sólido, uma fração desse feixe será dispersa em todas as direções pelos elétrons que estão associados a cada átomo (ou íon) que se encontra na trajetória do feixe.⁷

Segundo o modelo Bragg, um feixe de raios-x monocromático e colimado incidido sobre um cristal irá refletir em uma família de planos cristalinos segundo a lei de Snell, em que o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão.⁵ Para ilustrar isso melhor, iremos considerar dois planos atômicos paralelos A-A' e B-B', visualizados na Figura X, eles possuem os mesmos índices de Miller (hkl) e o mesmo espaçamento interplanar d_{hkl} , os átomos P e Q irão ser incididos por um feixe de raios-x paralelo, monocromático e colimado (em fase), com comprimento de onda λ e com um ângulo de incidência θ , se a diferença entre os comprimentos das trajetórias 1P1' e 2Q2' for igual a um número inteiro n , de comprimentos de onda, uma interferência construtiva dos raios dispersos 1'e 2' também ocorrerá em um ângulo θ em relação aos planos. Para isso, temos que condição para que a difração ocorra é:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

Figura 5: Difração de raios X por planos de átomos.



Fonte: Retirado da referência 7.

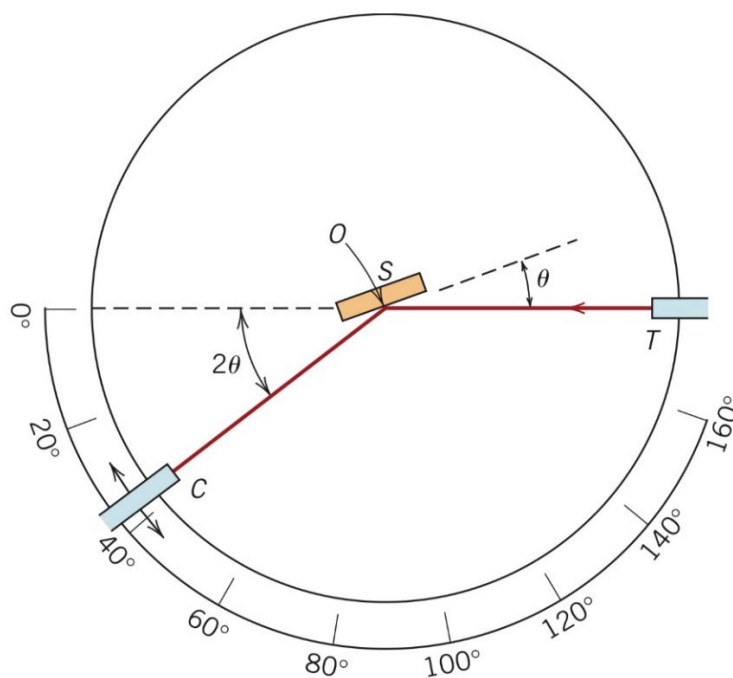
Essa lei nos diz que para um plano cristalino hkl que tem distância interplanar d_{hkl} , só teremos difração em um determinado ângulo de incidência para a radiação monocromática colimada, ou seja, a interação construtiva só ocorre nessa condição e as demais não construtivas, será produzido um feixe difratado de muito baixa intensidade.

3.1.3 Instrumentação e Métodos de Análise

3.1.3.1 Difratômetro de Raios X

O difratômetro é um aparelho utilizado para determinar os ângulos nos quais ocorre a difração em amostras pulverizadas ou policristalinas composta por inúmeras partículas finas e orientadas aleatoriamente, isso garante que todos os conjuntos de planos cristalinos possíveis estarão disponíveis para a difração.^{5,7} Na Figura 6 temos a esquematização do equipamento, onde uma amostra S está posicionada de forma que são possíveis rotações ao redor do eixo O, o feixe monocromático de raios-x é gerado no local T, e os feixes difratados são detectados pelo contador C.

Figura 6: Diagrama representando o esquema de um difratômetro de raios X, onde T é a fonte de raios X; S é a amostra; C é o detector; e O é o eixo ao redor do qual giram a amostra e o detector.



Fonte: Retirado da referência 7.

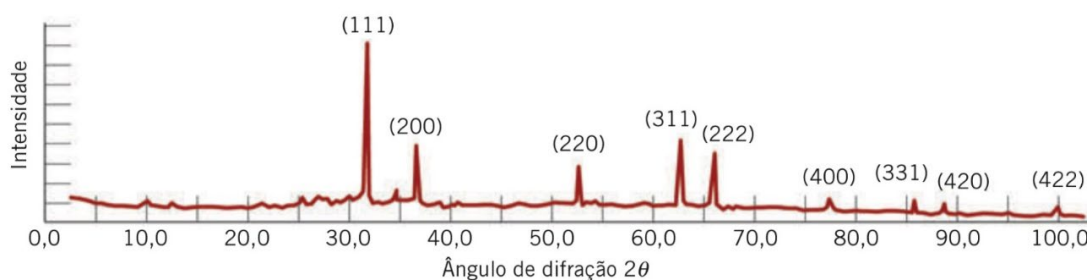
É importante salientar que a amostra, a fonte e o contador estão posicionados no mesmo plano. O contador está montado em uma plataforma móvel que permite ser girada ao redor do eixo O, e para garantir que os ângulos incidentes e de reflexão sejam os mesmos, a plataforma e a amostra estão conectadas mecanicamente, de forma que, ao rotacionar a amostra com ângulo θ , o contador rotaciona com ângulo 2θ . Podemos utilizar colimadores que serão posicionados na trajetória do feixe para deixar focado e bem definido, e um filtro que irá deixá-lo praticamente monocromático.⁷

A geometria θ - 2θ é a mais utilizada nos equipamentos modernos de hoje em dia, permitindo um menor custo comparado com outros arranjos. Uma das principais aplicações do difratômetro de raios-x é poder determinar a estrutura cristalina, onde podemos extrair o tamanho e a geometria da célula unitária a partir das posições angulares dos picos, e a intensidade relativa desses picos fornece o arranjo dos átomos no interior da célula.⁵

3.1.3.2 Método da difração de pó

O método é baseado na incidência de um feixe de raios-x sobre uma amostra policristalina, que é constituída de milhares de pequenos cristaltos que irão difratar a radiação incidente e o resultado do experimento são representados na forma de um gráfico que terá no eixo y a intensidade baseado no número de contagens da radiação difratada e no eixo x o ângulo 2θ . Na Figura 7, temos uma amostra pulverizada de chumbo, esse é o exemplo de um gráfico gerado do experimento, podemos chamá-lo de padrão de difração ou difratograma, onde os picos são formados pela radiação difratada.^{5,7}

Figura 7: Difratograma para uma amostra pulverizada de chumbo.



Fonte: Retirado da referência 7.

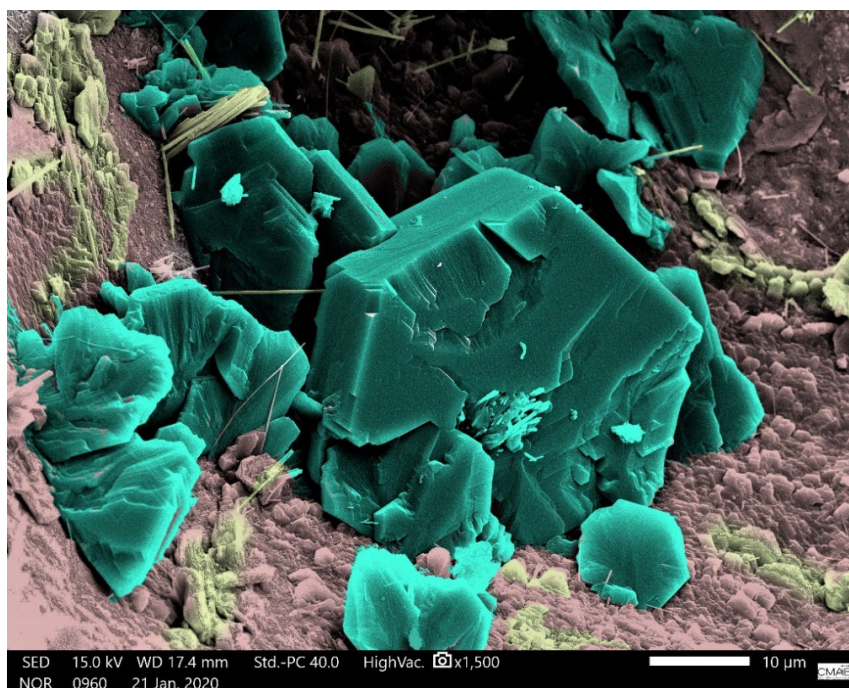
3.2 Microscopia Eletrônica

Na microscopia eletrônica teremos o uso de um microscópio eletrônico, que utiliza um feixe de elétrons como fonte de iluminação, a formação da imagem se dá por meio da interação do feixe com o material que queremos observar, gerando sinais que serão captados por diferentes detectores e produzindo uma informação que deverá ser interpretada e transformada em imagem. Utilizando uma voltagem alta o suficiente, o comprimento de onda do elétron pode ser reduzido até 100.000 vezes em comparação a luz visível, assim, focalizados por lentes eletrostáticas e eletromagnéticas, o que gera aumentos superiores a 500.000 vezes, e podemos chegar a maiores resoluções de até 0,1 nm.^{8,9}

3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O princípio do funcionamento do equipamento é utilizar o feixe de elétrons com um diâmetro pequeno e defletir por um sistema de bobinas, isso faz com que o feixe seja guiado a varrer a superfície da amostra ponto a ponto, isso é feito por linhas sucessivas. Pode ser acoplado no MEV um detector de EDS (espectrômetro de raios-x de energia dispersiva), isso permitirá analisar as informações da emissão de raios-x e que fornece a análise da composição química do material.⁹

Figura 8: Imagem de MEV colorida artificialmente.

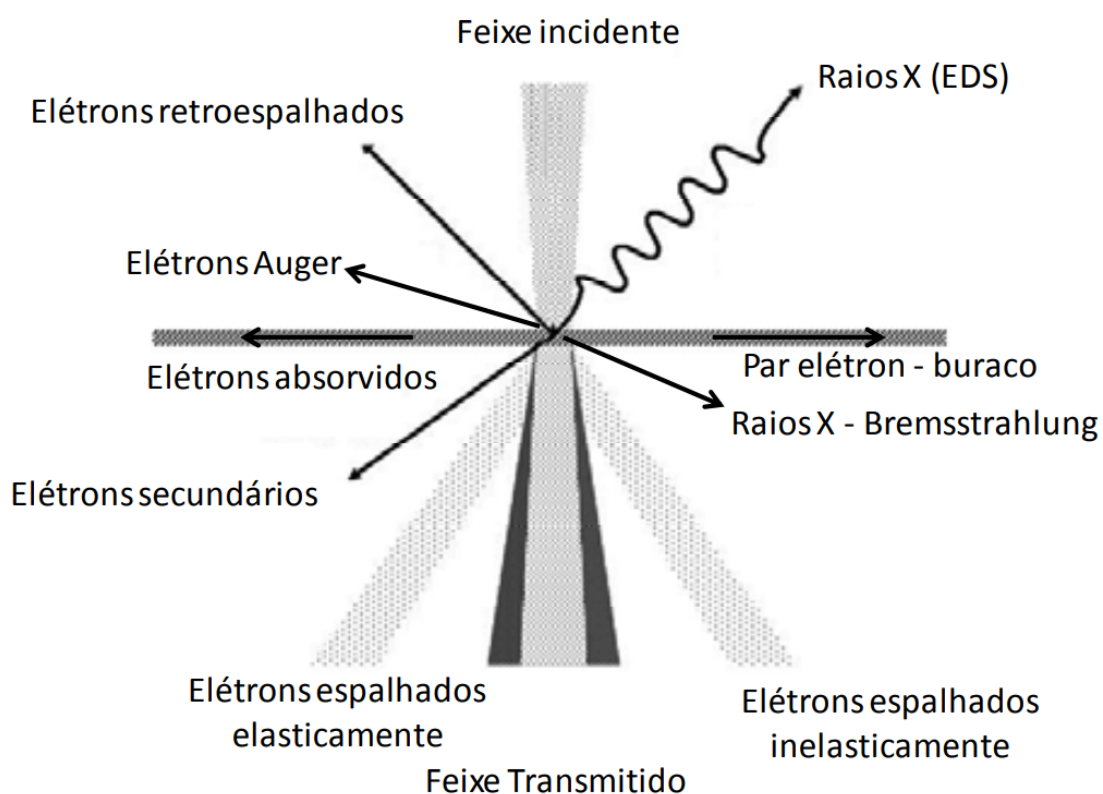


Fonte: Retirado da referência 9.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O princípio de funcionamento do microscópio MET é a geração de um feixe de elétrons de alta voltagem agora (até 300 kV) e é transmitido através de uma amostra muito fina de modo que o feixe atravesse. Isso permite estudar não apenas a morfologia da amostra, bem como visualizar os defeitos, a estrutura cristalina, a orientação das fases e como normalmente se tem um detector EDS acoplado, permite também obter as características químicas do material. Na Figura 9 podemos observar os sinais gerados pela interação do feixe com a amostra, isso permite por meio de detectores especiais secundários, obter vários tipos de informações da amostra, pelos elétrons retroespalhados podemos obter o número atômico e as diferenças de fases, os elétrons Auger fornecem a composição atômica superficial, já os elétrons secundários obtemos informações topográficas e os elétrons que foram transmitidos fornecem as informações morfológicas.^{8,10}

Figura 9: Diagrama ilustrando os fenômenos resultantes da interação do feixe de elétrons com a matéria.

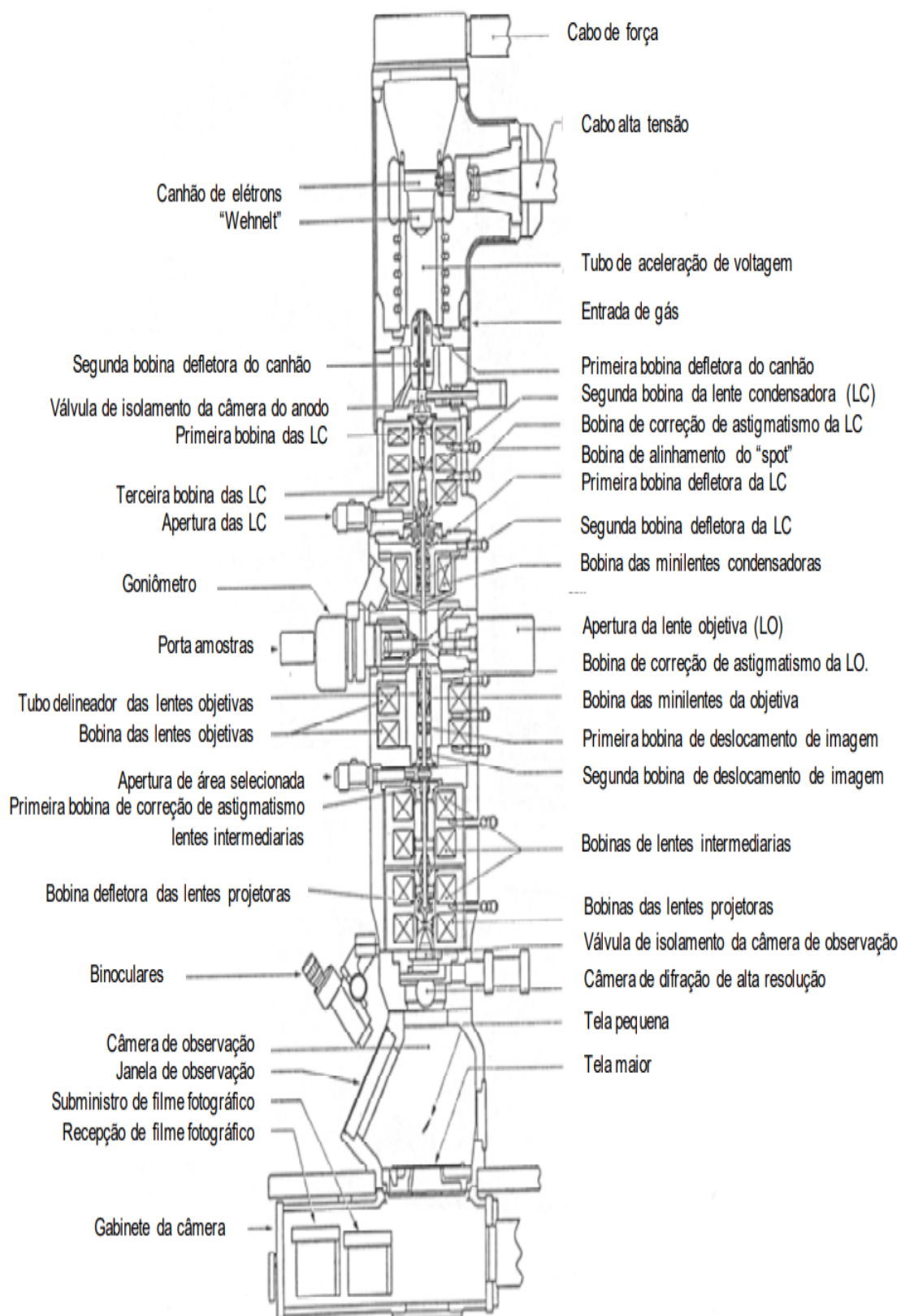


Fonte: Retirado da referência 10.

Um microscópio MET é constituído de um sistema de iluminação, uma coluna que terá: um sistema de lentes, um sistema de aquisição da informação, um porta amostra e os detectores externos. As duas principais fontes de emissão de elétrons são a emissão termiônica (temos o filamento de tungstênio e LaB₆) e de emissão de campo (FEG), no FEG temos alto brilho e coerência do feixe, isso permite buscar altíssimas resoluções.^{8,10}

O sistema de lente é composto por lentes condensadoras, objetivas, intermediárias e projetoras, tudo isso para podermos formar um feixe que seja fino, paralelo e convergente. Dentre as lentes, a lente objetiva é o que define a limitação de resolução do microscópio devido à aberração esférica que faz com que as bordas do feixe percam a definição, um microscópio avançado terá vários corretores das aberrações que serão geradas, para obter resoluções na escala de poucos nanômetros. E por fim, o sistema de aquisição, teremos uma tela fosforescente onde a imagem será projetada e podemos ter uma câmera CCD para fazer as capturas digitais, o esquema geral de um microscópio MET está representado na Figura 10, detalhando um pouco mais cada componente básico do equipamento.^{8,10}

Figura 10: Esquema de um microscópio MET e seus componentes básicos.



Fonte: Retirado da referência 10.

3.3 Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial

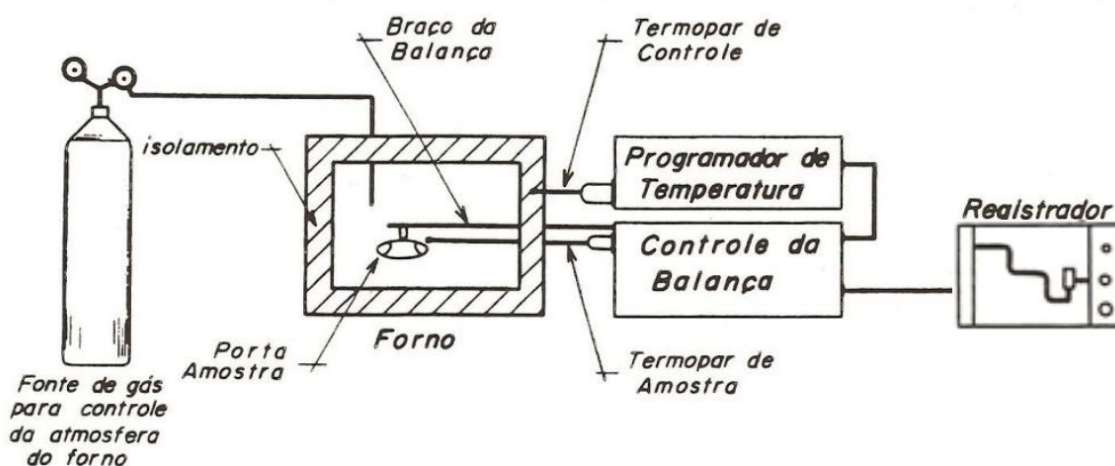
3.3.1 Termogravimetria (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica que tem como princípio básico a medição e acompanhamento da variação da massa da amostra conforme a programação da temperatura, é feita sob atmosfera controlada e fornece um gráfico que no eixo y temos a porcentagem da massa da amostra e no eixo x podemos ter a temperatura (modo varredura) ou o tempo (modo isotérmico). Podemos ter transformações físicas (sublimação, evaporação, condensação) e químicas (degradação, decomposição, oxidação, redução) e com isso extrair informações da composição da amostra e de intermediários que podem estar presentes, bem como avaliar a cinéticos de processos físico-químicos que podem acontecer, a estabilidade térmica da amostra.¹¹⁻¹⁵

Normalmente em uma análise desse tipo, podemos ter reações se sobrepondo e isso irá dificultar a análise dos dados, e que ao fazer uma derivada (DTG), isso permite uma evidenciação das reações para visualizar melhor o que ocorre. Basicamente todos os fatores podem alterar os resultados obtidos no TGA, como: quantidade, volume, estado físico e forma da amostra, atmosfera que foi utilizada e a taxa de aquecimento.¹⁵

A Figura 11 fornece um esquema geral do equipamento, que consiste em uma termobalança, que irá medir com precisão na cada de microgramas, qualquer alteração de massa da amostra em função da temperatura, logo, os componentes são: uma balança, um forno, o suporte da amostra e sensor de temperatura, um programador de temperatura, um sistema que irá registrar os dados obtidos e um controlador da atmosfera.¹⁵

Figura 11: Esquema geral de um equipamento de análise termogravimétrica.



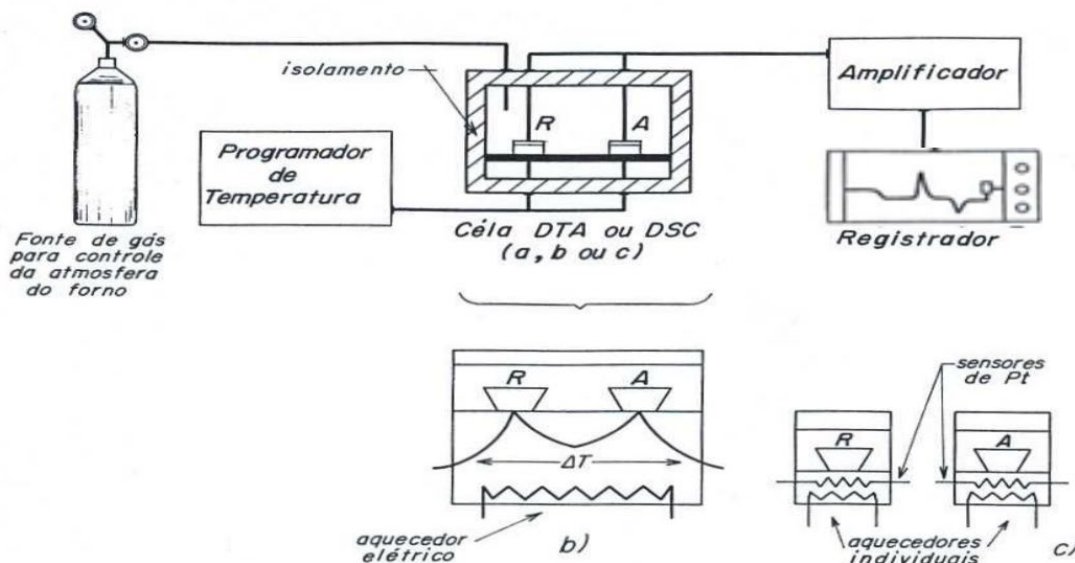
Fonte: Retirado da referência 15.

3.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de calorimetria exploratória diferencial é uma técnica na qual as diferenças no fluxo de energia na amostra e em uma referência são medidas como uma função da temperatura da amostra enquanto as duas estão sob um programa de temperatura controlado.^{11,15} Temos dois modos de operação, o primeiro é o DSC por compensação de potência, onde a referência e a amostra são mantidas na temperatura por aquecedores individuais. O segundo modo é o DSC por fluxo de calor, onde a referência e a amostra estão sob um mesmo disco de metal, e a troca de calor do forno com a amostra ocorre pelo disco, em ambos os casos, potência que é dissipada está relacionada com a energia dos processos endotérmicos e exotérmicos da amostra.

Na Figura 12, temos o esquema geral do equipamento e seus dois modos possíveis, apesar da informação que cada sistema irá capturar seja diferente, por meio de calibrações, podemos obter os mesmos resultados. No gráfico produzido pelas análises, teremos no eixo y a energia em mW por mg da amostra e no eixo x a temperatura em graus Celsius.

Figura 12: Esquema geral de um equipamento de DSC e seus dois modos.



Fonte: Retirado da referência 15.

3.4 Síntese de cerâmicas transparentes

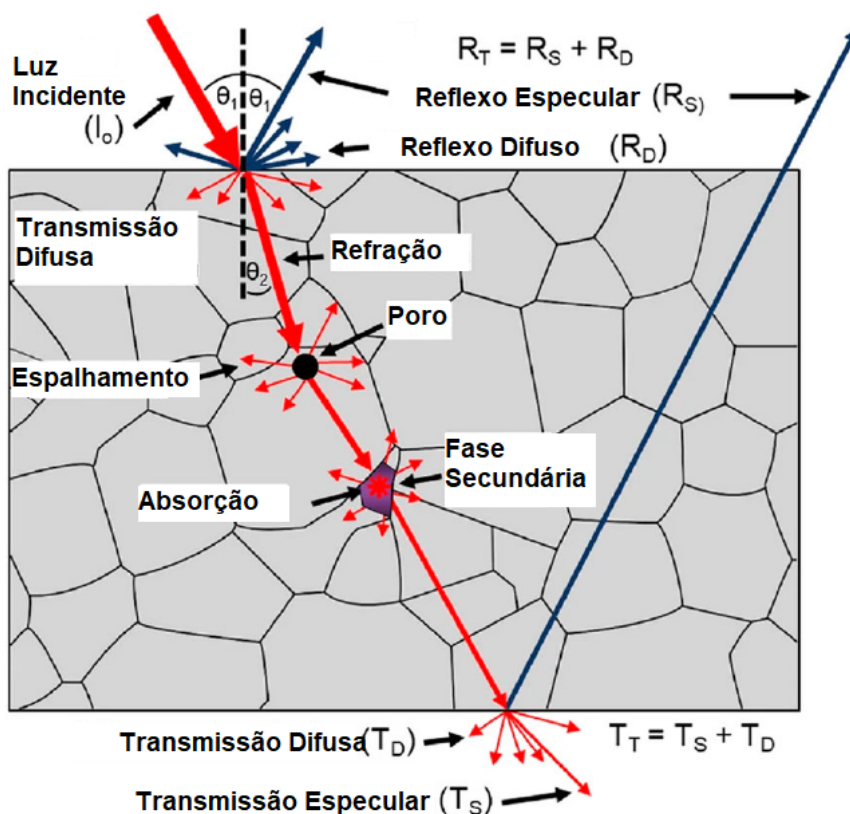
Monocristais são formados por processos de crescimento de cristais que requer longos períodos em temperaturas muito altas, e que possui várias dificuldades que estão associadas a esse método, que são: alta temperatura, baixa taxa de crescimento, composição não uniforme, produto frágil e uma otimização de parâmetros muito longa. Uma empresa chamada General Eletric foi a primeira a desenvolver métodos de produção de cerâmica transparente policristalina de alta densidade que utiliza pós como base.¹⁷ A produção de cerâmicas usando materiais em pó que podem ser queimados para se obter um produto sólido é uma tecnologia que está em uso a muito tempo, porém, conseguir fazer isso com um material, e ele chegar a uma densidade alta o suficiente que permite a transparência, é muito recente.¹⁷

Quando temos um método que possui todos os seus parâmetros ajustados, isso permite inúmeras vantagens sobre o método de crescimento de monocristais, como: tempo e custo extremamente reduzidos, aumento da resistência mecânica, produção em larga escala e possibilidade de formatos complexos.¹⁷ Um exemplo dessa evolução, é a produção tradicional de um monocristal de YAG:Nd que utiliza o método de Czochralski, onde para produzir um monocristal é necessário um mês (taxa de crescimento aproximado de 0,2-0,5 mm/h) em uma temperatura de 1970 °C, e com um nível de dopante de 1-1,5% apenas.¹⁷ E quando comparamos com o novo método,

uma cerâmica transparente policristalina de YAG pode ser produzida em alguns dias com concentração de dopantes maiores e geometria controlada. Com esse método, podemos chegar até 9% de Nd dopado, pois o método de sinterização não possui a interface sólido-líquido que promove a segregação do dopante.¹⁷

O ponto-chave desse método de produção de cerâmicas transparente policristalinas é a eliminação dos defeitos que causa o espalhamento de luz dentro do material como pode ser visualizado na Figura 13, é importante salientar que não está representado o efeito de birrefringência, onde teríamos uma refração para cada contorno de grão. A luz quando atravessa um material pode ser afetada por quatro fenômenos: espalhamento intrínseco entre borda de grãos (birrefringência), espalhamento de superfície não uniformes, espalhamento devido a poros na microestrutura e absorção de luz devido a fases secundárias.¹⁷

Figura 13: Esquema do espalhamento de luz enquanto atravessa uma cerâmica policristalina isotrópica.



Fonte: Adaptado da referência 17.

O espalhamento intrínseco pode ser amenizado escolhendo um material com uma estrutura cristalina opticamente isotrópica como, por exemplo, a rede cúbica não sofre de espalhamento de luz por birrefringência, pois a orientação cristalográfica dos grãos não afeta o índice de refração. Os efeitos de superfície pode ser gravemente reduzir a transmitância, devido à luz que está incidindo ser espalhada primeiramente do que entrar dentro do material, e isso pode ser evitado por um excelente polimento do material. Outro fator são as fases secundárias dentro da microestrutura do material, que resulta em espalhamento ou absorção da luz, isso é devido a contaminações, estequiometria incorreta e aditivos.¹⁷

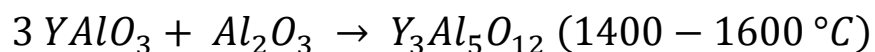
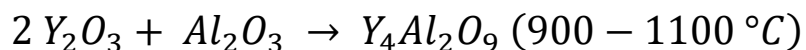
Na questão dos aditivos, eles podem ser de extrema importância durante a fabricação da cerâmica, pois eles auxiliam na eliminação de pores, controle do crescimento do grão, e redução tanto da temperatura e no tempo de sinterização, devido a isso, apenas pequenas porcentagens de aditivos é permitido para não formar uma fase secundária. E por último, o mais significativo são os poros, pois a alta diferença do índice de refração entre o material cerâmico e o poro, faz com que ele seja extremamente eficiente no espalhamento da luz.¹⁷

3.4.1 Reação de Estado-sólido (SSR)

Para a fabricação de YAG, o método de reação de estado-sólido consiste em começar com um pó nano particulado de óxido de alumínio e óxido de ítrio, e que eles sejam combinados na estequiometria do material. O óxido do material dopante pode ser adicionado nessa etapa já, observando para o ajuste da estequiometria contando com o dopante pelo átomo que deseja substituir. Essa mistura é homogeneizada em um moinho de bolas para que se evite a formação de fase secundária em regiões isoladas. O mecanismo dessa reação é realizado por meio de difusão, onde temos que quando a energia necessária é fornecida, os átomos de alumínio irão difundir para as partículas de óxido de ítrio.¹⁷

Quando reduzimos o tamanho de partícula do pó, a distância de difusão diminui, o que fornece uma rápida formação de fase e exclui a formação de fases secundárias, onde o ponto crítico é o tamanho das partículas de óxido de ítrio. Várias reações ocorrem durante o processo, em que os óxidos irão passar pelas fases de YAM ($Y_4Al_2O_9$), YAP ($YAlO_3$) e YAG ($Y_3Al_5O_{12}$), respectivamente, conforme visualizado na Figura 14.¹⁷

Figura 14: Processos reacionais para a formação de YAG.



Fonte: Adaptado da referência 17.

As vantagens do método de SSR sobre os métodos de síntese química é a alta pureza das nanopartículas de óxido de alumínio e ítrio, que estão disponíveis comercialmente em tamanhos variados. Bem como, a mudança na quantidade de dopante e o ajuste da estequiometria é relativamente mais fácil do que os procedimentos de síntese. Já a desvantagem é que manter a estequiometria durante o processo pode ser encontrado um tanto difícil, dado que os materiais podem adsorver água e que resulta uma alteração da massa, o que trabalhar em atmosferas controladas é o preferencial para esse método.¹⁷

3.4.2 Coprecipitação

Como uma alternativa para o método de SSR, podemos buscar uma rota de síntese química para produzir pó de YAG, é reportado vários caminhos que conseguiram produzir pós de YAG puro e dopado, sendo eles: coprecipitação, sol-gel, spray de chama, onde iremos prosseguir com o método de coprecipitação para os fins do trabalho.¹⁷

É possível ajustar os parâmetros da síntese para obter um precursor de YAG com diferentes morfologias e homogeneidade, o princípio geral dessa rota, consiste em uma mistura de solução de nitrato de alumínio e nitrato de ítrio, caso quiser dopar é só adicionar o nitrato do material dopante de interesse, com uma solução precipitante, uma mistura de água deionizada, etanol e bicarbonato de amônio (AHC). A solução precipitante é adicionada a solução dos metais, de modo a precipitar partículas com diâmetro menor que 300 nm, das espécies: $Y_2(CO_3)_3$, $Y(OH)CO_3$, $AlOOH$, $Al(OH)_3$ e $NH_4Al(OH)_2CO_3$. Após isso, a solução pode ser filtrada ou centrifugada para obter os precipitados, onde eles devem ser lavados várias vezes e secos em uma estufa.¹⁷

Alguns fatores devem ser observados com cuidado para esse método, com a adição de etanol na solução precipitante, que possui ação dispersante e promove uma melhor homogeneidade dos precipitados, bem como não usar concentrações molares dos metais muito alta, pois as partículas de óxido de ítrio irão aumentar, o que propicia a formação de fase secundária.¹⁷

4 METODOLOGIA

Nessa secção estão descritos os materiais, equipamentos e o procedimento experimental da síntese envolvendo o precursor nitrato de alumínio para obtenção do pó que será calcinado, bem como o procedimento realizado para o preparo da pastilha até a sinterização. Bem como, a descrição dos procedimentos experimentais realizados pelo artigo de interesse.

4.1 - Materiais

Descrição dos reagentes utilizados para a síntese do material: Bicarbonato de amônio >99,0%, Sigma-Aldrich; Óxido de ítrio 99,99%, Sigma-Aldrich; Nitrato de alumínio nonahidratado >98%, Sigma-Aldrich; Ácido nítrico 65,0-67,0%, Sigma-Aldrich;

4.2 - Preparo da solução de nitrato de ítrio

Para o preparo da solução de nitrato de ítrio, foi inicialmente pesado em um béquer 0,1 mol de óxido de ítrio, foi adicionado 100 mL de água e ligou a agitação. Foi ligado o aquecimento e quando estabilizou a temperatura em 60 °C, foi adicionado aos poucos o ácido nítrico até dissolver todo o óxido presente na solução. Após, foi deixado sob aquecimento para evaporar o ácido que não reagiu, e aos poucos foi adicionado água e medido o pH para ficar entre 6 e 7. Foi desligado o aquecimento e a solução foi deixada em repouso até atingir a temperatura ambiente, e com isso, foi transferido para um balão volumétrico de 1 L quantitativamente e completado até o menisco, e transferido para um frasco de armazenamento.

4.3 - Síntese YAG usando precursor nitrato de alumínio

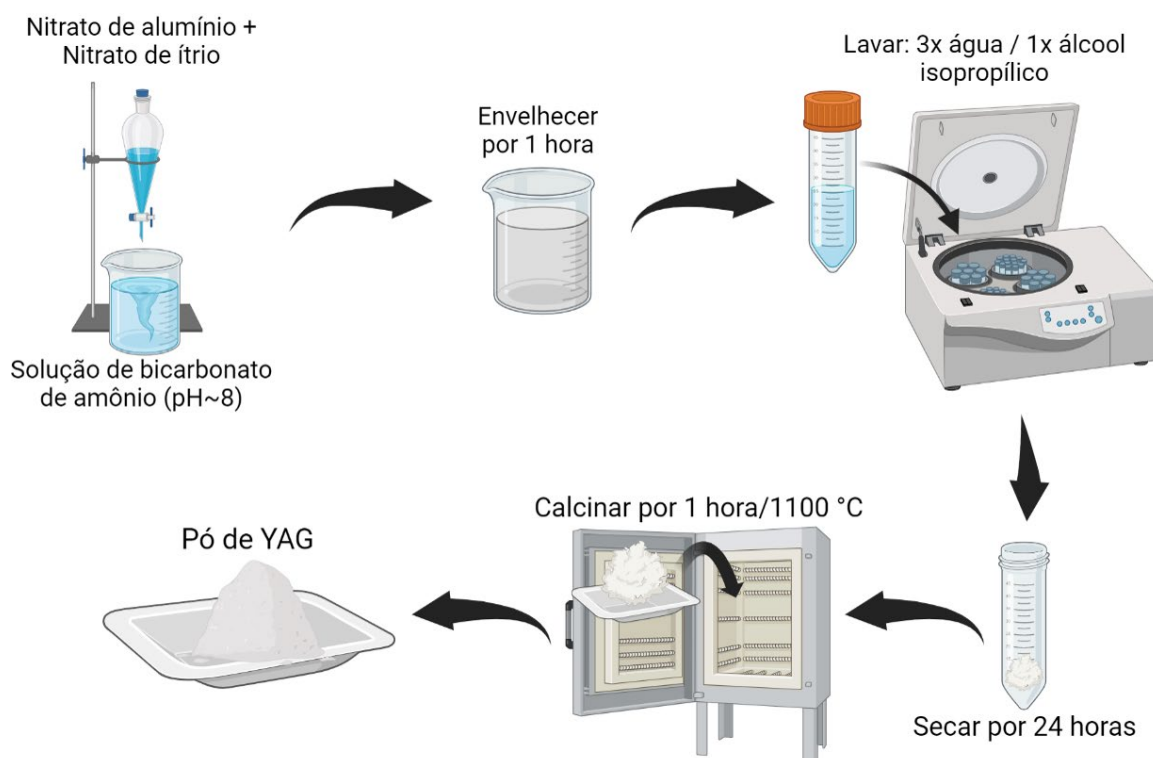
Inicialmente, preparou-se uma solução de bicarbonato de amônio, adicionado em um béquer, 0,48 mols de bicarbonato de amônio (AHC). Em um béquer com 100 mL de água sob agitação, adicionou-se o bicarbonato de amônio e lavou-se o béquer do reagente com mais 220 mL de água, adicionando-a na solução para evitar perda de reagente, então manteve sob agitação até dissolver completamente. Após completa dissolução, reservou-se a solução tampada com papel alumínio.

Para o preparo da solução dos íons metálicos (Al e Y), foi adicionado em um béquer 0,03 mols de nitrato de alumínio. Em um segundo béquer contendo 50 mL de água sob agitação, adicionou-se o nitrato de alumínio e, para evitar perdas de material,

lavou-se com 60 mL de água seu recipiente adicionando esta água à solução, então, manteve-se sob agitação até dissolver completamente. Posteriormente, usando uma proveta transferiu-se 90 mL de solução 0,2 M de nitrato de ítrio preparada previamente, para a solução de Al previamente preparada, mantendo sob agitação, por fim, a solução dos metais foi tampada com papel alumínio e reservada.

Para o preparo do precursor, foi montado um sistema com um suporte universal e um funil de adição com equalizador, então foi adicionado à solução dos íons metálicos com a torneira fechada inicialmente. Logo abaixo foi posicionado o béquer com a solução de bicarbonato de amônio e mantido sob agitação média-forte. A Figura 15 ilustra o procedimento de síntese de YAG no geral.

Figura 15: Esquema geral de síntese do YAG pelo procedimento adaptado da referência 2.



Fonte: Autoria própria.

Iniciou-se o gotejamento tentando manter uma gota por segundo para ter uma adição de 3 mL/min, após cerca de quarenta minutos cessou o gotejamento e a solução foi mantida em agitação por mais uma hora.

Por fim, para encerrar o processo de síntese, a reação foi centrifugada, lavada três vezes com água deionizada e uma vez com álcool isopropílico. Deixou-se na estufa a 75 °C por vinte e quatro horas. Ao retirar da estufa, o pó branco foi moído com pestilo e almofariz de quartzo, colocado em um tubo Falcon, foram separadas amostras para realizar análises de TG/DSC e DRX.

Para o processo de calcinação, é colocado em uma barquinha de alumínio, nas temperaturas de 900 °C e 1100 °C durante uma hora com rampa de aquecimento de 10 °C/min. Ao final da calcinação as amostras foram utilizadas para as análises de TG/DSC e DRX.

4.4 – Preparo das pastilhas para sinterização

Para o preparo e confecção da pastilha, foi pesado 0,2 gramas de pó de YAG obtido após a calcinação à 1100 °C, após isso, usou o ácido esteárico nas paredes internas do molde como lubrificante sólido para reduzir o atrito entre os componentes do molde, e adicionou o pó para fazer a pastilha, com o molde pronto, levamos para a prensa uniaxial e foi aplicado uma força de 173 Mpa. Foi retirado a pastilha a verde do molde e submetida a um pré-tratamento térmico no forno Carbolite, de 650 °C por três horas com uma rampa de 30 °C/min para retirar gases e água, e decompor o ácido esteárico antes de ir para a sinterização.

4.5 – Procedimento de sinterização das pastilhas

Após o pré-tratamento a pastilha pode ser colocada sob uma pastilha de sacrifício dentro do forno do tipo mufla (EDG - 1800 Sinter) e é realizado a sinterização da pastilha com uma temperatura de 1650 °C por três horas, a rampa de aquecimento do forno EDG é de 10 °C/min. Após o resfriamento total da pastilha, pode ser feito um pós-tratamento térmico no forno Carbolite, de 1000 °C por três horas com uma rampa de 30 °C/min, para eliminação de possíveis vacâncias ou impurezas resultantes do processo.

4.6 – Preparo das amostras para análises

4.6.1 – Análise de TG/DSC

Para a análise de TG/DSC, foi realizado no equipamento STA 449 F3 Jupiter - NETZSCH Analyzing & Testing, sob as condições de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera de ar sintético, onde o preparo é realizado pesando aproximadamente 5 mg de amostra em um cadinho de alumina, e posicionado no sensor do equipamento.

4.6.2 – Análise de DRX

As análises de DRX de todas as amostras foram realizadas no equipamento Bruker D8 Advance Eco, com passo de 0,04°. Para o pó, é colocado um pouco de amostra no porta amostra e levemente pressionado com um suporte e girado 180° para não ocorrer orientação de partículas. Já para a pastilha, é apenas feito o posicionamento em cima do porta amostra.

4.6.3 – Análise de MEV

A análise de MEV foi realizada no microscópio Thermo Fisher Scientific Inspect F50 para a pastilha, onde é fraturada ao meio, e uma metade é montada no suporte do porta amostra do equipamento com um aterramento de fita de carbono condutor para melhoria de sinal, dado que a amostra não conduz.

4.6.4 – Análise de MET

A análise de MET foi realizada no microscópio Thermo Fisher/FEI Titan Cubed Themis, apenas do pó calcinado, onde é pego uma ponta de espátula da amostra e é colocado em um Eppendorf de 2 mL com 1,5 mL de álcool isopropílico, onde é deixado no ultrassom por 30 minutos. Após isso, é gotejado 10 µL em uma grade de MET, e é realizado uma limpeza da grade em plasma de argônio 75% - oxigênio 25% por 15 segundos no equipamento Plasma Cleaner Model 1020 da Fischione Instruments.

4.7 - Metodologia do artigo de interesse

4.7.1 Preparo de YAG

Para o preparo do precursor, é adicionado 200 mL da solução dos íons dos metais com a estequiometria do YAG com taxa de 3 mL/min, cuja concentração de Al é de 0,15 M, em 320 mL de solução de AHC com concentração de 1,5 M, sob agitação mediana. A suspensão resultante é deixada envelhecer por uma hora, e depois é filtrada e lavada quatro vezes com água destilada e uma vez com álcool. O precipitado é deixado secar por 24 horas em temperatura ambiente com fluxo de nitrogênio. O precipitado seco é quebrado com pestilo e almofariz de zircônia e calcinado em várias temperaturas por uma hora sob fluxo de oxigênio.

4.7.2 Sinterização

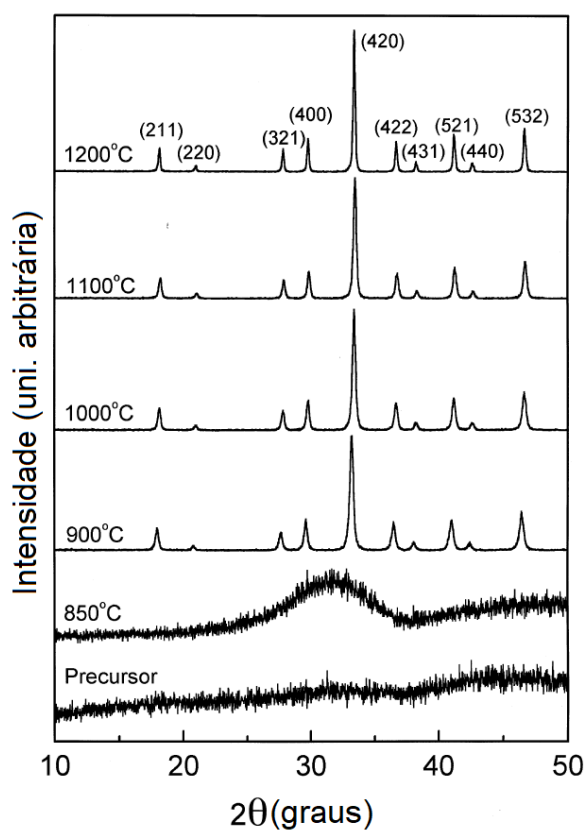
As pastilhas à verde preparadas com o pó calcinado foram prensadas com 200 MPa na prensa isostática e sinterizadas em 1500 ° C com taxa de aquecimento de 8 °C/min e de resfriamento de 15 °C/min.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DRX do pó calcinado

Para fins comparativos entre o artigo de interesse e o estudo de caso, na tentativa de reproduzir os resultados descritos, é relatado que a partir de 900°C, é obtido o pó calcinado sem mistura de fase e apresentando apenas o YAG, como pode ser observado na Figura 16.

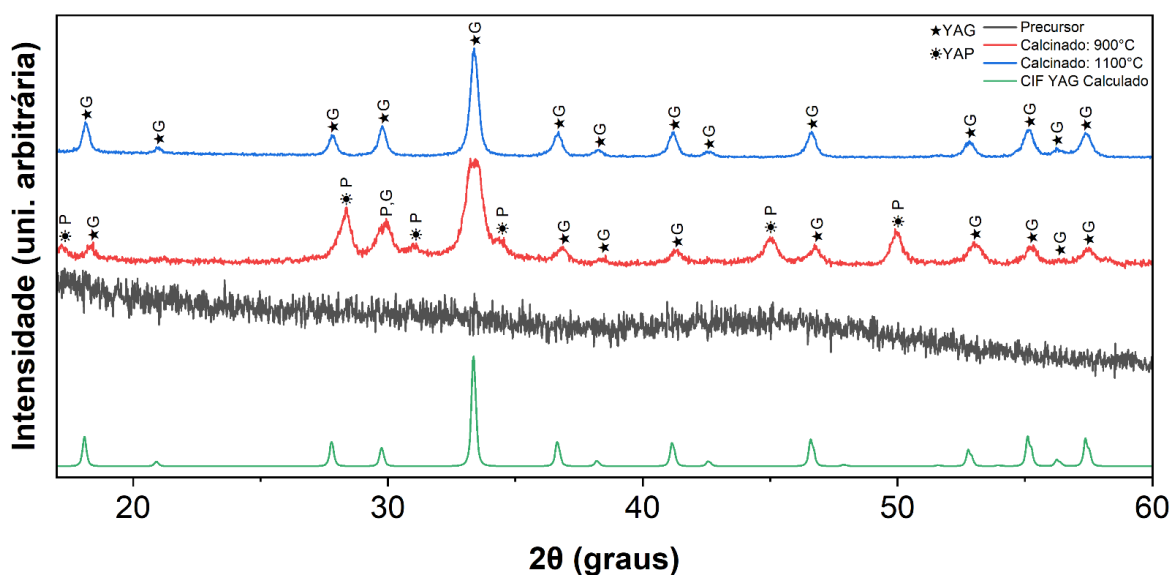
Figura 16: Difratoograma de raios-x do pó calcinado à várias temperaturas.



Fonte: Adaptado da referência 2.

Foi realizado as análises de DRX na amostra do pó precursor, e calcinados a 900 e 1100 °C da síntese produzida. O DRX do pó produzido pelo método usando AHC e co-precipitados foi encontrado a ser amorfo para raios-x no pó sem calcinação. Na amostra calcinada a 900 °C, no entanto, grandes diferenças a respeito do desenvolvimento de fases foram observadas, podemos observar claramente todos os picos atribuídos a fase de YAG, com intensidade média. Podemos observar também, 7 picos atribuídos à fase de YAP e evidenciando que a 900 °C a amostra ainda não está pura. Para a temperatura de 1100 °C, o refinamento dos picos continuou e tivemos um aumento de intensidade deles, indicando crescimento de cristalito do pó e desaparecimento dos picos associados a fase intermediária conforme a temperatura aumentou, como pode ser visualizado na Figura 17.

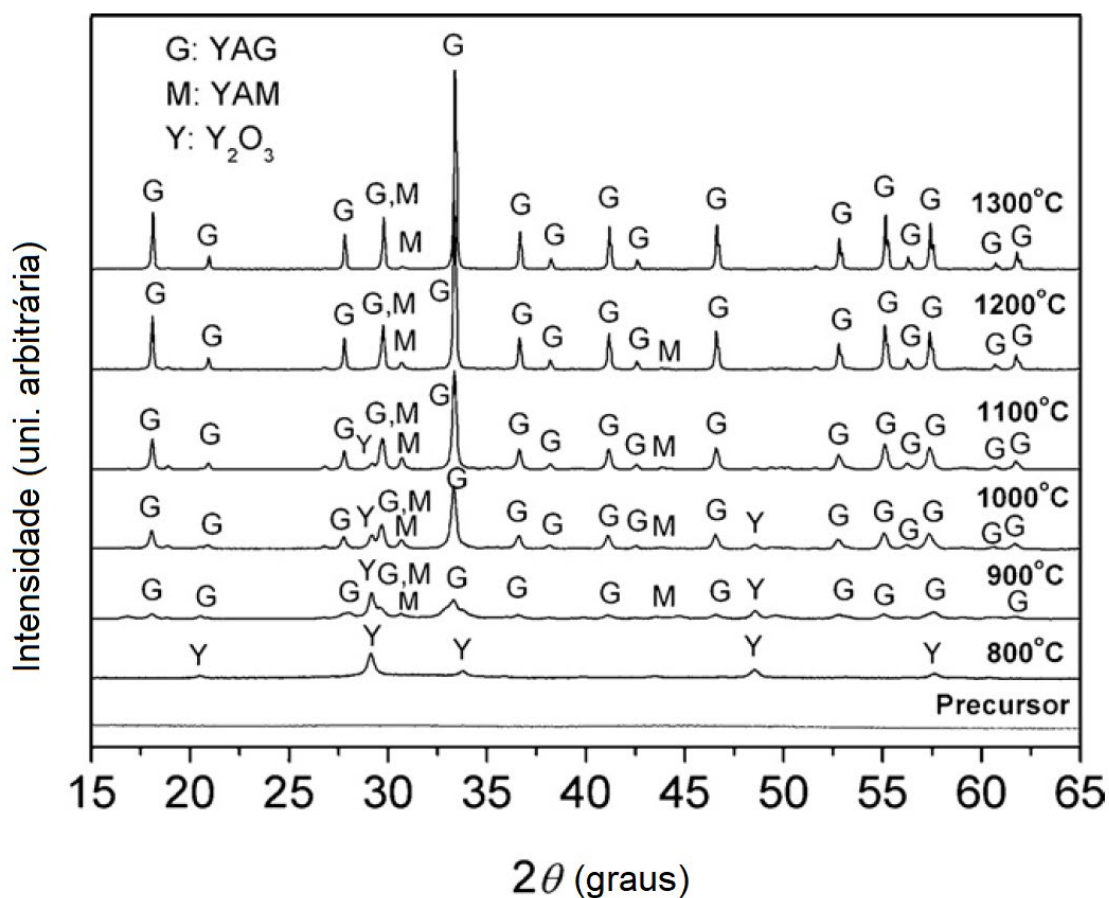
Figura 17: Difratoograma de Raios-X do pó precursor, e amostras calcinadas a 900°C e 1100°C.



Fonte: Autoria própria.

Na busca de confirmar a diferença de resultados observado, foi encontrado um artigo¹⁶ onde é fornecido o DRX do pó calcinado a várias temperaturas, conforme Figura 18, e é obtido também uma mistura de fase quando se é preparado um precursor com a estequiometria do YAG para a quantidade de nitrato de alumínio e ítrio. Nesse caso, é obtido uma fase secundária de YAM, ao invés de YAP como no estudo de caso, porém, o intuito é confirmar que não é obtido um pó calcinado com YAG puro.

Figura 18: Difratograma de raios X do precursor e dos pós calcinados em diferentes temperaturas por três horas.



Fonte: Adaptado da referência 16.

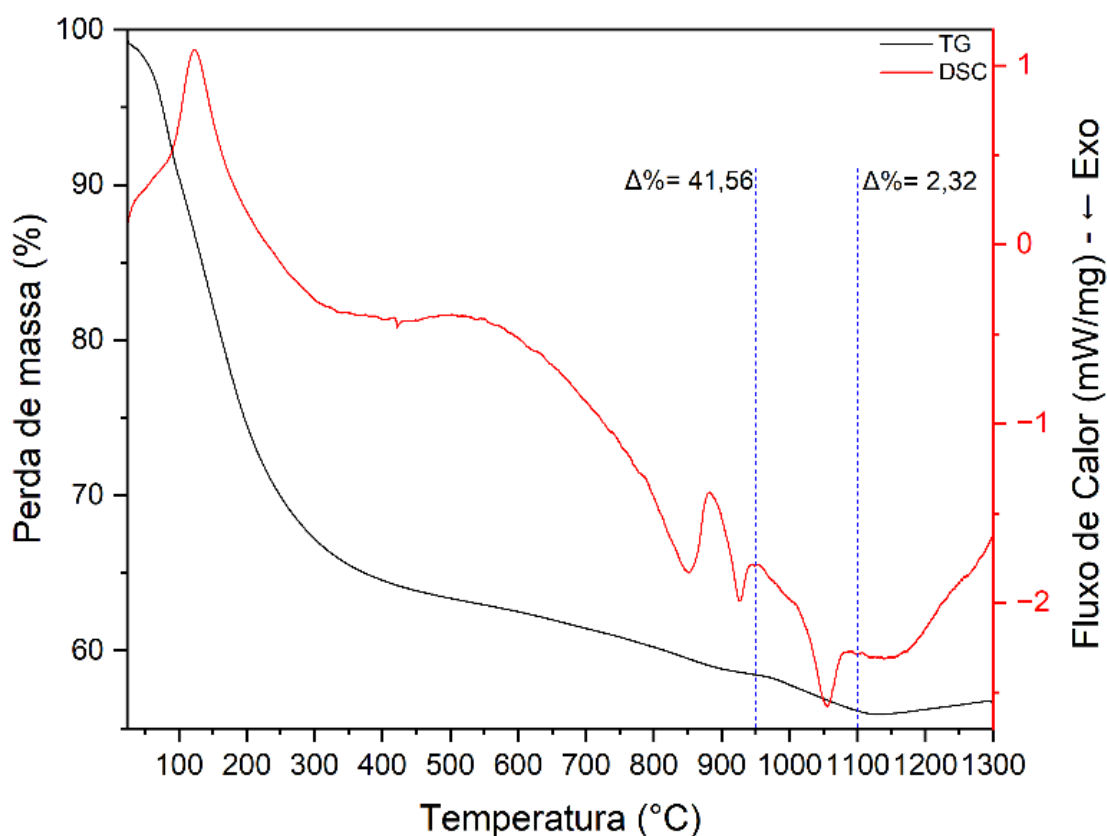
5.2 TGA/DSC do precursor

Foram realizadas análises de TGA/DSC para o precursor da síntese e foi observado um pico médio endotérmico entre 122-127 °C atribuído a perda de água molecular. O próximo pico exotérmico na faixa de 850-872 °C é proveniente da formação da fase YAM, que acontecem em 850 °C.²

Ao passar para a próxima faixa de pico, teremos entre 926-932 °C o pico exotérmico mais estreito causado pela cristalização da fase YAP (YAlO₃) e que podemos observar também na análise de DRX da amostra calcinada a 900 °C, e que acontecem em 926 °C.²

E por fim, a última faixa de pico entre 1053-1056 °C, o pico medianamente estreito que corresponde a formação da fase YAG, proveniente da reação de YAP com a fase polimorfa de Al_2O_3 pela reação: $3.\text{YAlO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.² Temos que é confirmado pela análise de DRX da amostra calcinada a 1100 °C, e esse pico acontecem em 1053 °C como podemos observar na Figura 19.

Figura 19: Gráfico de TGA/DSC da amostra de precursor produzido.

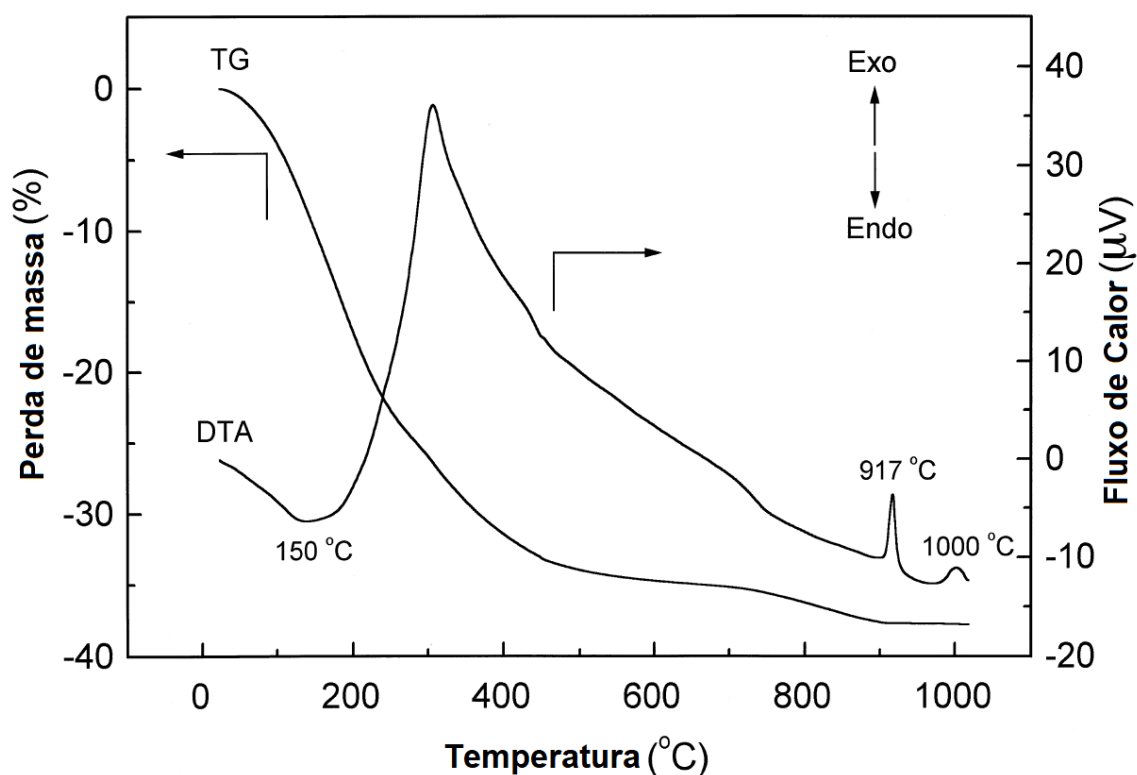


Fonte: Autoria própria.

Comparativamente ao artigo, temos que o resultado demonstrado por eles, afirma que em 925 °C é obtido a cristalização da fase de YAP e depois em 1000 °C a cristalização da fase de YAG conforme a curva de DSC exibida na Figura 20, o que difere do que foi discutido acima, onde temos uma formação da fase de YAM, indo para YAP e chegando em YAG.

Bem como pela análise de TGA, afirmam que até 900 °C obtiveram uma perda de 37,77% que é perto do valor teórico de 38,04% para um precipitado complexo de $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 0,3[\text{Y}_2(\text{OH})_5(\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$.¹⁸ Fizeram adicionalmente uma análise química da composição do precipitado, onde obtiveram 10,30% de Al, 20,40% de Y, 8,7% de C, 6,5% de NH_4^+ e 0,04% de NO_3^- . Onde assumiram que todo o carbono é derivado da espécie CO_3^{2-} do AHC e propõem que o precipitado tem a forma $\text{NH}_4\text{AlY}_{0,6}(\text{CO}_3)_{1,9}(\text{OH})_{2,0} \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$, onde a perda teórica para essa espécie no TGA seria de 54,46%, o que indica que no resultado obtido no estudo de caso de uma perda de 41,56% até 950 °C e um adicional de 2,32% até 1100 °C, está mais próximo dessa possível fórmula, apesar de não termos realizado uma análise química por limitações instrumentais.²

Figura 20: Gráfico de TGA/DSC do precursor obtido da síntese.

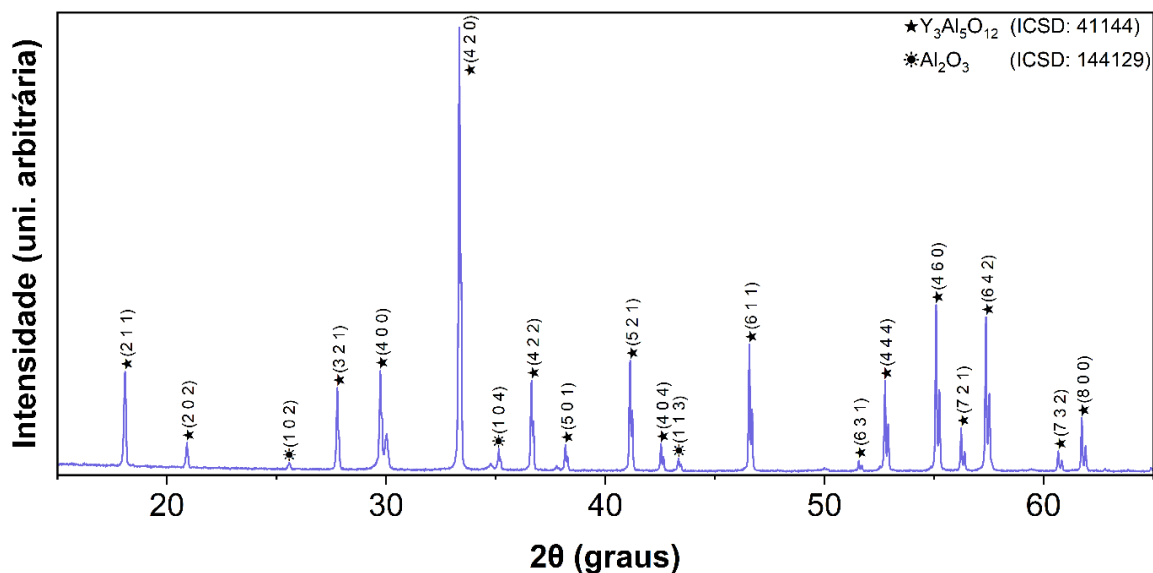


Fonte: Adaptado da referência 2.

5.3 DRX da pastilha

Após passar pelo processo de prensagem e sinterização, a pastilha produzida foi analisada por DRX, onde pode ser observado na Figura 21.

Figura 21: Difratoograma de Raios-X da pastilha sinterizada no forno EDG a 1650 °C.



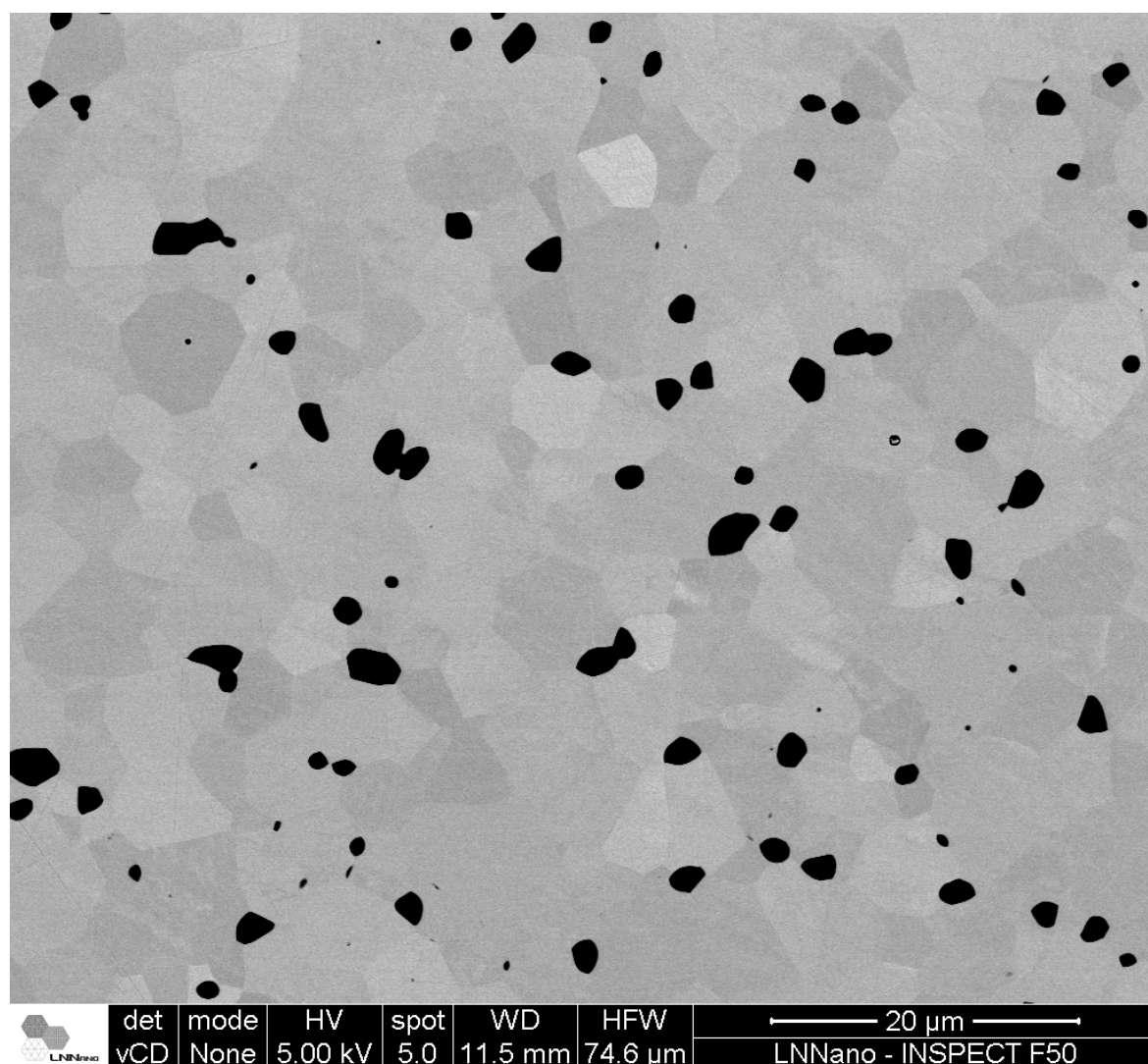
Fonte: Autoria própria.

Analisando o difratograma obtido, foi possível indexar todos os principais picos do YAG, porém, foi observado que temos alguns picos adicionais atribuídos a fase de óxido de alumínio (Al_2O_3 / alumina), no total de 3 picos principais da alumina. Ao contrário do que se era esperado, uma pastilha de fase pura de YAG, foi encontrado alumina e devido a isso, recorreremos a análises de microscopia para maior investigação, apesar do artigo não fornecer um difratograma da pastilha sinterizada, é afirmado que eles obtêm o material puro.

5.4 Microscopia da pastilha

Foi realizado uma análise de retroespalhamento de elétrons (BSE) no MEV, onde podemos observar pela Figura 22, que temos a maioria em cinza claro referente a fase de YAG e várias regiões em preto que são representadas pela fase de alumina confirmado por análise de EDS da região, o que confirma o resultado obtido pelo DRX.

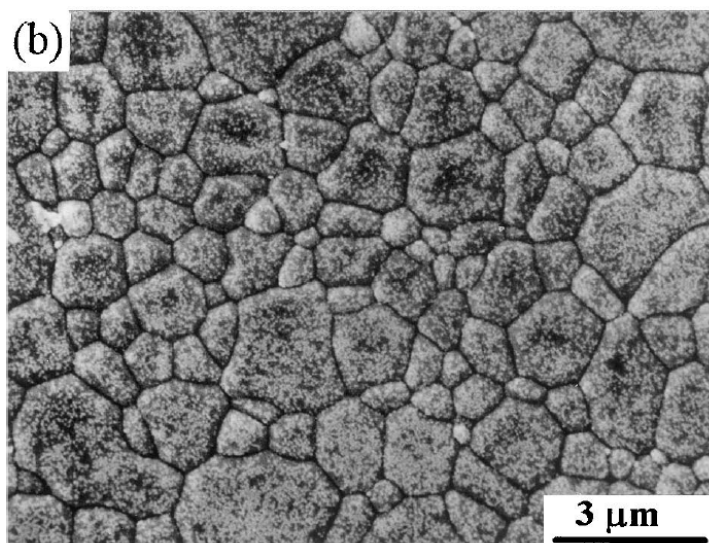
Figura 22: Imagem de MEV usando BSE.



Fonte: Autoria própria.

Em comparação com a Figura 23 retirada do artigo, onde é mostrado que ele obtém uma pastilha aparentemente sem nenhuma fase secundária, porém, é importante observar que a imagem em questão é de elétrons secundários (SE) e não é possível observar nada em relação à composição química.

Figura 23: Imagem de MEV utilizando SE da pastilha sinterizada a 1500 °C por duas horas.

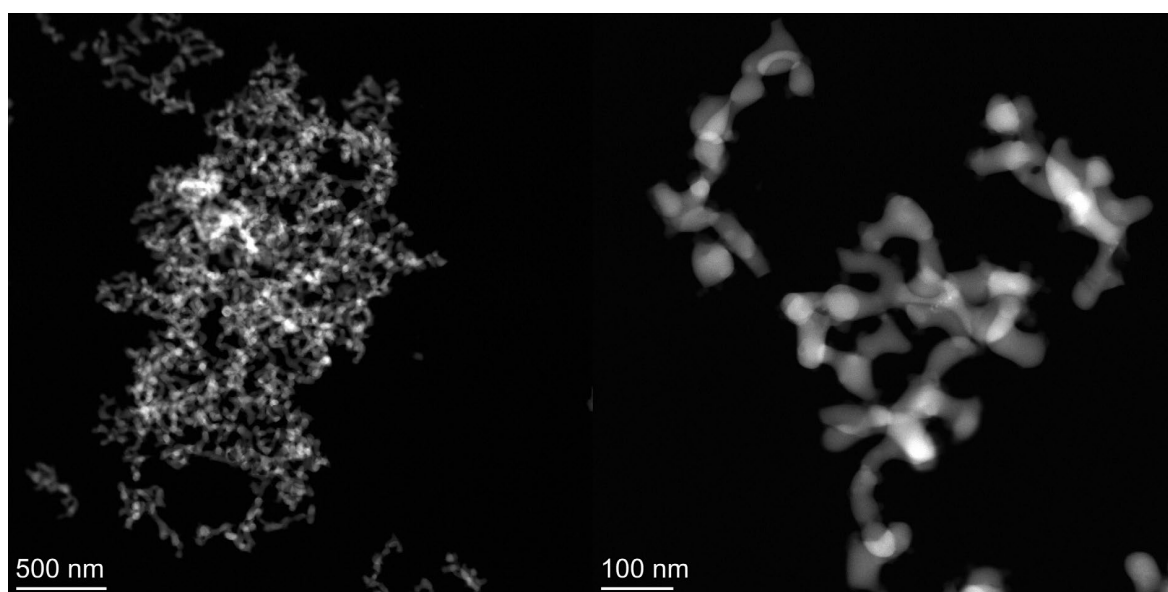


Fonte: Retirado da referência 2.

5.5 Microscopia do pó

Continuando nossa investigação, foi realizado uma análise de MET usando o detector de HAADF para o pó calcinado a 1100 °C para tentar elucidar de onde está vindo a fase secundária da alumina. Na Figura 24, podemos observar a estrutura do material na totalidade, onde é observado formas empescoçadas e com tamanho de 43 nm aproximadamente.

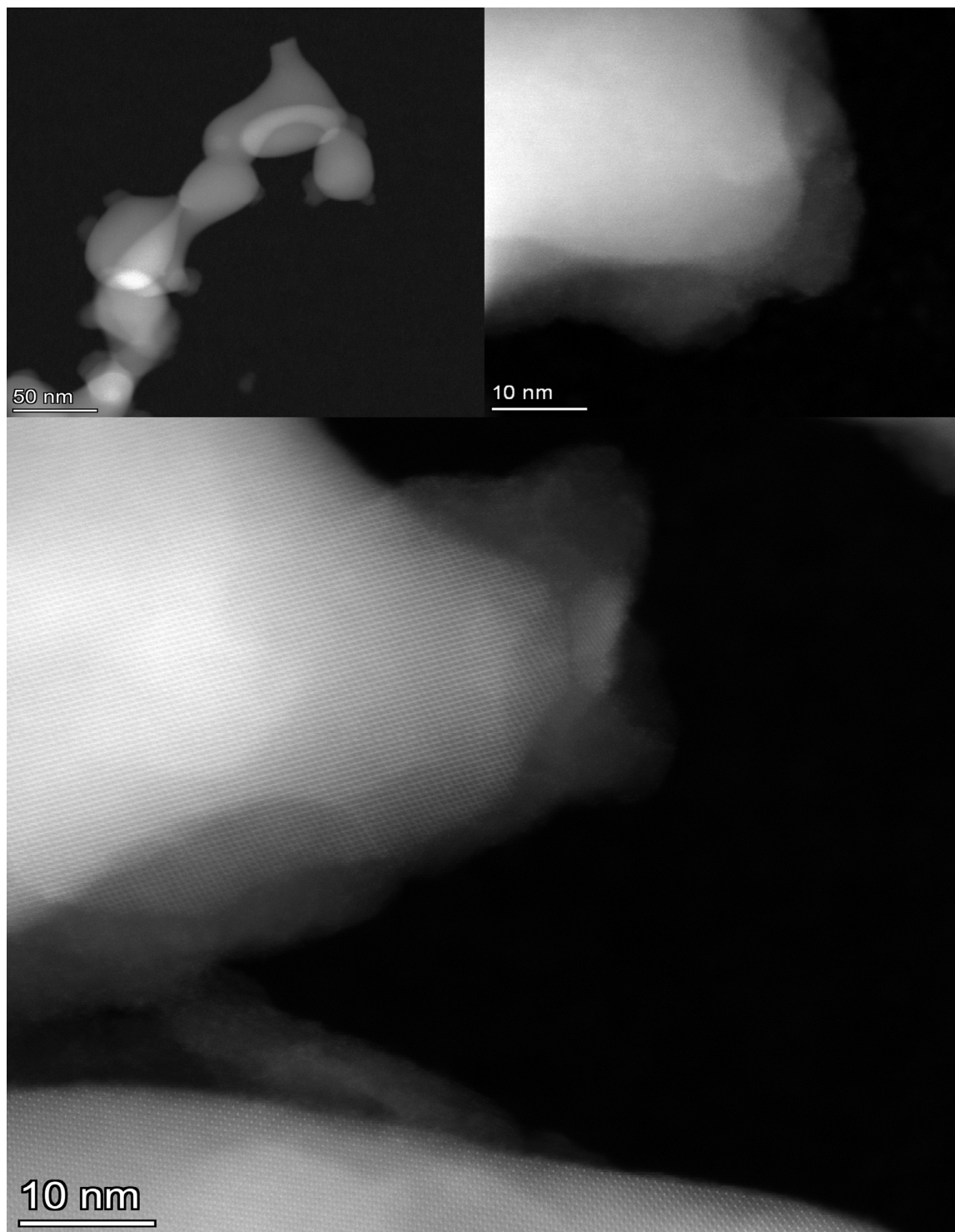
Figura 24: Imagem de MET do pó calcinado a 1100 °C por uma hora.



Fonte: Autoria própria.

Ao buscar uma maior resolução começamos a observar regiões que estavam fugindo do padrão geral que estava sendo observado, mais concentrado na borda das estruturas centrais, como pode ser observado na Figura 25.

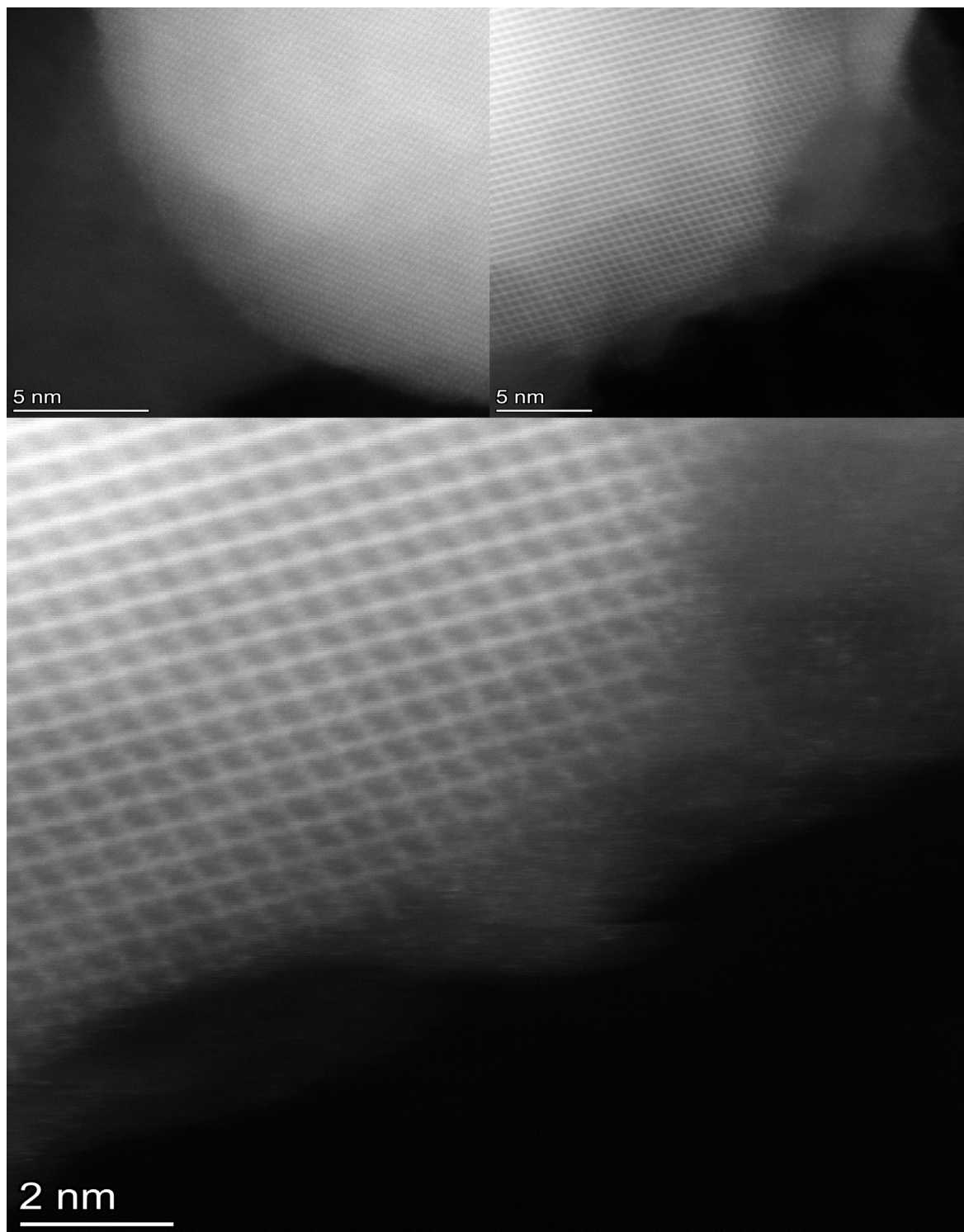
Figura 25: Imagem de MET do pó calcinado a 1100 °C por uma hora.



Fonte: Autoria própria.

Ao chegarmos em alta resolução, conseguimos definir claramente a região cristalina do YAG com alguns planos bem definidos, e exatamente na superfície do YAG uma região amorfa atribuída a alumina, conforme visualizado na Figura 26.

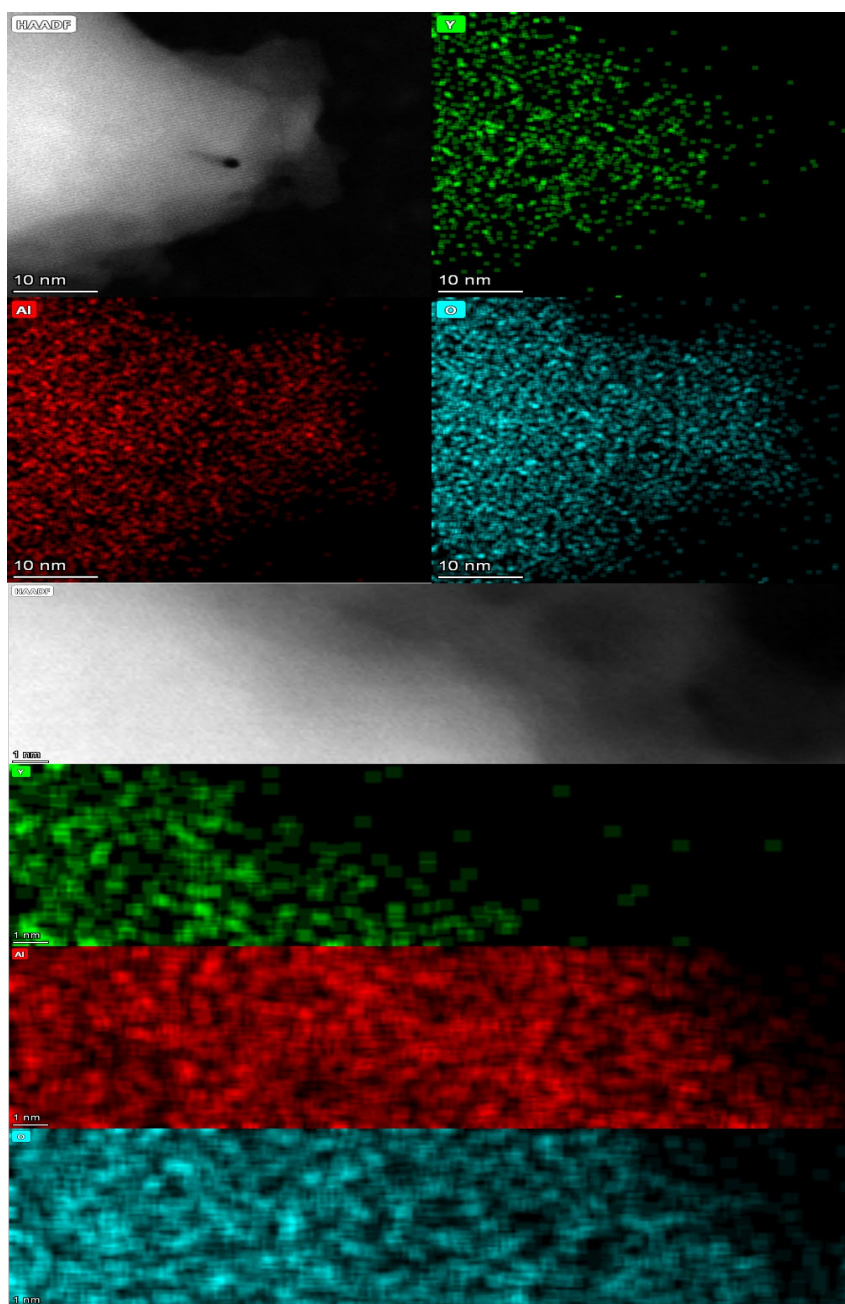
Figura 26: Imagem de MET de alta resolução do pó calcinado a 1100 °C por uma hora.



Fonte: Autoria própria.

Utilizando um detector de EDS (espectrômetro de energia dispersiva) para adquirir informações apenas dos raios-x gerados pela amostra para conseguirmos informações de composição química dessas regiões observadas anteriormente, onde é exibido pela Figura 27. Podemos observar que nas regiões amorfas visualizadas anteriormente, é encontrado uma alta concentração de átomos de alumínio e oxigênio e quase nenhum de ítrio, dando característica para a fase de alumina.

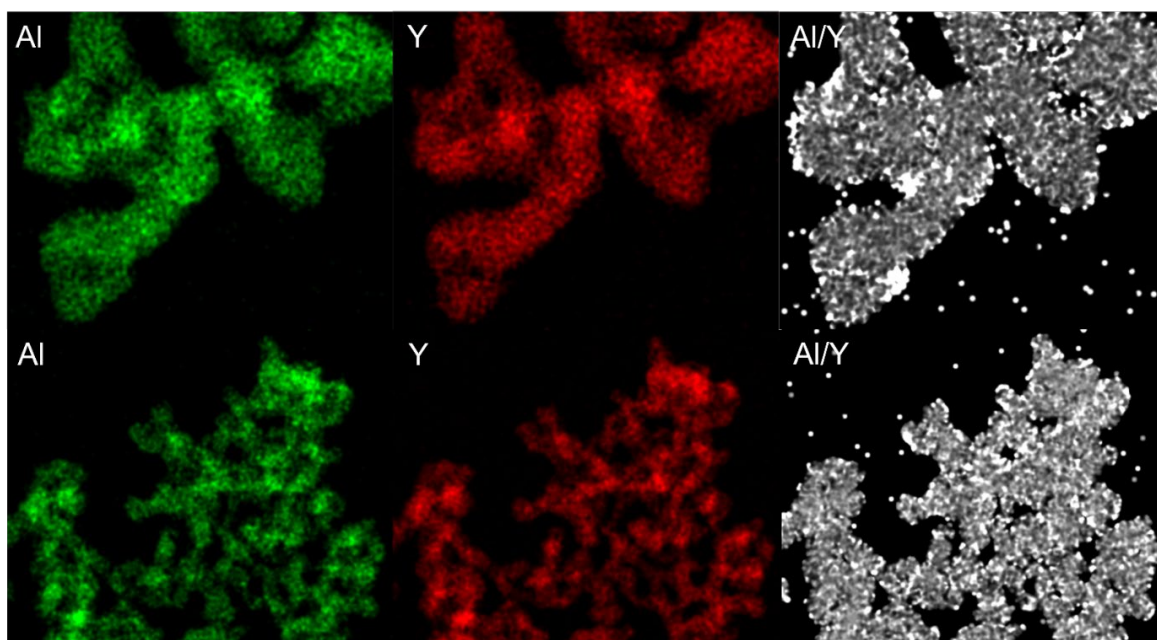
Figura 27: Imagem de MET do pó calcinado a 1100 °C por uma hora obtida usando um detector EDS.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 28, ao analisar por EDS uma região com um pouco menos de ampliação, podemos observar novamente áreas onde a concentração de alumínio com ausência de ítrio, evidência a fase de alumina, e que ao usar o software Gatan Digital Micrograph para fazer uma subtração dos sinais obtidos, podemos visualizar facilmente as áreas mais brancas que são atribuídas a fase de alumina que está dispersa na superfície do material.

Figura 28: Imagem de MET do pó calcinado a 1100 °C por uma hora obtida usando um detector EDS, com uma subtração de sinal por software.



Fonte: Autoria própria.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante aos dados reportados na discussão anterior, podemos com muita clareza observar que a síntese de coprecipitação usando a estequiometria do YAG para misturar nitrato de alumínio e nitrato de ítrio, não é possível obter um pó e pastilha puro sem fase secundária.

As análises de microscopia ajudaram a elucidar que temos a fase de alumina na superfície do pó após a calcinação e ao produzir a pastilha e passar pelo processo de sinterização, ela é segregada e forma as regiões com a fase secundária de alumina na pastilha. Com isso, devemos buscar estudar mais a síntese para entender como devemos otimizar os parâmetros para que se possa ser produzido um pó com fase pura de YAG, e posteriormente fazer a dopagem com cério para a produção do cintilador.

Algumas alternativas que podem ser testadas para tentar otimizar a formação de fase secundária, são: fazer uma diminuição da quantidade de nitrato de alumínio que está sendo colocado, fazer a determinação das concentrações por ICP-OES (Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente), pesar a massa das soluções para evitar os erros de vidraria e aferição de menisco e fazer uma análise de XPS (Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x) para tentar determinar a quantidade de alumina presente nas pastilhas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Disponível em: <<https://lnls.cnpem.br/wp-content/uploads/2016/08/Livro-do-Projeto-Sirius-2014.pdf>>. Acesso em: 7 maio. 2023.
- [2] LI, Ji-Guang; IKEGAMI, Takayasu; LEE, Jong-Heun; MORI, Toshiyuki; YAJIMA, Yoshiyuki. Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant. **Journal of the European Ceramic Society**, [S. l.], v. 20, n. 14–15, p. 2395–2405, 2000. DOI: 10.1016/s0955-2219(00)00116-3. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s0955-2219\(00\)00116-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0955-2219(00)00116-3).
- [3] Sólido. Disponível em: <<https://biblioteca.fe.up.pt/arquivo/glossario/solido/index.html>>. Acesso em: 26 abr. 2023.
- [4] PETER ATKINS, LORETTA JONES, LEROY LAVERMAN. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 7. ed. [s.l.] Bookman, 9 outubro 2018.
- [5] MAGALHÃES, L. A. **Desenvolvimento de metodologia para determinação de sílica cristalina respirável para particulado de minério brasileiro por difração de raios X**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, 19 ago. 2014.
- [6] WIKIPEDIA CONTRIBUTORS. **Crystal structure**. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Crystal_structure&oldid=1147269553>.
- [7] WILLIAM D. CALLISTER, D. G. R. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 9. ed. [s.l.] LTC, 26 julho 2016.
- [8] WIKIPEDIA CONTRIBUTORS. **Electron microscope**. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Electron_microscope&oldid=1150111270>.
- [9] **Microscopia Eletrônica**. Disponível em: <<https://cmabio.uea.edu.br/microscopia-eletronica/>>. Acesso em: 26 abr. 2023.
- [10] OLIVEROS, M. E. M. **Produção e Caracterização Analítico/Estrutural/Propriedades de Nanocompósitos Cu-MWCNT**. [s.l.] Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-RIO, 24 jul. 2013.
- [11] GARCIA, N. L. S. DE A. **As técnicas térmicas como ferramenta no estudo de compatibilidade IFA-excipiente: uma revisão**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 13 de Dez de 2022.
- [12] **Análise Térmica**., [s.d.]. Disponível em: <<https://www2.ufjf.br/quimica/files/2016/08/Aula-an%c3%a1lise-t%c3%a9rmica-REVISADO.pdf>>. Acesso em: 27 abr. 2023
- [13] WIKIPEDIA CONTRIBUTORS. **Thermogravimetric analysis**. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Thermogravimetric_analysis&oldid=1130017357>.
- [14] **SETIC-UFSC**. GRUPO DE PESQUISA EM POLÍMEROS E MANUFATURA ADITIVA. Disponível em: <<https://policom.ufsc.br/analises-termicas/>>. Acesso em: 27 abr. 2023.

[15] DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**. [s.d.]. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/tde-04042013-151955/publico/GabrielaBuenoDenari_Revisto_Anexo.pdf>. Acesso em: 27 abr. 2023.

[16] LI, Jiang; CHEN, Feng; LIU, Wenbin; ZHANG, Wenxin; WANG, Liang; BA, Xuewei; ZHU, Yingjie; PAN, Yubai; GUO, Jingkun. Co-precipitation synthesis route to yttrium aluminum garnet (YAG) transparent ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, [S. l.], v. 32, n. 11, p. 2971–2979, 2012. DOI: 10.1016/j.jeurceram-soc.2012.02.040. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceram-soc.2012.02.040>.

[17] BETTES, Brian; XIE, Yi. Synthesis and processing of transparent polycrystalline doped yttrium aluminum garnet: a review. **Materials research letters**, [S. l.], v. 11, n. 1, p. 1–20, 2023. DOI: 10.1080/21663831.2022.2109441. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/21663831.2022.2109441>.

[18] RASMUSSEN; AKINC, M.; HUNTER, O. Processing of Yttria powders derived from hydroxide precursors. *Ceramics International*, v. 11, n. 2, p. 51–55, 1985.