

Ronan Geraldo Ferreira

Síntese e caracterização de ciclotrifosfatos de gadolínio dopados com íons terras raras

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

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim.

Araraquara
2017

FICHA CATALOGRÁFICA

F383s Ferreira, Ronan Geraldo
 Síntese e caracterização de ciclotrifosfatos de gadolínio
 dopados com íons terras raras / Ronan Geraldo Ferreira. –
 Araraquara : [s.n.], 2017
 86 f. : il.

 Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
 Instituto de Química
 Orientador: Marco Aurélio Cebim

 1. Cintiladores. 2. Espectroscopia de raios X. 3. Fosfatos.
 4. Fotoluminescência. 5. Luminescência. I. Título.

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Ronan Geraldo Ferreira.

Nome em citação bibliográfica: FERREIRA, R.G.

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO:

Graduação em Bacharelado em Química na Universidade Estadual Paulista-Unesp, no Instituto de Química de Araraquara-Concluído em 2011.

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

Analista de Laboratório - Usina Santa Fé S/A - Nova Europa - SP

RONAN GERALDO FERREIRA

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

Araraquara, 19 de setembro de 2017.


BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim (Orientador)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Prof. Dr. Nilso Barelli
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras / USP / Ribeirão Preto - SP

DEDICATÓRIA

Dedico aos meus pais Aparecida Gonçalves Ferreira e Alonso Ferreira, à minha irmã Marilis Kele Ferreira pelo apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Aparecida Gonçalves Ferreira e Alonso Ferreira, à minha irmã Marilis Kele Ferreira pelo apoio, incentivo.

A todos os amigos do grupo de Materiais Luminescentes, pela amizade e ensinamentos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim pela luta, amizade e ensinamentos.

Ao CAPES pela bolsa concedida.

RESUMO

Os cintiladores são compostos que podem absorver radiações ionizantes e convertê-las eficientemente em radiações UV-VIS. Avanços na tecnologia de detecção, a busca por novos cintiladores com alta eficiência e a compreensão do mecanismo de cintilação ainda é o foco de várias pesquisas nesta área. Os compostos GdP_3O_9 dopados com Eu^{3+} , Tb^{3+} e Sm^{3+} são materiais cintiladores promissores, os átomos de Terras raras na estrutura de GdP_3O_9 são isolados um do outro a uma grande distância (5 a 7 Å), aumentando a concentração máxima necessária para atingir a supressão por concentração e melhores propriedades de luminescência, uma vez que eles têm alta densidade, valores elevados de coeficiente de atenuação de massa e propriedades espectroscópicas relevantes, como emissão brilhante, vida útil de mili ou microssegundos e transferência de energia eficiente de íons Gd^{3+} para os ativadores. Este trabalho descreve a preparação de GdP_3O_9 nominalmente puro e dopado com Eu^{3+} , Tb^{3+} e Sm^{3+} pelo método de precipitação homogênea (utilizando o precursor nanoparticulado $\text{Gd}(\text{OH})\text{CO}_3$) e o estudo de suas propriedades estruturais e espectroscópicas (fotoluminescência e excitação por raios X). O perfil espectral da emissão de GdP_3O_9 dopado com Eu^{3+} indica a ocupação de dois locais diferentes pelos íons dopantes, um sítio de alta simetria e um sítio de baixa simetria. A intensidade de emissão aumenta ao incorporar Eu^{3+} e Tb^{3+} no hospedeiro GdP_3O_9 até a concentração de 8%, enquanto que na amostra dopada com Sm^{3+} observa-se uma supressão por concentração em concentrações superiores a 4%.

Palavras-chave: Materiais Cintiladores, Cintiladores, Ciclotrifosfatos
Fotoluminescência, Luminescência com excitação por raios X.

ABSTRACT

Scintillators materials are compounds that can absorb ionizing radiations and efficiently convert them into UV-VIS radiations. Advances in the technology of detection, the search for new scintillators materials with high efficiency and for the understanding of the scintillation mechanism is still the focus of research in this area. The compounds GdP_3O_9 doped with Eu^{3+} , Tb^{3+} and Sm^{3+} are promising scintillators materials, The RE atoms in GdP_3O_9 structure are isolated from each other for a big distance (5 to 7 Å) , which may lead to a higher quenching concentration and better luminescence properties, since they have high density, high values of mass attenuation coefficient and relevant spectroscopic properties, such as bright emission, lifetime of milli or microseconds and the efficient energy transfer from Gd^{3+} ions to the activators. This work describes the preparation of GdP_3O_9 nominally pure and doped with Eu^{3+} , Tb^{3+} e Sm^{3+} by the homogeneous precipitation method (using the nanoparticulate precursor $\text{Gd}(\text{OH})\text{CO}_3$) and the study of their structural and spectroscopic (photoluminescence and X-rays excited optical luminescence) properties. Emission spectral profile of Eu^{3+} -doped GdP_3O_9 indicates the occupation of two different sites by the dopant ions, a high symmetry site and a low symmetry site. The emission intensity increases by incorporating Eu^{3+} and Tb^{3+} in the GdP_3O_9 host until the concentration of 8 at.%, while in the Sm^{3+} doped sample a quenching concentration is observed at concentrations greater than 4. %.

Keywords: Scintillators materials, Scintillators, Cyclotriphosphates, Photoluminescence, X ray excited optical luminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tipos de polifosfato.....	28
Figura 2 - Fluxograma de preparação do precursor.....	33
Figura 3 - Difratoogramas de raios X dos métodos de preparo 4, 5 e 6 do GdP_3O_9 e da ficha cristalográfica JCPDF n°. 31-1379.....	39
Figura 4 - Difratoogramas de raios X dos métodos de preparo 1, 2 e 3 do GdP_3O_9 e da ficha cristalográfica.....	40
Figura 5 - Difração de raios X dos compostos $GdP_3O_9:Sm^{3+}$ 1, 2, 4, e 8 at.% obtidos pelo método de preparação 6.....	40
Figura 6 - Difração de raios X dos compostos $GdP_3O_9:Eu^{3+}$ 1, 2, 4, e 8 at.% obtidos pelo método de preparação 6.....	41
Figura 7 - Difração de raios X dos compostos $GdP_3O_9:Tb^{3+}$ 1, 2, 4, e 8 at.% obtidos pelo método de preparação 6.....	41
Figura 8 - Variação do tamanho de cristalito calculado pelo método de Scherrer em função do raio iônico do dopante.....	43
Figura 9 - Rendimento da preparação do $GdP_3O_9:Ln^{3+}$	44
Figura 10 - Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho.....	45
Figura 11 - Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do $GdP_3O_9 Sm^{3+}$	45
Figura 12 - Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do $GdP_3O_9 Eu^{3+}$	46
Figura 13 - Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do $GdP_3O_9 Tb^{3+}$	46
Figura 14 - Espectro de excitação do $GdP_3O_9 Sm^{3+}$ com emissão monitorada em 599nm.....	48
Figura 15 - Espectro de emissão do $GdP_3O_9 Sm^{3+}$ com excitação em 272nm.....	49
Figura 16 - Espectro de emissão do $GdP_3O_9 Sm^{3+}$ com excitação em 399nm.....	49
Figura 17 - Intensidade de emissão integrada em função da concentração de Sm^{3+} na matriz.....	50
Figura 18 - Espectro de excitação do $GdP_3O_9 Sm^{3+}$ (partindo do sal $NH_4H_2PO_4$ 99,999% puro) com emissão monitorada em 599nm.....	51
Figura 19 - Espectro de emissão do $GdP_3O_9 Sm^{3+}$ (partindo do sal $NH_4H_2PO_4$ 99,999% puro) com excitação em 272nm.....	52

Figura 20 - Curvas de decaimento da emissão $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ ($\lambda_{ex} = 399$ nm e $\lambda_{em} = 599$ nm, 77K) da amostra de $GdP_3O_9: Sm^{3+}$ 8 % at ($NH_4H_2PO_4$ 99,999% puro).....	53
Figura 21 - Espectro de excitação do $GdP_3O_9: Eu^{3+}$ com emissão monitorada em 612,5nm	54
Figura 22 - Espectro de emissão do $GdP_3O_9: Eu^{3+}$ com excitação em 272nm	55
Figura 23 - Intensidade de emissão integrada em função da concentração de Eu^{3+} na matriz.....	56
Figura 24 - Espectro de excitação do $GdP_3O_9: Eu^{3+}$ (partindo do sal $NH_4H_2PO_4$ 99,999% puro)	57
Figura 25 - Espectro de emissão do $GdP_3O_9: Eu^{3+}$ (partindo do sal $NH_4H_2PO_4$ 99,999% puro)	57
Figura 26 - Curvas de decaimento da emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ($\lambda_{ex} = 393$ nm e $\lambda_{em} = 612$ nm, 77K) da amostra de $GdP_3O_9: Eu^{3+}$ 8 % at	58
Figura 27 - Espectro de excitação do $GdP_3O_9: Tb^{3+}$ com emissão monitorada em 550 nm	59
Figura 28 - Espectro de emissão do $GdP_3O_9: Tb^{3+}$ com excitação em 272nm.....	60
Figura 29 - Representação do processo de relaxação cruzada nos íons Tb^{3+}	61
Figura 30 Intensidade de emissão integrada em função da concentração de Tb^{3+} na matriz.....	61
Figura 31 - Espectro de excitação do $GdP_3O_9: Tb^{3+}$ (partindo do sal $NH_4H_2PO_4$ 99,999% puro)	62
Figura 32 - Espectro de emissão do $GdP_3O_9: Tb^{3+}$ (partindo do sal $NH_4H_2PO_4$ 99,999% puro)	62
Figura 33 - Curvas de decaimento da emissão $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ($\lambda_{ex} = 376$ nm e $\lambda_{em} = 550$ nm, 77K) da amostra de $GdP_3O_9: Tb^{3+}$ 8 % at	63
Figura 34 - Espectro de emissão do $GdP_3O_9: Sm^{3+}$ com excitação por raios X.....	64
Figura 35 - Espectro de emissão do $GdP_3O_9: Sm^{3+}$ com excitação por raios X ($NH_4H_2PO_4$ 99,999% puro).....	65
Figura 36 - Intensidade de emissão integrada em função da concentração de Sm^{3+} na matriz.....	66
Figura 37 - Curva de dano por radiação (excitação por raios X) da amostra $GdP_3O_9: Sm^{3+}$	67
Figura 38 - Espectro de emissão do $GdP_3O_9: Eu^{3+}$ com excitação por raios X.....	68

Figura 39 - Espectro de emissão do GdP_3O_9 Eu^{3+} com excitação por raios X ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 99,999% puro).....	69
Figura 40 - Intensidade de emissão integrada em função da concentração de Eu^{3+} na matriz.....	70
Figura 41 - Curva de dano por radiação (excitação por raios X) da amostra de $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$	70
Figura 42 - Espectro de emissão do GdP_3O_9 Tb^{3+} com excitação por raios X	72
Figura 43 - Espectro de emissão do GdP_3O_9 Tb^{3+} com excitação por raios X ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 99,999% puro).....	73
Figura 44 - Intensidade de emissão integrada em função da concentração de Tb^{3+} na matriz.....	74
Figura 45 - Curva de dano por radiação (excitação por raios X) da amostra de $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Tb}^{3+}$	75
Figura 46 - Curva de dano por radiação (excitação por raios X) da amostra de $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Tb}^{3+}$ obtida após repouso.....	76
Figura 47 - Fotografia obtida por MEV-FEG das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente pura ($\text{Gd}(\text{OH})\text{CO}_3.n\text{H}_2\text{O}$)	77
Figura 48 - Fotografia obtida por MEV-FEG da amostra GdP_3O_9 Sm^{3+} 4 at.%.....	78
Figura 49 - Fotografia obtida por MEV-FEG da amostra GdP_3O_9 Eu^{3+} 8 at.%.....	78
Figura 50 - Fotografia obtida por MEV-FEG da amostra GdP_3O_9 Tb^{3+} 8 at.%.....	78

Lista de tabelas

Tabela 1- Métodos de síntese do material GdP_3O_9	35
Tabela 2 - Distancia interplanar do plano mais intenso (141) e tamanho de cristalito calculado pelo método de Scherrer dos compostos $GdP_3O_9:Ln^{3+}$	42
Tabela 3 - Rendimento da preparação do $GdP_3O_9 :Ln^{3+}$	43
Tabela 4 - Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho.....	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX → Difração de raios X

EFL → Espectroscopia de Fotoluminescência

XEOL → Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X

IV → Infravermelho

TR → Terras Raras

UV → Ultravioleta

Vis → Visível

(s) → sólido

(l) → líquido

(g) → gasoso

g → gramas

T → temperatura

t → tempo

RPM → Rotação por minuto

min → minuto

h → horas

s → segundo

ms → milissegundos

L → litro

mL → mililitro

nm → nanômetro

µm → micrometro

mm → milímetro

cm → centímetro

BV → banda de valência

BC → banda de condução

e⁻ → elétrons

h^+ → buraco

W → watts

kV → quilovolts

mA → mili-amperes

unid. Arb. → unidade arbitraria

at.% → Percentual atômico

TC → transferência de carga

MEV-FEG → Microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo.

LISTA DE SIMBOLOS

Ln → lantanídeos

La^{3+} → lantânio(III)

Ce^{3+} → cério(III)

Pr^{3+} → praseodímio(III)

Gd^{3+} → gadolínio(III)

Tb^{3+} → térbio(III)

Eu^{3+} → európio(III)

Sm^{3+} → samário(III)

Lu → Lutécio

Cu → Cobre

Y → Ítrio

Cr^{3+} → crômio(III)

Å → Angstrom

λ → comprimento de onda

λ_{em} → comprimento de onda de emissão

λ_{ex} → comprimento de onda de excitação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Cintiladores	17
1.2	Mecanismo de cintilação	19
1.3	Características para aplicação de materiais cintiladores	20
1.3.1	Características físico-químicas	21
1.3.1.1	<i>Densidade</i>	22
1.3.1.2	<i>Estabilidade química e física</i>	23
1.3.1.3	<i>Propriedades luminescentes</i>	23
1.3.2	Características tecnológicas	24
1.3.2.1	<i>Classe</i>	24
1.3.2.2	<i>Conformação</i>	25
1.3.2.3	<i>Obtenção e custo</i>	26
1.4	Ciclotrifosfato de gadolínio	27
1.5	Hidroxicarbonato de Terras raras	29
2	OBJETIVOS	31
2.1	Objetivo geral	31
2.2	Objetivos específicos	31
3	EXPERIMENTAL	32
3.1	Preparação das soluções de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	32
3.2	Preparação do Precursor $\text{GdOH}(\text{CO}_3)\cdot n\text{H}_2\text{O}$	33
3.3	Preparação do material $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$ e Tb)	34
3.4	Caracterizações	36
3.4.1	Difratometria de raios X (DRX)	36
3.4.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)	37
3.4.3	Espectroscopia de fotoluminescência (EFL)	37
3.4.4	Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL)	37
3.4.5	Microscopia de Varredura de Alta Resolução	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
4.1	Difratometria de raios X (DRX)	39
4.2	Rendimento do produto obtido	43

4.3	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)	44
4.3	Espectroscopia de fotoluminescência (EFL)	48
4.3.1	GdP ₃ O ₉ :Sm ³⁺	48
4.3.2	GdP ₃ O ₉ :Eu ³⁺	53
4.3.3	GdP ₃ O ₉ :Tb ³⁺	58
4.4	Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL)...	63
4.4.1	GdP ₃ O ₉ :Sm ³⁺	63
4.4.2	GdP ₃ O ₉ :Eu ³⁺	67
4.4.3	GdP ₃ O ₉ :Tb ³⁺	71
4.5.	Microscopia De Varredura De Alta Resolução.....	77
5	CONCLUSÕES	80
6	PERSPECTIVAS.....	81
	REFERÊNCIAS.....	82

1 INTRODUÇÃO

1.1 Cintiladores

Cintiladores tem desempenhado um papel importante no desenvolvimento da física subatômica e sua história decorre de mais de um século, podendo ser dividida em três períodos (CEBIM, 2008; DERENZO et al., 2003).

O primeiro período envolve o início do uso de radiações de alta energia na geração de imagens, indiscutivelmente atribuído à imagem que Wilhelm Conrad Röntgen obteve da mão de sua esposa em 1885 utilizando raios X. Esse físico alemão utilizou um filme fotográfico para converter os raios X que passavam através da mão da esposa em radiação visível. Um ano mais tarde, o material cintilador tungstato de cálcio, CaWO_4 , foi utilizado com a mesma finalidade, substituindo os filmes fotográficos e otimizando as imagens obtidas (MOSES, 1999). Desde então, materiais cintiladores tem sido foco de pesquisas e parte integrante de dispositivos de geração de imagem médica. O primeiro período também inclui a observação visual da cintilação em uma tela de sulfeto de zinco, ZnS , utilizada por Ernest Rutherford para a detecção de partículas α , ou seja, partículas subatômicas, um evento que pode ser considerado o ponto de partida da física nuclear moderna.

Até o fim da Segunda Guerra Mundial, o sulfeto de zinco e o tungstato de cálcio ainda estavam entre os detectores de partículas mais utilizados nos laboratórios de física nuclear. O desenvolvimento intensivo de projetos atômicos no período pós-guerra estimulou a pesquisa e a utilização de novas radiações ionizantes e técnicas de detecção (OLIVEIRA, 2011). Assim, inicia-se em meados de 1945 o segundo período da história dos materiais cintiladores, marcado pelo desenvolvimento crescente da física nuclear, pela tecnologia de detecção incorporada com a utilização dos tubos fotomultiplicadores e pela descoberta da cintilação em classes diferentes de materiais, que incluíam compostos orgânicos e inorgânicos cristalinos, fluidos, vidros, gases e compostos poliméricos. Nesse período, tem-se a descoberta da cintilação em condutores de naftaleno e no material iodeto de sódio ativado com tálio, NaI:Tl , um dos cintiladores mais amplamente utilizados. É também desse período a investigação de outros cristais de haletos alcalinos puros e ativados. Compostos contendo lítio (usados para detecção de nêutrons) e o primeiro vidro cintilador ativado com cério também foram desenvolvidos em meados de 1950. Ainda no segundo

período foi descoberta a cintilação do tipo “caroço-valência” no material fluoreto de bário, BaF₂.

No terceiro período, retratado a partir de 1980 e que se estende até os dias atuais, houve uma mudança no foco de interesse das pesquisas na área de cintilação e no desenvolvimento de novos materiais cintiladores. Essa mudança foi impulsionada pela necessidade de materiais mais eficientes para diversas aplicações, dentre as quais podem ser citadas a calorimetria de precisão em física de alta energia, a detecção em física nuclear, as tecnologias de diagnóstico por imagens médicas, a exploração geofísica, dentre outras aplicações tecnológicas e industriais (OLIVEIRA, 2011). É também característica do terceiro período a busca pelo entendimento dos mecanismos de cintilação em diferentes materiais e pela parametrização dos processos físico-químicos cinéticos e termodinâmicos desse fenômeno. Com o avanço da ciência e engenharia de materiais e das técnicas de caracterização que contribuem para o entendimento dos processos e mecanismos envolvidos no fenômeno da cintilação, é possível modelar materiais cintiladores promissores. A melhora das características de um cintilador e o conhecimento dos limites teóricos de cada propriedade implica no estudo das propriedades estruturais e luminescentes do material, bem como dos mecanismos que levam ao fenômeno da cintilação. Portanto, faz-se necessário a descrição de todos os processos envolvidos na cintilação, desde a absorção de energia até a emissão de luz (CEBIM, 2008). O fenômeno da cintilação envolve a conversão de radiações ionizantes em radiações de menor energia (ultravioleta, visível ou infravermelho próximo) através de uma cadeia de eventos sequenciais caracterizados por constantes de tempo bem definidas e mensuráveis (LECOQ et al., 2006b). Dessa forma, cintiladores são materiais capazes de absorver radiações de alta energia denominadas radiações ionizantes, seja de natureza eletromagnética (raios X e raios γ) ou corpuscular (elétrons, prótons, nêutrons, etc.) e convertê-las eficientemente em radiação ultravioleta, visível ou infravermelho próximo (LECOQ, et al., 2006b) através de uma série de processos descritos pelo mecanismo de cintilação.

Por esse motivo, esses materiais possuem aplicações em física de alta energia, inspeção industrial, dosimetria, medicina nuclear e na detecção de radiação para diagnósticos médicos (GRESKOVICH; DUCLOS, 1997; PEURRUNG, 2008). De fato, todas as modalidades de geração de imagem médica que requerem a detecção de fótons de alta energia fazem uso de materiais cintiladores (MOSES, 1999; VAN EIJK,

2001). Estas modalidades incluem radiografia planar de raios-X, tomografia computadorizada e tomografia de emissão de pósitrons.

1.2 Mecanismo de cintilação

Em geral, o mecanismo de cintilação pode ser dividido em três estágios (DERENZO, et al., 2003; WEBER, 2002). No primeiro estágio (conversão de energia), a absorção de um fóton de radiação ionizante provoca a ionização com a consequente formação de buracos nas camadas mais internas dos átomos constituintes do material. Esse processo desencadeia uma série de fenômenos que incluem o decaimento radiativo dos elétrons das camadas superiores com a emissão de raios X secundários, decaimento não-radiativo (processo Auger - ejeção de elétrons secundários) e espalhamento inelástico elétron-elétron. Essa cascata de eventos acarreta na diminuição gradativa da energia envolvida nos fenômenos decorrentes da absorção do fóton de radiação ionizante até a energia de limiar de ionização. Tipicamente, essa etapa envolve de duas a sete vezes a energia para se criar um par elétron-buraco (*bandgap* do cristal) e ocorre num intervalo de tempo de 10^{-18} a 10^{-12} segundos (OLIVEIRA, 2011).

No segundo estágio (termalização, transporte e transferência), quando a energia se iguala à energia de limiar de ionização, apesar de ser insuficiente para provocar a ejeção de elétrons do material, a energia é capaz de promover transições entre a banda de valência (BV) a banda de condução (BC), resultando na formação de pares elétrons-buraco (e^-h^+). Relaxações elétron-fônon e transições intrabandas promovem a “termalização” dos pares e^-h^+ , isto é, a diminuição da energia do par e^-h^+ até as bordas das bandas BV e da BC. Durante o processo de migração (transporte) de elétrons e buracos, esses portadores de carga podem recombinar-se com centros de carga positiva (c^+ , defeitos criados devido à ionização do material) gerando fônons de rede ($\hbar\omega$), ficar aprisionados em defeitos intrínsecos do ou em defeitos extrínsecos, em impurezas (OLIVEIRA, 2011).

Durante o processo de transporte, a atração entre elétron e buraco introduz níveis rasos abaixo da banda de condução, nos quais um elétron “ligado” a um buraco pode ficar aprisionado (AHMED, 2007). Como consequência, tem-se a formação de um éxciton auto-aprisionado, *STE*. No caso particular de compostos dopados com íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}), a incidência de fótons energéticos ou mesmo a

cascata de eventos decorrente da incidência desses fótons pode promover transições $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ nos íons Ln^{3+} devido à captura de buracos por esses íons. Os níveis $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ dos íons Ln^{3+} localizam-se próximos à banda de condução, assim, se houver um acoplamento forte entre os níveis $5d$ do íon Ln^{3+} e a banda de condução da matriz, o elétron $5d$ pode ficar deslocalizado na banda de condução. Conseqüentemente, o íon lantanídeo ioniza e assume o estado de oxidação tetravalente (Ln^{4+}), introduzindo níveis e defeitos que atuam como armadilhas e podem capturar elétrons para formar éxcitons aprisionados em impurezas, *ITE* (BELSKY; KRUPA, 1999). Todos esses processos (termalização e transporte) ocorrem em uma escala de tempo de 10^{-16} a 10^{-12} segundos (LECOQ, et al., 2006c; NIKL, 2006; NIKL; LAGUTA; VEDDA, 2008).

Ainda na segunda etapa, os centros luminescentes podem ser excitados pelo impacto com elétrons quentes (*hot electrons*) durante o processo de termalização, pela subsequente captura de pares e^-h^+ ou ainda pelo processo de transferência de energia entre sensibilizador e ativador. Os processos de excitação dos centros luminescentes (transferência) ocorrem num intervalo de tempo de 10^{-12} a 10^{-8} segundos.

Finalmente, no terceiro estágio (emissão de luz), o centro luminescente excitado retorna ao estado fundamental pelo processo de supressão não-radiativa ou pela emissão de fótons (processo radiativo). O processo radiativo pode ser curto (10^{-9} a 10^{-3} s) para a recombinação e^-h^+ , para a emissão a partir de éxcitons e para a recombinação eletrônica ou pode levar vários minutos para o caso de processos altamente proibidos.

1.3 Características para aplicação de materiais cintiladores

Atualmente, a necessidade de pesquisa na área da cintilação é fundamentalmente importante, pois todos os materiais utilizados nas mais diversas áreas de aplicação ainda precisam ter uma ou mais de suas propriedades melhoradas (WEBER, 2002). Como mencionado anteriormente, com o avanço da ciência e engenharia de materiais, é possível modelar materiais cintiladores promissores e de alto desempenho a fim de minimizar as deficiências com relação à aplicabilidade desses materiais nas diversas áreas.

Nesse ponto vale ressaltar que são inúmeras as propriedades de um material diretamente relacionadas com o desempenho quando utilizado como cintilador em um dispositivo, visto que o mecanismo de cintilação é complexo e depende de várias características do material, que incluem composição, forma, conformação e propriedades físico-químicas. Conseqüentemente, essas características definem a eficiência do material com relação à conversão de radiações ionizantes em luz. Essas características relacionadas à aplicação de materiais cintiladores podem ser trabalhadas e melhoradas desde a composição do material passando pela preparação e caracterização do mesmo até a adequação deste ao dispositivo.

As principais características necessárias à aplicação de materiais cintiladores podem ser divididas em dois grupos, destacando as características físico-químicas e as características tecnológicas do material. As características físico-químicas de um material cintilador são aquelas atreladas às suas propriedades físico-químicas relacionadas ao fenômeno da cintilação e à interação entre radiação ionizante e matéria. Pode-se então destacar a densidade, a estabilidade química e física e as propriedades luminescentes. Por sua vez, as características tecnológicas estão atreladas à classe, conformação e produção do material e do dispositivo.

Assim, controlar as características tecnológicas permite modelar materiais que apresentem as características físico-químicas de interesse para uma determinada aplicação. Da mesma forma, apenas as características físico-químicas não são suficientes para definir a aplicabilidade do material, pois antes é necessário levar em conta seus aspectos tecnológicos. Para que se possa definir a aplicabilidade de um material cintilador é importante que exista compatibilidade entre as características físico-químicas e tecnológicas que encerram esse material.

1.3.1 Características físico-químicas

Dentre as características físico-químicas, aquelas de maior importância com relação ao fenômeno da cintilação são (i) a densidade, (ii) a estabilidade química e física e (iii) as propriedades luminescentes. No caso particular das propriedades luminescentes, destacam-se os aspectos relacionados à região espectral de emissão, o tempo de vida e o rendimento quântico (CEBIM, 2008; DERENZO, et al., 2003; GRABMAIER, 1994; LECOQ, 1994).

1.3.1.1 Densidade

Materiais que apresentam densidade alta apresentam grande poder de absorção (*stopping power*) e conseqüentemente, possuem maior eficiência no processo de absorção e conversão da radiação ionizante incidente. Valores elevados de densidade geralmente estão associados a materiais constituídos por elementos pesados (de número atômico alto) e com estruturas compactas. No caso particular de materiais utilizados para detecção de raios X, os elementos mais pesados apresentam elevados coeficientes de atenuação de massa de raios X (*X-rays mass attenuation coefficient*) e conseqüentemente, maior capacidade de absorção dessa radiação (OLIVEIRA, 2011).

A **Equação 1** descreve como um feixe incidente de raios X de intensidade I_0 é atenuado ao atravessar um material de espessura x e coeficiente de atenuação de massa de raios X μ .

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

Equação 1

Se o material é uma substância simples, então μ é característico do elemento que a constitui e é dado pelo produto da densidade do elemento (ρ) pelo coeficiente de atenuação de massa de raios X específico do elemento (μ_e). Por sua vez, se o material é uma substância composta, então μ é substituído pelo coeficiente de atenuação de massa de raios X do composto ($\mu_{(cpt)}$) dado pela **Equação 2** e que leva em consideração a densidade do composto ($\rho_{(cpt)}$), a fração em massa ($a_{(i)}$) e o coeficiente de atenuação de massa de raios X específico ($\mu_{e(i)}$) de cada elemento i constituinte do composto.

$$\mu_{(cpt)} = \rho_{(cpt)} \sum a_{(i)} \mu_{e(i)}$$

Equação 2

Dessa forma, quanto maior a densidade do material e quanto mais pesados os elementos que o constitui, maior será o valor de $\mu_{(cpt)}$. Portanto, maior será a absorção e atenuação de raios X por esse material, reduzindo a quantidade de material necessária para sua aplicação (OLIVEIRA, 2011).

1.3.1.2 Estabilidade química e física

Um material cintilador deve apresentar alta estabilidade química e resistência mecânica, bem como resistência às radiações incidentes. Estes fatores contribuem para que a eficiência de cintilação não diminua com o decorrer do tempo, aumentando a durabilidade das propriedades que garantem a aplicabilidade do material.

É importante destacar que os elementos constituintes do material cintilador devem apresentar estado de oxidação estável, uma vez que a incidência de radiações de alta energia proporciona a ejeção de elétrons dos átomos que constituem o material. Dessa forma, se um elemento tende a sofrer alterações em seu estado de oxidação, é provável que o estado de oxidação original não seja restituído após a cascata de eventos decorrente da primeira e segunda etapa do mecanismo de cintilação, alterando a composição química do composto e criando defeitos que podem atuar como supressores nas diversas etapas do mecanismo de cintilação. Assim, elementos com estado de oxidação estável são melhores constituintes para materiais cuja finalidade é a exposição a radiações altamente energéticas, capazes de proporcionar a ionização dos átomos. Outro aspecto desejável é que o material deve ser inerte, ou seja, não deve sofrer alterações químicas com a exposição ao ar ou à luz, não deve ser higroscópico ou sofrer decomposição (OLIVEIRA, 2011).

1.3.1.3 Propriedades luminescentes

Com relação às propriedades luminescentes, destacam-se os aspectos relacionados à região espectral de emissão, o tempo de vida e o rendimento quântico.

Cintiladores com alto rendimento quântico são capazes de converter em maior escala a radiação ionizante incidente em luz. Por isso permitem melhorar a precisão e a resolução na detecção dos fótons emitidos. Entretanto, para se obter um elevado rendimento luminescente, é requerido um material com alta eficiência na criação de pares elétron-buraco (e^-h^+), na formação de éxcitons, na captura de energia pelos centros luminescentes e na emissão a partir destes centros. No caso de aplicações em radiologia médica, materiais com altos rendimentos permitem a obtenção de imagens com menores doses de incidência de radiações no paciente e maior resolução espacial.

A região espectral de emissão determina o tipo de fotodetector a ser utilizado, pois o espectro de emissão do cintilador deve coincidir com a região do espectro de maior sensibilidade dos fotodetectores empregados nos dispositivos (MIURA, 2006), que atualmente é, em sua maioria, na região azul e verde do espectro eletromagnético.

Por fim, o tempo de vida característico do processo de emissão de luz também é importante, pois cada aplicação apresenta um intervalo de tempo de vida ótimo para o desempenho adequado do dispositivo que faz uso de um material cintilador. Por exemplo, na obtenção de imagens para aplicações médicas, tempos de vida da ordem de milissegundos (ms) são satisfatórios em radiografia planar de raios X, pois a obtenção da imagem é estática. Já em aplicações que requerem a geração de imagens sucessivas (dinâmicas), é importante que o tempo de decaimento seja da ordem de nanossegundos (ns) ou microssegundos (μ s) para aumentar a qualidade e a resolução temporal das imagens (OLIVEIRA, 2011).

1.3.2 Características tecnológicas

Dentre as características tecnológicas, aquelas de maior importância com relação ao fenômeno da cintilação são (i) a classe, (ii) a conformação e (iii) a obtenção e custo. No caso particular dos aspectos relacionados à obtenção e custo, destacam-se a composição, o método e as condições de síntese.

1.3.2.1 Classe

Um aspecto importante que define a aplicabilidade de um material cintilador é a classe do composto utilizado. Cintiladores inorgânicos, orgânicos, compósitos, poliméricos, plásticos, dentre outras classes de materiais podem ser utilizados nas mais diversas aplicações.

A maioria dos cintiladores inorgânicos apresenta estrutura cristalina. São, em geral, mais densos e seus elementos apresentam números atômicos mais elevados que os cintiladores orgânicos. Também possuem elevado rendimento quântico quando comparado aos cintiladores orgânicos. Por esse motivo, são usados em aplicações onde é requerido grande poder de absorção (*stopping power*) das

radiações incidentes, como na área de geração de imagens para diagnóstico médico (Ahmed, 2007).

Cintiladores orgânicos são amplamente utilizados em detectores de radiação α e β . Dentre os cintiladores orgânicos, destacam-se os cintiladores plásticos. A maioria dos cintiladores plásticos é constituída de materiais cintiladores orgânicos suportados em matrizes poliméricas (AHMED, 2007; BEDDAR, 2006). Geralmente, esses cintiladores são suportados em redes poliméricas de polimetilmetacrilato (PMMA), álcool polivinílico (PVA), poliestireno, dentre outros polímeros.

Os materiais cintiladores inorgânicos apresentam algumas vantagens frente aos orgânicos, tais como maior densidade e número atômico efetivo e menor degradação das propriedades cintilantes decorrente da incidência de radiação ionizante. Assim, o estudo das propriedades luminescentes de cintiladores compósitos torna-se cada vez mais importante, pois alia as propriedades de cintilação dos materiais inorgânicos com as propriedades dos filmes poliméricos, tais como transparência, flexibilidade e utilização de menores quantidades do cintilador.

1.3.2.2 Conformação

Um fator importante a ser considerado na busca por cintiladores eficientes está relacionado à conformação, pois esta tem impacto direto no custo e na aplicabilidade do material.

Materiais sinterizados, monocristais ou pastilhas cerâmicas são muito utilizados em dispositivos cintiladores, pois estes apresentam grande capacidade de absorção das radiações incidentes, valores elevados de eficiência e sofrem pouca degradação física e química com a incidência das radiações ionizantes. No entanto, a preparação de materiais sinterizados, cerâmicas compactas ou monocristais envolvem elevadas temperaturas e pressões, alto consumo de energia e procedimentos elaborados e dispendiosos e o emprego dessas conformações requer quantidades relativamente grandes de material (WISNIEWSKI, et al., 2008).

Assim, a obtenção de pós nanocristalinos de materiais cintiladores tem sido o foco de diversas pesquisas atuais, uma vez que o uso de materiais na forma de pó abre novas possibilidades de aplicações e pode ser considerada uma alternativa à utilização de sinterizados, cerâmicas compactas ou monocristais (JALABADZE et al., 2008). Em pós nanocristalinos, é possível aperfeiçoar as propriedades luminescentes

controlando a morfologia das nanopartículas permitindo, em alguns casos, a preparação de estruturas com rendimento quântico superiores aos monocristais (SHMURAK et al., 2005). A aplicação de cintiladores nanocristalinos pode melhorar a eficiência de dispositivos detectores de raios X e aumentar o rendimento luminescente, a sensibilidade e a resistência às radiações incidentes, reduzindo os custos de montagem e operação dos dispositivos (KLASSEN et al., 2008). O estudo do mecanismo e dos parâmetros que definem a eficiência de cintilação em nanopartículas também tem sido foco de pesquisas recentes.

Além disso, a utilização de materiais nanocristalinos abre a possibilidade de obtenção de filmes compósitos. Filmes contendo materiais cintiladores obtidos pela dispersão do material na forma de pó em matrizes poliméricas é uma alternativa interessante ao uso de monocristais ou pastilhas cerâmicas (AHMED, 2007; SALIMGAREEVA; KOLESOV, 2005), pois a conformação do material na forma de filme é particularmente viável, uma vez que permite alcançar as propriedades desejadas com a utilização de pouca quantidade de material.

Além da viabilidade econômica, a conformação em filme possibilita a obtenção de cintiladores com propriedades interessantes tais como flexibilidade, controle das propriedades ópticas e fácil modelagem de tamanho e forma. Essas particularidades viabilizam a aplicabilidade dos filmes, pois permitem moldar cintiladores com propriedades otimizadas para a construção de detectores de radiações ionizantes de acordo com as características desejadas para o detector em questão.

1.3.2.3 Obtenção e custo

O método de preparação do material tem efeito direto nas propriedades finais deste e deve ser relativamente simples e com alta reprodutibilidade. É necessário ainda levar em conta a forma física integrada do material, que pode ser pó, filme, compacto cerâmico ou monocristal, pois esta definirá qual o método de obtenção a ser empregado e o custo final do material e conseqüentemente, do dispositivo.

Em geral, os métodos de síntese empregados na preparação de cintiladores inorgânicos (monocristais, cerâmicos compactos ou nanoparticulados) requerem a utilização de altas pressões e elevadas temperaturas de tratamento térmico durante longos períodos de tempo. O método de preparação via síntese de estado sólido ou o

crescimento de monocristais pelo método Czochralski, por exemplo, são alguns dos mais difundidos (LECOQ, et al., 2006).

Nesse contexto, os métodos em solução têm se mostrado vantajosos principalmente no que diz respeito às temperaturas de obtenção de fases e melhores condições de dopagens por facilitarem a mistura dos íons em nível atômico, o que resulta na melhor distribuição dos dopantes ao longo da matriz hospedeira.

Dentre os métodos de síntese possíveis, destaca-se o método de precipitação homogênea, pois, viabiliza o controle morfológico das partículas, e partículas precisamente controladas afetam propriedades dos materiais como cor, pureza, além de facilitar o cálculo de suas propriedades óticas, em materiais luminescentes são preferencias para fabricação de dispositivos óticos (PIRES, 2001). Hidróxicarbonatos são precursores interessantes na preparação de nanoestruturas e recentemente tem um grande interesse nas aplicações de nanoestruturas em áreas como catalise (NAKAGAWA et al, 2016) e na preparação de supercapacitores (MASIKHWA et al., 2015) devido as diferenças nas propriedades entre nanoestruturas e materiais em bulk. As principais características do precursor utilizado, hidróxicarbonato, podem ser conservadas após sua decomposição térmica para formação de outros compostos (PIRES, 2001; NAKAGAWA et al 2016). Sendo assim são materiais promissores para preparação de novos cintiladores.

1.4 Ciclotrifosfato de gadolínio

A grande maioria dos cintiladores empregam oxissulfeto de gadolínio ou cristais de iodeto de cério (BECKERT et al 2016), oxissulfetos possui um custo de produção barato porem um qualidade de absorção de raios X reduzida , em contraste com iodeto de cério que possui uma alta qualidade e um preço alto de produção, assim há um grande interesse no desenvolvimento de materiais cintiladores alternativos reduzindo o custo de produção sem comprometer a qualidade, especialmente o desenvolvimento de cintiladores nano particulados (WISNIEWSKI et al 2009; .MICHAIL et al 2014).

Trimetafosfatos de lantanídeos trivalentes (La^{3+} , Ce^{3+} e Pr^{3+}) foram inicialmente estudados por Serra e Giesbrecht (SERRA, 1968) e sua estrutura cristalina foi descrita duas décadas depois (MATUSZEWSKI et al., 1988)

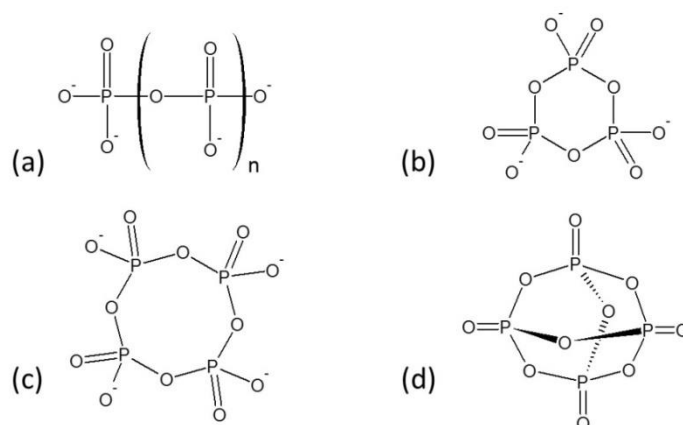


Figura 1 - Tipos de polifosfato.

Fonte: autor

(a) polifosfato; (b) o mais comum dos metafosfatos cíclicos - cicl trifosfato; (c) tetraciclofosfato e (d) o último dos ultrafosfatos P_4O_{10} .

As propriedades estruturais e luminescentes de metafosfatos de terras raras são conhecidas e extensamente estudadas, por isso há um grande interesse em suas aplicações como materiais luminescentes (KILIAAN; VAN HERWIJNEN; BLASSE, 1988; DORENBOS et al 2014). Um estudo de metafosfatos indica que esses materiais apresentam características promissoras para cintilação (JOUINI et al 2003; TERNANE et al 2008). Assim o objetivo desse trabalho é desenvolver metafosfatos de terras partindo do precursor hidróxicarbonato e subsequentemente avaliar aplicação dos metafosfatos de terras raras como alternativa aos cintiladores atuais.

Compostos contendo Gd^{3+} na matriz são promissores em aplicações na área da cintilação devido a elevada densidade desses materiais, explicada pelo elevado valor de número atômico do gadolínio, o que proporciona grande capacidade de absorção de radiações ionizantes. Além disso, os íons Gd^{3+} possuem estado de oxidação estável (+3), portanto matrizes contendo gadolínio apresentam poucos defeitos que levam a criação de níveis de energia na zona proibida e exercem pouca influência sobre a captura de pares e-h, aumentando a eficiência do processo de transferência de energia para os centros luminescentes, além de que o íon Gd^{3+} é capaz de transferir energia para íons lantanídeos (em especial Tb^{3+} e Eu^{3+} que apresentam intensa emissão na região do visível), sendo utilizado como ativador em diversas matrizes (OLIVEIRA, 2011).

A escolha do íon Eu^{3+} é atribuído a suas propriedades de sonda estrutural e a intenção emissão na região do vermelho, além do interesse no desenvolvimento de cintiladores dopados com európio (SEFERIS et al 2014). O Tb^{3+} possui uma emissão

intensa na região do verde e intensamente estudado e empregado em cintiladores (LECOQ P 2015). O íon Sm^{3+} apesar de possuir uma menor intensidade do que o európio na região do vermelho é estudado como alternativa ao európio devido ao menor custo e podendo apresentar transições mais rápidas que as transições 4f európio que geralmente são mais lentas para aplicações em cintilação (DIXIE L.C et al 2014).

Atualmente, materiais nanoparticulados são opções interessante para a substituição de monocristais ou cerâmicas policristalinas densificadas (VEDDA et al 2010], conformações extensamente utilizadas em detecção de radiações ionizantes. A obtenção de monocristais – feita através dos métodos de crescimento como Czochralski e/ou Brindgman – é confiável, no entanto são extremamente laboriosas, consomem enorme quantidade de tempo e em geral produzem pequenas quantidades de material (SHENOY P et al 2010).

1.5 Hidroxicarbonato de Terras raras

A produção de material nanoparticulado direta ou indiretamente por via húmida envolve condições mais amenas, permite a obtenção de uma vasta gama de composições com controle rigoroso da pureza e da concentração de dopantes utilizados (D'ASSUNÇÃO et al 1989), além de possibilitar o planejamento morfológico e de dimensionalidade das partículas e agregados que constituem o material pelo ajuste das condições de preparação.

O tratamento térmico de precursores adequados obtidos por via húmida constitui um dos métodos mais confiáveis para a obtenção de materiais nanoparticulados com controle de tamanho e forma de estruturas. Um dos precursores mais versáteis de materiais luminescentes baseados em lantanídeos – comumente utilizados como cintiladores - é o hidróxicarbonato (CEBIM, 2008). Formado rapidamente por precipitação homogênea, permite a preparação de partículas esféricas com distribuição estreita de tamanho, em faixas de dezenas a centenas de nanômetros (SILVA, CEBIM et al 2008). Quando tratado termicamente em condições controladas – mesmo em presença de outros reagentes – dá origem a materiais formados por partículas de mesmas características morfológicas de partida, sendo observado ligeiro crescimento por conta do tratamento térmico (CEBIM 2008).

Materiais luminescentes e cintiladores como, óxidos, oxissulfetos, oxissilicatos e silicatos de lantanídeos foram preparados com sucesso, exibindo características óticas desejadas para aplicação em dispositivos luminescentes de alto desempenho.

A cintilação ou radioluminescência de materiais nanoparticulados constitui um desafio recente em espectroscopia e pouca informação sobre mecanismo do processo é conhecido. Infere-se apenas os efeitos de carregamento, já que o processo de ionização pode extrapolar os limites físicos da partícula e obviamente os efeitos de confinamento quântico associado às nanopartículas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Os objetivos gerais deste trabalho é a preparação do GdP_3O_9 a partir da reação entre $\text{Gd}(\text{OH})\text{CO}_3$ e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, e o estudo das propriedades luminescentes dos materiais GdP_3O_9 (nominalmente puros e dopados com Eu^{3+} , Tb^{3+} e Sm^{3+}) quando excitados por raios X.

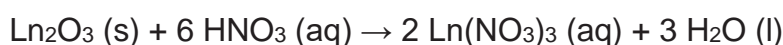
2.2 Objetivos específicos

- I. Preparação dos materiais através do método da precipitação homogênea
- II. Caracterização estrutural e espectroscópica dos materiais obtidos por difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), espectroscopia de fotoluminescência (EFL) e espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL) e microscopia MEV-FEG
- III. Estudo das propriedades luminescentes dos materiais obtidos com excitação por radiação ultravioleta e por raios X;
- IV. Investigação das propriedades de cintilação dos materiais obtidos em função da potência do feixe de raios X, do tempo de exposição (dano por radiação)
- V. Determinar a morfologia do material obtido e se o mesmo manteve as características morfológicas do precursor após a síntese.

3 EXPERIMENTAL

3.1 Preparação das soluções de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$

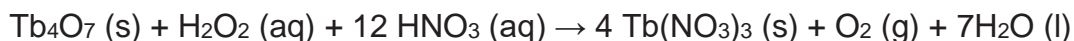
As soluções de nitrato de lantanídeo, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ com $\text{Ln} = \text{Gd}^{3+}, \text{Lu}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ e Pr^{3+} , foram preparadas a partir dos respectivos óxidos de lantanídeos, Ln_2O_3 (99,9%). Os óxidos foram dissolvidos em solução de ácido nítrico de concentração $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando quantidades estequiométricas dos reagentes, segundo a equação química abaixo.



Equação 3

Nos casos particulares da preparação de nitrato de térbio e nitrato de praseodímio, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ o óxidos precursor, Tb_4O_7 , contém uma mistura de íons lantanídeos nos estados de oxidação (+3) e (+4),

Por essa razão, também foi utilizado peróxido de hidrogênio na abertura desses óxidos para a redução dos íons Ln^{4+} a Ln^{3+} , como mostram as equações químicas abaixo.



Equação 4

Cada uma das soluções dos sais $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ resultantes foram transferidas para balão volumétrico de 250 mL, cujo volume foi completado com água destilada, e devidamente estocadas. A concentração das soluções foi determinada por titulação complexométrica utilizando solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA sal dissódico. A titulação foi realizada em meio tamponado ($\text{pH} = 6,0$ - tampão $\text{CH}_3\text{COO}^- / \text{CH}_3\text{COOH}$) e utilizando indicador alaranjado de xilenol (*Xilenol Orange*).

3.2 Preparação do Precursor $\text{GdOH}(\text{CO}_3)\cdot n\text{H}_2\text{O}$

Os nitratos de terras raras descritos acima, foram adicionados em um balão volumétrico de 500 mL junto com 30g de uréia, completando o volume para 500 mL (o volume das soluções de terras raras utilizados foi ajustado de modo que a solução final tenha uma concentração $0,03 \text{ mol L}^{-1}$) a solução resultante foi transferida para um balão de fundo redondo de 500 mL e o pH ajustado para aproximadamente 5,00 utilizando gotas de uma solução básica de NH_4OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O Balão de fundo redondo contendo a solução foi colocado em evaporador rotatório com banho termostatizado para efetuar a termólise, sob as seguintes condições: tempo 180 min (tempo suficiente para precipitação quantitativa do precursor); temperatura 80°C rotação 6 rpm. Após a termólise o balão foi retirado e deixado em repouso por 1 dia. O sobrenadante foi filtrado a vácuo. O precipitado foi lavado com água deionizada. Em seguida o precipitado foi transferido para um dessecador contendo sílica gel como secante, e manteve-se por 4 dias no dessecador (PIRES, 2001).

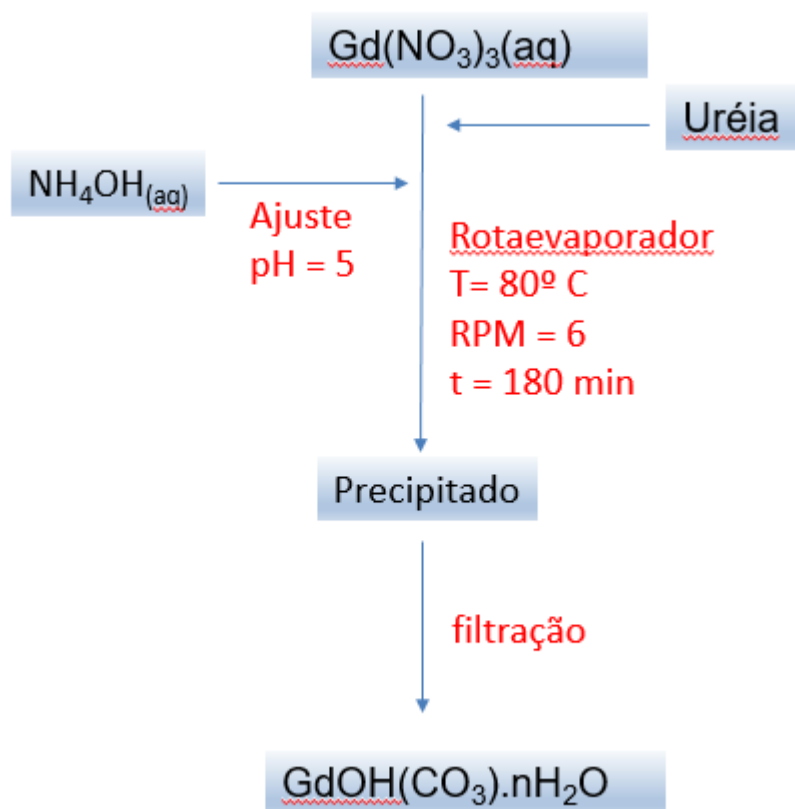
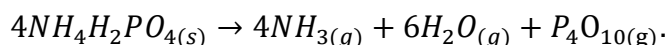


Figura 2 - Fluxograma de preparação do precursor.
Fonte: Autor

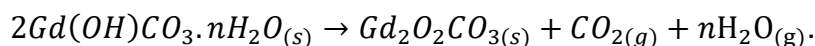
3.3 Preparação do material $GdP_3O_9:Ln^{3+}$ ($Ln = Sm, Eu$ e Tb)

O método de preparação do ciclotrifosfato de gadolínio foi baseado na preparação de materiais luminescentes a partir da decomposição térmica do precursor hidróxicarbonato de gadolínio. A partir deste precursor, vários autores (PIRES, 2001; SILVA, 2008; CEBIM, 2009) prepararam óxidos, oxissulfetos e oxiortosilicatos de lantanídeos. A síntese de estado sólido, em geral, se utiliza óxido de lantanídeos e um sal de fosfato, normalmente, dihidrogenofosfato de amônio para a preparação do GdP_3O_9 . A preparação a partir do $Gd(OH)CO_3 \cdot nH_2O$ se baseará nesses métodos (KILIAAN; VAN HERWIJNEN; BLASSE, 1988), partindo-se da mistura do sal básico com o fosfato de amônio. A formação do ciclotrifosfato de gadolínio a partir do hidróxicarbonato de gadolínio e do dihidrogenofosfato (99% pureza) de amônio pode ser representada através da decomposição térmica de cada um dos reagentes individualmente. O sal ácido decompõe-se a partir de 200°C pela liberação de água e amônia (SHENOY, 2010), com a formação de P_4O_{10} segundo a reação:



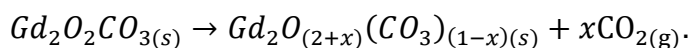
Equação 5

A decomposição se processa até 580°C. Em 220°C o hidróxicarbonato de gadolínio começa a se decompor, processo, este que pode ser representado em três etapas (D'Assunção, 1989).



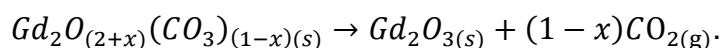
Equação 6

Este processo se dá entre 220 e 463°C, sendo que em seguida a decomposição do oxicarbonato (463-550°C), isto é,



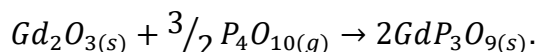
Equação 7

Finalmente ocorre a completa decomposição do intermediário (550-642°C),



Equação 8

A reação de formação do ciclotrifosfato de gadolínio deve de fato ocorrer entre o óxido de gadolínio recém-formado e vapores de P_4O_{10} ,



Equação 9

Com base nas equações acima foi proposto seis métodos de síntese para obtenção do material.

Método 1: Uma mistura de hidróxicarbonato de gadolínio – $\text{GdOH}(\text{CO}_3)\cdot n\text{H}_2\text{O}$ e uma grande quantidade (10 vezes em massa) de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ foi tratada termicamente em forno tubular a 900°C (taxa de aquecimento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$) utilizando atmosfera dinâmica de gás nitrogênio saturada com vapores do $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Método 2: Idem ao método 1, exceto pela temperatura de tratamento térmico (1000°C , taxa de aquecimento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$) em atmosfera dinâmica de nitrogênio sem saturá-la com vapores de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Método 3: uma mistura de $\text{GdOH}(\text{CO}_3)\cdot n\text{H}_2\text{O}$ com excesso (50% em mol) de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ foi aquecido em atmosfera de N_2 seguindo o programa de aquecimento: taxa de aquecimento $15^\circ\text{C}/\text{min}$, patamares 400°C (1h); 700°C (1h); 1000°C (1h). Entre os patamares de aquecimento a amostra foi resfriada a temperatura ambiente e macerada utilizando-se pistilo e almofariz.

Método 4: Idem ao método 3, no entanto, com menor excesso de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (15% em mol).

Método 5: Idem ao método 3, no entanto, com menor excesso de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (10% em mol) e rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Neste método a amostra não era resfriada e macerada entre os patamares de tratamento térmico.

Método 6: Idem ao método 5, no entanto, sem utilizar atmosfera de N_2 .

A diferença dos produtos obtidos pode ser resumida na **tabela 1**

Tabela 1 - Métodos de síntese do material GdP_3O_9

Métodos						
	1	2	3	4	5	6

Quantidade NH₄H₂PO₄ /mol	Excesso 10x	Excesso 10x	Excesso 50%	Excesso 15%	Excesso 10%	Excesso 10%
Atmosfera	N ₂ saturada NH ₄ H ₂ PO ₄	N ₂ (dinâmica)	N ₂ (dinâmica)	N ₂ (dinâmica)	N ₂ (dinâmica)	Ar (estática)
T1/°C	900° C (3h)	1000° C (3h)	400° C (1h)	400° C (1h)	400° C (1h)	400° C (1h)
T2/°C	-	-	700° C (1h)	700° C (1h)	700° C (1h)	700° C (1h)
T3/°C	-	-	1000° C (1h)	1000° C (1h)	1000° C (2h)	1000° C (2h)
Taxa de aquecimento °C/min	15	15	15	15	15	15
Característica do Produto	Pó Cinza	Pó Cinza	Pó Cinza	Pó Branco	Pó Branco	Pó Branco

*A amostra foi macerada entre as etapas de aquecimento

3.4 Caracterizações

3.4.1 Difratometria de raios X (DRX)

As amostras nominalmente puras e dopadas foram caracterizadas por difratometria de raios X em difratômetro SIEMMENS utilizando radiação K α_1 do cobre (1,5418Å) e monocromador curvo de grafite. Os difratogramas foram obtidos com velocidade de varredura de 0,02°/2s, no intervalo 2 θ de 15° a 45°.

Os tamanhos de cristalito foram obtidos a partir do método de Scherrer para a difração de maior intensidade utilizando dióxido de silício como padrão de difração. Os valores foram calculados segundo a expressão;

$$D = \frac{K\lambda}{\cos\theta\sqrt{\beta_a^2 - \beta_p^2}}$$

Equação 10

Na **equação 10**, D é o tamanho de cristalito, λ o comprimento de onda dos raios X, K é o fator de forma (aqui, considerado 0,9), θ o ângulo de Bragg e β os valores de largura a meia altura da difração de maior intensidade amostra (a) e do padrão (p).

3.4.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Os espectros foram obtidos por reflectância difusa no Espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho médio com transformada de Fourier - VERTEX 70 da BRUKER na região de 400 – 4000 cm^{-1} .

3.4.3 Espectroscopia de fotoluminescência (EFL)

As medidas de espectroscopia de fotoluminescência foram realizadas em espectrofotômetro FLUOROLOG HORIBA JOBIN YVON, modelo FL3-222 com fonte de excitação de lâmpada de xenônio de 450 W. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente (298 K) e em temperatura de nitrogênio líquido (77 K). Também foram realizadas medidas de tempo de vida das amostras, utilizando lâmpada pulsada acoplada ao mesmo espectrofotômetro. Os espectros de excitação e emissão são corrigidos com relação aos sistemas de excitação e detecção. Foram utilizadas fendas de emissão e excitação de 0,50 mm, resolução de 0,20 nm e tempo de aquisição de 1,0 s.

3.4.4 Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL)

As amostras foram excitadas por radiação X gerada em difratômetro de raios X utilizando uma faixa de energia que compreende todo o espectro da radiação x do cobre (incluindo o espectro contínuo e as linhas características do elemento, K_{α} e K_{β}). A emissão foi coletada por fibra ótica em modo front-face ($22,5^{\circ}$) e detectada em espectrofotômetro acoplado a uma câmera CCD. As medidas foram realizadas utilizando fenda de 100 μm e tempo de aquisição de 60 s.

3.4.5 Microscopia de Varredura de Alta Resolução

O Microscópio de Varredura de Alta Resolução (FEG-MEV; JEOL modelo 7500F) permite obtenção de imagens detalhadas da morfologia dos materiais com resolução de até 1 nm e determinação do tamanho de partículas de dimensão mínima

de 10 nm, ressaltando-se que se recomenda não usar este equipamento para determinar o tamanho de partículas ou de poros com dimensões acima de 100 μm . Com a técnica de MEV-FEG é possível obter imagens de topografia utilizando elétrons secundários (SE), estudar a porosidade, defeitos, contaminações, granulometria e morfologia dos materiais. Esta técnica também permite, com o uso de elétrons retroespalhados (BSE), a obtenção de imagens de compostos distintos em uma mesma amostra e, com o uso da espectroscopia por dispersão em energia de raios X (EDS), é possível realizar microanálise química qualitativa pontual ou na forma de mapas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Difratomia de raios X (DRX)

Na **Figura 3** é mostrado os difratogramas de raios X das amostras de GdP_3O_9 nominalmente puro e referente aos métodos de preparo 4, 5 e 6 preparadas neste trabalho. Comparando os difratogramas dos compostos cristalinos com a ficha JCPDF nº. 31-1379 (estrutura monoclinica de grupo espacial $P2_1/c$), constata-se que a fase GdP_3O_9 foi obtida, não sendo observados picos referentes a fases espúrias, como Gd_2O_3 ou GdP_3O_9 ortorrômbico.

Sendo que o metafosfato de lantanídeo de estequiometria LnP_3O_9 cristaliza-se ou numa estrutura ortorrômbica de grupo espacial $C222_1$ ou monoclinica de grupo espacial $P2_1/c$ (KILIAAN; VAN HERWIJNEN; BLASSE,1988). O tipo de estrutura depende do raio iônico do lantanídeo em questão. Os maiores (La-Gd) cristalizam-se segundo a estrutura ortorrômbica, enquanto que os menores (Gd-Lu e Y) possuem estrutura monoclinica (DORENBOS, et al, 2014). No caso do gadolínio as diferentes condições de síntese podem levar a formação das estruturas ortorrômbica **ou** monoclinica (KILIAAN; VAN HERWIJNEN; BLASSE, 1988) ou mesmo uma mistura das duas fases, mas nesta preparação foi observada apenas a formação da estrutura monoclinica.

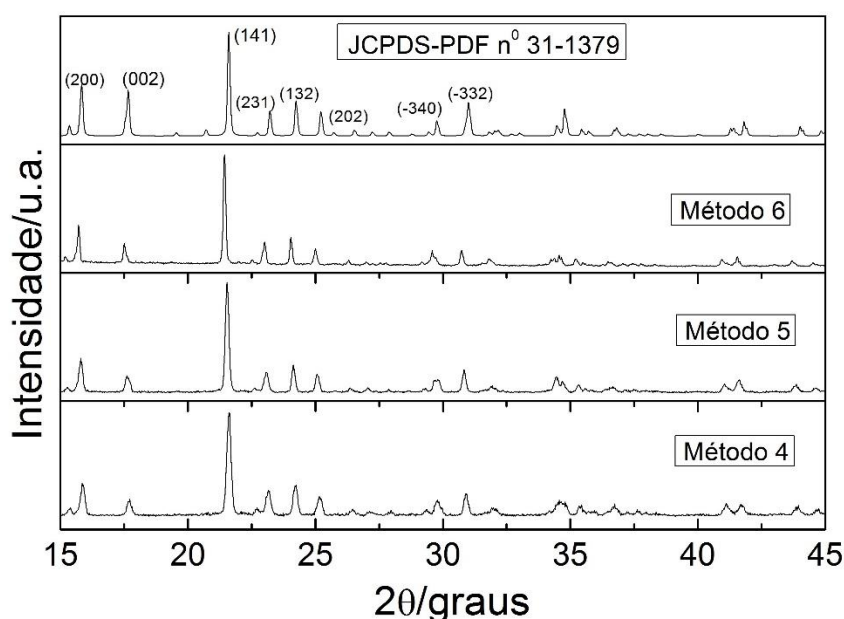


Figura 3 - Difratomias de raios-X dos métodos de preparo 4, 5 e 6 do GdP_3O_9 e da ficha cristalográfica JCPDF nº. 31-1379

Fonte: Autor

Nos métodos de preparo 1, 2 e 3 (**figura 4**) não houve formação de produto cristalino indicando que o excesso de reagente $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ interfere na formação do produto desejado.

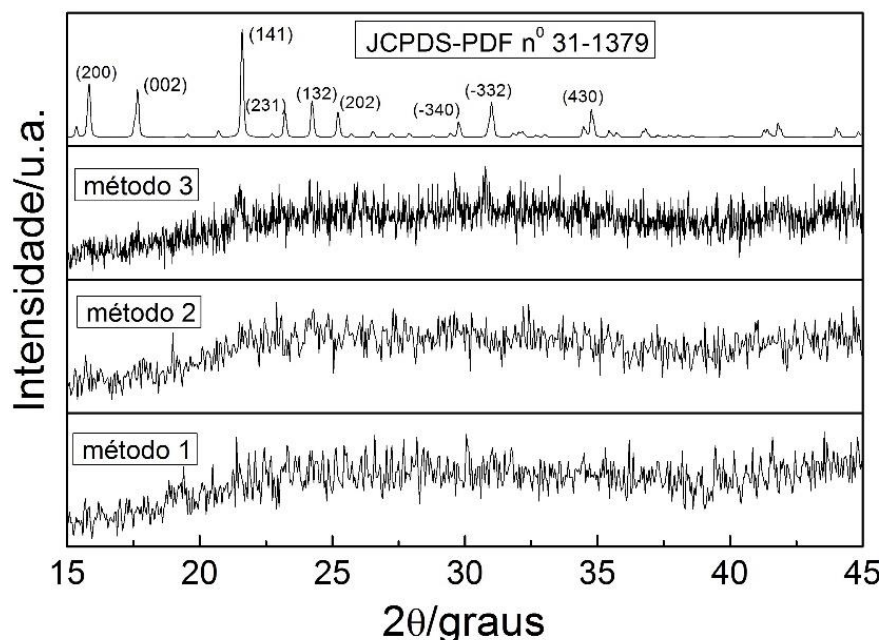


Figura 4 - Difratomogramas de raios-X dos métodos de preparo 1, 2 e 3 do GdP_3O_9 e da ficha cristalográfica

Fonte: Autor

A sínteses dos demais materiais foi feita através do método de preparo 6, devido a esse ser mais simples e de menor custo em relação ao método 4 e 5.

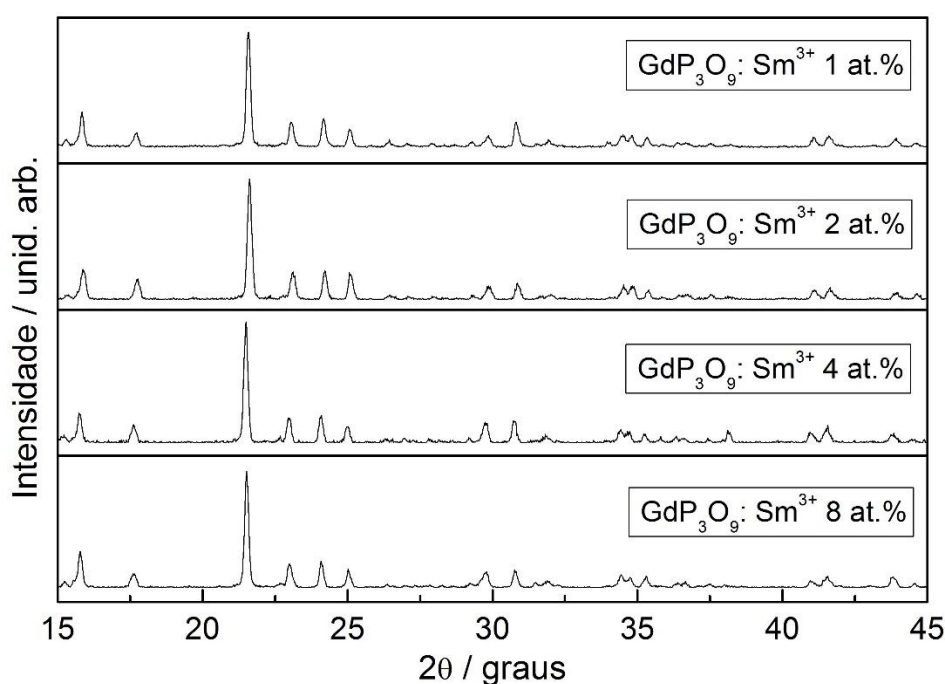


Figura 5 - Difração de raios X dos compostos $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$ 1, 2, 4, e 8 at.% obtidos pelo método de preparação 6

Fonte: Autor

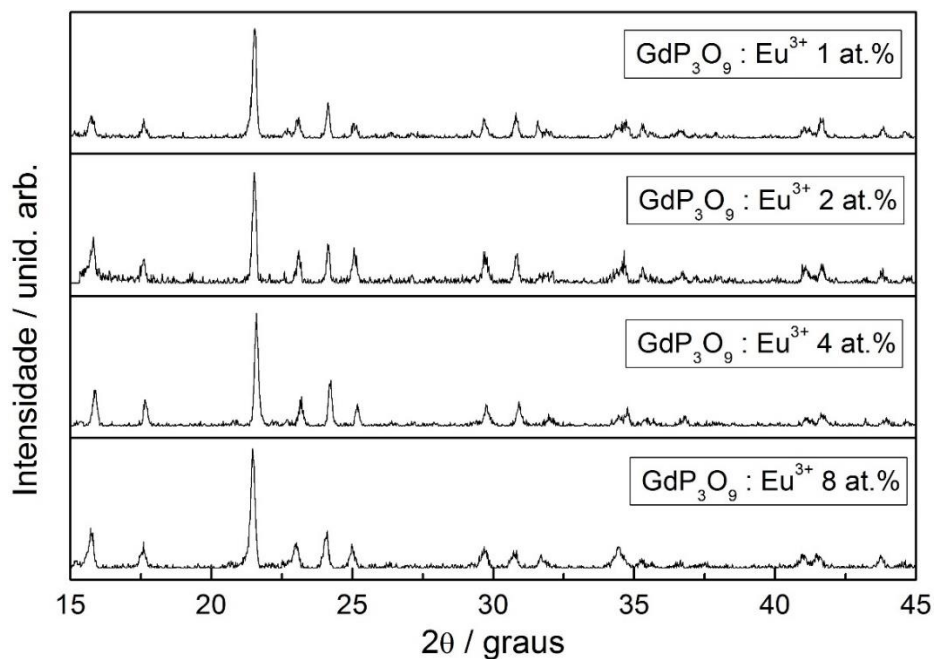


Figura 6 - Difração de raios X dos compostos GdP₃O₉:Eu³⁺ 1, 2, 4, e 8 at.% obtidos pelo método de preparação 6

Fonte: Autor

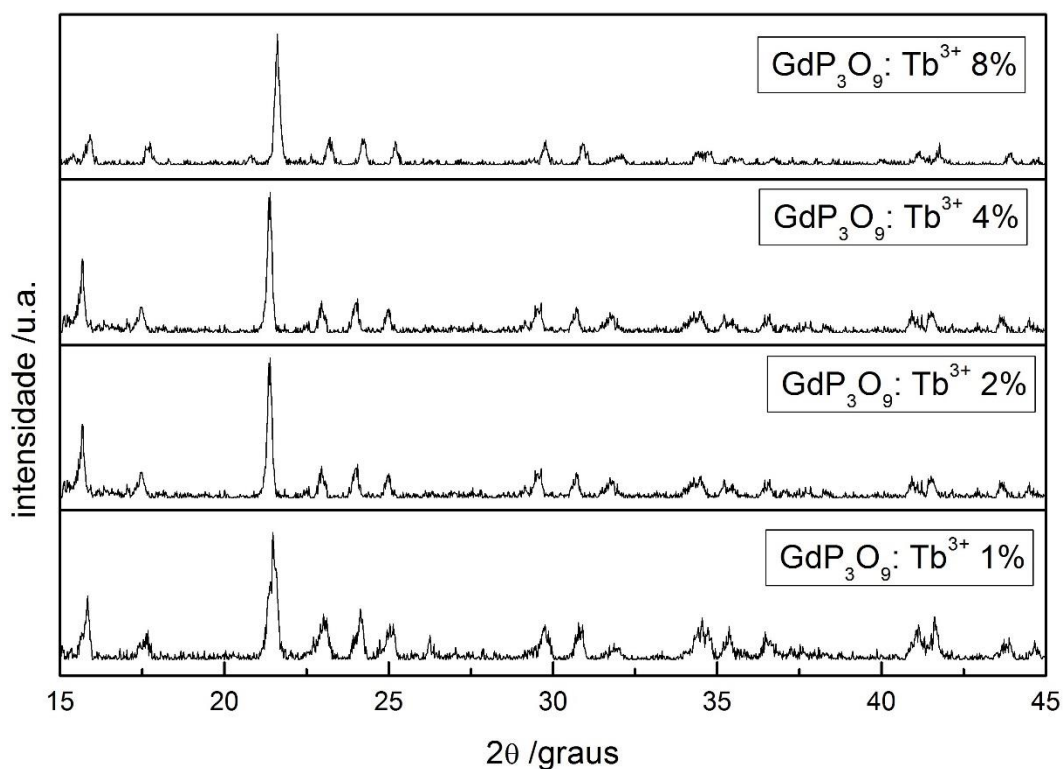


Figura 7 - Difração de raios X dos compostos GdP₃O₉:Tb³⁺ 1, 2, 4, e 8 at.% obtidos pelo método de preparação 6

Fonte: Autor

A difração de raios X dos compostos dopados com Sm³⁺, Eu³⁺ e Tb³⁺ em 1, 2, 4 e 8 at.% apresentou difrações semelhantes a do GdP₃O₉ sem a formação de fases espúrias independentemente da concentração de dopante utilizada na preparação

(**figuras 5 a 7**). Os compostos cristalizaram-se segundo a estrutura monoclínica, de maneira análoga ao composto nominalmente puro. A ausência de fases espúrias nas amostras dopadas indica que não há segregação de fases, ou seja, há a substituição dos íons Gd^{3+} pelos íons dopantes no retículo cristalino. A obtenção de uma solução sólida pode ser atribuída ao método de síntese, que possibilita a mistura dos íons de forma homogênea.

A difração de raios X foi utilizada para o cálculo da distância interplanar (d_{hkl}) da difração mais intensa (associada ao plano 141) e para o cálculo do tamanho de cristalito segundo método de Scherrer. As distâncias interplanares d_{141} são todas semelhantes com desvios que podem ser desprezados. Os tamanhos de cristalito (D) estão em torno de 60 a 75 nm. Os valores de d_{hkl} e D estão na **Tabela 2**.

Tabela 2 - Distancia interplanar do plano mais intenso (141) e tamanho de cristalito calculado pelo método de Scherrer dos compostos $GdP_3O_9:Ln^{3+}$

at.% Ln ³⁺	GdP ₃ O ₉ :Sm ³⁺		GdP ₃ O ₉ :Eu ³⁺		GdP ₃ O ₉ :Tb ³⁺	
	dhkl / angström	D / nm	dhkl / angström	D / nm	dhkl / angström	D / nm
0	4,12 / 63,60					
1	4,11	69,8	4,12	76,2	4,13	33,9*
2	4,11	65,7	4,13	68,2	4,16	72,3
4	4,13	63,5	4,11	75,5	4,15	72,2
8	4,13	65,2	4,14	64,4	4,11	75,6

*medidas obtidas em condições diferentes das demais (difratômetro Rigaku)

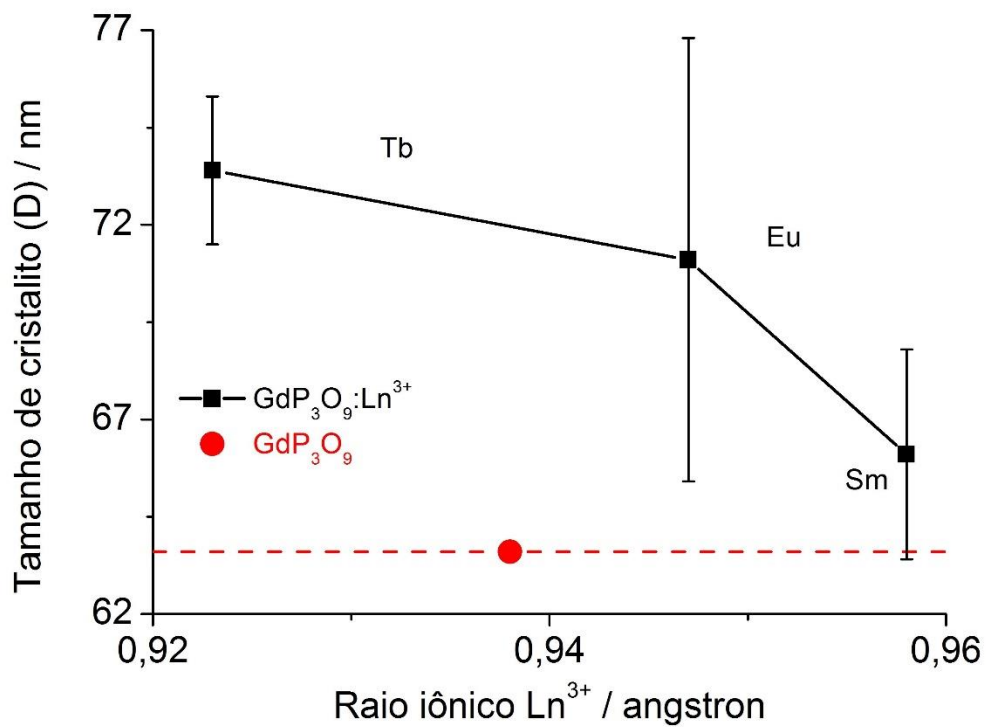


Figura 8 - Variação do tamanho de cristalito calculado pelo método de Scherrer em função do raio iônico do dopante

Fonte: Autor

A variação nas distâncias interplanares é pequena quando comparadas as amostras dopadas com Sm^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} com a nominalmente pura. É observado que o tamanho médio do cristalito aumenta com a diminuição do raio iônico do dopante.

4.2 Rendimento do produto obtido

O rendimento foi calculado com o auxílio das **equações 3 a 10** a massa do óxido foi pesada antes do preparo da solução de nitrato e a partir dessa calculado o rendimento teórico. Após a obtenção do produto final a massa do mesmo foi pesada e comparada com o rendimento teórico e expresso em porcentagem. Os resultados estão apresentados na **Tabela 3** e na **Figura 9**.

Tabela 3 - Rendimento da preparação do $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Ln}^{3+}$

at.% Ln ³⁺	Rendimento da preparação do $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Ln}^{3+}$ / %		
	Sm	Eu	Tb

0	82		
1	88	89	88
2	82	88	85
4	82	88	87
8	87	82	76
Média	84,8	86,8	84,0

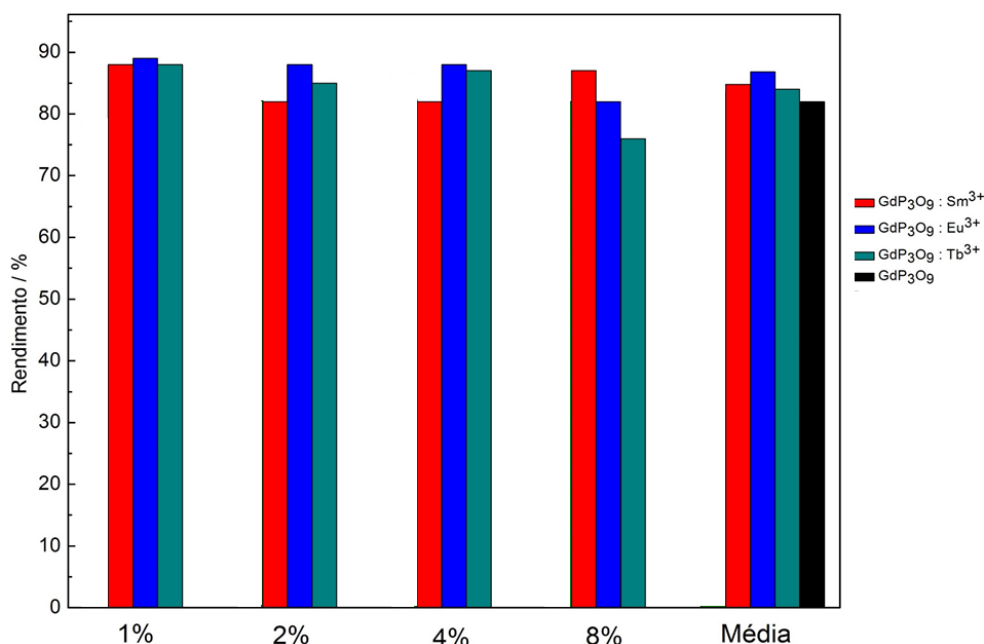


Figura 9 - Rendimento da preparação do GdP₃O₉:Ln³⁺
Fonte: Autor

O rendimento médio foi de 85%, sendo que foi considerada apenas uma molécula de água na fórmula molecular do precursor Gd(OH)CO₃.nH₂O. Esse rendimento pode ser explicado devido a perdas durante o processo de filtração na etapa de obtenção do precursor Gd(OH)CO₃.nH₂O.

4.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Nas **Figuras 10 a 13** são mostrados os espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de GdP₃O₉ nominalmente pura e dopadas com Sm³⁺, Eu³⁺, e Tb³⁺. A atribuição das bandas observadas está na **Tabela 4**

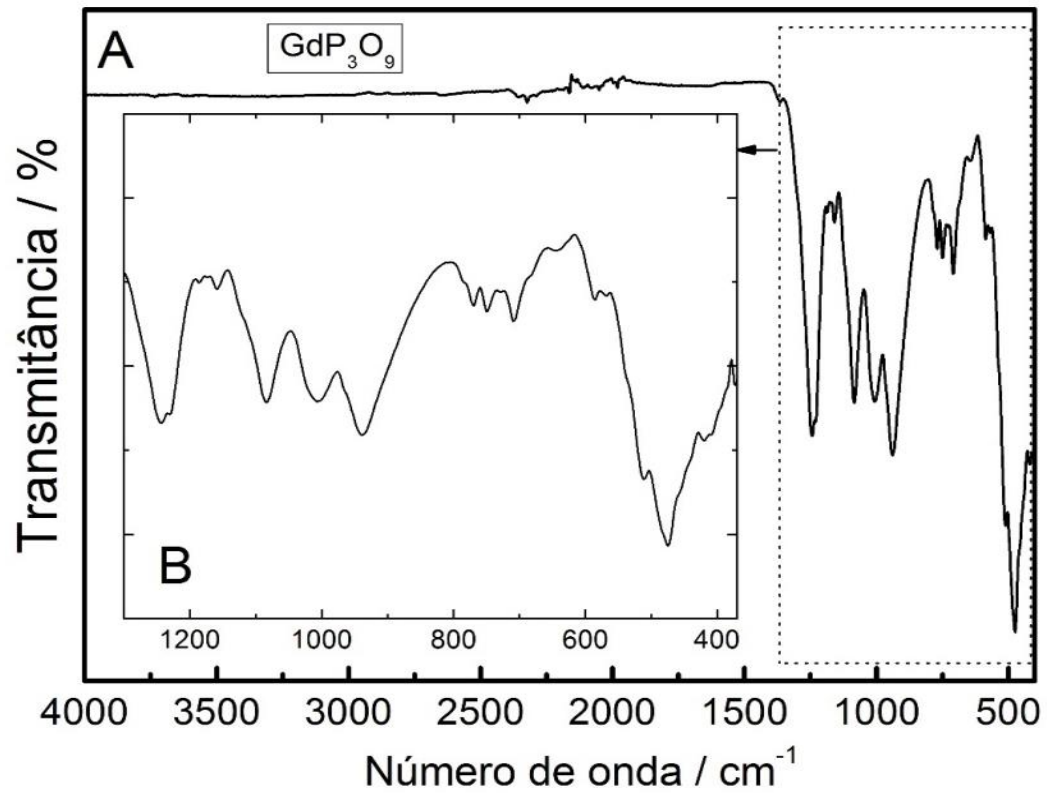


Figura 10 - Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho

Fonte: Obra do Autor

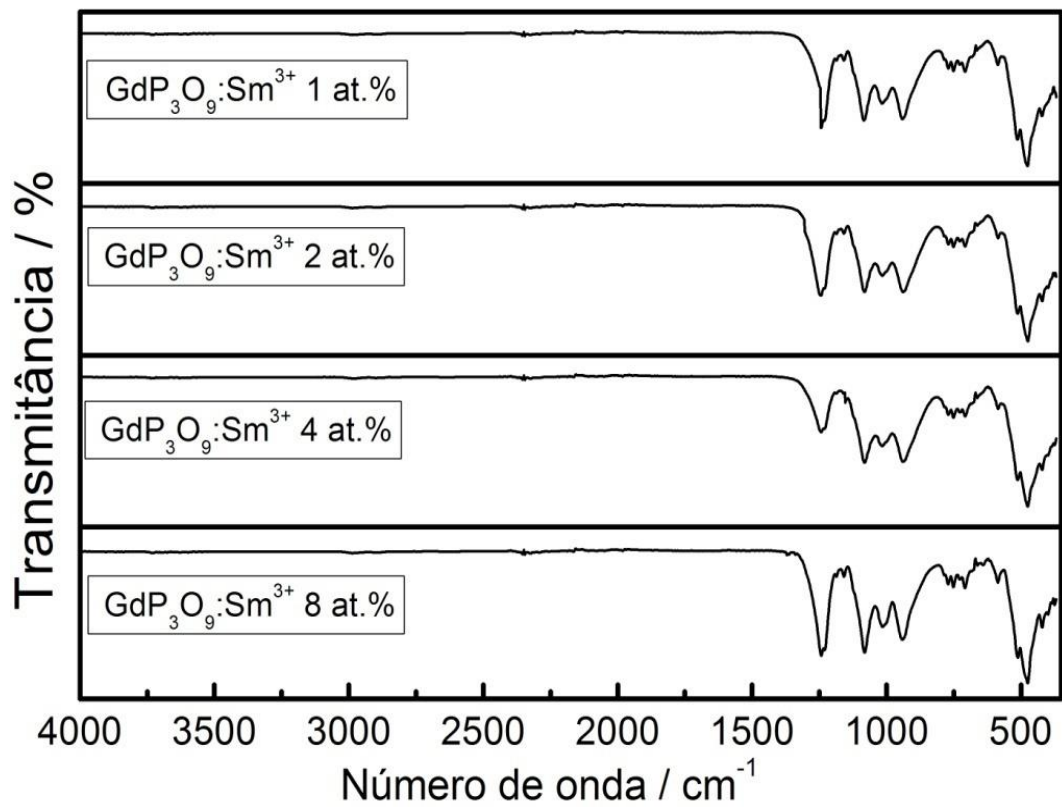


Figura 11 - Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$

Fonte: Autor

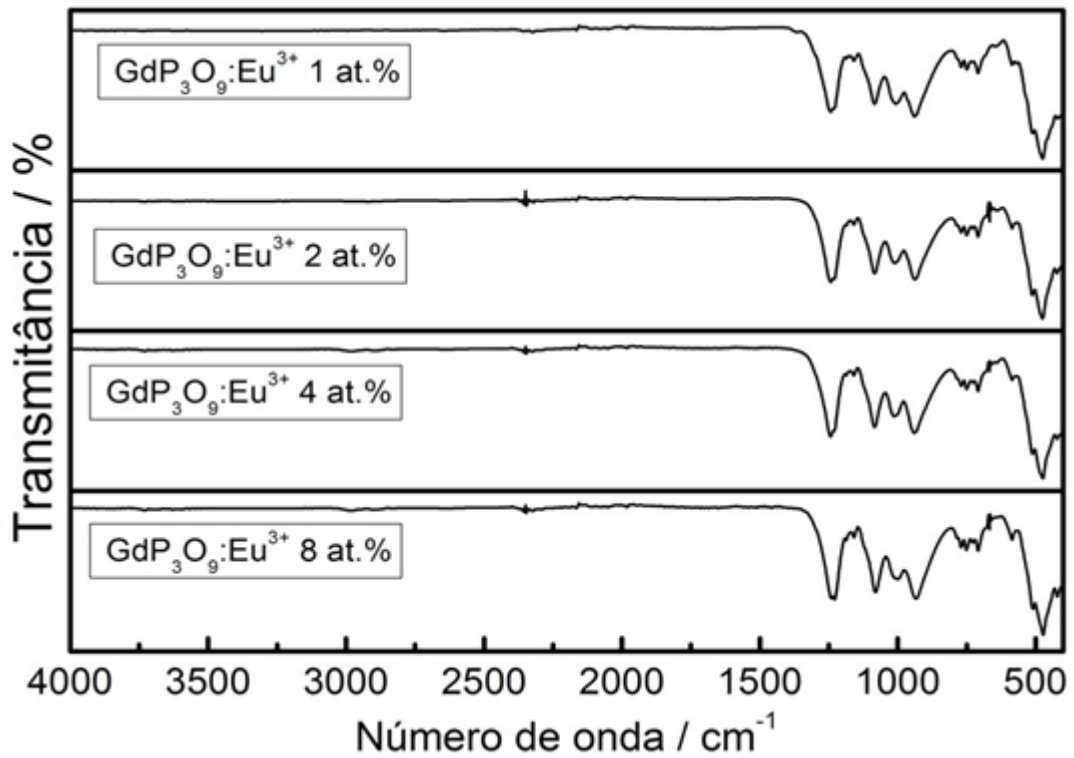


Figura 12 - Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$
 Fonte: Autor

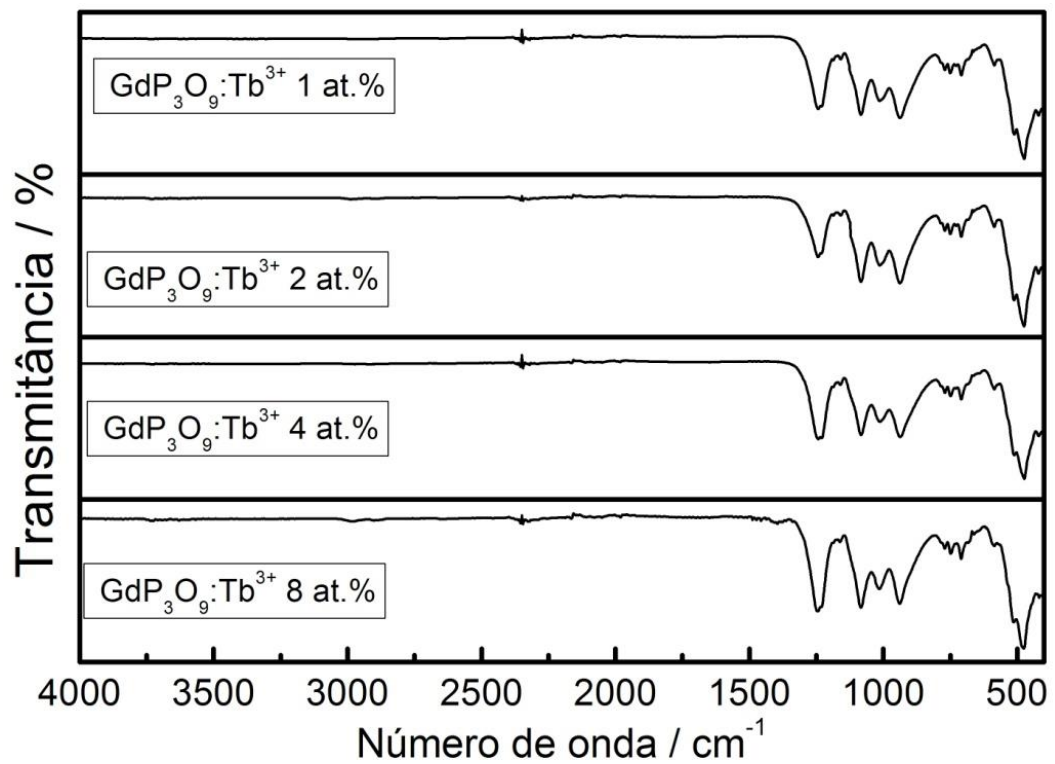


Figura 13 - Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Tb}^{3+}$
 Fonte: Autor

Tabela 4: Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho

Vibração*	$\bar{\nu}$ (GdP ₃ O ₉)/ cm ⁻¹ ***				
	0 at.%	1 at.%	2 at.%	4 at.%	8 at.%
ν_s (O-P-O)	1244(m) ^A	1244(m) ^A	1245(m) ^A	1244(m) ^A	1240(m) ^A
ν_{as} (P-O-P)	1080(m) ^A	1083(m) ^A	1082(m) ^A	1083(m) ^A	1080(m) ^A
	1010(m) ^A	1006(m) ^A	1008(m) ^A	1010(m) ^A	1012(m) ^A
	939(m) ^A	939(m) ^A	939(m) ^A	939(m) ^A	933(m) ^A
ν_s (P-O-P)	770(f) ^A	769(f) ^A	769(f) ^A	771(f) ^A	769(f) ^A
	750(f) ^A	750(f) ^A	750(f) ^A	750(f) ^A	750(f) ^A
	711(f) ^A	711(f) ^A	709(f) ^A	708(f) ^A	707(f) ^A
δ (O-P-O)	477(F) ^A	474(F) ^A	474(F) ^A	474(F) ^A	470(F) ^A

* ν = estiramento; δ = deformação; s = simétrica; as = assimétrica. **F = forte; m = moderada; f = fraca.

*** Representativo de todos os ciclotrifosfatos.

^A(George Socrates Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies – Third Edition).

Em todos os espectros, é observado um comportamento praticamente idêntico das amostras dopadas em relação a nominalmente pura. As bandas concentram-se na região de baixo número de onda, isto é, 390-1500 cm⁻¹. Nos fosfatos, as principais bandas estão associadas as vibrações da ligação (P-O). Em polifosfatos condensados, estiramentos e deformações P-O-P e O-P-O dão origem as bandas de absorção importantes na região do infravermelho. Nos espectros dos compostos GdP₃O₉ nominalmente puro e dopados com Sm³⁺, Eu³⁺ e Tb³⁺ são observados o estiramento simétrico O-P-O centrado em 1244 cm⁻¹, além dos três componentes dos estiramentos simétricos e assimétricos do grupo P-O-P observados em 769, 752 e 707 cm⁻¹; e 1082, 1014 e 937 cm⁻¹ respectivamente. Deformações O-P-O estão em baixo número de onda, sendo presentes bandas centradas em 474 e 420 cm⁻¹.

As duas bandas intensas de estiramento simétrico O-P-O em 1016 cm⁻¹ e estiramento assimétrico em 1244 cm⁻¹ são comuns em ciclofosfatos. A observação dessas bandas representa um bom critério para diferenciar ciclofosfatos de polifosfatos lineares (JOUINI et al 2006). Outra banda característica de ciclofosfato está centrada por volta de 476 cm⁻¹, correspondente a deformação angular O-P-O. As três bandas de estiramento simétrico P-O-P de baixa intensidade indicam a periodicidade do anel do ciclofosfato (DAUB; KAZMIERCZAK; HÖPPE, 2014), em

contraste com o espectro de absorção no infravermelho do ortofosfato, que possui uma banda larga e intensa nessa mesma região.

4.3 Espectroscopia de fotoluminescência (EFL)

4.3.1 $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$

Na **figura 14** são mostrados os espectros de excitação da amostra $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$ monitorado em 599 nm (transição $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$). É possível observar que a excitação direta do íon Sm^{3+} ($^4\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$) é a mais intensa indicando que o íon Gd^{3+} transfere energia de forma menos eficiente para o samário (DORENBOS et al 2014). Isso pode ser explicado devido a interferência de metais de transição presentes como impureza no sal de amônio $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (99% de pureza) aumentando assim a perda por processos não radiativos. Como mostrado nas **figuras 15 a 16**.

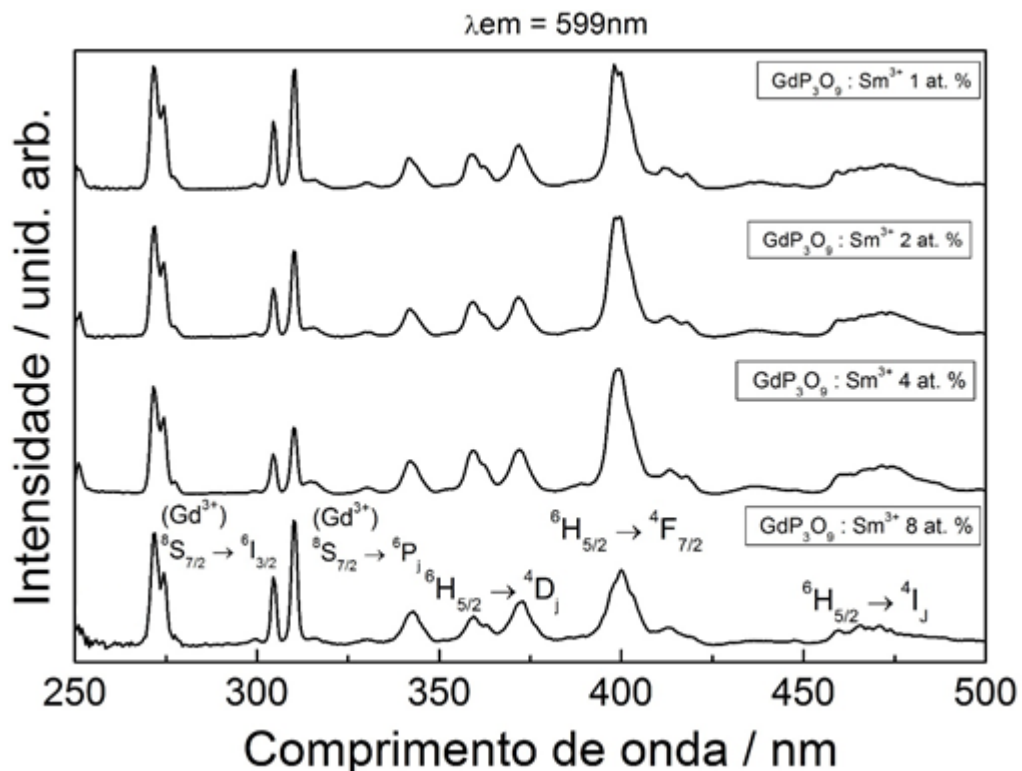


Figura 14 - Espectro de excitação do $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$ com emissão monitorada em 599nm
Fonte: Obra do Autor

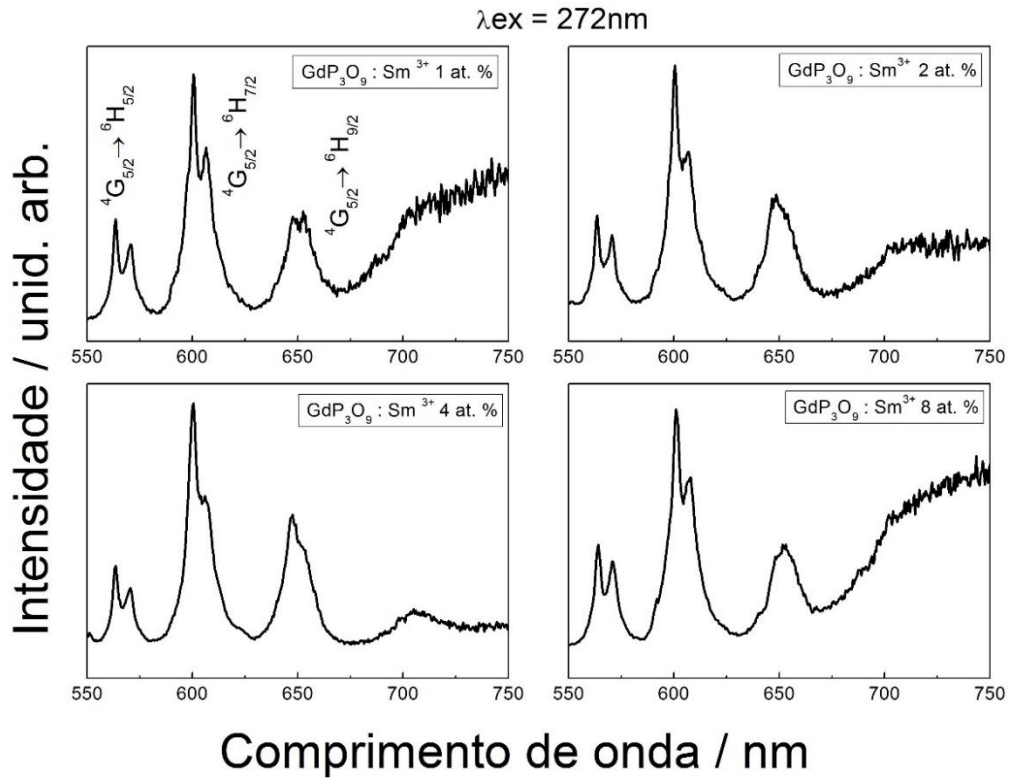


Figura 15 - Espectro de emissão do $\text{GdP}_3\text{O}_9 : \text{Sm}^{3+}$ com excitação em 272nm
Fonte: Autor

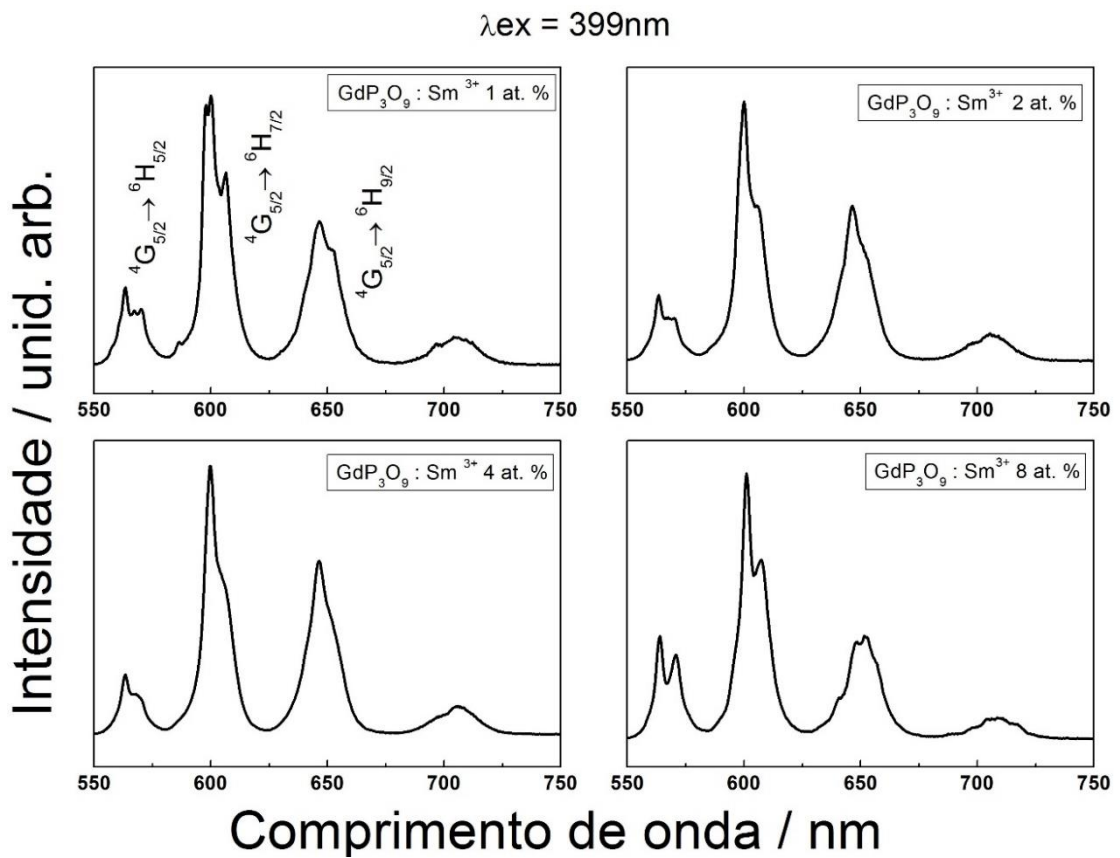


Figura 16 - Espectro de emissão do $\text{GdP}_3\text{O}_9 : \text{Sm}^{3+}$ com excitação em 399nm
Fonte: Autor

Em todos os espectros são observadas as emissões características do íon Sm^{3+} que ocorrem na região de 550 a 650 nm do espectro eletromagnético destaque para a linha ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ mais intensa, na região do laranja. Porém quando a amostra é excitada em 272 nm correspondente a transição do Gd^{3+} (${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_{3/2}$). É possível observar uma banda larga na região de 700 nm. O aparecimento dessa banda está associado ao efeito de correção do monocromador e a baixa intensidade de emissão do Sm^{3+} quando excitado em 272 nm.

A intensidade integrada da transição do íon Sm^{3+} , ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ é mostrada na **figura 17**. Na amostra com teor 8% de Sm^{3+} é possível observar a supressão por concentração fenômeno que ocorre quando os centros luminescentes estão próximos o suficiente para que haja interação multipolares elétricas e magnética entre eles, de tal forma que a transferência de energia entre os centros seja energeticamente mais favorável que a emissão de luz.

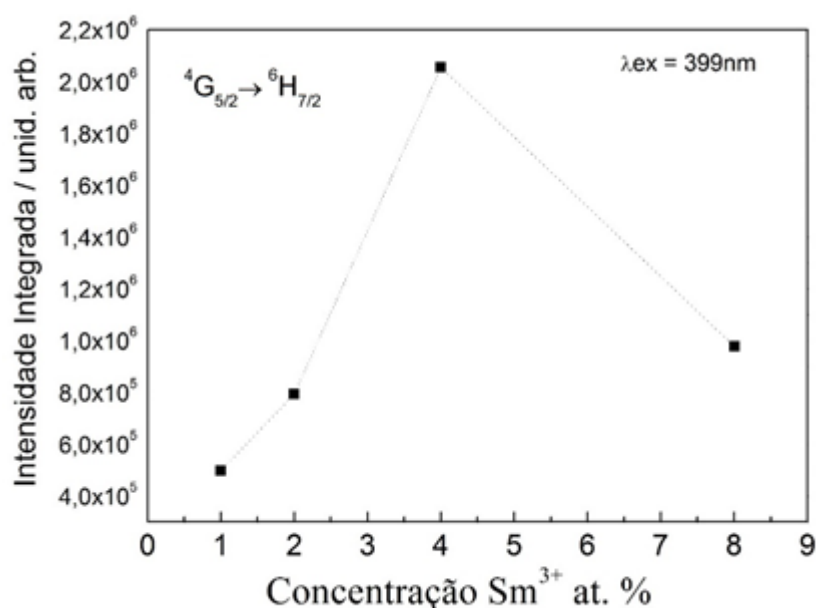


Figura 17 - Intensidade de emissão integrada em função da concentração de Sm^{3+} na matriz
Fonte: Autor

Para determinar a influência da impureza presente no sal de amônio sobre a emissão do íon Sm^{3+} , foram preparadas amostras de $\text{GdP}_3\text{O}_9: \text{Sm}^{3+}$ usando como reagente o sal $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ com índice de pureza 99,999%. Na **figura 18** são mostrados os espectros de excitação da amostra $\text{GdP}_3\text{O}_9: \text{Sm}^{3+}$ 8 at.% monitorado em 599 nm (transição ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$).

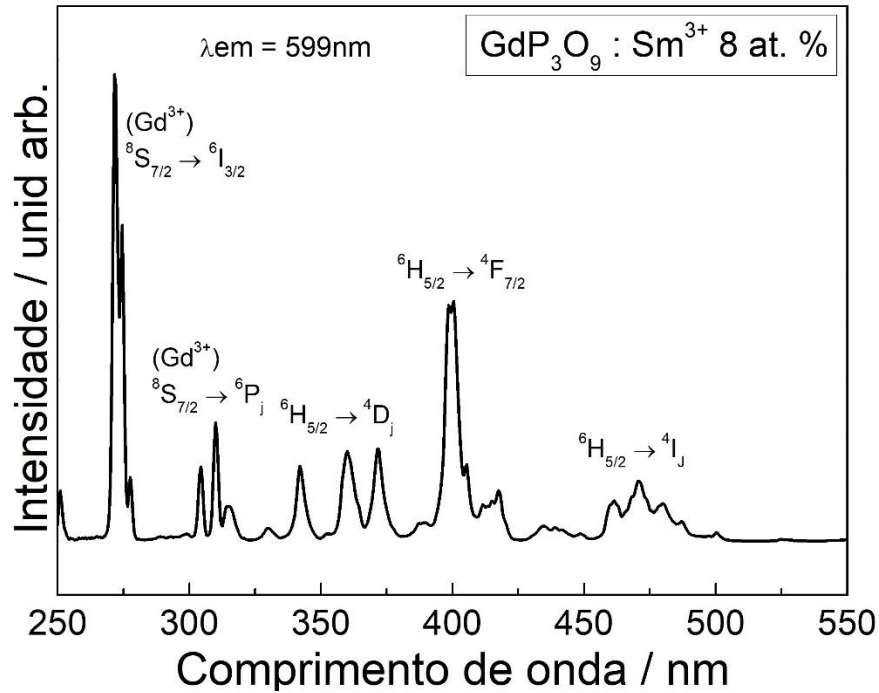


Figura 18 - Espectro de excitação do GdP₃O₉ Sm³⁺ (partindo do sal NH₄H₂PO₄ 99,999% puro) com emissão monitorada em 599nm
Fonte: Autor

Assim como no espectro obtido na **figura 14**, o espectro (**figura 18**) obtido partindo do sal 99,999% puro é possível observar transições características do Sm³⁺, porém a excitação no de Gd³⁺ em 272 nm ($^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{3/2}$) é mais intensa do que a excitação direta no Sm³⁺ em 399nm ($^4H_{5/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$), indicado que as impurezas no reagente de partida (NH₄H₂PO₄) interferem no processo de transferência de energia Gd³⁺ → Sm³⁺.

O Espectro de emissão do GdP₃O₉:Sm³⁺ (sal NH₄H₂PO₄ 99,999% puro) está na **figura 19**

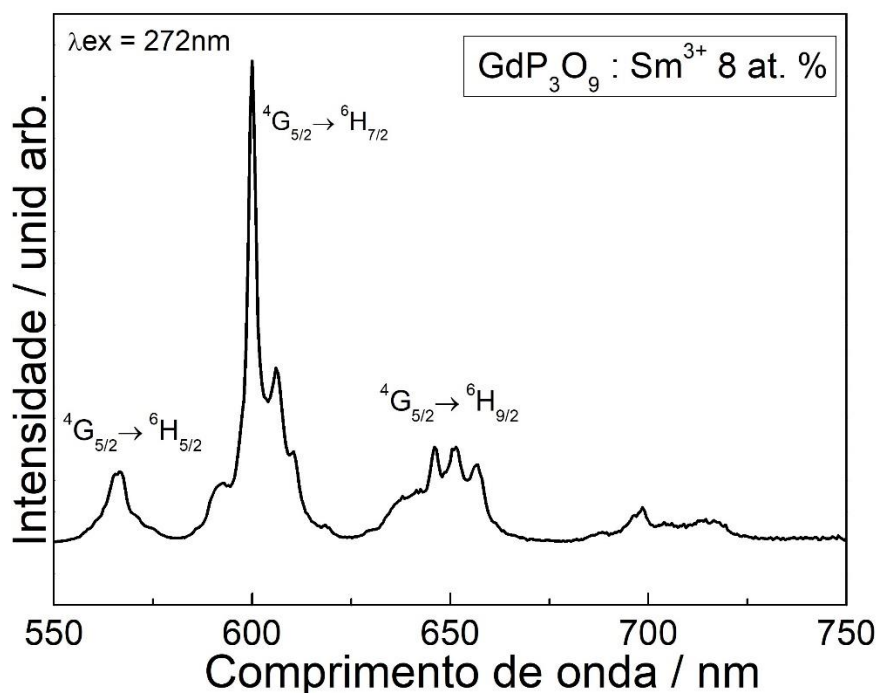


Figura 19 - Espectro de emissão do $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$ (partindo do sal $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 99,999% puro) com excitação em 272nm
Fonte: Autor

O espectro de emissão da amostra dopada com 8 % de Sm^{3+} apresenta transições características do Sm^{3+} , mas ao excitar em 272nm não há a presença da banda larga em 700 nm observada na **figura 16**.

Na **Figura 20** é apresentado a curva de decaimento da emissão proveniente da transição ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ (599 nm) da amostra $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$ 8%. A curva de decaimento radiativo obedece a uma função de decaimento exponencial de segunda ordem. Os átomos dopantes ocupam dois ou mais sítios distintos na estrutura de um material e apresentam tempos de vida diferentes de acordo com o sítio que ocupam a curva passará a ser dada pela soma das exponenciais que representam os diferentes tempos de vida.

As curvas mostradas nas **Figuras 20** ajustam-se a uma função de decaimento exponencial de segunda ordem, a partir das quais se determinou o tempo de vida relacionado aos processos radiativos ($t_1 = 1,70$ ms e $t_2 = 0,23$ ms). Esse resultado condiz com o descrito sobre material GdP_3O_9 (KILIAAN; VAN HERWIJNEN; BLASSE, 1988) possuir dois sítios distintos de simetria.

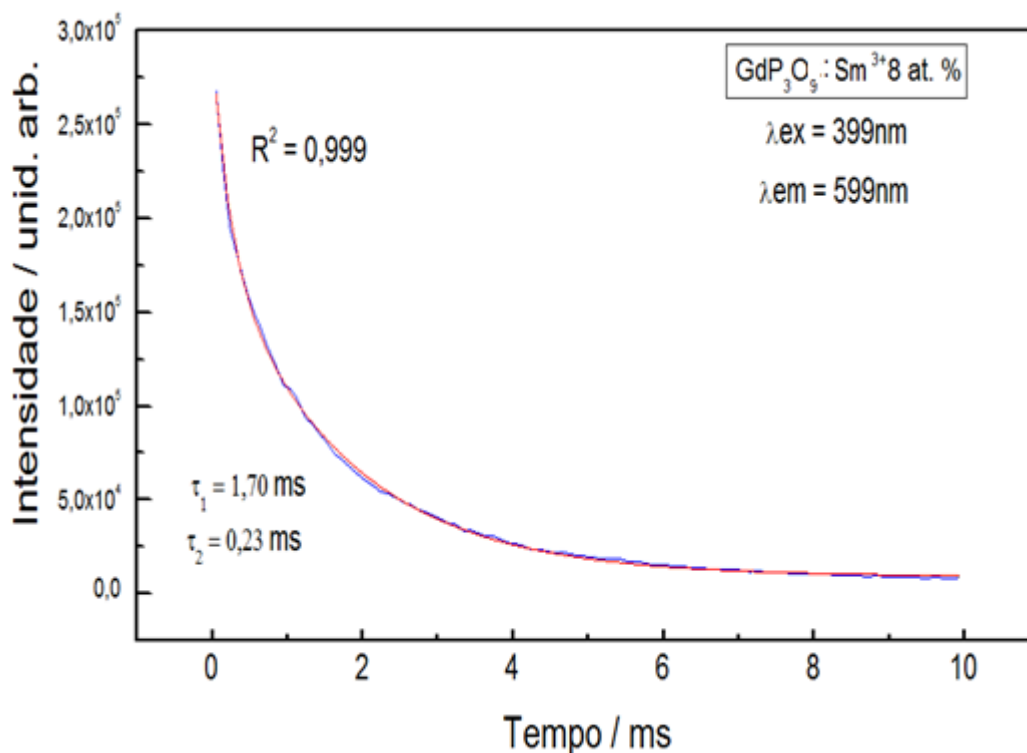


Figura 20 - Curvas de decaimento da emissão ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ ($\lambda_{ex} = 399 \text{ nm}$ e $\lambda_{em} = 599 \text{ nm}$, 77K) da amostra de $\text{GdP}_3\text{O}_9: \text{Sm}^{3+} 8 \text{ at. \%}$ ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 99,999% puro)
Fonte: Autor

4.3.2 $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$

Na **Figura 21** está o espectro de excitação das amostras Eu^{3+} , obtido monitorando a transição do íon Eu^{3+} , ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. É possível observar as transições intraconfiguracionais $4f^7$ dos íons Gd^{3+} em 274,5 nm (${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_J$), 307,5 e 312,5 nm (${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_J$). A presença de bandas associadas ao íon Gd^{3+} evidencia a transferência de energia $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, provavelmente dos níveis 6I_J e 6P_J do íon Gd^{3+} para os níveis intraconfiguracionais $4f^6$ de alta energia dos íons Eu^{3+} . As bandas observadas na região de 350 a 500 nm são atribuídas às transições intraconfiguracionais $4f^6$ dos íons Eu^{3+} , ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_J$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_J$.

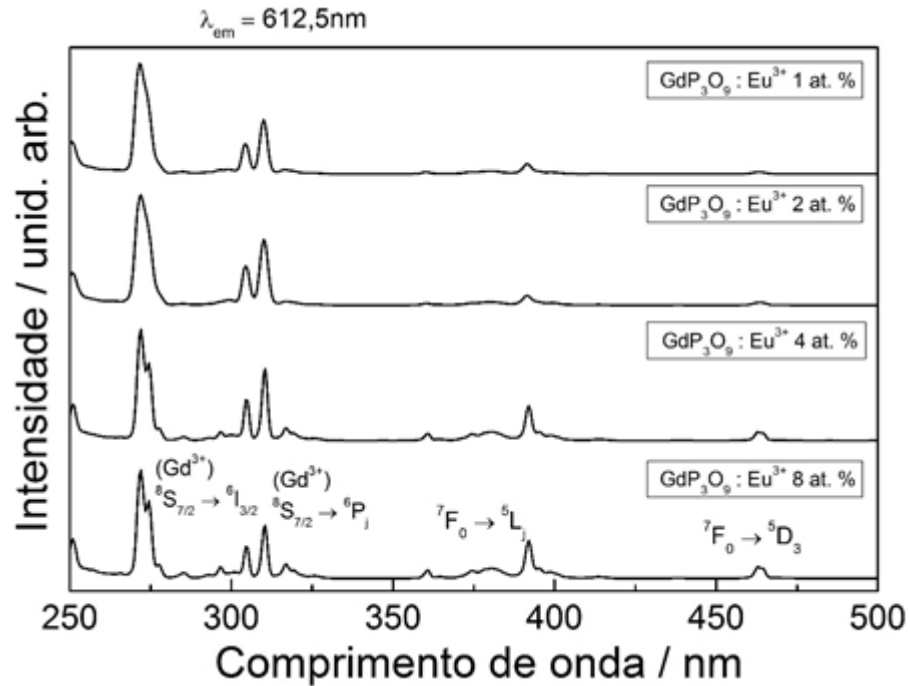


Figura 21 - Espectro de excitação do $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ com emissão monitorada em 612,5nm
Fonte: Autor

Os espectros de emissão das amostras de GdP_3O_9 contendo diferentes concentrações de Eu^{3+} são mostrados na **Figura 22**. Em todos os espectros são observadas as emissões características do íon Eu^{3+} referentes às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, com $J = 0, 1, 2, 3$ e 4 . (Destaque deve ser dado para transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ que permitida somente se Eu^{3+} ocupa um sítio não centrossimétrico (OLIVEIRA, 2011). As transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (0-1) e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (0-2), indicam também uma característica estrutural (KILIAAN; VAN HERWIJNEN; BLASSE, 1988), nas amostras com teor de 1 e 2 % as linhas (0-1) são mais intensas do que a (0-2), indicando que a emissão de európio é favorecida pelos sítios de alta simetria. Nas amostras com teor 4 e 8% as linhas (0-2) são mais intensas que as (0-1) indicando que a emissão é favorecida pelos sítios de baixa simetria.

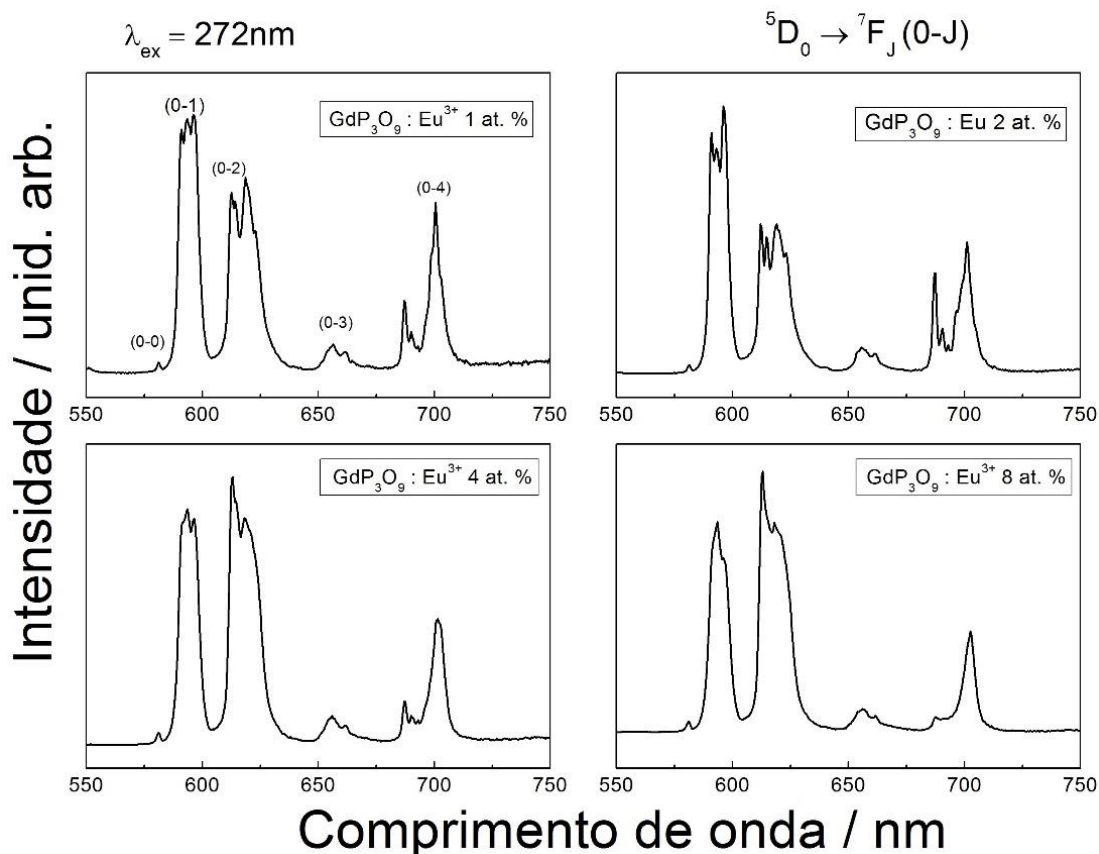


Figura 22 - Espectro de emissão do $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ com excitação em 272nm

Fonte: Autor

A intensidade integrada das transições íon Eu^{3+} , (0-1) e (0-2), assim como a razão entre as intensidades integradas (0-2) / (0-1) é mostrada na **Figura 23**. A amostra contendo 8 at. % de Eu^{3+} apresenta a maior intensidade de emissão. Indicando que não há supressão por concentração em nas amostras de $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$. A medida que a concentração de íons Eu^{3+} aumenta é possível observar que tanto intensidade integrada da transição (0-1) quanto a transição (0-2), aumentam em função da concentração de Eu^{3+} na matriz. Mas como evidenciado pela razão (0-2) / (0-1) o aumento da intensidade da transição (0-1) é muito menos significativo do que a transição (0-2) para amostras com maior concentração de Eu^{3+} , sugerindo que em maiores concentrações de Eu^{3+} há um preenchimento quase completo dos sítios de maior simetria, e a migração dos demais íons Eu^{3+} presente na matriz para o sitio de menor simetria.

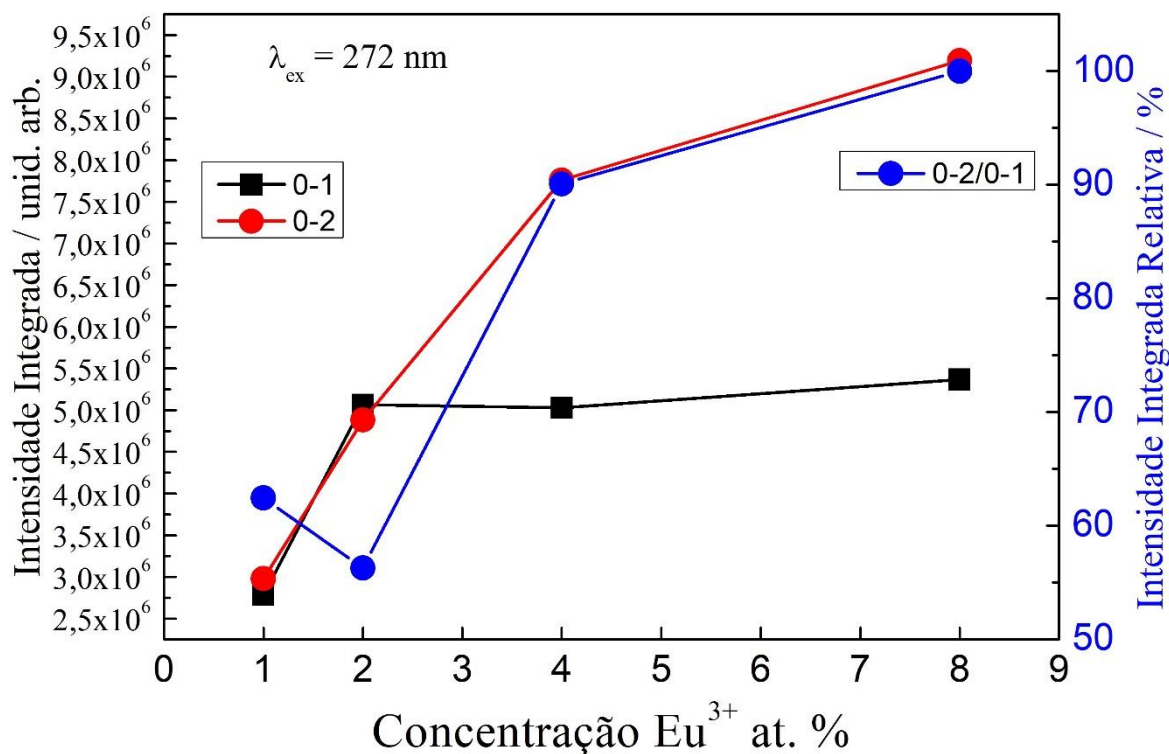


Figura 23 - Intensidade de emissão integrada em função da concentração de Eu³⁺ na matriz
Fonte: Autor

Para determinar a influência da impureza presente no sal de amônio sobre a emissão do íon Eu³⁺ foram preparadas amostra de GdP₃O₉: Eu³⁺ 8 % usando como reagente o sal NH₄H₂PO₄ com índice de pureza 99,999%. Na **figura 24** é mostrado o espectro de excitação da amostra GdP₃O₉ Eu³⁺ monitorado em 612,5nm (transição ⁵D₀ → ⁷F₂). O Espectro de emissão está na **figura 25**.

Comprando os espectros de emissão da amostra com menor teor de pureza do reagente de partida (**figura 22**) com a que apresenta maior teor de pureza (**figura 25**) foi observado a as impurezas presente no reagente de partida influencia no preenchimento dos sítios de simetria, em ambas amostras com teor de 8 at. % Eu³⁺ na matriz há uma diferença na intensidade das transições (0-1) e (0-2). Na amostra com maior teor de pureza a transição (0-1) é mais intensa do que a (0-2), ao contrário do observado na amostra com menor teor de pureza.

Essa diferença entre os espectros de emissão indica que possivelmente os átomos de terras raras dopantes presentes na matriz possui uma afinidade maior ao sitio de mais alta simetria.

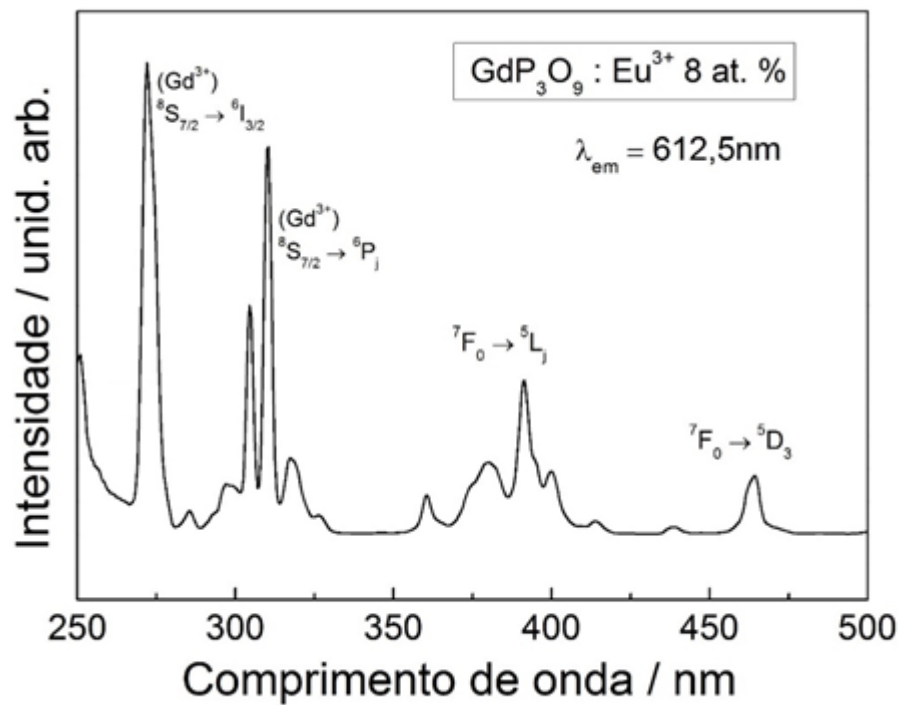


Figura 24 - Espectro de excitação do $\text{GdP}_3\text{O}_9 : \text{Eu}^{3+}$ (partindo do sal $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 99,999% puro)
Fonte: Autor

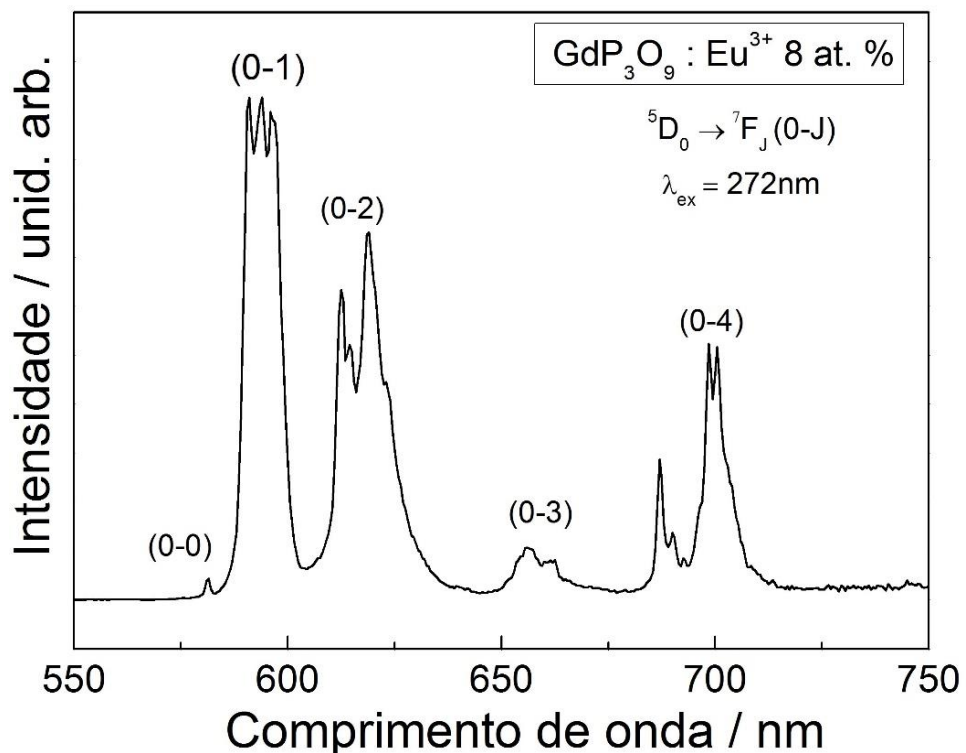


Figura 25 - Espectro de emissão do $\text{GdP}_3\text{O}_9 : \text{Eu}^{3+}$ (partindo do sal $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 99,999% puro)
Fonte: Autor

Na **Figura 26** é apresentada a curva de decaimento da emissão proveniente da transição $5D_0 \rightarrow 7F_2$ (612,5 nm) da amostra contendo 8% de concentrações de Eu^{3+} .

Assim como para as amostras dopadas com Sm^{3+} , as curvas ajustam-se a uma função de decaimento exponencial de segunda ordem a partir das quais se determinou o tempo de vida relacionado aos processos radiativos, τ_1 (~ 0,20 ms) e τ_2 (~ 2,87 ms).

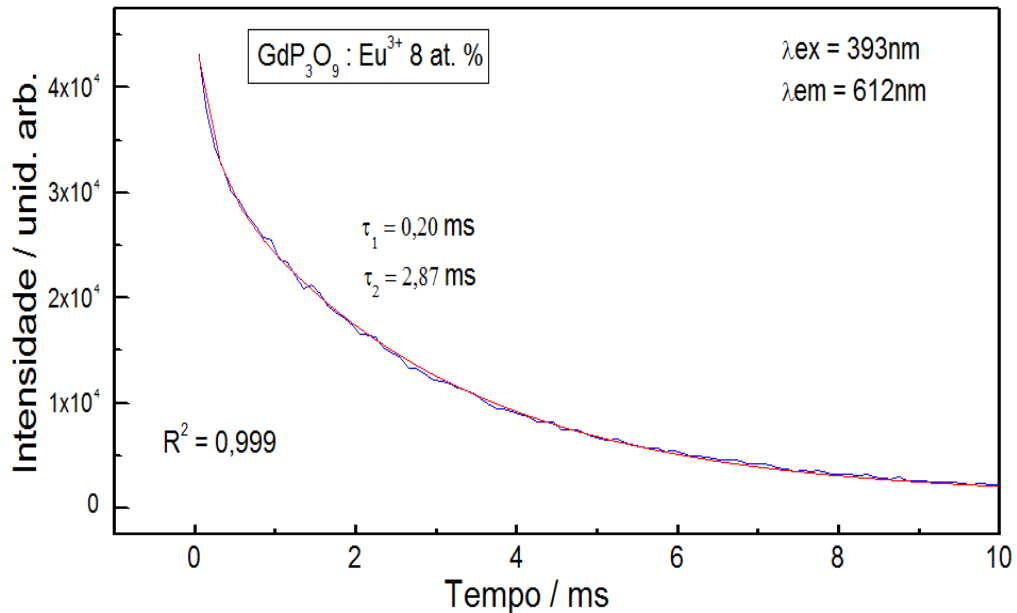


Figura 26 - Curvas de decaimento da emissão ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ($\lambda_{\text{ex}} = 393$ nm e $\lambda_{\text{em}} = 612$ nm, 77K) da amostra de $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ 8 % at
Fonte: Autor

4.3.3 $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Tb}^{3+}$

Na **Figura 27** está os espectros de excitação das amostras de $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Tb}^{3+}$, obtido fixando o comprimento de onda de emissão, λ_{em} , em 542 nm que corresponde à transição ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ do íon Tb^{3+} . Assim como nas amostras dopadas com Eu^{3+} , são observadas as bandas relativas às transições intraconfiguracionais $4f^7$ do íon Gd^{3+} em 272, nm (${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_J$), 307 e 310 nm (${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{P}_J$), as quais aparecem nos espectros de excitação devido à transferência de energia $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$, dos níveis ${}^6\text{I}_J$ e ${}^6\text{P}_J$ do Gd^{3+} para os níveis de alta energia $4f^75d$ ou $4f^8$ dos íons Tb^{3+} . Na amostra dopada com 8% região em torno de 260 nm é possível observar o início da banda larga referente e transição interconfiguracional $4f^8 \rightarrow 4f^75d$. do Tb^{3+} .

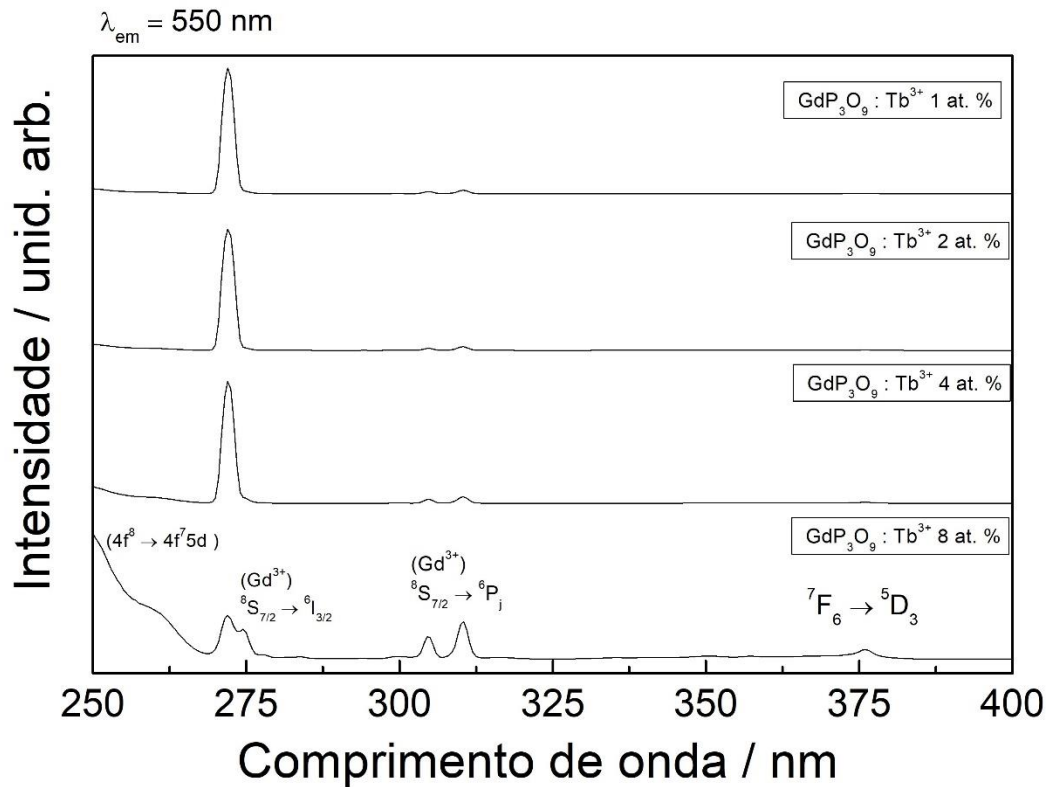


Figura 27 - Espectro de excitação do $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Tb}^{3+}$ com emissão monitorada em 550 nm
Fonte: Autor

Os espectros de emissão das amostras $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Tb}^{3+}$ estão na **figura 28**. Em todos os espectros são observadas as emissões características do íon Tb^{3+} , tanto na região azul (${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$) como na região do verde (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$).

É possível observar que as transições ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ são favorecidas com o aumento da concentração de Tb^{3+} na matriz, enquanto as transições ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ficam menos intensas, à medida que a concentração de Tb^{3+} aumenta na matriz, a proximidade entre os centros luminescentes favorece a ocorrência do fenômeno de relaxação cruzada.

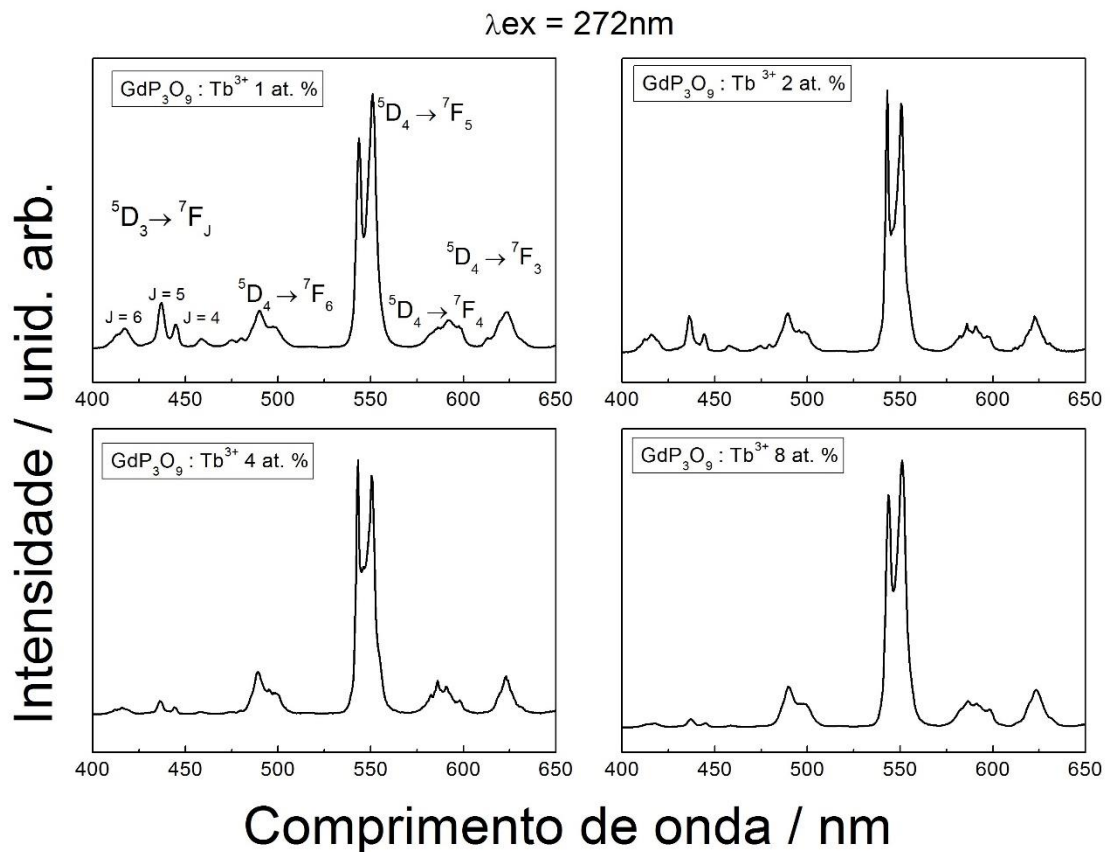
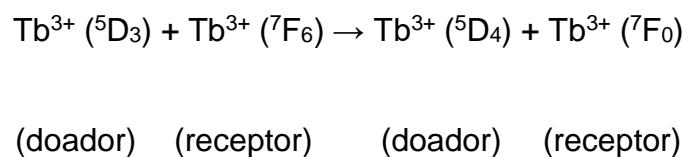


Figura 28 - Espectro de emissão do $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Tb}^{3+}$ com excitação em 272nm
 Fonte: Autor

No processo de relaxação cruzada, um íon Tb^{3+} (doador) sofre relaxação intraconfiguracional ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ de forma não radiativa, transferindo energia para outro íon Tb^{3+} próximo (receptor). Assim, nas amostras com maiores concentrações de Tb^{3+} , a emissão na região (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$), e favorecida em detrimento da região azul (${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$). A energia proveniente da relaxação ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, é transferida para o íon receptor e promove a transição ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (OLIVEIRA, 2011)..

Esse fenômeno pode ser representado pela **equação 11** abaixo e pela **Figura 29**



Equação 11

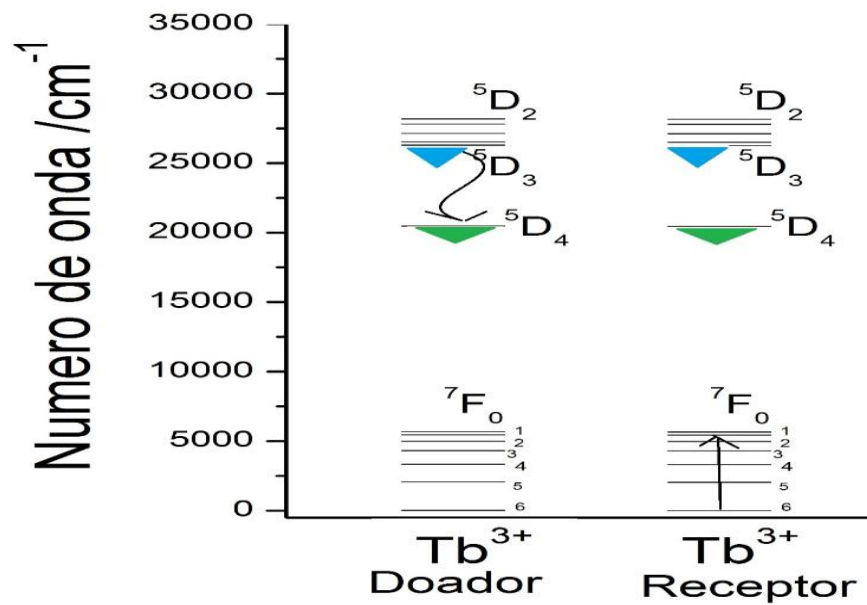


Figura 29 - Representação do processo de relaxação cruzada nos íons Tb^{3+}
Fonte: Autor

A intensidade integrada da transição do íon Tb^{3+} , ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ é mostrada na **figura 30**. Não foi observado a supressão por concentração.

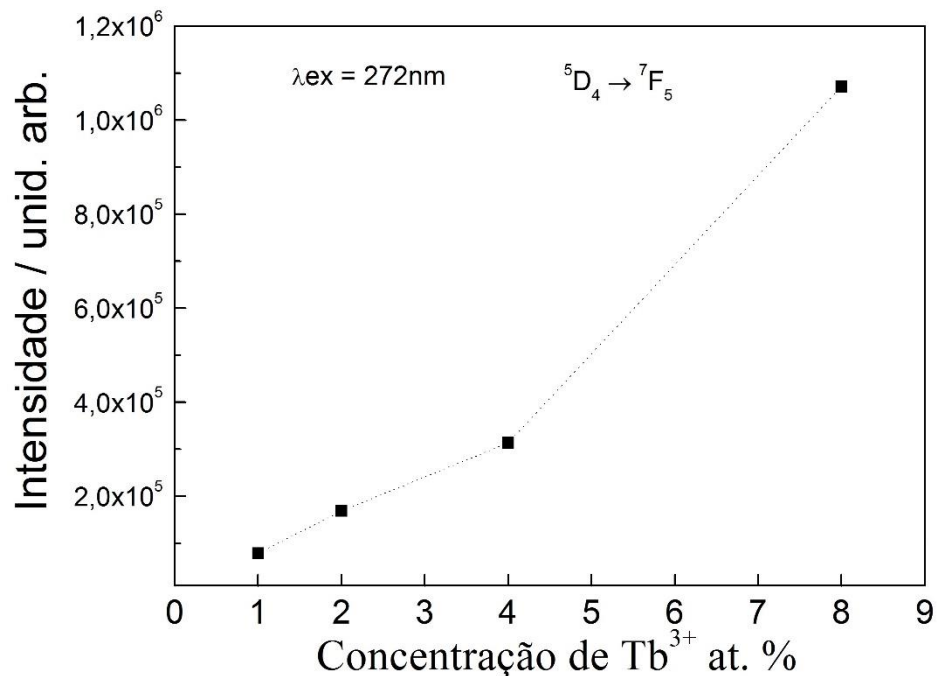


Figura 30 - Intensidade de emissão integrada em função da concentração de Tb^{3+} na matriz
Fonte: Autor

Nas **figuras 31 e 32** estão os espectros de excitação e emissão respectivamente da amostra de $GdP_3O_9: Tb$ 8% preparado com o sal $NH_4H_2PO_4$ com índice de pureza

99,999%. Comparando com os espectros obtido nas **figuras 27 e 28** observa-se que as amostras dopadas com Tb^{3+} não sofre interferência das impurezas da matriz, visto que os espectros em ambos os casos são semelhantes.

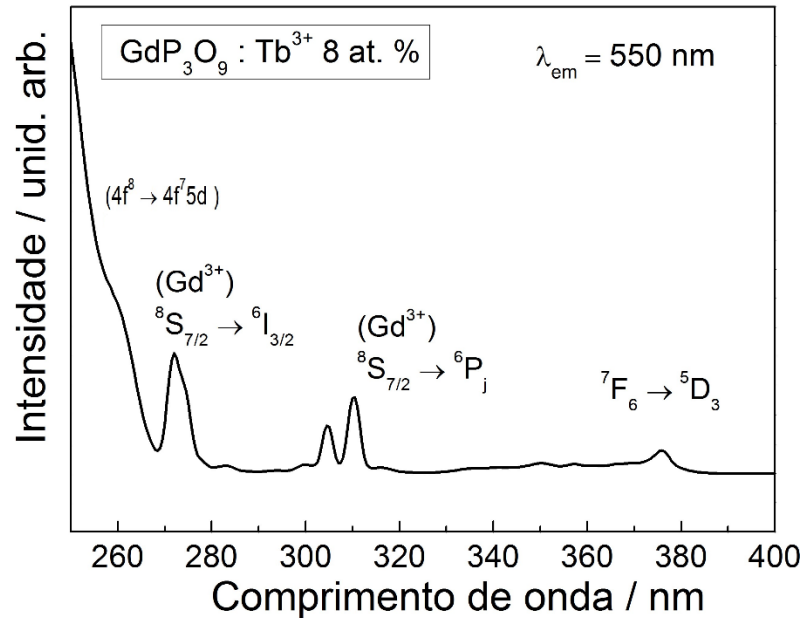


Figura 31 - Espectro de excitação do $GdP_3O_9 : Tb^{3+}$ (partindo do sal $NH_4H_2PO_4$ 99,999% puro)
Fonte: Autor

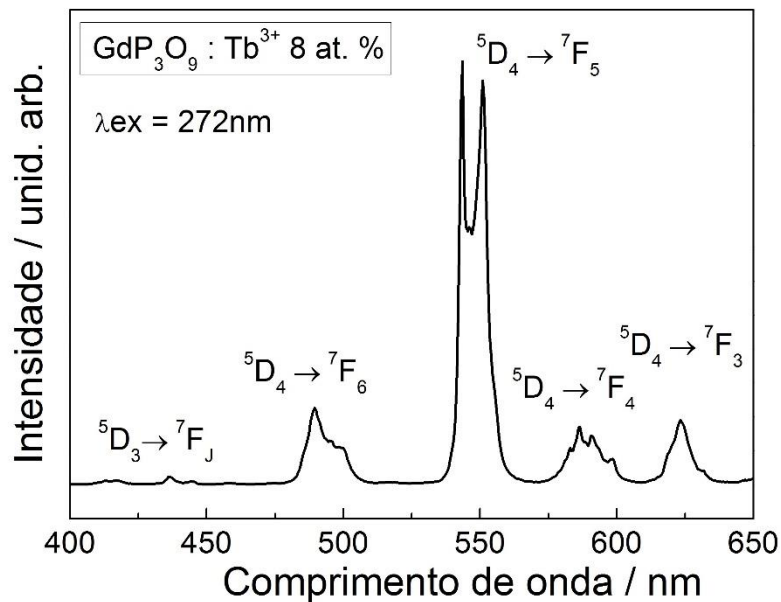


Figura 32 - Espectro de emissão do $GdP_3O_9 : Tb^{3+}$ (partindo do sal $NH_4H_2PO_4$ 99,999% puro)
Fonte: Autor

Na **Figura 33** é apresentada a curva de decaimento da emissão proveniente da transição $5D_4 \rightarrow 7F_5$ (550 nm) das amostras contendo diferentes concentrações de Tb^{3+} . Assim como para as amostras dopadas com Sm^{3+} e Eu^{3+} , as curvas ajustam-se a uma função de decaimento exponencial de segunda ordem. O tempo de vida relacionado

aos processos radiativos, τ_1 e τ_2 (0,33ms e 5,74ms respectivamente). Apesar de apresentarem tempos de vida longos (da ordem de milissegundos), amostras contendo Tb^{3+} possuem emissão intensa na região verde do espectro eletromagnético, propiciando aplicações na área da cintilação principalmente em radiografia planar de raios X, aplicação esta que não requer a obtenção de imagens sucessivas.

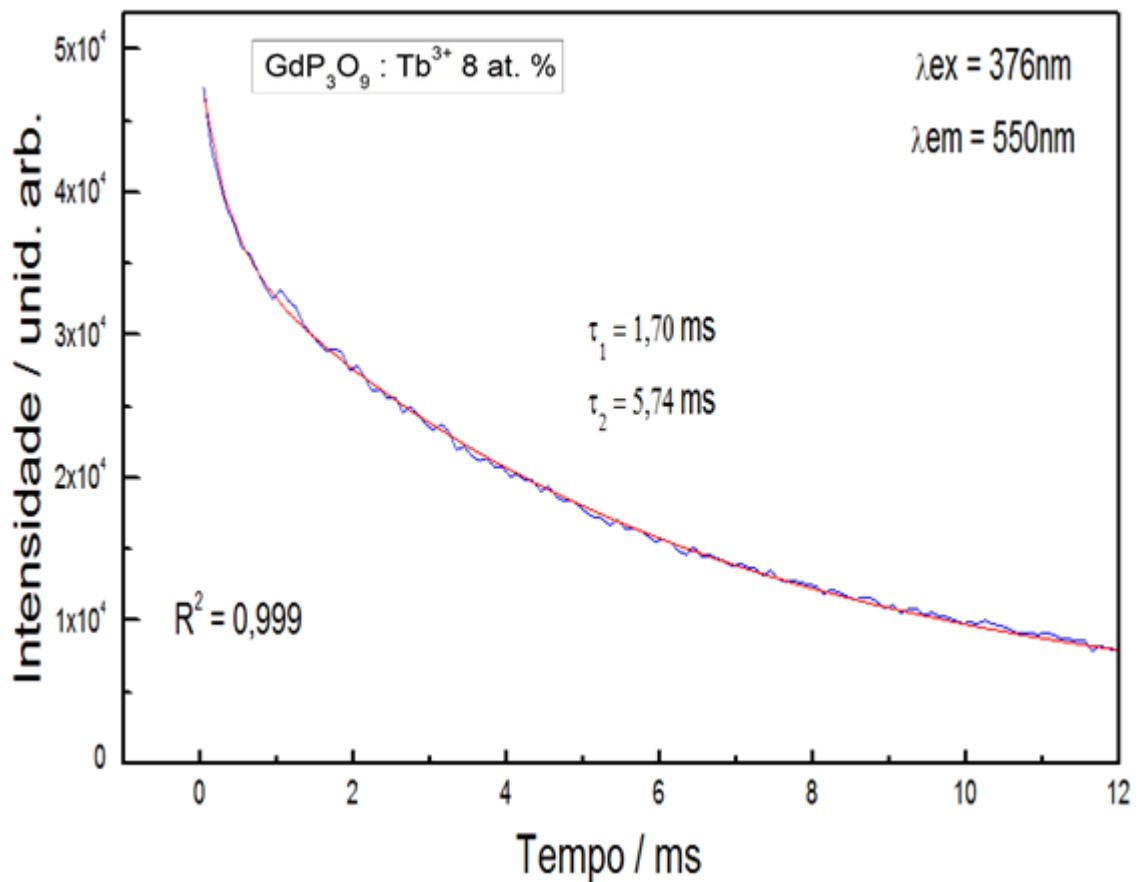


Figura 33 - Curvas de decaimento da emissão $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ($\lambda_{ex} = 376$ nm e $\lambda_{em} = 550$ nm, 77K) da amostra de $GdP_3O_9: Tb^{3+}$ 8 at.%.
Fonte: Autor

4.4 Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL)

4.4.1 $GdP_3O_9: Sm^{3+}$

A **Figura 34** mostra os espectros de emissão da amostra de $GdP_3O_9: Sm^{3+}$ obtidos sob excitação por raios X. As amostras, quando excitadas por raios X, apresentam um perfil espectral que não difere daqueles observados sob excitação UV em 399nm, exceto por uma emissão em torno de 623 nm. Acredita-se que essa banda

finha é o harmônico referente a transição em 310,5 nm do Gd^{3+} ($^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_j$). Não foi observado as impurezas associadas aos metais de transição. Em todos os espectros são observadas as emissões características do íon Sm^{3+} referentes às transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_j$, com $J = 5/2, 7/2, 9/2$.

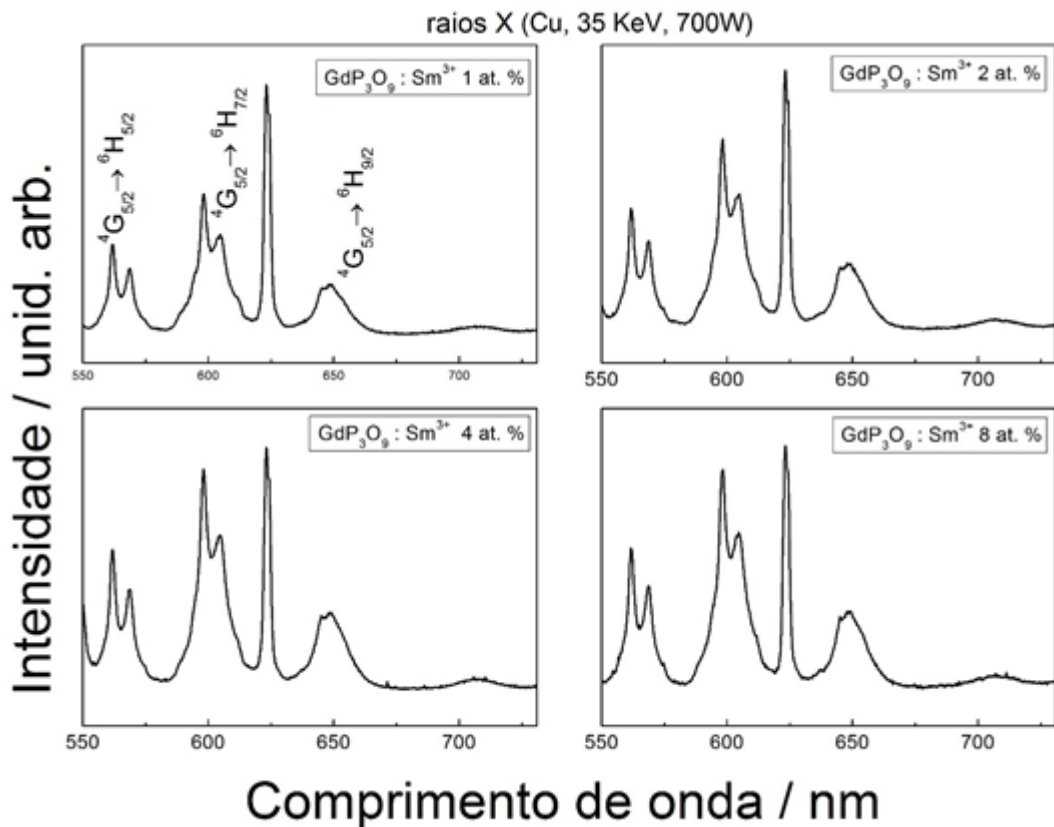


Figura 34 - Espectro de emissão do $GdP_3O_9:Sm^{3+}$ com excitação por raios X
Fonte: Autor

A **Figura 35** mostra os espectros de emissão da amostra de $GdP_3O_9:Sm^{3+}$ (sal $NH_4H_2PO_4$ 99,999% puro) obtidos sob excitação por raios X. O perfil espectral não difere muito daqueles observados na **figura 34** a única diferença observada é a maior intensidade da transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ do Sm^{3+} em relação a banda fina observada em 623 nm.

De maneira similar como observado nos espectros de fotoluminescência, os metais de transição presentes no $NH_4H_2PO_4$ interferem na luminescência do Sm^{3+} quando excitado sob raios-X.

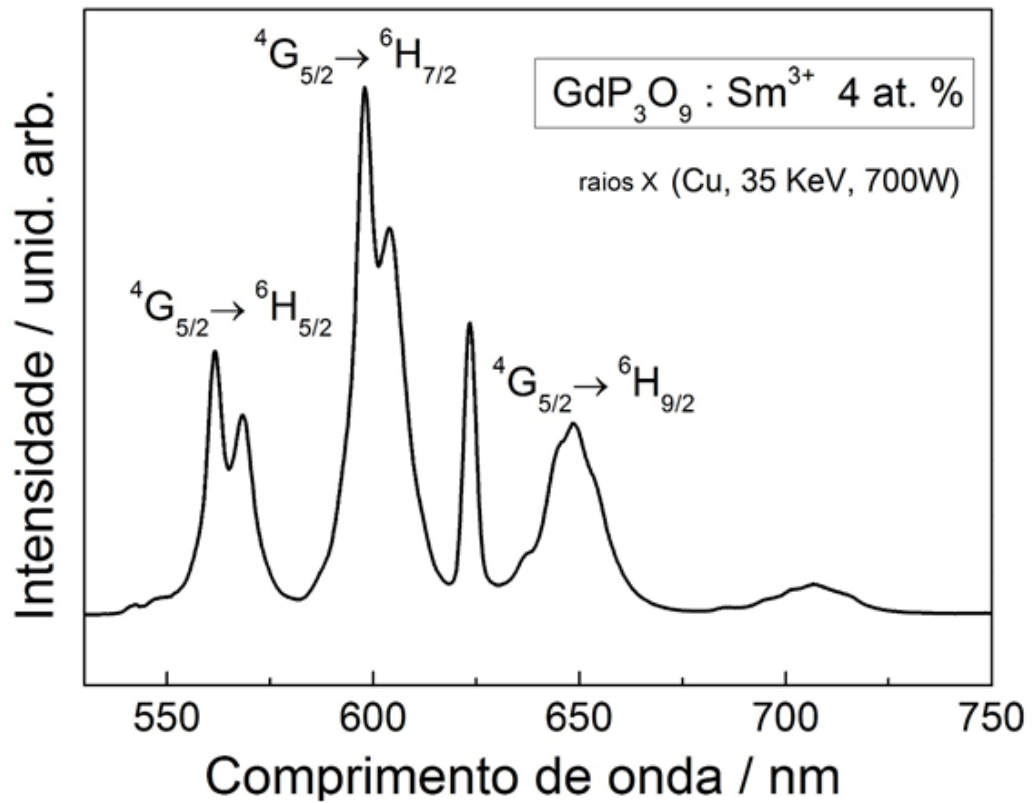


Figura 35 - Espectro de emissão do $\text{GdP}_3\text{O}_9 : \text{Sm}^{3+}$ com excitação por raios X
 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 99,999% puro)
 Fonte: Autor

A intensidade integrada da transição ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ é mostrada na **Figura 36**. Observa-se que a amostra contendo 4% de Sm^{3+} apresenta a maior intensidade de emissão. Assim observado na fotoluminescência, onde a supressão por concentração ocorre em concentrações superiores a 4 %.

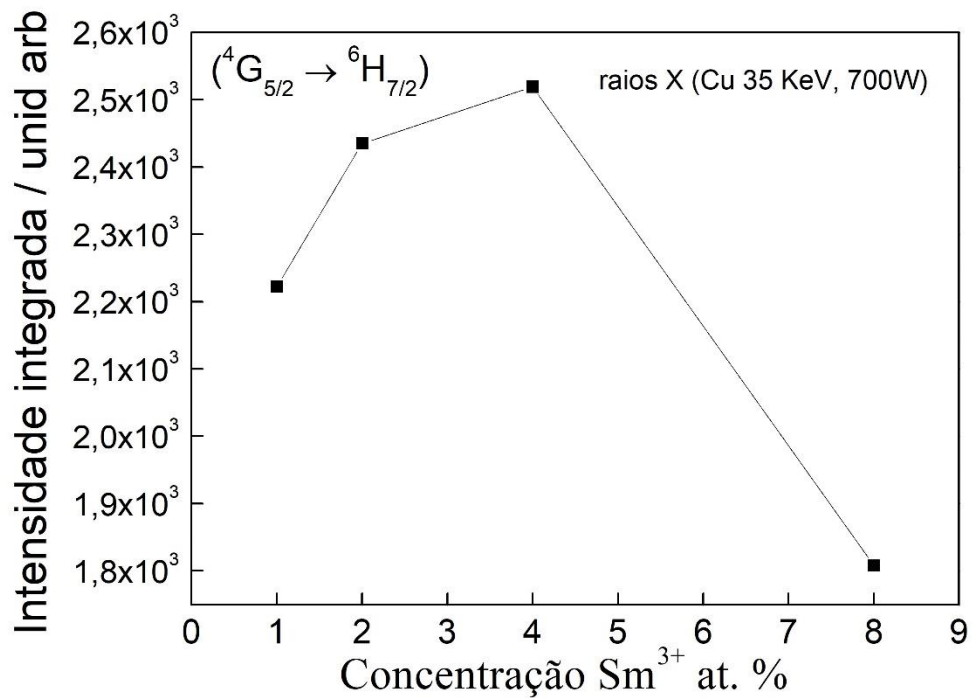


Figura 36 - Intensidade de emissão integrada em função da concentração de Sm³⁺ na matriz
Fonte: Autor

A intensidade de emissão das amostras foi monitorada durante 4 horas sob incidência de raios X (700 W) para verificar o comportamento da cintilação sob exposição prolongada e a curva resultante é denominada curva de dano por radiação. A curva de dano por radiação obtida monitorando a intensidade integrada da banda atribuída à transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ da amostra de $GdP_3O_9:Sm^{3+}$ 4 at.-%-mol é mostrada na **Figura 37**.

Durante os primeiros minutos de exposição (50 min), a intensidade de emissão diminui de maneira mais brusca apresentando uma perda de intensidade em torno de 6% e no período seguinte (190min) ela decai de forma mais branda com comportamento linear praticamente constante, e uma perda de intensidade em torno de 4%. A perda total de intensidade no período de 4 horas foi em torno de 10 % indicando que a matriz apresenta uma alta resistência a radiação ionizante.

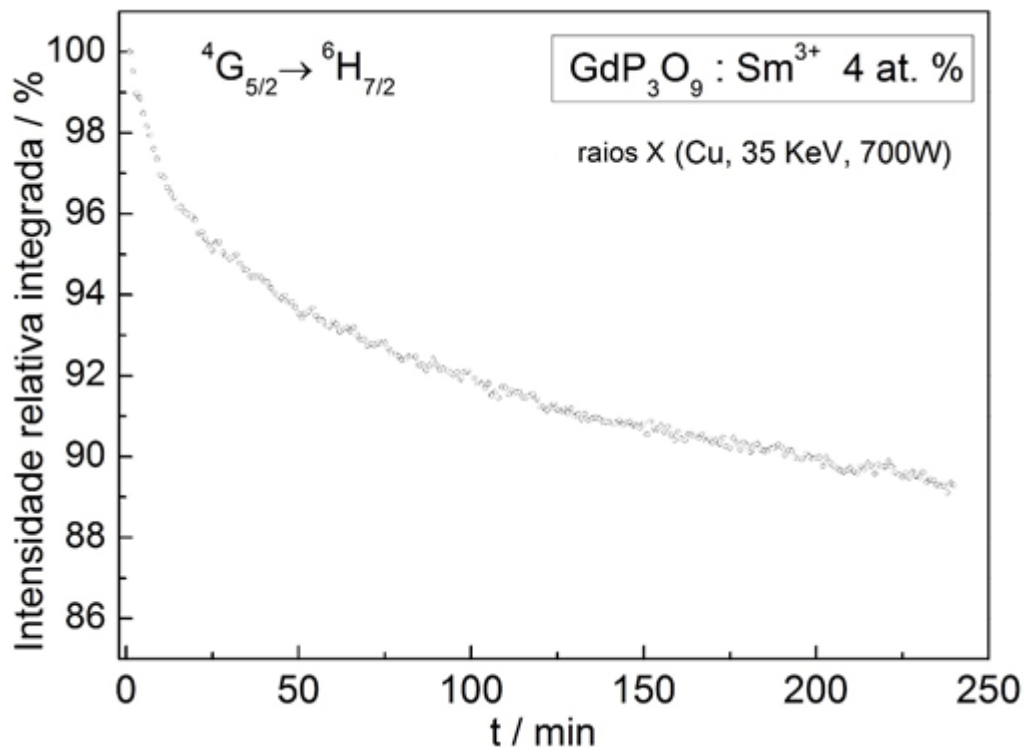


Figura 37 - Curva de dano por radiação (excitação por raios X) da amostra GdP₃O₉:Sm³⁺
Fonte: Autor

A perda inicial de intensidade está relacionada à criação de defeitos no material decorrente da incidência de radiação X, os quais atuam como supressores da luminescência, permitindo a dissipação não-radiativa da energia.

A incidência de fótons de radiação X promove a ionização dos íons Gd³⁺, majoritários e principais responsáveis pela absorção de raios X nesses materiais. Instável no estado de oxidação (4+), os íons Gd⁴⁺ se reduzem a Gd³⁺ ao encontrarem um defeito, intrínseco do material, promovendo a captura de um elétron e a consequente oxidação do defeito, que pode então atuar como supressor da luminescência. Uma vez oxidado, o defeito intrínseco pode ser restituído através da redução do defeito supressor em um processo envolvendo um elétron livre.

4.4.2 GdP₃O₉:Eu³⁺

Na **figura 38** são mostrados os espectros de emissão obtidos por excitação de raios X das amostras GdP₃O₉:Eu³⁺

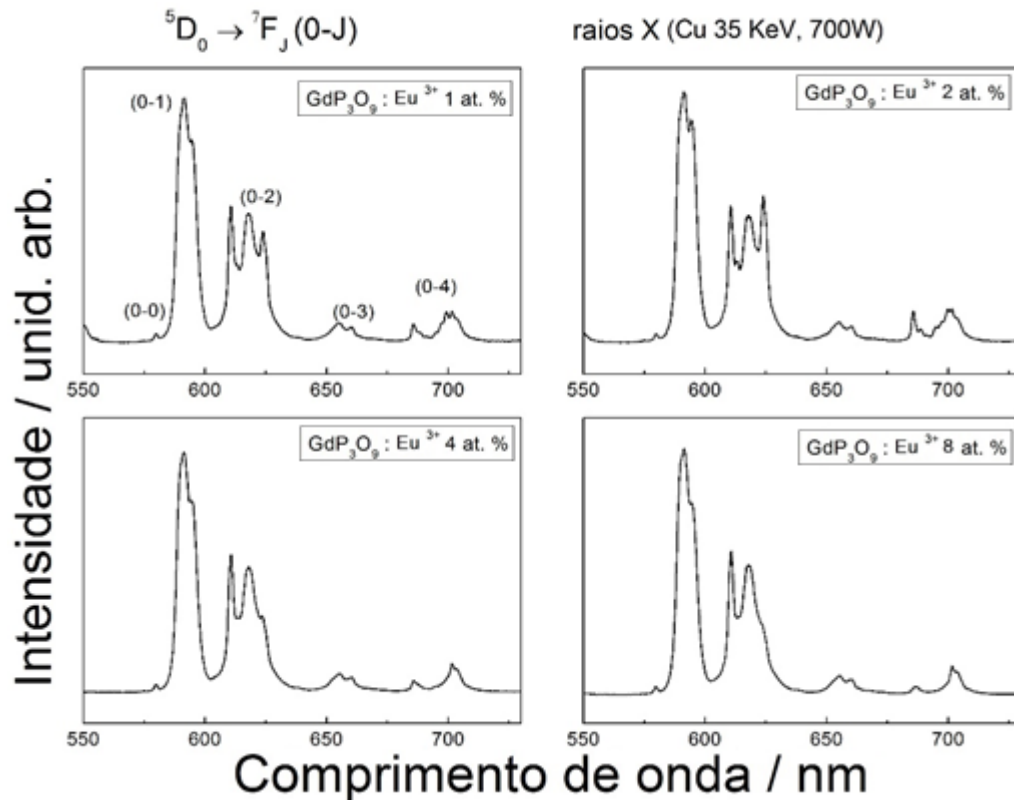


Figura 38 - Espectro de emissão do $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ com excitação por raios X
Fonte: Autor

As amostras, quando excitadas por raios X, apresentam elevada intensidade de emissão, cujo perfil espectral não difere dos observados sob excitação UV (272 nm). Em todos os espectros são observadas as emissões características do íon Eu^{3+} referentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, com $J = 0, 1, 2, 3$ e 4 . A principal diferença em relação a fotoluminescência está no fato de que em todas as amostras a transição (0-1) é sempre mais intensa que transição (0-2), possivelmente indicando que os sítios de maior simetria favorecem a emissão dos íons Eu^{3+} quando excitados por raios X.

A **Figura 39** mostra os espectros de emissão da amostra de $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ obtidos sob excitação por raios X. O perfil espectral obtido é idêntico ao observado na **figura 38**. Indicando que quando a matriz é excitada por raios X os íons Eu^{3+} não sofrem interferência de impurezas presente na matriz.

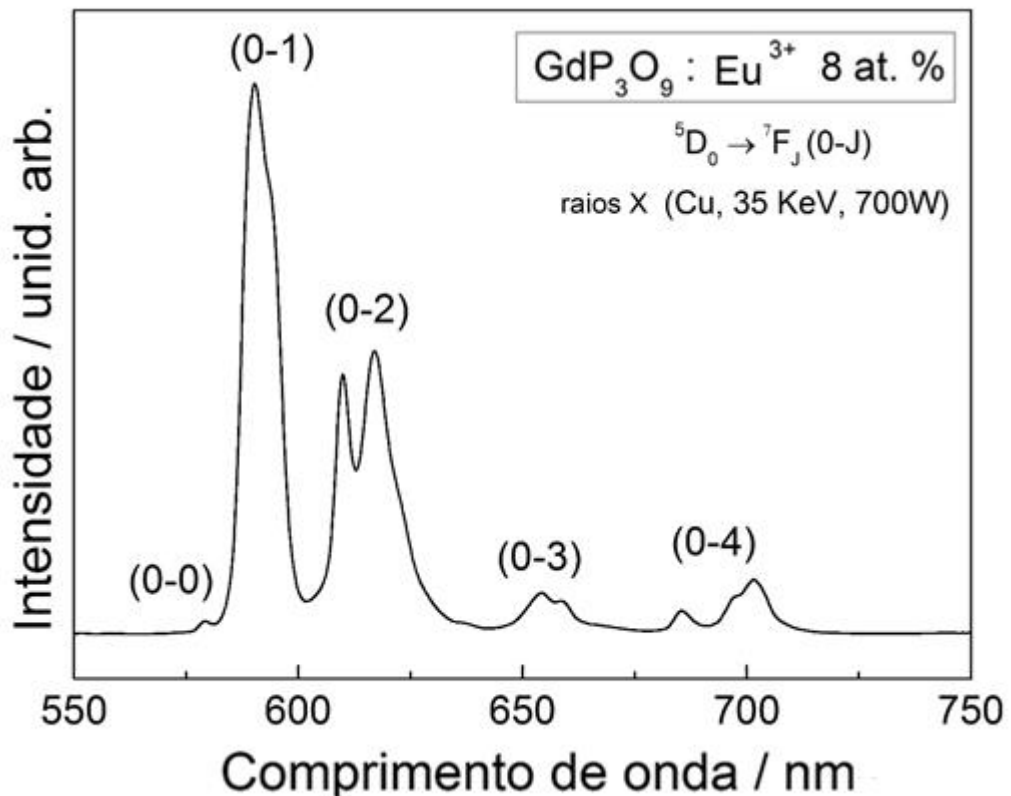


Figura 39 - Espectro de emissão do $\text{GdP}_3\text{O}_9 : \text{Eu}^{3+}$ com excitação por raios X ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 99,999% puro)
Fonte: Autor

A intensidade integrada das transições íon Eu^{3+} , (0-1) e (0-2), assim como a razão entre as intensidades integradas (0-2) / (0-1) é mostrada na **Figura 40**.

De maneira análoga aos espectros obtidos na fotoluminescência (**Figura 23**) a amostra contendo 8 at. % de Eu^{3+} apresenta a maior intensidade de emissão, indicando que não há supressão por concentração nas amostras de $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ quando excitadas sob raios X. A medida que a concentração de íons Eu^{3+} aumenta é possível observar que tanto intensidade integrada da transição (0-1) quanto a transição (0-2), aumentam em função da concentração de Eu^{3+} na matriz. Diferente do observado na fotoluminescência a razão (0-2) / (0-1) o aumento da intensidade da transição (0-1) é mais significativo do que a transição (0-2) para amostras com maior concentração de Eu^{3+} , sugerindo como dito anteriormente que quando excitados por raios X o sítio de maior simetria favorece a emissão íons Eu^{3+} presente na matriz.

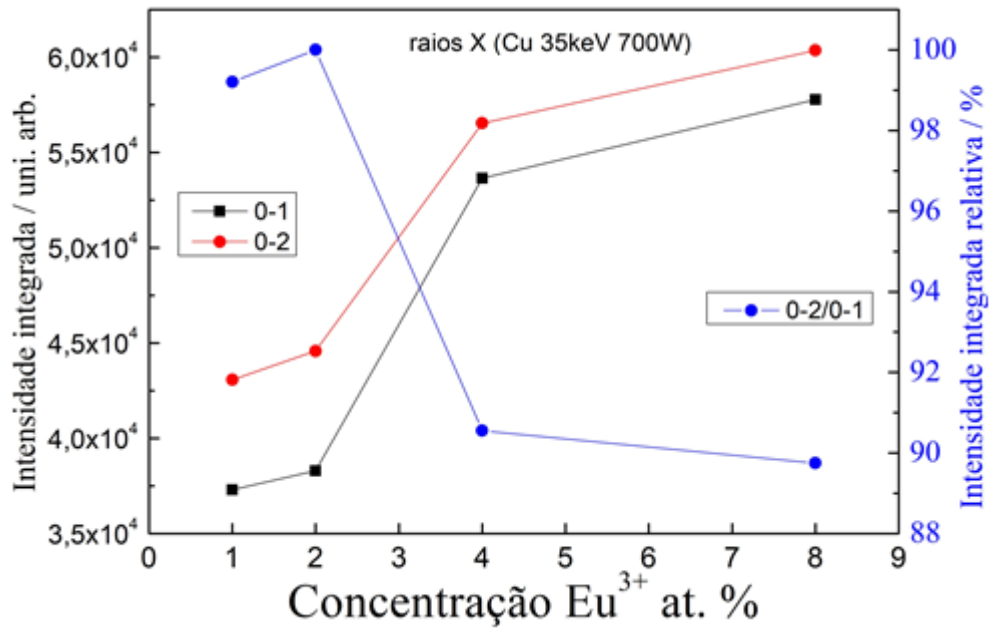


Figura 40 - Intensidade de emissão integrada em função da concentração de Eu³⁺ na matriz
Fonte: Autor

A curva de dano por radiação obtida monitorando a intensidade integrada da banda atribuída às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($J = 1, 2$) da amostra de $GdP_3O_9:Eu^{3+}$ 8 at%- é mostrada na **Figura 41**

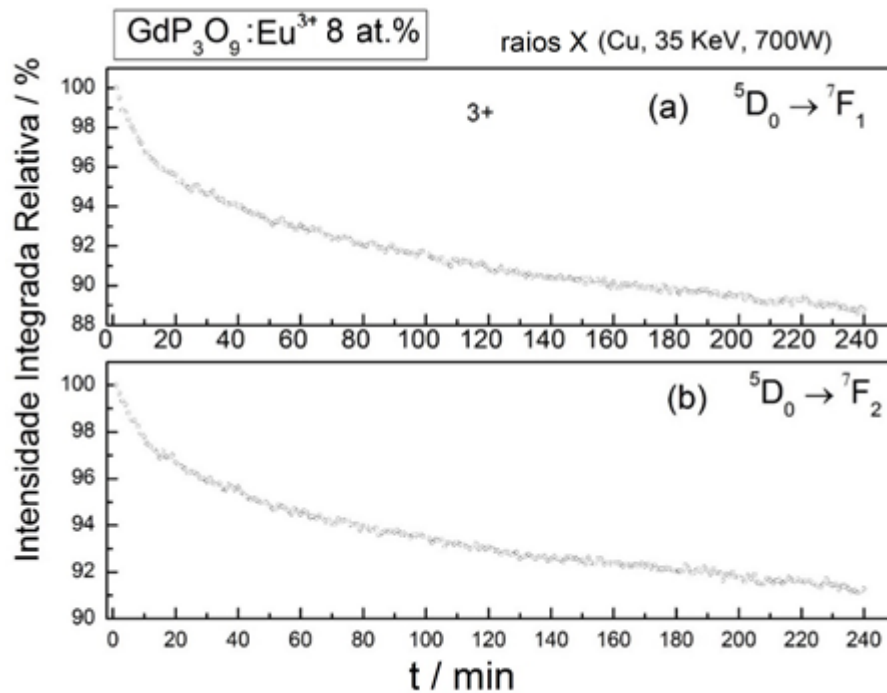


Figura 41 - Curva de dano por radiação (excitação por raios X,) da amostra de $GdP_3O_9:Eu^3$

Fonte: Autor

a) ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$

b) ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$

Assim como na amostra dopada com Sm^{3+} a intensidade de emissão das amostras também foi monitorada durante 4 horas sob incidência de raios X (700 W). Como observado as curva de dano para as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ apresentaram resultados similares. Indicando que ambos os Íons Eu^{3+} presente nos sítios de alta e baixa simetria da matriz se comportam de maneira similar quando expostos a radiação ionizante por longos períodos.

Durante os primeiros minutos de exposição (20 min), a intensidade de emissão diminui de maneira mais brusca apresentando uma perda de intensidade em torno de 6% para a transição (0-1) e 4% para a transição (0-2) o período seguinte (220min) ela decai de forma mais branda com comportamento linear praticamente constante, e uma perda de intensidade em torno de 5%(0-1) e 4% (0-2). A perda total de intensidade no período de 4 horas foi em torno de 9 % (0-1) e 8%(0-2). O resultado obtido na amostra com Eu^{3+} foi semelhante a amostra dopada com Sm^{3+} (**figura37**) sugerindo que a matriz GdP_3O_9 apresenta uma alta resistência a radiação ionizante.

4.4.3 $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Tb}^{3+}$

A **Figura 42** mostra os espectros de emissão das amostras de $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Tb}^{3+}$ obtidos sob excitação por raios X. Assim como no caso das amostras dopadas com Eu^{3+} , as amostras dopadas com Tb^{3+} , quando excitadas por raios X, apresentam elevada intensidade de emissão, o perfil espectral entretanto é praticamente idêntico ao obtido sob excitação UV (272 nm) (**figura 28**), sendo possível observar em todos os espectros as emissões características do íon Tb^{3+} , tanto na região azul (transições ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$) como na região verde (transições ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$) do espectro eletromagnético.

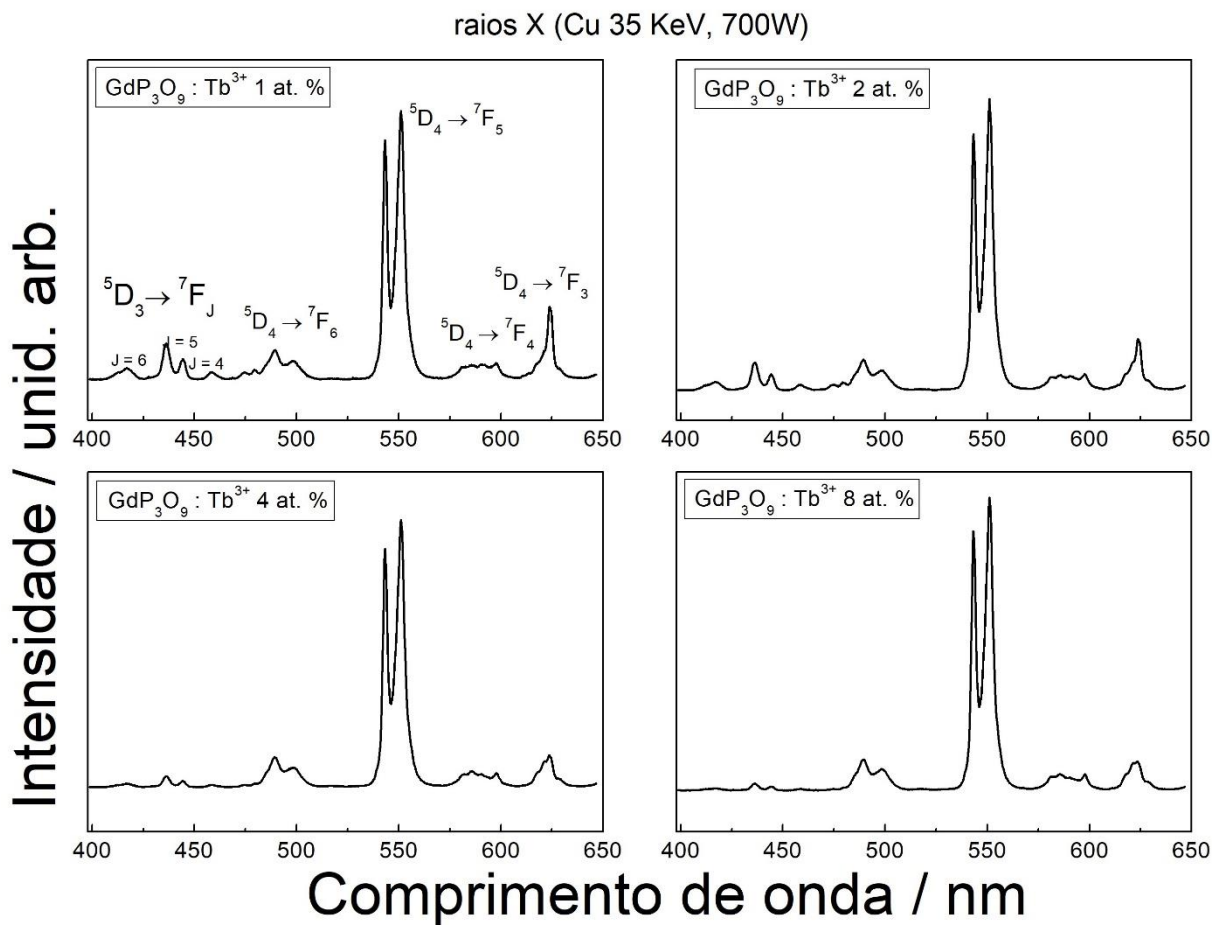
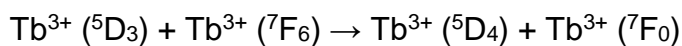


Figura 42 - Espectro de emissão do $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Tb}^{3+}$ com excitação por raios X
Fonte: Autor

Com relação às diferentes concentrações de Tb^{3+} na matriz, analisando a **Figura 42**, é possível observar que a intensidade das transições a partir do nível $^5\text{D}_3$ diminui com o aumento da concentração de Tb^{3+} , devido ao fenômeno de relaxação cruzada já discutido na fotoluminescência e representado abaixo. E na **figura 29**



(doador) (receptor) (doador) (receptor)

A **Figura 43** mostra os espectros de emissão das amostras de $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Tb}^{3+}$ 8at. % obtidos sob excitação por raios X partindo do sal $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 99,999% puro.

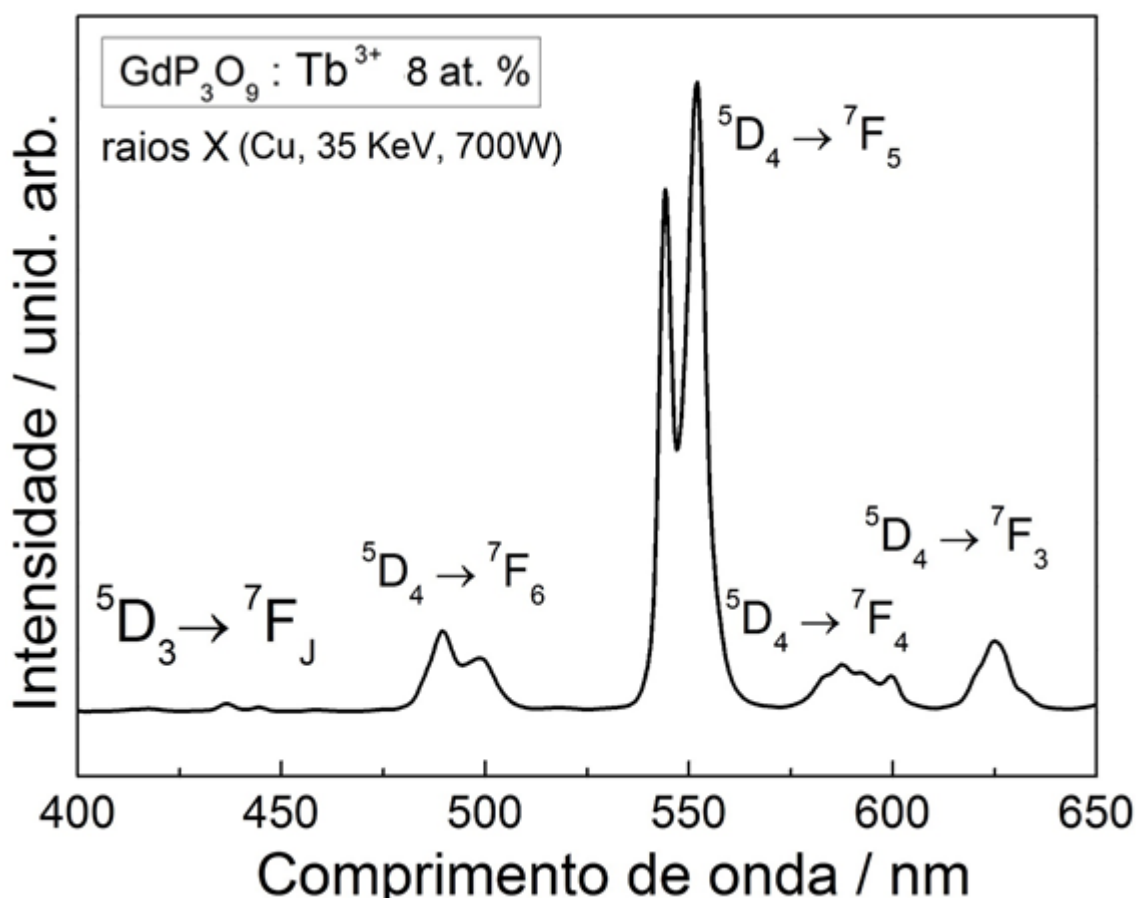


Figura 43 - Espectro de emissão do GdP₃O₉ Tb³⁺ com excitação por raios X (NH₄H₂PO₄ 99,999% puro)
Fonte: Autor

Assim como observado na fotoluminescência (**Figuras 28 e 32**) O perfil espectral obtido quando a amostra é excitada por raios X é idêntico ao observados na **figura 42**. Diferente dos íons Sm³⁺ e Eu³⁺ que apresentaram algumas diferenças no perfil espectral proveniente de fatores como impurezas, excitação com radiação UV, excitação com radiação ionizante (raios X), nas amostras dopada com os íons Tb³⁺ o perfil espectral independente da pureza ou da forma a qual a amostra é excitada.

A intensidade integrada da transição do íon Tb³⁺, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ sob excitação por raios X é mostrada na **figura 44**. De maneira análoga aos espectros obtidos na fotoluminescência (**Figura 30**) a amostra contendo 8 at. % de Tb³⁺ apresenta a maior intensidade de emissão. Indicando que não há supressão por concentração em nas amostras de GdP₃O₉:Eu³⁺ quando excitadas sob raios X.

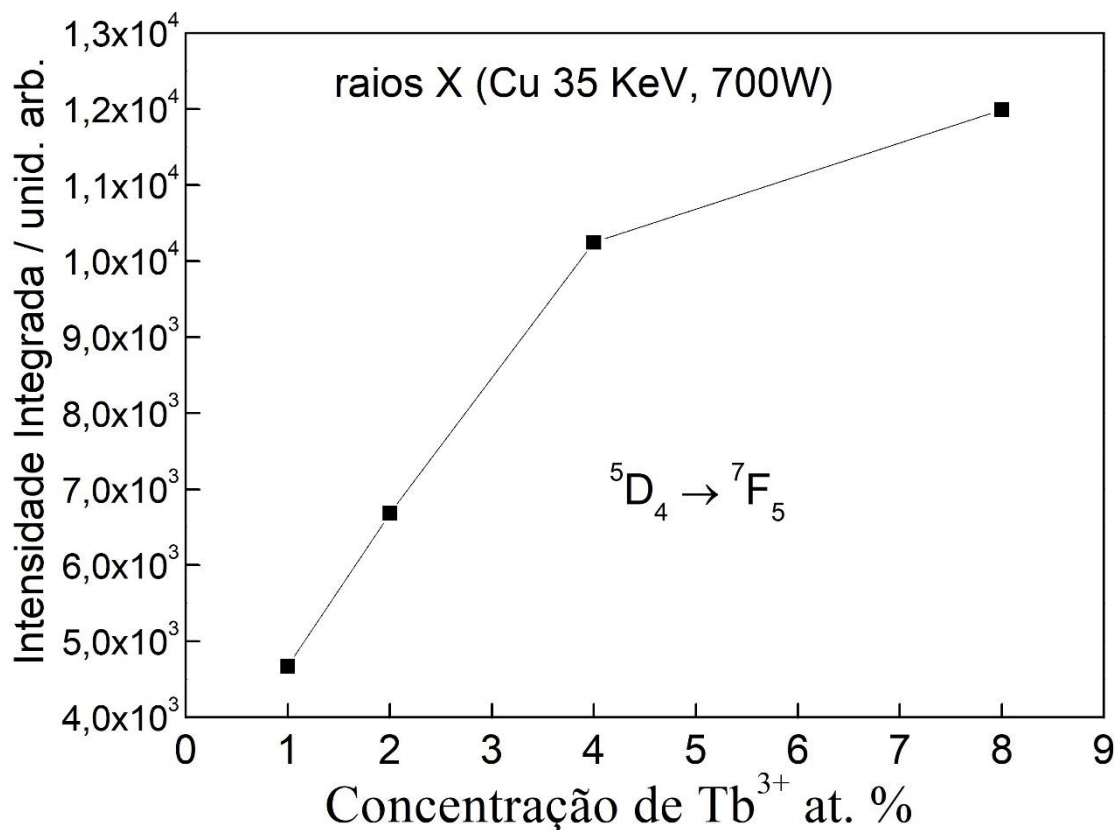


Figura 44 - Intensidade de emissão integrada em função da concentração de Tb³⁺ na matriz
Fonte: Autor

A curva de dano por radiação obtida monitorando a intensidade integrada da banda atribuída às transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ da amostra de $GdP_3O_9:Tb^{3+}$ 8 a.t.% é mostrada na **Figura 45**

Assim como nas amostras anteriores a intensidade de emissão das amostras foi monitorada durante 4 horas sob incidência de raios X (700 W). os resultados obtidos na amostra dopada com Tb³⁺ 8 at.% diferem expressivamente dos obtidos para os íons Sm³⁺ 4at.% e Eu³⁺ 8at.%.

Durante os primeiros minutos de exposição (40 min), a intensidade de emissão aumenta exponencialmente e após esse período decresce sutilmente de forma linear praticamente constante, após 4 horas de exposição (240min) a intensidade integrada é aproximadamente 10% maior do que a intensidade integrada antes da exposição.

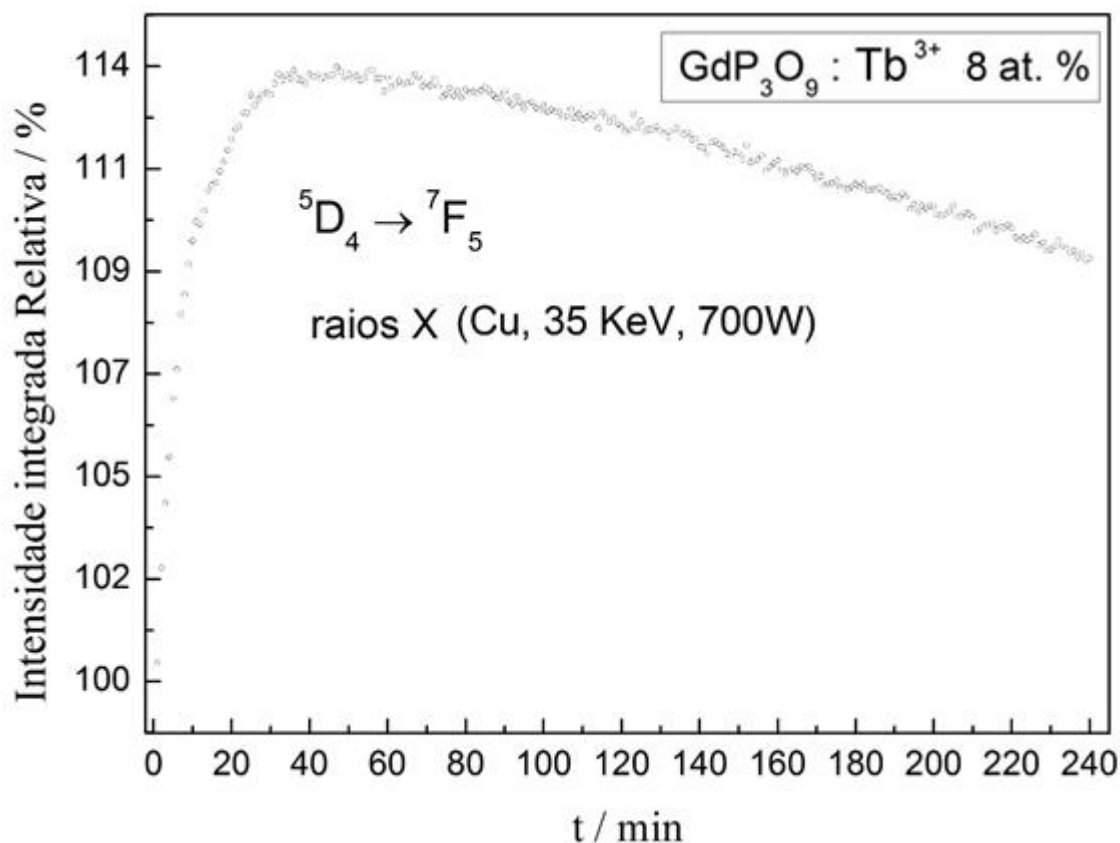


Figura 45 - Curva de dano por radiação (excitação por raios X) da amostra de $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Tb}^{3+}$
 Fonte: Autor

Uma possível explicação para o comportamento observado na amostra de $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Tb}^{3+}$ deve ser análogo ao descrito por (MUKHERJEE et al 2010) a transição $4f^8 \rightarrow 4f^75d$ do Tb^{3+} encontram-se dentro do band gap do bulk GdP_3O_9 , isto indica que o Tb^{3+} pode potencialmente atuar como um armadilha para buracos em GdP_3O_9 . Além disso, é possível que o elétron excitado no nível $^5\text{D}_4$ de Tb^{3+} não sofre auto ionização. Estas duas condições resultam no aumento da luminescência do Tb^{3+} na matriz GdP_3O_9 . Acredita-se que a eficiência da luminescência do Tb^{3+} atuando como armadilha para buracos é superior a supressão causada pela geração de defeitos durante os primeiros minutos de exposição contínua a radiação ionizante., o que explicaria o aumento da intensidade.

Após o período de exposição à radiação ionizante a amostra foi mantida em repouso por um dia e novamente a emissão da amostra foi monitorada durante 1 hora sob incidência de raios X (700 W). A curva de dano por radiação obtida monitorando a intensidade integrada da banda atribuída às transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ da amostra de $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Tb}^{3+}$ 8 a.t%- é mostrada na **Figura 46**.

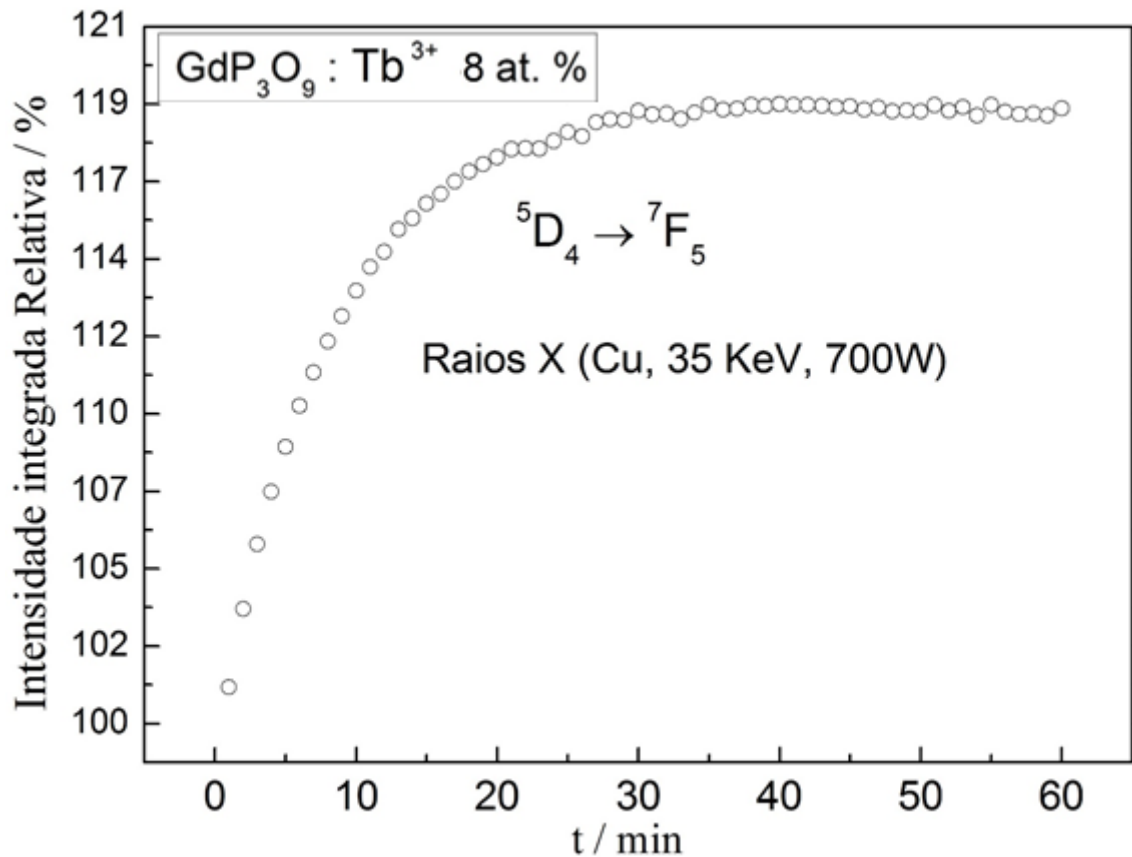


Figura 46 - Curva de dano por radiação (excitação por raios X) da amostra de $\text{GdP}_3\text{O}_9:\text{Tb}^{3+}$ obtida após repouso
Fonte: Autor

Durante os primeiros minutos de exposição (20 min), a intensidade de emissão aumenta exponencialmente e após esse a intensidade se mantém constante, após 1 hora de exposição (60min) a intensidade integrada é aproximadamente 19% maior do que a intensidade integrada antes da exposição. O Resultado obtido é semelhante ao obtido na **Figura 45**, indicando que a amostra apresenta uma elevada resistência a exposição à radiação ionizante como dito anteriormente em especial as amostras dopadas com Tb^{3+} 8 at. % que apresenta uma intensidade maior após a exposição a prolongada a raios X.

4.5. Microscopia Eletrônica De Varredura De Alta Resolução

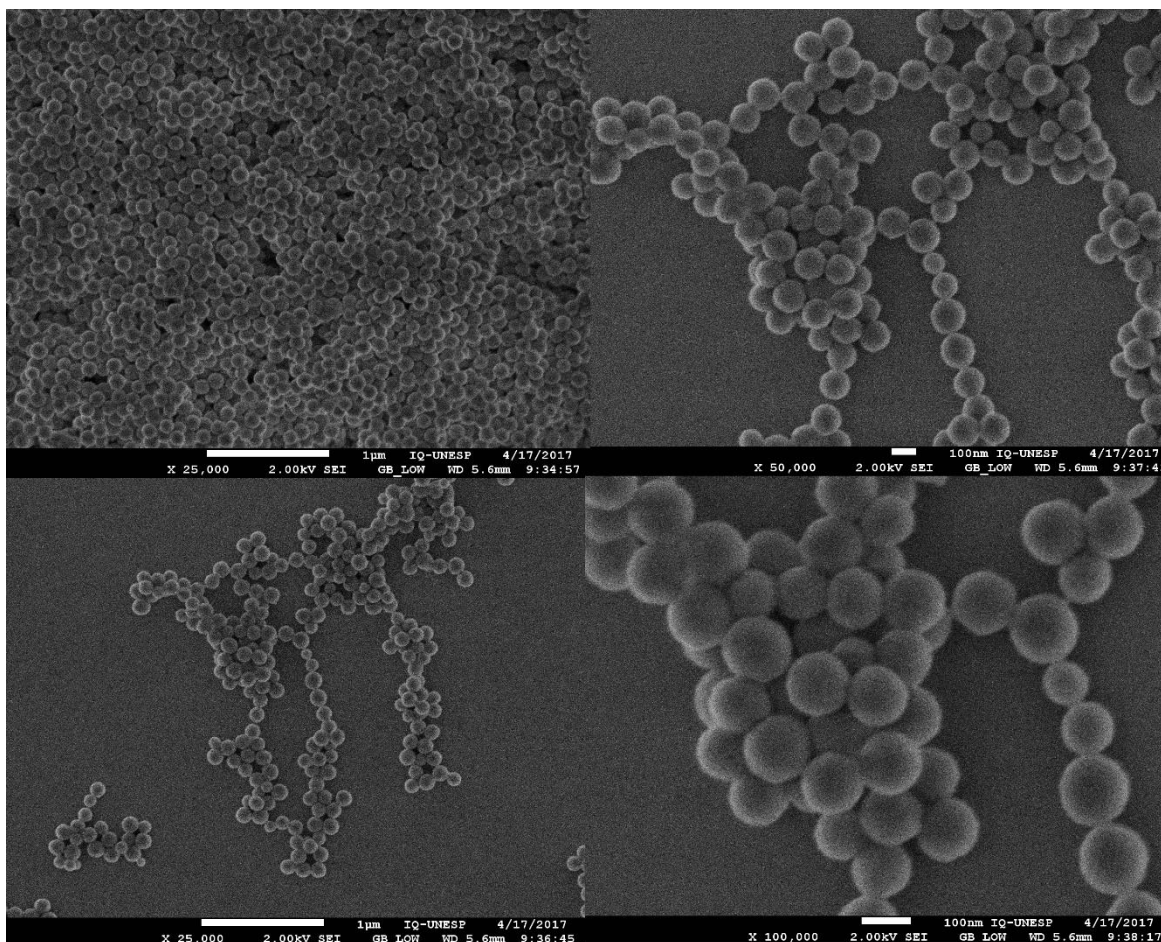


Figura 47 - Fotografia obtida por MEV-FEG das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente pura ($\text{Gd}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

Fonte: Autor

A análise do precursor de gadolínio obtido por MEV-FEG revela que o precursor possui o mesmo padrão morfológico (PIRES, 2001), decorrente da precipitação homogênea, nas quais podem ser observadas claramente a forma esférica das partículas.

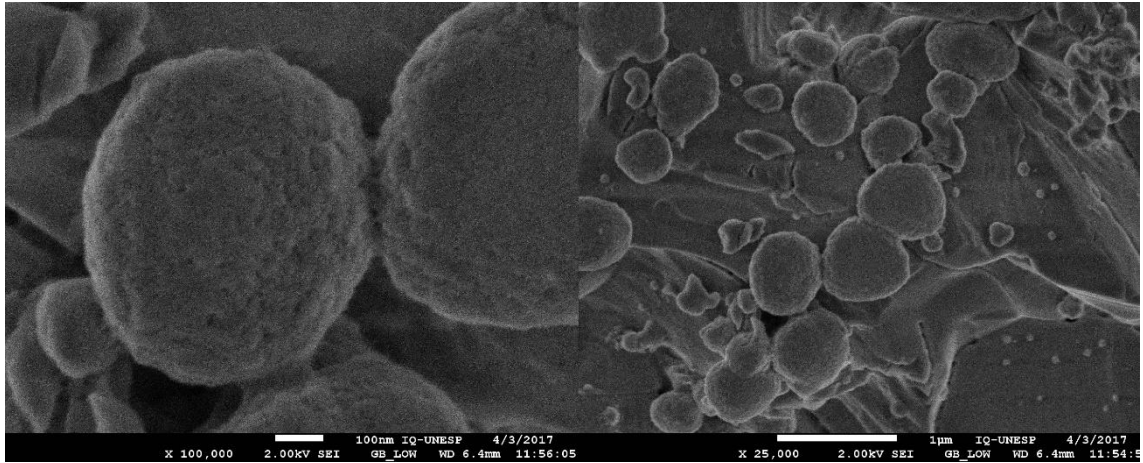


Figura 48 - Fotografia obtida por MEV-FEG da amostra GdP₃O₉ Sm³⁺ 4 at.%.
Fonte: Autor

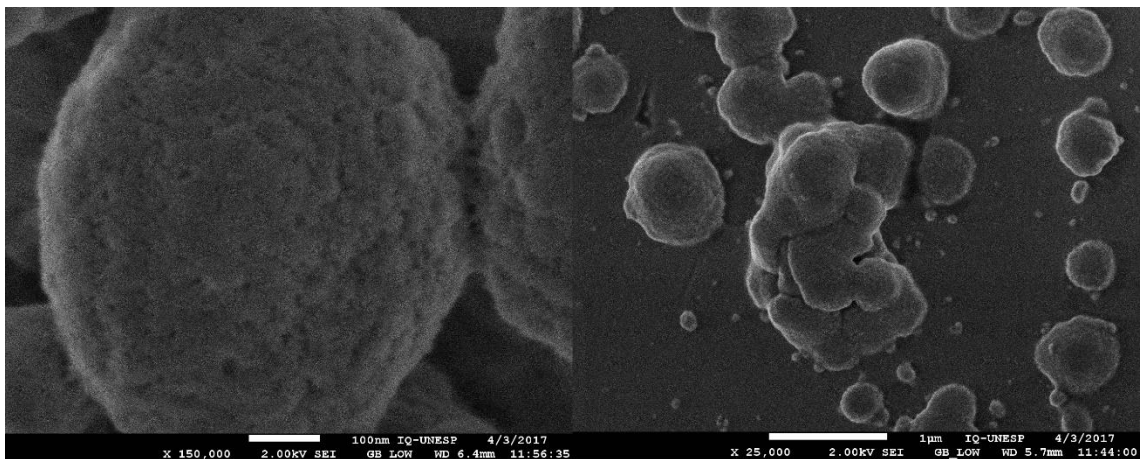


Figura 49 - Fotografia obtida por MEV-FEG da amostra GdP₃O₉ Eu³⁺ 8 at.%.
Fonte: Autor

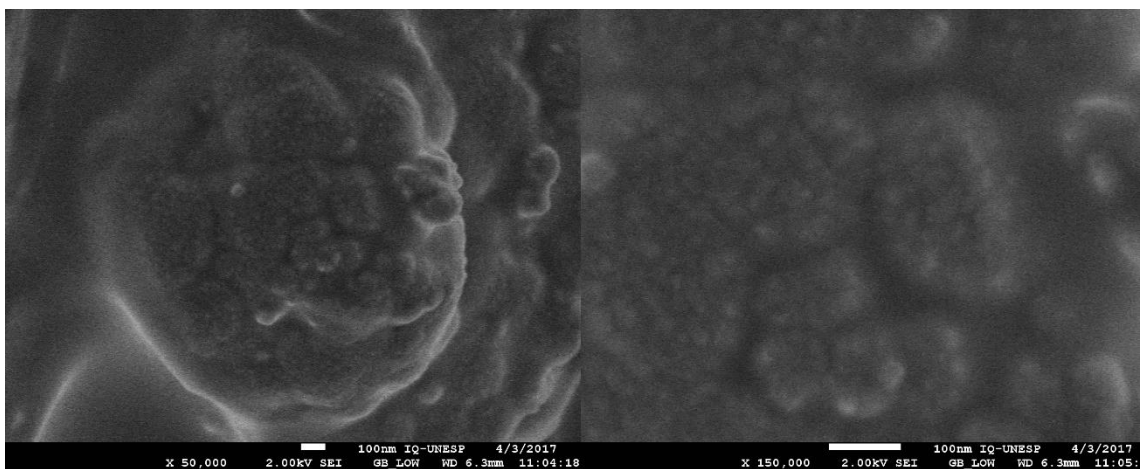


Figura 50 - Fotografia obtida por MEV-FEG da amostra GdP₃O₉ Tb³⁺ 8 at.%.
Fonte: Autor

Nas **figuras 48, 49 e 50** estão as fotografias obtidas por MEV-FEG dos ciclofosfatos dopados com Sm³⁺, Eu³⁺ e Tb³⁺ respectivamente. É observado que a

morfologia do precursor foi alterada e não houve uma distribuição homogênea das partículas. Foi observado a formação de agregados esféricos de tamanho aproximado 600nm, e cada uma dessas “esferas” é formada por agregados menores com diâmetro abaixo de 100nm, distribuído de forma não homogênea ao longo da superfície da esfera de 600nm. O tamanho obtido pelas partículas menores condiz com o previsto pela lei de Scherrer (60 a 70nm).

Uma possível explicação para que a morfologia do precursor $\text{Gd(OH)CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ não foi transferida ao produto final, está no fato que durante o processo de síntese ocorre a fusão do fosfato em torno de 700 a 800° C alterando assim a morfologia final.

Mesmo que a morfologia do composto GdP_3O_9 não foi homogênea o uso do precursor $\text{Gd(OH)CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, mostrou-se vantajoso, pois simplifica o método de preparo proposto na literatura, diminuindo consideravelmente o tempo em que a amostra fica no forno, a necessidade de atmosfera controlada e o tratamento da amostra entre os ciclos de aquecimento.

5 CONCLUSÕES

O método da precipitação homogênea, mostrou-se eficiente para a obtenção da fase de estrutura monoclinica dos materiais de matriz GdP_3O_9 nominalmente puros ou dopados com Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} simplificando os propostos pela literatura

O excesso do reagente $NH_4H_2PO_4$ interfere na formação do produto final e o tamanho médio do cristalito diminui à medida que aumenta o raio do dopante. Nos espectros de IV não foi observado bandas referentes a carbonato adsorvido nem agua de hidratação

Nas amostras de GdP_3O_9 dopadas com íons terras raras os mesmos ocupam dois sítios de simetria, um de alta simetria com centro de inversão e outro de baixa simetria sem centro de inversão,

Todos os materiais dopados com Eu^{3+} , Tb^{3+} apresentaram emissão intensa e perfil espectral de emissão característico de cada dopante tanto quando excitados por radiação ultravioleta quanto por raios X. O fenômeno de relaxação cruzada foi observado nas amostras dopadas com Tb^{3+} . Nos espectros de fotoluminescência foi observado que o aumento da concentração do dopante causa um aumento na ocupação dos sítios de menor simetria. Nos espectros de excitação de raio X foi observado que a matriz é sensível a pequenas quantidades de európio.

A energia dos íons Gd^{3+} para os centros luminescentes foi evidenciada através da espectroscopia de fotoluminescência das amostras contendo Eu^{3+} , Tb^{3+} e Sm^{3+} e se mostrou um processo importante na emissão dos ativadores quando da excitação das amostras por raios X. Foi observado também que nas amostras dopadas com Eu^{3+} e Tb^{3+} não há supressão por concentração.

As amostras apresentaram uma elevada resistência à exposição prolongada a radiação ionizante especialmente as dopadas com íons Tb^{3+} .

6 PERSPECTIVAS

O trabalho desenvolvido abre novas perspectivas de estudos atrelados, principalmente, às medidas de luminescência com excitação por raios X (XEOL, *X-ray excited optical luminescence*), à determinação dos parâmetros de eficiência de cintilação, determinação do mecanismo de cintilação, ao estudo dos processos e defeitos decorrentes da incidência de radiação ionizante (dano por radiação) e ao efeito da captura de buracos na matriz dopado com ions Tb^{3+} .

A continuidade deste trabalho também envolve a complementação da instrumentação utilizada na realização de medidas de XEOL, pautada na adequação do sistema montado com a adaptação (i) de dosímetro de raios X para controle da dose recebida pela amostra e (ii) de esfera de integração para a realização de medidas quantitativas e cálculos de eficiência, bem como o estudo da morfologia por microscopia de transmissão eletrônica (TEM).

REFERÊNCIAS.

- AHMED, S. N. Scintillation detectors and photodetectors. In:_____ **Physics and engineering of radiation detection**. San Diego: Academic Press, 2007. v. 1, chap. 6, p. 319-422.
- BECKERT M. B, et al. Medical imaging scintillators from glass-ceramics using mixed rare-earth halides. **Optical Materials**, v. 60 p. 513-520, Sept. 2016.
- BEDDAR, A. S. Plastic scintillation dosimetry and its application to radiotherapy. **Radiation Measurements**, Oxford, v. 41, p. S124-S133, Dec. 2006. Suppl. 1.
- BELSKY, A. N.; KRUPA, J. C. Luminescence excitation mechanisms of rare earth doped phosphors in the VUV range. **Displays**, New York, v. 19, n. 4, p. 185-196, Feb. 1999.
- BIHARI, B. EILERS, H.; TISSUE, B. M. Spectra and dynamics of monoclinic Eu O and Eu:Y O nanocrystals. **Journal of Luminescence**, v. 75, p. 1-10, 1997.
- CAO, J. K. et al. Synthesis and characterization of BaLuF5:Tb³⁺ oxyfluoride glass ceramics as nanocomposites cintillator for X-ray imaging. **Ceramics International**, v. 42, p. 17834-17838, Aug. 2016.
- CEBIM M. A. **Parâmetros espectroscópicos teóricos e experimentais do cintilador Gd₂O₂S:Ce³⁺,Pr³⁺**. 2008. 265 f.Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.
- CEBIM, M. A.; SILVA, A. A. da; DAVOLOS, M. R. Spectroscopy properties and energy level location of Gd₂O₂S:Pr³⁺Ce³⁺. **Physica Status Solid**, v. 6, p. 171-174, 2009.
- D'ASSUNÇÃO, L. M.; GIOKITO, I.; ÍONASHIRO, M. Thermal-decomposition of the hydrated basic carbonates of lanthanides and yttrium. **Thermochimica Acta**, v.137, n. 2 p. 319-330, 1989.
- DAUB, M.; KAZMIERCZAK, K.; HÖPPE, H. A. Syntheses and crystal structures of the cyclotriphosphate hydrates Nd(P₃O₉)·3H₂O, Nd(P₃O₉)·4.5H₂O, RE(P₃O₉)·5H₂O (RE = Pr, Nd), and Na₃RE(P₃O₉)₂·6H₂O (RE = Pr, Nd). **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 640, n. 1, p. 46-52, 2014.
- DERENZO, S. E. et al. The quest for the ideal inorganic scintillator. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment**, Amsterdam, v. 505, n. 1/2, p. 111-117, June 2003
- DIXIE, L. C.; EDGAR, A.; BARTLE C. M. Samarium doped calcium fluoride: a red scintillator and X-ray phosphor. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, v. 753, p. 131-137, Mar. 2014.

DORENBOS, P. et al. Luminescence spectroscopy and energy level location of lanthanide ions doped in $\text{La}(\text{PO}_3)_3$. **Journal of Luminescence**, v. 155, p. 95-100, June 2014.

FLOR, J. et al Time-resolved spectroscopy studies of $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ from spherical particles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 344, p. 323-326, 2002.

GRABMAIER, B. C. Luminescent materials for medical application. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 60/61, n. 1, p. 967-970, Apr. 1994.

GRESKOVICH, C.; DUCLOS, S. Ceramic scintillators. **Annual Review of Materials Science**, Palo Alto, v. 27, n. 1, p. 69-88, Aug. 1997.

GUSHIKEM, Y.; SERRA, O. A.; GIESBRECHT, E. Tri and tetrametaphosphates of lanthanides elements. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 34, n. 7, p. 2179-2187, 1972.

JALABADZE, N. V. et al. Development of new technologies for the manufacturing of nanocrystalline scintillation materials. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, Piscataway, v. 55, n. 3, p. 1514-1522, June 2008.

JAPI, D. et al. The impact of nano-milling on porous ZnO prepared from layered zinc hydroxide nitrate and zinc hydroxide carbonate. **Materials Research Bulletin**, v. 60, p. 738-745, Sept. 2014.

JOUINI, A. et al. Luminescence and scintillation properties of praseodymium poly and diphosphates. **Optical Materials**, v. 24, n. 112, p. 175-180, Feb. 2003.

JOUINI, A. et al. Crystal structure, vibrational spectra and optical properties of praseodymium cyclotriphosphate $\text{PrP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. **Materials Research Bulletin**, v. 41, n. 7, p. 1370-1377, Jan. 2006.

KILIAAN, H. S.; VAN HERWIJNEN, F. P.; BLASSE, G. The luminescence of Ce^{3+} - sensitized and Tb^{3+} - activated gadolinium metaphosphates $\text{GdP}_3\text{O}_9\text{-Ce, Tb}$. **Journal of Solid State Chemistry**, Utrecht, v. 74, p. 39-46, 1988.

KLASSEN, N. V. et al. Advantages and problems of nanocrystalline scintillators. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, Piscataway, v. 55, n. 3, p. 1536-1541, June 2008.

KRAUSER, M. O. **Efeito da microestrutura na cintilação de nanopartículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$** . 2011. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.

LECOQ, P. et al. Development of new scintillators for medical applications. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, v.809, p.120-139, Sept. 2015.

MASIKHWA, T. M. et al Preparation and electrochemical investigation of the cobalt hydroxide carbonate/activated carbon nanocomposite for supercapacitor applications **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 88, p. 60-67, Oct. 2015.

MATUSZEWSKI, J.; KROPIWNIKA, J.; ZNAMIEROWSKA, T. Crystal structure of lanthanum metaphosphate $\text{LaP}/\text{sub } 3/\text{O}/\text{sub } 9/$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 75, n. 2, p. 285-290, Aug. 1988.

MICHAIL. C. et al. Measurement of the luminescence properties of $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S:Pr,Ce,F}$ powder scintillators under X-ray radiation. **Radiation Measurements**, v. 70, p. 59-64, Sept. 2014.

MIURA, N. Phosphors for X-ray and ionizing radiation. In: YEN, W. M.; SHIONOYA, S.; YAMAMOTO, H. (Ed.). **Phosphor handbook**. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2006. v. 1, chap. 7, p. 619-636.

MOSES, W. W. Scintillator requirements for medical imaging. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON INORGANIC SCINTILLATORS AND THEIR APPLICATIONS, 5th, 1999, Moscow. **Proceedings**...Moscow: Moscow State Univ., 2000.

MUKHERJEE, P. et al. Lanthanide sensitization in II–VI semiconductor materials: a case study with terbium (III) and europium (III) in zinc sulfide nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 16, p. 4031-4041, Nov. 2010.

NAKAGAWA, K. et al. Formation of cerium carbonate hydroxide and cerium oxide nanostructures by self-assembly of nanoparticles using surfactant template and their catalytic oxidation. **Advanced Powder Technology**, v. 27, p. 2128-2135, Aug. 2016.

NIKŁ, M. Scintillation detectors for X-rays. **Measurement Science and Technology**, Bristol, v. 17, n. 4, p. R37-R54, Apr. 2006.

NIKŁ, M.; LAGUTA, V. V.; VEDDA, A. Complex oxide scintillators: material defects and scintillation performance. **Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics**, Weinheim, v. 245, n. 9, p. 1701-1722, Sept. 2008.

OLIVEIRA, H. H. S. **Propriedades e mecanismos de cintilação dos materiais GdAlO_3 e $(\text{Gd,Lu})\text{AlO}_3$ dopados com Eu^{3+} , Tb^{3+} e Pr^{3+}** , 2011. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.

PEURRUNG, A. Material science for nuclear detection. **Materials Today**, Oxford, v. 11, n. 3, p. 50-54, Mar. 2008.

PIRES, A. M. **Hidroxicarbonato de gadolínio ativado com európio ou térbio trivalente como precursor de óxidos, oxissulfetos e silicatos luminescentes**. 2001. 305 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.

SALIMGAREEVA, V. N.; KOLESOV, S. V. Plastic scintillators based on poly(methyl methacrylate): a review. **Instruments and Experimental Techniques**, New York, v. 48, n. 3, p. 273-282, May/June 2005.

SEFERIS, I. et al Light emission efficiency and imaging performance of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ nanophosphor under X-ray radiography conditions: comparison with $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$. **Journal of Luminescence**, v 151, p. 229-234, Mar. 2014.

SEO, C.-W. et al. Characterization of indirect X-ray imaging detector based on nanocrystalline gadolinium oxide scintillators for high-resolution imaging application. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 699, p. 129-133, 2013.

SERRA, O. A.; GIESBRECHT, E. Lanthanum, cerium and praseodymium trimetaphosphates. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 30, n. 3, p. 793-799, 1968.

SHENOY, P.; BANGERA, K. V.; SHIVAKUMAR, G. K. Growth and thermal studies on pure ADP, KDP and mixed $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ crystals **Crystal Research and Technology**, v. 45, n. 8, p. 825-829, May 2010.

SHMURAK, S. Z. et al. Studies of nanocrystalline rare earth gallate and aluminate scintillators prepared by a new method. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment**, Amsterdam, v. 537, n. 1/2, p. 149-153, Jan. 2005

SILVA, A. A. da; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. Excitation mechanisms and effects of dopant concentration in $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ phosphor. **Journal of Luminescence**, v. 128, p. 1165-1168, 2008.

TERNANE, R. et al. Structural, optical and scintillation properties of cerium cyclotriphosphates and polyphosphates. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, n. 7, p. 1684-1690, July 2008.

TISSUE, B. M. et al Synthesis and luminescence of lanthanide ions in nanoscale insulating host. **Chemistry of Materials**, v. 10, p. 2837-2845, 1998.

VAN EIJK, C. W. E. Inorganic-scintillator development. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment**, Amsterdam, v. 460, n. 1, p. 1-14, Mar. 2001.

VEDDA, A. et al. Evidences of rare-earth nanophases embedded in silica using vibrational spectroscopy. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, v. 57, p. 1361-1369, June 2010.

WANG, D.; WANG, Y.; YURONG, S. Photoluminescence properties of Eu^{3+} in $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$ under VUV excitation. **Journal of Luminescence**, v. 131, n. 6, p. 1154-1157, June 2011.

WEBER, M. J. Inorganic scintillators: today and tomorrow. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 100, n. 1/4, p. 35-45, Dec. 2002.

WISNIEWSKI, D.; WOJTOWICZ, A. J.; BOATNER, L. A. Properties of Ce-activated alkali-lutetium double phosphates scintillators. **Radiation Measurements**, v. 45, p. 400-402, Oct. 2009.

WISNIEWSKI, D. J. et al. Development of novel polycrystalline ceramic scintillators. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, Piscataway, v. 55, n. 3, p. 1501-1508, June 2008.

YAMAGUCHI H., et al. Co-doping effects on luminescence and scintillation properties of Ce doped $(\text{Lu,Gd})_3(\text{Ga,Al})_5\text{O}_{12}$ scintillator. **Optical Materials**, v. 61 p. 129-133, June 2016.