

MAIKE DE OLIVEIRA KRAUSER

Avaliação das propriedades luminescentes de cintiladores baseados em oxihalatos de gadolínio GdOX:Eu³⁺ (X = F⁻, Cl⁻ e Br⁻)

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

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim

Araraquara
2018

FICHA CATALOGRÁFICA

K91a Krauser, Maíke de Oliveira
Avaliação das propriedades luminescentes de cintiladores baseados em oxihaletos de gadolínio GdOX:Eu³⁺ (X = F, Cl⁻ e Br⁻) / Maíke de Oliveira Krauser. – Araraquara : [s.n.], 2018
125 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Marco Aurélio Cebim

1. Luminescência. 2. Cintiladores. 3. Radiação ionizante. 4. Espectroscopia eletrônica. 5. Európio. I. Título.

Elaboração: Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara

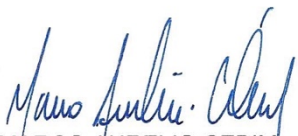
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Avaliação das propriedades luminescentes de cintiladores baseados em oxihaletos de gadolínio GdOX:Eu³⁺ (X = F⁻, Cl⁻ e Br⁻)"

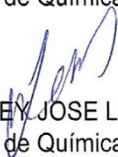
AUTOR: MAIKE DE OLIVEIRA KRAUSER

ORIENTADOR: MARCO AURELIO CEBIM

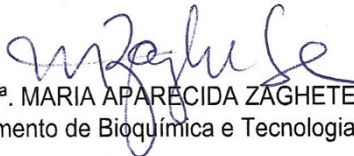
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. MARCO AURELIO CEBIM
Departamento de Química Geral e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. SIDNEY JOSE LIMA RIBEIRO
Departamento de Química Geral e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof^a. Dr^a. MARIA APARECIDA ZÁGHETE BERTOCHI
Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. FERNANDO APARECIDO SIGOLI
Departamento de Química Inorgânica / Instituto de Química - UNICAMP - Campinas



Prof. Dr. HERMI FELINTO DE BRITO
Departamento de Química Fundamental / Instituto de Química - USP - São Paulo

Araraquara, 26 de abril de 2018

DADOS CURRICULARES
MAIKE DE OLIVEIRA KRAUSER

- **DADOS PESSOAIS**

Nascimento: 27/08/1986

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Assis chateaubriand-PR

Filiação:

Pai: Augustinho Krauser

Mãe: Irene Maria de Oliveira Krauser

- **FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO**

2014 – Atual Doutorado em Química Inorgânica (Arar.).

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil

Título: Avaliação das propriedades luminescentes de cintiladores baseados em oxihaletos de gadolínio GdOX:Eu³⁺ (X= F⁻, Cl⁻ e Br⁻).

Orientador: Marco Aurélio Cebim

Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

2009 - 2011 Mestrado em Química Inorgânica (Arar.).

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Araquara-SP, Brasil

Título: Efeito da microestrutura na cintilação de nanopartículas de Y₂O₃:Eu³⁺,

Ano de obtenção: 2011

Orientador: Marian Rosaly Davolos

Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

2005 - 2009 Graduação em Química Bacharel.

Universidade Estadual do Oeste do Paraná, UNIOESTE, Toledo-PR, Brasil.

- **ATUAÇÃO PROFISSIONAL**

- 1. Universidade Federal do Tocantins - UFT**

Vínculo institucional

2011 - Atual Vínculo: Servidor público , Enquadramento funcional: Professor Adjunto , Carga horária: 40, Regime: Dedicção exclusiva

Outras informações:

Professor vinculado ao colegiado de Química Ambiental, Campus Universitário de Gurupi.

- 2. Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE**

Vínculo institucional

2007 - 2008 Vínculo: Bolsista , Enquadramento funcional: Iniciação Científica , Carga horária: 20, Regime: Dedicção exclusiva

Outras informações:

Projeto intitulado "Estudo fotofísico e da fotoestabilidade de derivados azalactônicos incorporados em filmes poliméricos", sob orientação de Mauricio Ferreira da Rosa

2006 - 2006 Vínculo: Bolsista , Enquadramento funcional: Iniciação Científica , Carga horária: 20, Regime: Dedicção exclusiva

Outras informações:

Projeto intitulado "Síntese de derivados hidroxifenílicos azalactônicos", sob a orientação de Mauricio Ferreira da Rosa

2006 - 2007 Vínculo: Bolsista , Enquadramento funcional: Iniciação Científica , Carga horária: 20, Regime: Dedicção exclusiva

Outras informações:

Projeto intitulado "Estudo do comportamento fotofísico e de solubilidade de azalactonas encapsuladas em beta-ciclodextrina", sob orientação de Mauricio Ferreira da Rosa

- PRODUÇÃO

Artigos completos publicados em periódicos ou no prelo

- KRAUSER, M. O.; OLIVEIRA, H. H. S.; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. Relationship between scintillation properties and crystallite sizes in $Y_2O_3:Eu^{3+}$. **Journal of Luminescence**. No prelo.
- REQUENA, G. F.; KRAUSER, M. O.; MORALLES, V. A.; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. Photoluminescence and scintillation of $Y_{2-2x-2y-2z}Gd_{2x}Lu_{2y}Eu_{2z}O_2S$ system. **Journal of Luminescence**. No prelo.
- HOLZBACH, J. C.; BARROS, E. I. T. M.; KRAUSER, M. O.; LEAL, P. V. B. Chumbo: Uma introdução à extração e a fitorremediação. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**. v.3, p.178 - 183, 2012.
- LEAL, P. V. B.; GREGORIO, A. M.; OTONI, E.; SILVA, P. R.; KRAUSER, M. O.; HOLZBACH, J. C. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em resíduos de babaçu. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**. v.3, p.166 - 171, 2012.

Capítulos de livros publicados

1. CEBIM, M. A.; OLIVEIRA, H. H. S.; **Krauser, M. O.**; DAVOLOS, M. R. X-Ray-Excited Optical Luminescence In: Recent Advances in Complex Functional Materials.1 ed. : Springer International Publishing, 2017, p. 177-193.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. MORALLES, V. M.; **KRAUSER, M. O.**; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R.
Luminescence of Gd^{3+}_{1-x}/Eu^{3+}_x -gallic acid complexes In: 18th International Conference on Luminescence, 2017, João Pessoa-PB.

18th Internacional Conference on Luminescence. 2017.

2. **KRAUSER, M. O.**; OLIVEIRA, H. H. S.; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R.
Relationship between scintillation properties and crystallite sizes in $Y_2O_3:Eu^{3+}$
In: 18th International Conference on Luminescence, 2017, João Pessoa-PB.

18th Internacional Conference on Luminescence. 2017.

3. CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R.; OLIVEIRA, H. H. S.; **KRAUSER, M. O.**;
ROMERO, J. H. S.; SILVA, A. C. S.; PIREZ, A. M.; VALLI JR, L. C.
Luminescências com excitação de raios X (XEOL) técnica aplicada a
caracterização estrutural de materiais funcionais avançados. In: 52º Congresso Brasileiro de Química, 2012, Recife.

Congresso Brasileiro de Química. 2012.

4. **KRAUSER, M. O.**; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R.
Influência do recobrimento de Y_2O_3 na fotoluminescência de partículas
 $SrO_2:Eu^{3+}$ In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010,
Águas de Lindoia.

CD de Resumos da 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2010.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)

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

Livro de resumos do XVI SBQSul-2008. 2008.

2. KRAUSER, M. O.; ROSA, M. F.; LAHOUD, M. G.; LOBO, V. S.

Estudo da cinética fotodegradativa de um derivado azalactônico fixado em diferentes matrizes poliméricas In: XVI Encontro de Química da Região Sul, 2008, 2008, Blumenau-SC.

Livro de Resumos do XVI Encontro de Química da Região Sul. 2008.

3. ROSA, M. F.; **KRAUSER, M. O.**

Estudo da fotoestabilidade de um derivado azalactônico suportado em uma matriz polimérica In: Congresso Brasileiro de Química, 2008, Rio de Janeiro.

Anais do 48º Congresso Brasileiro de Química. 2008.

4. KRAUSER, M. O.; LOBO, V. S.; SAVARIZ, F. C.; ROSA, M. F.

Solvatocromismo em derivados azalactônicos In: XVI Encontro anual de iniciação científica - EAIC, 2007, Maringá-PR.

Anais do XV EAIC. 2007.

5. KRAUSER, M. O.; LAHOUD, M. G.; SAVARIZ, F. C.; LOBO, V. S.; ROSA, M. F.

Solvatocromismo em derivados azalactônicos In: XV Encontro de Química da Região Sul, 2007, Ponta Grossa-PR.

CD de Resumos da XV SBQSul-2007. 2007.

6. KRAUSER, M. O.; ROSA, M. F.; LOBO, V. S.

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

14º SBQSul "Química na Sociedade: significados e implicações". 2006.

7. KRAUSER, M. O.; ROSA, M. F.; LOBO, V. S.; SAVARIZ, F. C.

Comparação do comportamento fotodegradativo de derivados azalactônicos em solventes orgânicos. In: XV EAIC, 2006, Ponta Grossa.

CD resumo do XV EAIC. 2006.

- **ORIENTAÇÕES E SUPERVISÕES**

Iniciação científica

1. Natassja Barbosa da Silva Santos. **Avaliação da utilização de kits de potabilidade na determinação da qualidade da água do córrego Mutuca no município de Gurupi - TO.** 2013. Iniciação científica (Química Ambiental) - Universidade Federal do Tocantins

Projeto de extensão

1. Marcos Vinicius Alves Barros. **Química na Escola.** 2013. Orientação de outra natureza (Química Ambiental) - Universidade Federal do Tocantins

Dedico este trabalho com muito amor ao meu pai, **Augustinho Krauser**, que demonstrou quão frágil pode ser a vida e a minha filha, **Isabele Holzbach Krauser**, que a cada momento me apresenta toda a alegria do viver.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, gostaria de agradecer a minha esposa, **Juliana Cristina Holzbach**, uma mulher e mãe extraordinária que sempre me apoiou incondicionalmente, independente das dificuldades e da distância, a quem muita desta tese se deve exclusivamente a ela.

Ao meu orientador, **Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim**, pela liberdade, confiança, amizade, incentivo e ensinamentos que ultrapassaram o nível da pesquisa, me auxiliando tanto no nível profissional como no pessoal em todos os sentidos. A **Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos**, que me abriu as portas do grupo de pesquisa em 2009 e que por um equívoco não se encontra como minha coorientadora, mas sempre auxiliou em todos os sentidos no desenvolvimento deste trabalho.

A todos os amigos do Laboratório de Materiais Luminescentes (LML), **Prof. Dr. Elizabeth Berwerth Stucchi**, **Higor Henrique de Souza Oliveita**, **Gustavo Saito**, **Vagner Antonio Moralles**, **Flávia Cagnin da Silva**, **João Henrique Saska Romero**, **Fernanda Cezar dos Santos**, **Josiane Aparecida Sobrinho**, **Mariana Bizare**, **Nayara Frezarin Silva**, **Ronan Geraldo Ferreira**, **Douglas Philip Martinez Saraiva**, **Frederico Davolos Jafelicci**, **Giovanni Faria Requena**, **Luís Felipe Bricks Bim**, **Mariana Bartilotti Garcia**, **Mayara Wagner Martin**, pela amizade e aprendizado.

Aos professores e funcionários do **Instituto de Química** pela contribuição neste trabalho, direta ou indiretamente.

A **Universidade Federal do Tocantins** pelo afastamento concedido para desenvolver as atividades de doutorado.

A minha mãe, **Irene Maria de Oliveira Krauser**, e aos meus irmãos, **Margareth de Oliveira Krauser** e **Wagner de Oliveira Krauser**, que mesmo tão distantes sempre proporcionaram todo o apoio necessário. Aos meus avós, **Livina Maria da Conceição de Oliveira** e **José de Oliveira Sobrinho** por todo apoio e carinho.

A todos os meus amigos e colegas, em especial para o Marcelo, Vinicius, Miguel, Douglas, Welington, Paulo Vitor e Pedro.

Às agencias de fomento CAPES, CNPq e FAPESP, pelo auxílio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho realizou-se a síntese dos oxihalatos de gadolínio GdOX ($X = F^-$, Cl^- e Br^-), nominalmente puros e dopados com 1% at. com íons Eu^{3+} , a fim de avaliar as propriedades luminescentes e de cintilação, por meio de excitação de raios X. Para a obtenção dos materiais, utilizou-se como precursor o método de decomposição térmica da ureia, tratando as amostras termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante três horas em atmosfera dinâmica na presença do sal de amônio referente a cada um dos halogênios ou pela presença nas proporções 1:1, 1:10, 1:100 de Metal: NH_4X ($X = F^-$, Cl^- e Br^-) durante a precipitação. As fases de interesse foram obtidas e confirmadas por meio de difração de raios X, com a presença de fases espúrias para a amostra GdFO. Por microscopia eletrônica de varredura observou-se que as amostras apresentam partículas de morfologia variada e tamanhos micrométricos. Por meio da espectroscopia de fotoluminescência com excitação no ultravioleta, observaram-se os perfis espectrais das amostras dopadas em 1% de íons Eu^{3+} , pode-se distinguir diferentes fases presentes na amostra GdFO, e os perfis de emissão das amostras GdOCl e GdOBr com a presença das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ $J = 0, 1, 2, 3$ e 4 , referentes às transições intraconfiguracionais $f - f$ dos íons Eu^{3+} , assim como a existência de transferências de carga e de energia $Gd^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$, quando a excitação ocorre nas transições dos íons Gd^{3+} . Por meio da espectroscopia de luminescência com excitação de raios X, observou-se que os materiais apresentam perfil espectral referentes a fase de interesse. As amostras apresentaram características distintas nas curvas de dano de radiação e na variação da intensidade de emissão em relação a temperatura. As amostras não apresentam grandes alterações na capacidade de absorção de radiação ionizante e, mesmo assim, a amostra GdOCl:Eu³⁺ apresenta uma intensidade de emissão, aproximadamente, cinco vezes maior que as amostras GdFO:Eu³⁺ e GdOBr:Eu³⁺.

ABSTRACT

In this work it was performed the synthesis of the gadolinium oxyhalides GdOX ($X = F^-$, Cl^- e Br^-), nominally pure and doped with 1% at. with ions Eu^{3+} , in order to evaluate the luminescent and scintillation properties, through X ray excitation. In order to obtain the materials, it was utilized as precursor the thermal decomposition of urea method, treating the samples thermally to 900 °C during three hours in dynamic atmosphere in the presence of ammonium salt regarding to each one of the halogens or by the presence in the proportions 1:1, 1:10, 1:100 of Metal: NH_4X ($X = F^-$, Cl^- e Br^-) during the precipitation. The interest phases were obtained and confirmed through X ray diffraction, with the presence of spurious phases for the sample GdFO. By scanning electron microscopy, it was observed that the samples present particles of varied morphology and micrometric sizes. Through the photoluminescence spectroscopy with excitation in the ultraviolet, it was possible to distinguish different phases in the GdFO sample, and the emission profiles of the samples GdOCl and GdOBr with the presence of the transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ $J = 0, 1, 2, 3$ e 4 , regarding to the intraconfiguration transitions $f - f$ of the ions Eu^{3+} , as well as the existence of charge and energy transfer $Gd^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$, when the excitation occurs in the ions transitions Gd^{3+} . Through the luminescence spectroscopy with X ray excitation, it was observed that the materials have a spectral profile related to the phase of interest. The samples presented different characteristics in the radiation damage curves and the variation of the emission intensity regarding to the temperature. The samples do not present major changes in the absorption capacity of ionizing radiation, and yet the GdOCl: Eu^{3+} sample has an emission intensity approximately five times higher than the GdFO: Eu^{3+} and GdOBr: Eu^{3+} samples.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Densidade de probabilidade das funções de onda radial dos orbitais 4d , 4f , 5s , 5p e 5d . Fonte: Cebim (2008) ⁵	26
Figura 2.	Diagrama de níveis de energia do íon Eu^{3+} (4f6), mostrando a magnitude relativa do desdobramento provocado pela repulsão elétron-elétron, do acoplamento spin-órbita e do campo cristalino. (Adaptado de BINNEMANS (2015) ⁶).....	27
Figura 3.	Esquema do mecanismo de transferência de energia $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Fonte: Elaborado pelo autor.....	31
Figura 4.	Elementos descritos como materiais críticos, com relação a sua importância para energias limpas e risco de fornecimento. Adaptado King (2016) ⁸	32
Figura 5.	Volume de produção e valor agregado das diferentes aplicações de terras raras. Fonte: Sousa Filho & Serra (2014) ⁹	33
Figura 6.	Esquema descritivo do processo de cintilação. Fonte: Elaborado pelo autor.....	34
Figura 7.	Processo de ionização induzido por radiação eletromagnética (raios X), como etapa inicial do processo de cintilação. Fonte: Elaborado pelo autor.....	36
Figura 8.	Mecanismo de cintilação para materiais inorgânicos. Representação das três etapas juntamente com os processos e tempos característicos envolvidos no mecanismo. Fonte: Adaptado de LECOQ (2006) ²⁰ e OLIVEIRA (2016) ²¹	38
Figura 9.	Principais características dos cintiladores de alto desempenho que definem sua aplicabilidade. Fonte: OLIVEIRA (2016) ²¹	39
Figura 10.	Fluxograma do procedimento experimental para a obtenção das amostras GdFO , GdOX , GdFO:Eu^{3+} 1% at. e GdOX:Eu^{3+} 1% at. ($X = \text{Cl}^-$, Br^- e I^-) utilizando o método de precipitação homogênea modificado. Fonte: Elaborado pelo autor.....	50
Figura 11.	Fluxograma do procedimento experimental para a obtenção das amostras GdFO , GdOX , GdFO:Eu^{3+} 1% at. e GdOX:Eu^{3+} 1% at. ($X = \text{Cl}^-$, Br^- e I^-) utilizando o método de precipitação homogênea modificado. Fonte: Elaborado pelo autor.....	52

Figura 12.	Difração de raios X do precursor obtido pelo método de precipitação homogênea, $GdOHCO_3.nH_2O$. Fonte: Elaborado pelo autor.	57
Figura 13.	Difração de raios X do precursor obtido pelo método de precipitação homogênea modificada, com proporção de 1:100 Metal: NH_4F . Fonte: Elaborado pelo autor.	58
Figura 14.	Espectros de absorção na região do infravermelho, FT-IR, dos precursores obtidos pelo método de precipitação homogênea e precipitação homogênea modificada, 1:100 Metal: NH_4F . Fonte: Elaborado pelo autor.	59
Figura 15.	Fotomicrografia de varredura com ampliação de 25.000x da amostra $GdOHCO_3.nH_2O$, obtido pelo método de precipitação homogênea. Fonte: Elaborado pelo autor.	60
Figura 16.	Fotomicrografia de varredura com ampliação de 50.000x da amostra $GdOHCO_3.nH_2O$, obtido pelo método de precipitação homogênea. Fonte: Elaborado pelo autor.	60
Figura 17.	Fotomicrografia de varredura com ampliação de 100.000x da amostra $GdOHCO_3.nH_2O$, obtido pelo método de precipitação homogênea. Fonte: Elaborado pelo autor.	61
Figura 18.	Fotomicrografia de varredura com ampliação de 25.000x da amostra $GdOHCO_3:100 NH_4F$, obtido pelo método de precipitação homogênea modificada. Fonte: Elaborado pelo autor.	62
Figura 19.	Fotomicrografia de varredura com ampliação de 50.000x da amostra $GdOHCO_3:100 NH_4F$, obtido pelo método de precipitação homogênea modificada. Fonte: Elaborado pelo autor.	63
Figura 20.	Fotomicrografia de varredura com ampliação de 100.000x da amostra $GdOHCO_3:100 NH_4F$, obtido pelo método de precipitação homogênea modificada. Fonte: Elaborado pelo autor.	64
Figura 21.	Espectro eletrônico de reflectância difusa na região do ultravioleta visível (DRS UV-Vis) do precursor $GdOHCO_3.nH_2O$. Fonte: Elaborado pelo autor.	65
Figura 22.	Espectro eletrônico de reflectância difusa na região do ultravioleta visível (DRS UV-Vis) do precursor $GdOHCO_3:100 NH_4F$. Fonte: Elaborado pelo autor.	66

Figura 23.	Difração de raios X da amostra GdFO:Eu ³⁺ 1% at. obtida pelo método de precipitação homogênea. Fonte: Elaborado pelo autor.	67
Figura 24.	Difração de raios X das amostras GdOCl e GdOCl:Eu ³⁺ 1% at. obtida pelo método de precipitação homogênea. Fonte: Elaborado pelo autor.	68
Figura 25.	Célula unitária e esfera de coordenação dos íons gadolínio(III) presentes na estrutura GdOCl. Fonte: Adaptado Meyer & Schleid ⁶⁰	69
Figura 26.	Difração de raios X das amostras GdOBr e GdOBr:Eu ³⁺ 1% at. obtida pelo método de precipitação homogênea. Fonte: Elaborado pelo autor.	69
Figura 27.	Célula unitária e esfera de coordenação dos íons gadolínio(III) presentes na estrutura GdOBr. Fonte: Adaptado Limburg et al ⁶²	70
Figura 28.	Difração de raios X da amostra GdOI, obtida pelo método de precipitação homogênea. Fonte: Elaborado pelo autor.....	71
Figura 29.	Difração de raios X da amostra GdFO. obtida pelo método de precipitação homogênea modificada, com proporção Metal:NH ₄ F igual a 1:1; 1:10 e 1:100. Fonte: Elaborado pelo autor.....	72
Figura 30.	Célula unitária e esfera de coordenação dos íons gadolínio III presentes na estrutura GdFO. Fonte: Adaptado Grzyb et al. ³⁶	72
Figura 31.	Difração de raios X da amostra GdFO:Eu ³⁺ 1% at., obtida pelo método de precipitação homogênea modificada, com proporção Metal:NH ₄ F 1:100. Fonte: Elaborado pelo autor.....	73
Figura 32.	Difração de raios X da amostra GdOCl, obtida pelo método de precipitação homogênea modificada, com proporção Metal:NH ₄ Cl igual a 1:1; 1:10 e 1:100. Fonte: Elaborado pelo autor.....	74
Figura 33.	Difração de raios X da amostra GdOBr, obtida pelo método de precipitação homogênea modificada, com proporção Metal:NH ₄ Br igual a 1:1; 1:10 e 1:100. Fonte: Elaborado pelo autor.....	75
Figura 34.	Difração de raios X da amostra GdOI, obtida pelo método de precipitação homogênea modificada, com proporção Metal:NH ₄ I igual a 1:1; 1:10 e 1:100. Fonte: Elaborado pelo autor.....	75
Figura 35.	Espectros de absorção na região do infravermelho, FT-IR, das amostras GdFO e GdFO:Eu ³⁺ 1% at. obtidas pelo método de precipitação homogênea modificada. Fonte: Elaborado pelo autor.	76

- Figura 36. Espectros de absorção na região do infravermelho, FT-IR, das amostras GdOCl e GdOCl:Eu³⁺ 1% at. obtidas pelo método de precipitação homogênea com atmosfera de NH₄Cl. Fonte: Elaborado pelo autor... 77
- Figura 37. Espectros de absorção na região do infravermelho, FT-IR, das amostras GdOBr e GdOBr:Eu³⁺ 1% at. obtidas pelo método de precipitação homogênea com atmosfera de NH₄Br. Fonte: Elaborado pelo autor... 78
- Figura 38. Micrografias eletrônicas de varredura da amostra GdFO, (A) ampliação de 10.000x; (B) ampliação de 25.000x da região destacada de (A); (C) ampliação de 10.000x; (C) ampliação de 25.000x da região destacada de (C). Fonte: Elaborado pelo autor..... 80
- Figura 39. Micrografias eletrônicas de varredura da amostra GdFO:Eu³⁺ 1% at. (A) Ampliação de 25.000x; (B) Ampliação de 50.000x da região destacada de (A); (C) Ampliação de 25.000x; (D) Ampliação de 50.000x da região destacada de (C). Fonte: Elaborado pelo autor. 81
- Figura 40. Micrografias eletrônicas de varredura da amostra GdOCl, (A) Ampliação de 25.000x; (B) Ampliação de 50.000x da região destacada de (A); (C) Ampliação de 10.000x; (D) Ampliação de 25.000x da região destacada de (C). Fonte: Elaborado pelo autor..... 82
- Figura 41. Micrografias eletrônicas de varredura da amostra GdOCl:Eu³⁺ 1% at. (A) Ampliação de 50.000x; (B) Ampliação de 100.000x da região destacada de (A); (C) Ampliação de 50.000x; (D) Ampliação de 100.000x da região destacada de (C). Fonte: Elaborado pelo autor. 83
- Figura 42. Micrografias eletrônicas de varredura da amostra GdOBr, (A) Ampliação de 25.000x; (B) Ampliação de 50.000x da região destacada de (A); (C) Ampliação de 25.000x; (D) Ampliação de 50.000x da região destacada de (C). Fonte: Elaborado pelo autor..... 84
- Figura 43. Micrografias eletrônicas de varredura da amostra GdOBr:Eu³⁺ 1% at. (A) Ampliação de 50.000x; (B) Ampliação de 100.000x da região destacada de (A); (C) Ampliação de 5.000x; (D) Ampliação de 10.000x da região destacada de (C); (F) Ampliação de 5.000x; (G) Ampliação de 10.000x da região destacada de (F). Fonte: Elaborado pelo autor. 85
- Figura 44. Espectro eletrônico de reflectância difusa na região do ultravioleta visível e espectro equivalente de absorção, obtido pela função de Kubelka-Munk (K/S), para a amostra GdFO. Fonte: Elaborado pelo autor..... 87

Figura 45.	Espectro eletrônico de reflectância difusa na região do ultravioleta visível e espectro equivalente de absorção, obtido pela função de Kubelka-Munk (K/S), para a amostra GdFO:Eu ³⁺ 1% at. Fonte: Elaborado pelo autor.	88
Figura 46.	Espectro eletrônico de reflectância difusa na região do ultravioleta visível e espectro equivalente de absorção, obtido pela função de Kubelka-Munk (K/S), para a amostra GdOCl. Fonte: Elaborado pelo autor.	89
Figura 47.	Espectro eletrônico de reflectância difusa na região do ultravioleta visível e espectro equivalente de absorção, obtido pela função de Kubelka-Munk (K/S), para a amostra GdOCl:Eu ³⁺ 1% at. Fonte: Elaborado pelo autor.	90
Figura 48.	Espectro eletrônico de reflectância difusa na região do ultravioleta visível e espectro equivalente de absorção, obtido pela função de Kubelka-Munk (K/S), para a amostra GdOBr. Fonte: Elaborado pelo autor.	91
Figura 49.	Espectro eletrônico de reflectância difusa na região do ultravioleta visível e espectro equivalente de absorção, obtido pela função de Kubelka-Munk (K/S), para a amostra GdOBr:Eu ³⁺ 1% at. Fonte: Elaborado pelo autor.	92
Figura 50.	Espectros de excitação da amostra GdFO:Eu ³⁺ 1% at., monitorando as transições ⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ com λ _{EM} = 594 e ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ com λ _{EM} = 614 nm. Fonte: Elaborado pelo autor.	93
Figura 51.	Espectros de emissão da amostra GdFO:Eu ³⁺ 1% at. com excitação no ultravioleta, monitorando a banda de transferência de carga λ _{EX} = 260 nm e a transferência de energia Gd ³⁺ →Eu ³⁺ pela transição ⁸ S _{7/2} → ⁶ I _{3/2} com λ _{EX} = 271 nm. Fonte: Elaborado pelo autor.	94
Figura 52.	Espectros de emissão da amostra GdFO:Eu ³⁺ 1% at. com excitação nas transições intraconfiguracionais do íon Eu ³⁺ , monitorando as transições ⁷ F ₀ → ⁵ L ₆ com λ _{EX} = 392 nm e ⁷ F ₀ → ⁵ D ₂ com λ _{EX} = 463 nm. Fonte: Elaborado pelo autor.	95
Figura 53.	Espectro de excitação da amostra GdOCl:Eu ³⁺ 1% at., monitorando a transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ com λ _{EM} = 622 nm. Fonte: Elaborado pelo autor.	97
Figura 54.	Espectros de emissão da amostra GdOCl:Eu ³⁺ 1% at., monitorando a excitação na transferência de energia Gd ³⁺ →Eu ³⁺ pela transição	

	$^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{3/2}$ com $\lambda_{EX} = 273$ nm e na transição intraconfiguracional do íon Eu^{3+} $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ com $\lambda_{EX} = 394$ nm. Fonte: Elaborado pelo autor.	98
Figura 55.	Espectro de excitação da amostra GdOBr:Eu ³⁺ 1% at., monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com $\lambda_{EM} = 623$ nm. Fonte: Elaborado pelo autor....	99
Figura 56.	Espectros de emissão da amostra GdOBr:Eu ³⁺ 1% at., monitorando a excitação na transferência de energia $Gd^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ pela transição $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{3/2}$ com $\lambda_{EX} = 274$ nm e na transição intraconfiguracional do íon Eu^{3+} $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ com $\lambda_{EX} = 394$ nm. Fonte: Elaborado pelo autor.	100
Figura 57.	Espectro de emissão da amostra GdFO:Eu ³⁺ 1 % at. com excitação de raios X ($K\alpha$ Cu), com voltagem em 40 kV e corrente em 20 mA. Fonte: Elaborado pelo autor.	101
Figura 58.	Avaliação da redução de intensidade de emissão da amostra GdFO:Eu ³⁺ 1% at. sob excitação contínua de raios X ($K\alpha$ Cu), com voltagem em 40 kV e corrente em 20 mA. Fonte: Elaborado pelo autor.	103
Figura 59.	Avaliação da intensidade de emissão da amostra GdFO:Eu ³⁺ 1% at. com variação de temperatura sob excitação de raios X ($K\alpha$ Cu), com voltagem em 40 kV e corrente em 20 mA. Fonte: Elaborado pelo autor.	104
Figura 60.	Espectro de emissão da amostra GdOCl:Eu ³⁺ 1 % at. com excitação de raios X ($K\alpha$ Cu), com voltagem em 40 kV e corrente em 20 mA. Fonte: Elaborado pelo autor.	105
Figura 61.	Avaliação da redução de intensidade de emissão da amostra GdOCl:Eu ³⁺ 1% at. sob excitação contínua de raios X ($K\alpha$ Cu), com voltagem em 40 kV e corrente em 20 mA. Fonte: Elaborado pelo autor.	106
Figura 62.	Avaliação da intensidade de emissão da amostra GdOCl:Eu ³⁺ 1% at. com variação de temperatura sob excitação de raios X ($K\alpha$ Cu), com voltagem em 40 kV e corrente em 20 mA. Fonte: Elaborado pelo autor.	107
Figura 63.	Espectro de emissão da amostra GdOCl:Eu ³⁺ 1 % at. com excitação de raios X ($K\alpha$ Cu), com voltagem em 40 kV e corrente em 20 mA. Fonte: Elaborado pelo autor.	108
Figura 64.	Avaliação da redução da intensidade de emissão da amostra GdOBr:Eu ³⁺ 1% at. sob excitação contínua de raios X ($K\alpha$ Cu), com	

	voltagem em 40 kV e corrente em 20 mA. Fonte: Elaborado pelo autor.	109
Figura 65.	Avaliação da intensidade de emissão da amostra GdOBr:Eu ³⁺ 1% at. com variação de temperatura sob excitação de raios X (K α Cu), com voltagem em 40 kV e corrente em 20 mA. Fonte: Elaborado pelo autor.	110
Figura 66.	Coeficiente de atenuação mássico de raios X específicos (μ_e) dos materiais GdFO:Eu ³⁺ 1% at., GdOCl:Eu ³⁺ 1% at. e GdOBr:Eu ³⁺ 1% at. e a contribuição de cada elemento em (μ_e). Curvas obtidas através dos dados do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia dos Estados Unidos (<i>National Institute of Standards and Technology, NIST</i>). Disponível em : http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab3.html . Acesso em: 15 de dezembro de 2017 às 15:00.	112
Figura 67.	Espectros de emissão e intensidades integradas de emissão normalizadas da transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ obtidos através de excitação de raios X das amostras GdFO:Eu ³⁺ 1% at., GdOCl:Eu ³⁺ 1% at. e GdOBr:Eu ³⁺ 1% at.. Fonte: Elaborado pelo autor.	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Principais características das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ $J = 0, 1, 2, 3$ e 4 observadas nos espectros de emissão dos íons Eu^{3+} . Adaptado BINNEMANS (2015) ⁶	29
Tabela 2.	Descrição das etapas, processos e tempos característicos envolvidos no mecanismo de cintilação em sólidos inorgânicos	35
Tabela 3.	Características requeridas para a aplicação de cintiladores em tecnologia de imagens médicas. Fonte: Adaptado Lecoq (2016) ²³ ..	42
Tabela 4.	Características de alguns cintiladores contendo íons lantanídeos aplicados em imagem médica. Fonte: Adaptado Lecoq (2016) ²³	43
Tabela 5.	Atribuição das bandas observadas no espectro de absorção na região do infravermelho dos precursores.	59
Tabela 6.	Atribuição das bandas observadas no espectro vibracional de absorção na região do infravermelho das amostras GdFO , $\text{GdFO}:\text{Eu}^{3+}$ 1% at., GdOX e $\text{GdOX}:\text{Eu}^{3+}$ 1% at. ($X = \text{Cl}^-$ e Br^-). ⁵⁸	78

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	26
Equação 2	35
Equação 3	40
Equação 4	64
Equação 4	85
Equação 5	110

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	25
1.1	Materiais Luminescentes	25
1.1.1	Luminescência de íons lantanídeos	25
1.1.2	Propriedades espectroscópicas do íon Eu^{3+}	28
1.1.3	Materiais críticos	31
1.2	Cintiladores	33
1.2.1	Mecanismo de cintilação	34
1.2.2	Cintiladores de alto desempenho.....	39
1.3	Oxihaletos de gadolínio	44
1.3.1	Oxifluoreto de gadolínio (GdFO)	44
1.3.2	Oxicloreto de gadolínio (GdOCl)	45
1.3.3	Oxibrometo de gadolínio (GdOBr).....	46
2.	OBJETIVOS	48
2.1	Objetivo geral	48
2.2	Objetivo específico	48
3.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	50
3.1	Padronização e método de precipitação homogênea	50
3.2	Precipitação homogênea na presença dos sais NH_4X ($\text{X} = \text{F}^-$, Cl^-, Br^- e I^-)	51
3.3	Caracterização estrutural	54
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1	Precipitação homogênea e precipitação homogênea modificada ..	56
4.1.1	Difração de raios X (DRX).....	56
4.1.2	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)	58
4.1.3	Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-MEV).....	59
4.1.3.1	GdOHCO ₃ .nH ₂ O obtida pelo método de precipitação homogênea.....	59
4.1.3.2	GdOHCO ₃ :100 NH ₄ F obtido pelo método de precipitação homogênea modificada.....	61
4.1.4	Espectroscopia eletrônica de reflectância difusa na região do ultravioleta visível (DRS UV-Vis)	64

4.2	Caracterização das amostras GdOX e GdOX:Eu³⁺ 1% at (X =F⁻, Cl⁻, Br⁻ e I⁻)	66
4.2.1	Difração de raios X (DRX).....	66
4.2.1.1	Método de precipitação homogênea	66
4.2.1.2	Método de precipitação homogênea modificada.....	71
4.2.2	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)	76
4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-MEV).....	79
4.2.3.1	GdFO e GdFO:Eu ³⁺ 1% at.	79
4.2.3.2	GdOCl e GdOCl:Eu ³⁺ 1% at.	81
4.2.3.3	GdOBr e GdOBr:Eu ³⁺ 1% at.....	83
4.2.4	Espectroscopia eletrônica de reflectância difusa na região do ultravioleta visível (DRS UV-Vis)	86
4.2.4.1	GdFO e GdFO:Eu ³⁺ 1% at.	86
4.2.4.2	GdOCl e GdOCl:Eu ³⁺ 1% at.	88
4.2.4.3	GdOBr e GdOBr:Eu ³⁺ 1% at.....	90
4.2.5	Espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta (EFL-UV).....	92
4.2.5.1	GdFO:Eu ³⁺ 1% at.	92
4.2.5.2	GdOCl:Eu ³⁺ 1% at.	96
4.2.5.3	GdOBr:Eu ³⁺ 1% at.....	98
4.2.6	Espectroscopia de luminescência com excitação de raios X (XEOL)..	101
4.2.6.1	GdFO:Eu ³⁺ 1% at.	101
4.2.6.2	GdOCl:Eu ³⁺ 1% at.	104
4.2.6.3	GdOBr:Eu ³⁺ 1% at.....	107
4.2.6.4	Avaliação do desempenho dos oxihaletos na cintilação	110
5.	CONCLUSÃO	115
6.	PERSPECTIVAS	117
	Referências	118

1. INTRODUÇÃO

1.1 Materiais Luminescentes

A luminescência atrai a atenção humana desde as suas primeiras observações como fenômenos naturais, através de insetos, plantas, minerais ou até mesmo as auroras polares. O fenômeno da luminescência se caracteriza pela emissão de luz resultante da excitação de átomos, íons, moléculas ou materiais^{1; 2}.

A natureza da excitação classifica os diferentes tipos de luminescência conhecidas, sendo elas: fotoluminescência, emissão de luz por meio de excitação por radiação eletromagnética; bioluminescência, emissão de luz em sistemas biológicos; eletroluminescência, emissão de luz proveniente de corrente elétrica; triboluminescência, emissão de luz por meio de atrito; cintilação, emissão de luz proveniente de radiações ionizantes dentre outras^{2; 3}.

Com a compreensão dos processos físicos e químicos envolvidos no processo de emissão de luz, atra do desenvolvimento científico, passou-se a utilizar a luminescência no desenvolvimento tecnológico. Materiais luminescentes são aplicados em diversas áreas tecnológicas, como por exemplo, sensoriamento, segurança, iluminação, optoeletrônica, medicina dentre outras e são utilizados, com destaque, em dispositivos como lâmpadas, telas (displays), lasers, sensores, marcadores etc^{3; 4}.

Dentre os materiais luminescentes empregados na confecção de dispositivos, destaca-se o emprego de íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}), pois, devido as propriedades espectroscópicas, consideradas únicas, apresentaram nas últimas décadas crescente interesse sendo extensivamente estudados e aplicados^{3; 4}.

1.1.1 Luminescência de íons lantanídeos

São denominados lantanídeos os elementos localizados no sexto período da tabela periódica, situados no bloco f , descritos como metais de transição interna e compreendem os elementos do lantânio (número atômico 57) até o lutécio (número atômico 71). Estes elementos apresentam configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^n6s^2$ com $n = 1, 2, \dots, 14$ e o estado de oxidação trivalente como o mais estável, com configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{n-1}6s^0$ ou $[\text{Xe}]4f^{n-1}$, sendo possível para alguns elementos diferentes estados de oxidação, principalmente para os íons que

apresentam configuração semipreenchida $4f^7$, como nos casos dos íons Eu^{2+} e Tb^{4+} 1; 2.

Os íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) apresentam como características a grande variedade de números de coordenação possíveis que podem variar de 6 à 12 e, devido a configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{n-1}$, os orbitais $4f$ parcialmente preenchidos apresentam blindagem do ambiente químico como resultado dos efeitos de penetração gerados pelos orbitais externos e preenchidos $5s^2$ e $5p^6$, como pode-se observar pelas curvas de densidade de probabilidade da função de onda radial na Figura 1. Desta maneira, as propriedades relacionadas à configuração eletrônica $4f^{n-1}$ dos íons Ln^{3+} sofrem pouquíssima influência do campo cristalino 1; 2.

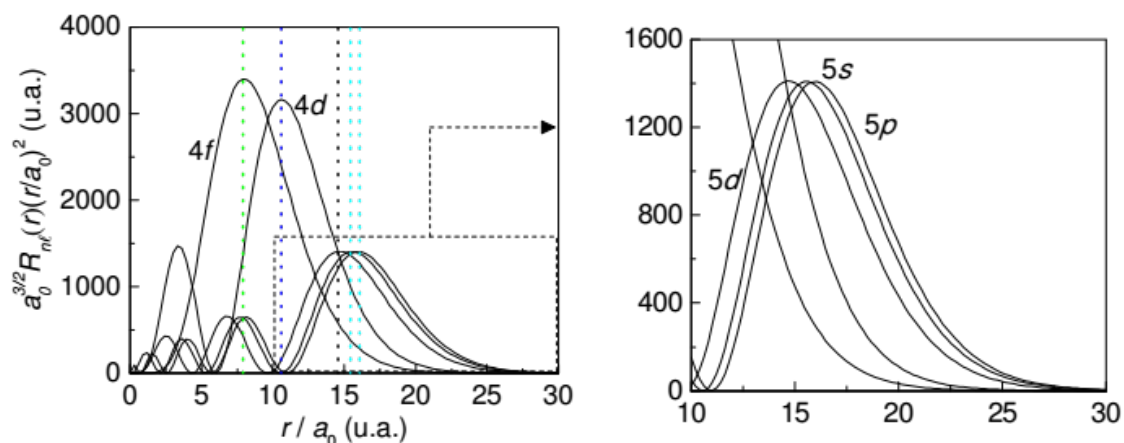


Figura 1. Densidade de probabilidade das funções de onda radial dos orbitais $4d$, $4f$, $5s$, $5p$ e $5d$. Fonte: Cebim (2008)⁵.

O coeficiente binominal, descrito pela Equação 1, representa a degenerescência da configuração eletrônica $4f^n$, onde n é o número de elétrons presentes nos orbitais $4f$.

$$\binom{14}{n} = \frac{14!}{n!(14-n)!} \quad \text{Equação 1}$$

A quebra da degenerescência da configuração eletrônica $4f^n$ ocorre por diferentes perturbações que atuam sobre o íon Ln^{3+} . Os desdobramentos referentes aos efeitos da repulsão elétron-elétron, do acoplamento spin-órbita e do campo cristalino, estão apresentados na Figura 2 no diagrama de níveis de energia do íon Eu^{3+} ($4f^6$), assim como a magnitude relativa gerada por cada perturbação.

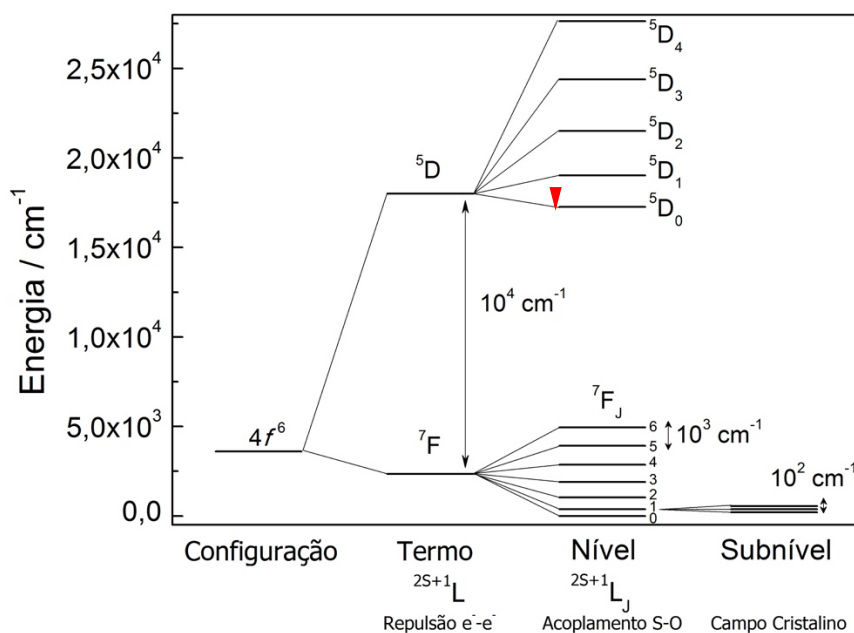


Figura 2. Diagrama de níveis de energia do íon Eu^{3+} ($4f^6$), mostrando a magnitude relativa do desdobramento provocado pela repulsão elétron-elétron, do acoplamento spin-órbita e do campo cristalino. (Adaptado de BINNEMANS (2015)⁶)

A repulsão elétron-elétron (e^-e^-) resulta da interação eletrostática entre os diferentes elétrons existentes nos orbitais $4f$, que devido a tais interações passam a ser descritos pelos termos espectroscópicos ${}^{2S+1}L$, este desdobramento apresenta energia na ordem de 10^4 cm^{-1} . O acoplamento spin-órbita, resulta da interação entre o momento magnético de spin do elétron e o campo magnético criado pelo movimento do elétron ao redor do núcleo, que resulta em um desdobramento de energia na ordem de 10^3 cm^{-1} dos termos espectroscópicos, passando a serem descritos pelos níveis de energia ${}^{2S+1}L_J$. Como dito anteriormente, os orbitais $4f$ são internos aos orbitais preenchidos $5s^2$ e $5p^6$, que geram um efeito de blindagem em relação as interações dos orbitais $4f$ com os elétrons dos ligantes, ou seja, o efeito do campo cristalino, como é conhecido essa interação, é pequeno e promove um desdobramento de energia na ordem de 10^2 cm^{-1} dos níveis de energia em no máximo $(2J+1)$ subníveis⁶.

Os íons lantanídeos Ln^{3+} apresentam luminescência resultante de transições eletrônicas intraconfiguracionais $4f - 4f$ entre os níveis de energia desdobrados ${}^{2S+1}L_J$ pelo campo cristalino. As transições intraconfiguracionais não apresentam variação de l , número quântico secundário, deste modo são proibidas pela regra de seleção de paridade (regra de Laporte) por não apresentarem $\Delta l = \pm 1$. Entretanto, a

regra de seleção de Laporte pode ser relaxada quando os íons Ln^{3+} encontram-se em um ambiente químico, devido ao acoplamento eletrônico-vibracional e à ação do campo cristalino, que resulta em funções de onda de maior energia misturadas com as funções de onda da configuração $4f^n$ ^{6;7}.

Deste modo, materiais contendo íons Ln^{3+} apresentam propriedades luminescentes distintas. Vale destacar, que devido aos efeitos de blindagem dos orbitais $4f$ as transições intraconfiguracionais $f - f$ são pouco influenciadas pelo ambiente químico, resultando em espectros de emissão com linhas finas e regiões bem definidas no espectro eletromagnético.

1.1.2 Propriedades espectroscópicas do íon Eu^{3+}

Dentre todos os 15 íons Ln^{3+} , o íon Eu^{3+} destaca-se devido as suas propriedades luminescentes uma vez que sua emissão é intensa na região do vermelho do espectro eletromagnético, com elevada pureza de cor e tempo de vida na ordem de milissegundos. As principais linhas de emissão observadas no espectro do íon Eu^{3+} são provenientes do nível $^5\text{D}_0$ que decaem radiativamente para o nível $^7\text{F}_J$ com $J = 0, 1, 2, 3$ e 4 , como pode-se observar no diagrama de níveis de energia presente na Figura 2. A análise do perfil espectral referente as transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ do íon Eu^{3+} resulta em informações referentes à microsimetria ao redor do íon Eu^{3+} , esta característica peculiar permite que este íon seja empregado como sonda espectroscópica analítico-estrutural.

As transições eletrônicas ocorrem devido a interação do átomo, íon ou molécula com a radiação eletromagnética, no entanto devemos salientar que a radiação apresenta duas componentes perpendiculares entre si, o campo elétrico e o campo magnético. A transição eletrônica, portanto, deve interagir com uma destas componentes para resultar em alterações energéticas, que para os íons Ln^{3+} são denominadas transições induzidas – por serem proibidas – por dipolo elétrico forçado (DEF) ou por dipolo magnético (DM).

A natureza da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6 , assim como suas características principais estão descritas na Tabela 1. Com exceção da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ que é permitida pelo mecanismo de DM, todas as demais transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ $J = 0, 2, 3, 4, 5$ e 6 são forçadas por DE, deste modo, quanto mais acentuado o momento de dipolo elétrico resultante do ambiente químico, onde os íons Eu^{3+} estão

inseridos, maior será a interação com o campo elétrico da radiação e, conseqüentemente, maior será a intensidade destas transições.

Tabela 1. Principais características das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ $J = 0, 1, 2, 3$ e 4 observadas nos espectros de emissão dos íons Eu^{3+} . Adaptado BINNEMANS (2015)⁶.

Transição	Induzida por	Região / nm	Principais Características
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	DE	570-585	Proibida por ΔJ , observada em simetria sem centro de inversão.
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	DM	585-605	Intensidade independente da simetria e ambiente químico.
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	DE	605-640	Hipersensível, intensidade e número de componentes depende da simetria.
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	DE	640-660	Proibida por ΔJ .
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	DE	680-715	Intensidade depende da simetria, mas não é hipersensível.
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$	DE	740-770	Proibida por ΔJ , raramente observada.
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$	DE	810-840	Raramente observada.

A regra de seleção derivada da teoria de Judd-Ofelt enuncia que ΔJ deve ser igual a 0, -1 ou +1 para transições induzidas por DM. Portanto a transição intraconfiguracional ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é permitida por ΔJ . Além disso, por ser induzida por DM, sua intensidade não depende da simetria pontual e do ambiente químico do íon Eu^{3+} , deste modo a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é descrita como padrão de intensidade de emissão no perfil espectral⁶.

Pela teoria de Judd-Ofelt, para as transições induzidas por DE a regra de seleção descreve a necessidade de ΔJ igual a 2, 4 ou 6 partindo do nível 5D_0 . Deste modo, dentre as demais transições descritas anteriormente somente as ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ são permitidas. Dentre essas transições, a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é considerada hipersensível por apresentar $\Delta J \leq 2$, ou seja, sua intensidade é fortemente dependente do ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} , com maior intensidade em ambientes de baixa simetria^{2; 6}.

Considerando a regra de seleção da teoria de Judd-Ofeld, as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ são proibidas devido aos valores de J . No entanto, por conta do efeito de mistura de J (*J-mixing effect*) dos níveis 7F_0 e 7F_3 com os demais níveis 7F_J

($J = 2, 4$ e 6) estas transições podem ser observadas nos espectros de emissão do íon Eu^{3+} . A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ é útil para a determinação de íons Eu^{3+} em ambientes químicos distintos ou sítios distintos. Tanto o nível emissor, ${}^5\text{D}_0$, como o nível fundamental, ${}^7\text{F}_0$, não são degenerados pela ação do campo cristalino ($2J+1$), pois possuem $J = 0$. Dessa maneira, é esperada apenas uma única linha para esta transição. Quando observada mais de uma linha, ou até mesmo uma assimetria, é a indicação da presença de íons Eu^{3+} não-equivalente, por exemplo em sítios de simetria distintas. Deve-se destacar que o número de linhas observadas para a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ correspondem somente a íons Eu^{3+} em sítios de simetria sem centro de inversão não-equivalente, pois em sítios de simetria centro simétrico a transição não é observada.

As transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ são raramente observadas pois, como apresentam emissão na região de menor energia (infravermelho), são facilmente suprimidas por processos de relaxação não radiativos.

Uma vez presente no estado excitado, os íons Eu^{3+} podem apresentar alta intensidade de emissão, no entanto, o coeficiente de absorvidade molar é baixo, ou seja, sua capacidade de absorção de radiação eletromagnética é reduzida. Deste modo, os materiais baseados em íons európio apresentam sua intensidade de emissão comumente intensificada quando utilizados juntamente com íons sensibilizadores ou em matrizes que apresentam a capacidade de transferência de energia, como por exemplo matrizes constituídas de Gd^{3+} que, devido ao acoplamento entre os níveis eletrônicos ${}^6\text{P}_J$ dos íons Gd^{3+} e dos níveis ${}^5\text{H}_J$ dos íons Eu^{3+} geram o fenômeno de transferência de energia entre $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, resultando em emissão dos íons Eu^{3+} , como exemplificado na Figura 3.

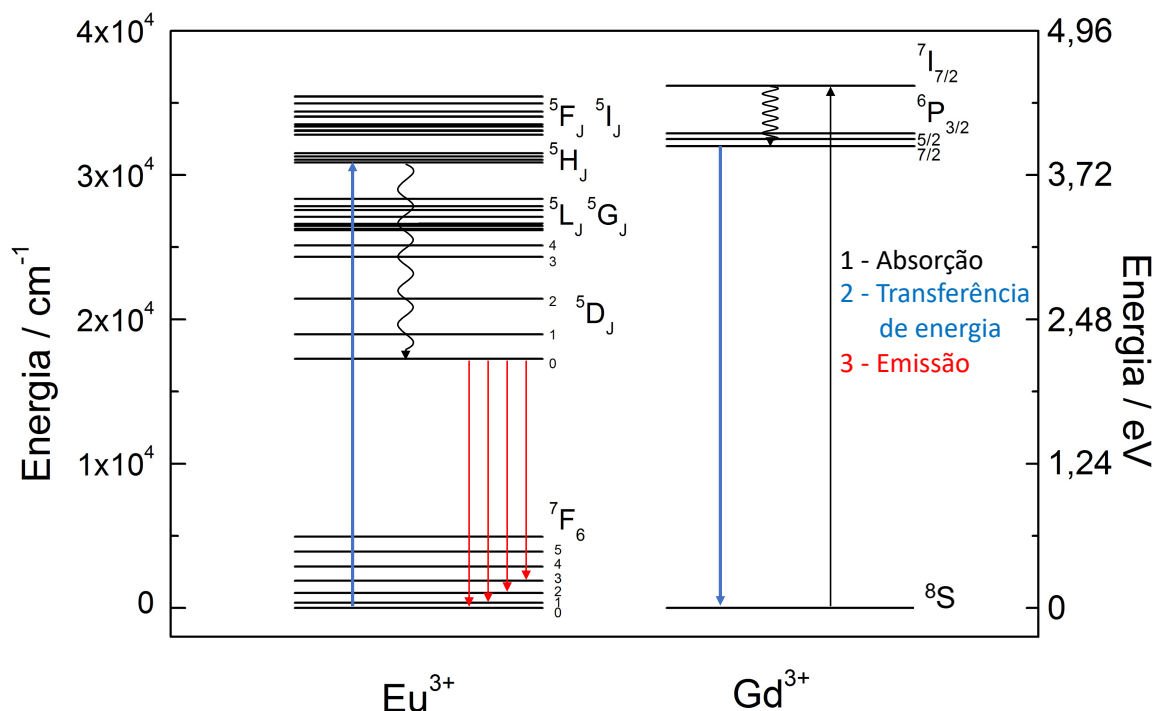


Figura 3. Esquema do mecanismo de transferência de energia $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Fonte: Elaborado pelo autor.

1.1.3 Materiais críticos

Materiais críticos são elementos químicos utilizados no desenvolvimento de energias limpas que apresentam alto risco de fornecimento, devido a sua alta demanda e dificuldade de substituição por outros materiais em suas aplicações, podendo ser possíveis limitadores de desenvolvimentos tecnológicos⁸.

Os íons lantanídeos ativadores, utilizados em materiais luminescentes, apresentam grande destaque devido as suas baixas reservas e/ou dificuldade de obtenção. Como pode ser observado pela Figura 4, quanto maior o risco de fornecimento e importância para energias limpas, mais crítico é considerado o elemento^{8; 9; 10}. Ainda de acordo com a Figura 4, os íons lantanídeos utilizados como luminóforos, destacando-se os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} são os que apresentam o maior risco de escassez, pois são os principais emissores vermelho e verde, utilizados na fabricação de lâmpadas comerciais.

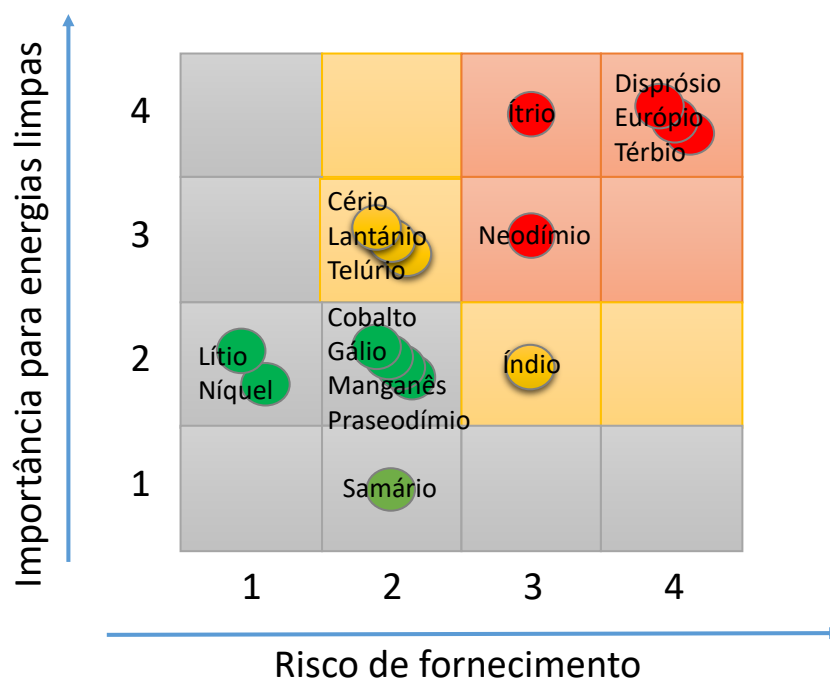


Figura 4. Elementos descritos como materiais críticos, com relação a sua importância para energias limpas e risco de fornecimento. Adaptado King (2016)⁸.

Dentre todas as terras raras – série dos lantanídeos mais ítrio e escândio – aplicadas em diferentes dispositivos, os utilizados em materiais luminescentes não são os que apresentam o maior volume em massa, sendo apenas 7% do volume total, no entanto, devido a necessidade de alta pureza dos elementos aplicados para este fim, o custo para obtenção e confecção de dispositivos de materiais luminescentes é o segundo maior em valor agregado, correspondendo a 32% do total empregado em terras raras, como se pode observar na Figura 5⁹.

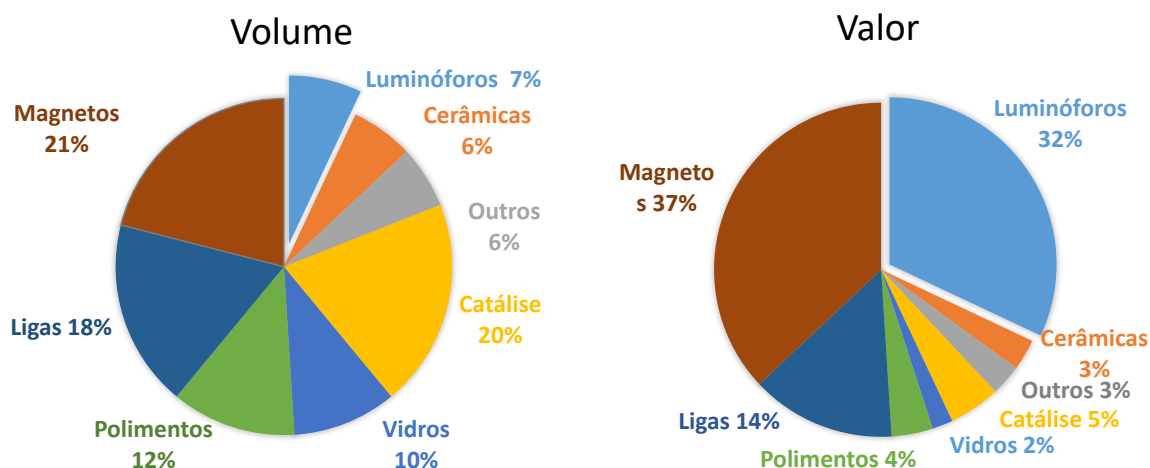


Figura 5. Volume de produção e valor agregado das diferentes aplicações de terras raras. Fonte: Sousa Filho & Serra (2014)⁹.

Como pode-se observar, a pesquisa envolvendo materiais luminescentes baseados em íons lantanídeos luminescentes ainda se apresenta com grande interesse para o futuro tecnológico, pois devido a possibilidade de escassez destes materiais faz-se necessário a pesquisa em diferentes frentes, sendo elas:

- i. Diversificação dos materiais luminescentes;
- ii. Intensificação das propriedades luminescentes dos materiais já utilizados, visando a redução do volume na confecção dos dispositivos;
- iii. Substituição dos materiais;
- iv. Menor desperdício nos processos de manufatura;
- v. Reciclagem.

Deste modo, considerando as propriedades únicas apresentadas pelos materiais luminescentes baseados em íons lantanídeos, deve-se intensificar as pesquisas de materiais baseadas nos itens i, ii e v^{8; 10}.

1.2 Cintiladores

Cintiladores são materiais capazes de absorver radiações de alta energia, denominadas ionizantes, seja ela de natureza eletromagnética (raios X, raios γ etc.) ou corpuscular (elétrons, prótons, nêutrons etc.) e convertê-las eficientemente em

radiação ultravioleta (UV), visível (VIS) ou infravermelho próximo (NIR)^{11; 12}, descrito no esquema da Figura 6.

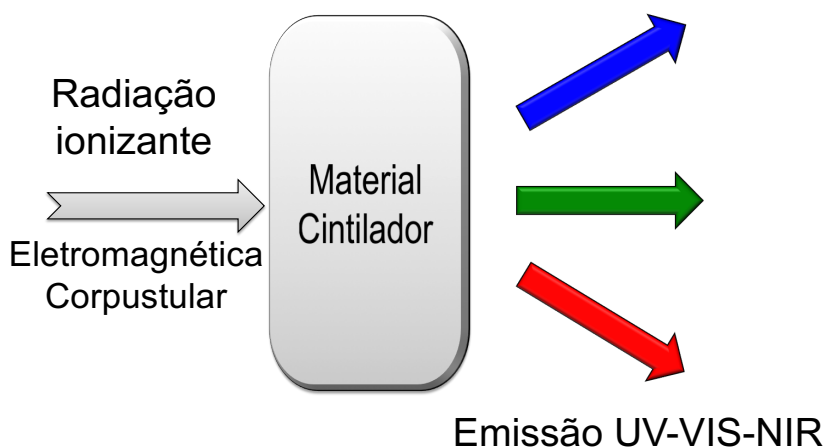


Figura 6. Esquema descritivo do processo de cintilação. Fonte: Elaborado pelo autor.

Devido a característica de converter radiações ionizantes em radiação de menor energia, os cintiladores são vastamente aplicados na detecção de radiações altamente energéticas, deste modo possuem aplicação em física de alta energia, dosimetria, inspeção e segurança, medicina nuclear, geração de imagens médicas, dentre outras áreas^{11; 13}. A geração de imagens médicas em particular, independente da modalidade utilizada, requer a aplicação de materiais cintiladores para a detecção de fótons de alta energia^{14; 15}. Estas modalidades incluem radiografia planar de raios X (*planar X-ray imaging*), tomografia por emissão de pósitrons (PET, *positron emission tomography*) e tomografia computadorizada (CT, *computed tomography*).

1.2.1 Mecanismo de cintilação

O mecanismo de cintilação para sólidos inorgânicos descreve como ocorre a conversão da radiação ionizante em radiação na região UV-VIS-NIR. A primeira etapa do mecanismo de cintilação, descrita como β , apresenta uma eficiência η que depende da capacidade de absorção da radiação ionizante e conseqüente formação de pares e^-/h^+ . Posteriormente o processo de cintilação depende dos mecanismos envolvidos na transferência de energia, que correspondem a segunda etapa do mecanismo, denominada S , e por fim, da capacidade de emissão do centro luminescente, terceira etapa do mecanismo de cintilação descrito por Q . Deste modo, a eficiência de cintilação é descrita pela Equação 2^{12; 16}.

$$\eta = \beta SQ$$

Equação 2

As três etapas envolvidas no mecanismo de cintilação, assim como os intervalos de tempos característicos envolvidos nos processos de cada uma delas são descritos na literatura e estão apresentados na Tabela 2^{12; 16}.

Tabela 2. Descrição das etapas, processos e tempos característicos envolvidos no mecanismo de cintilação em sólidos inorgânicos

Etapa	Processos	Tempo / s
Primeira (β)	Conversão de energia	$10^{-18} < \tau < 10^{-12}$
Segunda (S)	Termalização e transporte	$10^{-16} < \tau < 10^{-12}$
	Transferência	$10^{-12} < \tau < 10^{-8}$
Terceira (Q)	Emissão	$\tau > 10^{-10}$

Na etapa de conversão de energia, um fóton de radiação ionizante é absorvido e provoca a ionização, com a consequente formação de buracos nas camadas mais internas dos elementos que constituem o material, também conhecido como o efeito fotoelétrico. O processo de ionização desencadeia uma série de processos que incluem o decaimento radiativo dos elétrons das camadas superiores com a emissão de raios X, decaimento não-radiativo – conhecido como processo Auger, que resulta na ejeção de elétrons secundários – e espalhamento inelástico elétron-elétron, parte do processo está esquematizado na Figura 7. A cascata de eventos apresenta como resultado diminuição gradativa da energia envolvida no efeito fotoelétrico até a energia do limiar de ionização. Essa etapa, por ser muito energética envolve de duas a sete vezes a energia para se criar um par elétron-buraco (*bandgap* do sólido) e apresenta intervalo de tempo de 10^{-18} a 10^{-12} segundos.

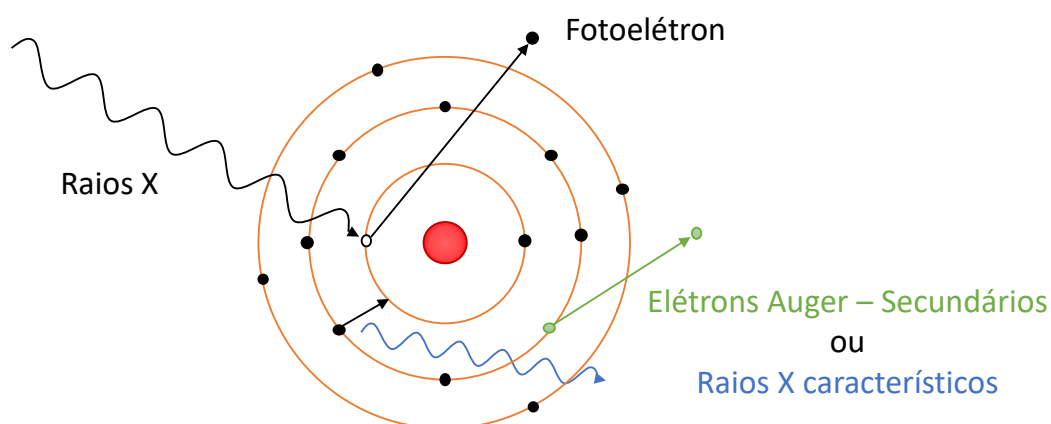


Figura 7. Processo de ionização induzido por radiação eletromagnética (raios X), como etapa inicial do processo de cintilação. Fonte: Elaborado pelo autor.

Durante a segunda etapa do mecanismo (termalização, transporte e transferência), a energia se iguala ao limiar de ionização e, apesar de ser insuficiente para provocar ejeção de elétrons do material, resulta em promoções eletrônicas entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), resultando na formação de pares elétrons-buraco (e^-/h^+). Por meio de relaxações elétron-fônon e transições intrabandas ocorre a diminuição da energia do par e^-/h^+ até as bordas inferior da banda de valência e o topo da de condução, etapa descrita como “termalização” no mecanismo de cintilação. Após o processo de termalização do par e^-/h^+ inicia-se o processo de migração, 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 material (*STE, self-trapped excitons*) ou em defeitos extrínsecos, ou seja, em impurezas (*ITE, impurity trapped excitons*).

A atração entre elétron e buraco, ainda no processo de transporte, introduz níveis rasos entre as bandas de valência e condução, nos quais o elétron “ligado” a um buraco pode ficar aprisionado¹⁷. Acarretando na formação de éxciton auto aprisionado, *STE*. No caso de materiais que apresentam dopagem de íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}), a incidência de radiação ionizante ou mesmo a cascata de eventos, ocorridos na primeira etapa do mecanismo, podem promover transições $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ devido a 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 forte acoplamento entre os níveis $5d$ do íon Ln^{3+} e a banda de condução da matriz, o elétron $5d$ ficará deslocalizado na BC. Como consequência, o íon lantanídeo ioniza para

tetravalente (Ln^{4+}), introduzindo níveis e defeitos que atuam como armadilhas, que por sua vez, podem capturar elétron para formar éxcitons aprisionados em impurezas, ITE^{18} . Os processos de “termalização” (transições eletrônicas intrabanda) e transporte, ocorrem em uma escala de tempo de 10^{-16} a 10^{-12} segundos^{14; 19; 20}.

Ao término da segunda etapa ocorre a excitação dos centros luminescentes, que podem ocorrer da seguinte maneira: impacto de elétrons quentes (*hot electrons*) durante o processo de “termalização”, captura de pares e^-/h^+ ou pelo processo de transferência de energia entre sensibilizador e ativador. Os processos de excitação dos íons ativadores ocorrem em um intervalo de tempo de 10^{-12} a 10^{-8} segundos.

Por fim, na terceira etapa do mecanismo de cintilação, a emissão de luz, o íon ativador excitado retorna ao estado fundamental pelo processo de decaimento radiativo ou não radiativo, por acoplamento vibracional. O processo está relacionado com o íon ativador e do tempo de vida do nível emissor.

O mecanismo detalhado de cintilação em materiais inorgânicos está representado na Figura 8.

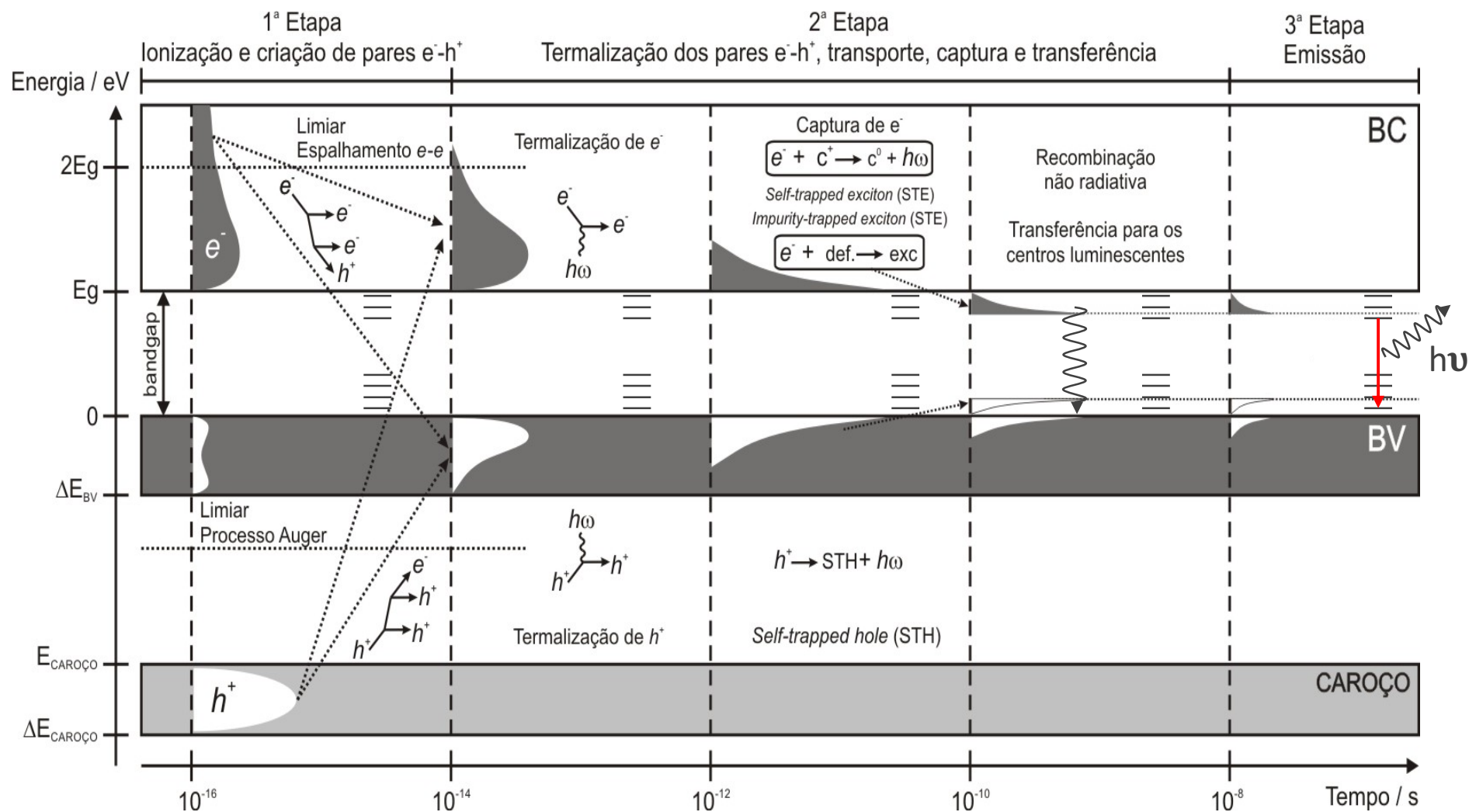


Figura 8. Mecanismo de cintilação para materiais inorgânicos. Representação das três etapas juntamente com os processos e tempos característicos envolvidos no mecanismo. Fonte: Adaptado de LECOQ (2006)²⁰ e OLIVEIRA (2016)²¹

1.2.2 Cintiladores de alto desempenho

Atualmente, independente da aplicação, todos os materiais cintiladores utilizados em dispositivos apresentam necessidade de melhora em suas propriedades, desta maneira, é fundamental a existência de pesquisa nesta área²². Com o avanço da engenharia e ciências de materiais, a modelagem de propriedades específicas de cintiladores, ou de qualquer outro material, possibilita o desenvolvimento de cintiladores de alto desempenho a fim de reduzir as deficiências com relação à aplicabilidade desses materiais em diversas áreas.

A necessidade de cintiladores de alto desempenho para o emprego em dispositivos, tendo em vista o complexo mecanismo envolvido no processo de cintilação, é dependente de várias características do material, ou seja, as propriedades de um material estão diretamente relacionadas com seu desempenho, onde pode-se destacar: composição química, conformação, método de preparação e o custo, pois é fator limitante na definição da aplicabilidade do material como cintilador. A Figura 9 ilustra o conjunto de propriedades que se destacam na definição da aplicabilidade de um material como cintilador de alto desempenho^{5; 14; 16; 20; 23}

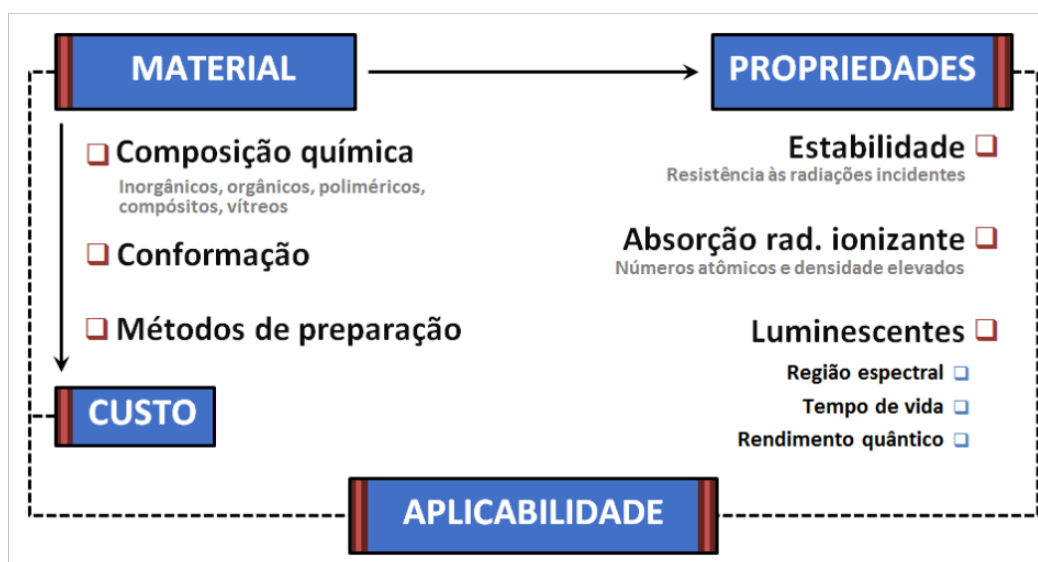


Figura 9. Principais características dos cintiladores de alto desempenho que definem sua aplicabilidade. Fonte: OLIVEIRA (2016)²¹.

O conjunto específico de propriedades estruturais e ópticas que o material requer depende, necessariamente, da aplicação. De todo o modo, a conformação, a composição química e o método de preparação definem o custo e as propriedades desejadas para um cintilador eficiente. Dentre as propriedades desejadas para um

cintilador destacam-se estabilidade físico-química, elevada absorção de radiação ionizante e propriedades luminescentes atreladas à aplicação de interesse, como se observa na Tabela 3.

A respeito da primeira etapa do mecanismo de cintilação (β), à absorção de radiação ionizante, quanto maior a capacidade de absorção do material cintilador, maior será a eficiência relacionada a esta etapa. No caso particular de materiais utilizados na detecção de radiações eletromagnéticas, principalmente as de alta energia raios X e γ , a capacidade de absorção de radiação é descrita pela Equação 3.

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

Equação 3

A capacidade de atenuação de um feixe de intensidade I_0 ao atravessar um material de espessura x e coeficiente de atenuação mássico igual a μ descreve a capacidade de absorção da radiação em questão. O coeficiente de atenuação mássico, μ , é característico de cada elemento que constitui o material, e é obtido pelo produto de densidade (ρ) pelo coeficiente de atenuação mássico específico (μ_e), que depende da radiação (raios X ou γ) e do número atômico dos elementos que constituem o material. Dessa forma, quanto maior a densidade do material e quanto mais pesados os elementos constituintes, maior será o valor de μ e consequentemente, maior será a atenuação da radiação ionizante pelo material, ou seja, maior será sua absorção.

Os aspectos referentes a região espectral, tempo de vida e ao rendimento quântico, apresentam destaque em relação as propriedades fotofísicas. A região espectral de emissão é determinante na escolha do tipo de fotodetector a ser utilizado, pois a sua sensibilidade depende da região do espectro e deve coincidir com o espectro de emissão do cintilador²⁴. Os detectores e os cintiladores apresentam atualmente detecção e emissão, respectivamente, em sua maioria nas regiões do azul e verde do espectro eletromagnético. O tempo de vida característico do processo de emissão de luz também é importante, pois cada aplicação apresentará um desempenho adequado do dispositivo que faz uso do material cintilador em uma janela de tempo de vida específica. Para a obtenção de imagens médicas, por exemplo, os tempos de vida podem variar de milissegundos à nanossegundos dependendo da aplicação, em radiografia planar tempos de vida na ordem dos milissegundos são satisfatórias, tendo em vista que se obtém uma imagem estática.

Já em tomografia computadorizada, que requerem a geração de imagens sucessivas (dinâmicas), é importante que o tempo de vida do estado excitado seja na ordem de microssegundos ou nanossegundos, assegurando, desta maneira, a qualidade e a resolução temporal das imagens.

Por fim, cintiladores de alto rendimento quântico são capazes de converter, de maneira eficiente, maior porcentagem da radiação ionizante incidente em luz, aumentando a sensibilidade na detecção dos fótons emitidos e reduzindo o material necessário para sua aplicação. Em aplicações em imagem médica, tem-se ainda que materiais com altos rendimentos quânticos permitem a incidência de menores doses de radiação nos pacientes sem prejudicar a qualidade de imagem obtida²³.

Considerando todas as características necessárias para a aplicação de cintiladores de alto desempenho, diversos materiais contendo íons lantanídeos, por apresentarem propriedades físico-químicas e espectroscópicas singulares, têm atingido desempenhos necessários na confecção de dispositivos em variadas aplicações²⁵, como pode-se observar na Tabela 4.

Tabela 3. Características requeridas para a aplicação de cintiladores em tecnologia de imagens médicas. Fonte: Adaptado Lecoq (2016)²³.

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

Tabela 4. Características de alguns cintiladores contendo íons lantanídeos aplicados em imagem médica. Fonte: Adaptado Lecoq (2016)²³.

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

1.3 Oxihaletos de gadolínio

1.3.1 Oxifluoreto de gadolínio (GdFO)

Os oxifluoretos de lantanídeos (LaFO) apresentam estrutura trigonal e, assim como os fluoretos de lantanídeos, apresentam interesse crescente devido à baixa energia de fônons de rede, resultado do alto caráter iônico do sólido, esta característica reduz a possibilidade de decaimento não radiativo provocado por multifônon. Esta propriedade é desejável para materiais que apresentam emissão na região do infravermelho ou para materiais luminescentes que utilizam conversão ascendente (*up-conversion*) como método de excitação, utilizando os íons lantanídeos itérbio (Yb^{3+}), érbio (Er^{3+}) ou túlio (Tm^{3+}) como ativadores ou co-dopantes^{26; 27; 28}.

Além da baixa energia de fônons de rede existente nos oxifluoretos de lantanídeos, esses materiais apresentam ainda a possibilidade do fenômeno de transferência de carga (TC) $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ na região de 250 nm, devido a existência da ligação O–Ln, que aumenta a região de excitação e a intensidade de emissão dos materiais^{2; 29}. Estas características somadas com a alta estabilidade físico-química, fazem dos oxifluoretos de lantanídeos ótimos candidatos para investigação das propriedades espectroscopias e para a confecção de dispositivos industriais. Por estas razões, são descritas na literatura pesquisas envolvendo oxifluoretos de lantanídeos sendo utilizados em catálises, condutores de íons óxido em cerâmicas e células solares, além das propriedades luminescentes destes materiais^{30; 31; 32}.

Os oxifluoretos de lantanídeos podem ser obtidos por diversos métodos, podendo ser, por exemplo, pelo tratamento térmico de fluoreto de lantanídio (LnF_3) em atmosfera de ar dinâmica, ou por reação de estado sólido entre óxido de lantanídeo (Ln_2O_3) e LnF_3 ou até mesmo fluoreto de amônio (NH_4F)^{33; 34}, esses métodos não apresentam controle de morfologia, no entanto a literatura descreve a obtenção de nanopartículas de LnFO pelos métodos hidrotérmicos²⁸, reações em meio de ácido esteárico dentre outras^{35; 36}.

As propriedades ópticas do oxifluoreto de gadolínio (GdFO) dependem da impureza presente na matriz, deste modo, alteram de acordo com os íons ativadores, podendo variar da emissão na região do verde, com a utilização do íon térbio trivalente (Tb^{3+}) como ativador³³, emissão no infravermelho com a utilização dos íons Er^{3+} , Yb^{3+}

e Tm^{3+} ou a possibilidade de *up-conversion*³⁷ utilizando os mesmo íons, até a emissão no vermelho com a presença de íons európio trivalente^{35; 38}.

Quando dopado com íons Eu^{3+} as propriedades luminescentes são conhecidas, nos espectros de excitação é esperado a banda de TC com máximo em aproximadamente 250 nm, as transições intraconfiguracionais $f - f$ referentes aos íons Eu^{3+} e a transição dos íons gadolínio (Gd^{3+}) $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_{7/2}$ na região de 275 nm que descreve a transferência de energia $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. No espectro de emissão, esperase as transições intraconfiguracionais dos íons Eu^{3+} $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) com a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ apresentando maior intensidade em relação as demais.

Segundo Eagleman, Bourret-Courchesne e Derenzo (2011)³⁹ o GdFO não apresenta propriedades de cintilação, com excitação de raios X, quando dopado com íons Ce^{3+} , resultado da luminescência intrínseca da matriz, devido ao alto valor de bandgap existente entre os níveis $4f$ e a bande de valência do material, que impede a captura de pares e^-/h^+ pelos íons Ce^{3+} . A literatura não apresenta informações relevantes sobre as propriedades de emissão sob excitação de raios X do GdFO com a presença de íons Eu^{3+} como defeitos extrínsecos.

1.3.2 Oxidocloreto de gadolínio (GdOCl)

Os oxidocloreto de lantanídeos (LnOCl) se apresentam como uma promissora nova classe de materiais luminescentes, pois assim como os LnFO apresentam baixa energia de fônons de rede, além de alta estabilidade química e eficiente capacidade de transferência de energia vibracional para os íons ativadores⁴⁰.

As propriedades luminescentes dos LnOCl dependem dos defeitos extrínsecos adicionados na matriz, a literatura apresenta vários íons ativadores utilizados como substituintes, como por exemplo Nd^{3+} , Yb^{3+} , Sb^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , Pr^{3+} e Tb^{3+} dependendo da região do espectro eletromagnético que se deseja a emissão^{41; 42; 43; 44; 45}.

Os LnOCl apresentam uma estrutura cristalina tetragonal lamelar⁴⁶ conhecida e a literatura apresenta diversos métodos aplicados em sua obtenção, incluindo reações de estado sólido, sol-gel, combustão, solvotérmica e solvotérmica assistida por surfactante^{40; 47; 48; 49}.

Em particular, o oxidocloreto de gadolínio dopado com íons Eu^{3+} ($\text{GdOCl}:\text{Eu}^{3+}$) apresenta alta intensidade de emissão na região do vermelho, devido a transição intraconfiguracional $f - f$ $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ dos íons Eu^{3+} , com máximo em 619 nm. A

intensidade de emissão é comparada a luminóforos comercialmente utilizados como emissores vermelhos, como por exemplo óxido de ítrio ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) e oxissulfeto de ítrio ($\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$) dopados com íons Eu^{3+} , obedecendo o padrão do Comitê de Sistema Televisivo Nacional (*National Television System Committee – NTSC*)⁴⁰. Há também a possibilidade de ser utilizado como emissor vermelho em lâmpadas livres de mercúrio e displays de plasma devido a absorção na região de 179 nm pela matriz com subsequente transferência de energia $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ e emissão no vermelho⁵⁰.

A excitação com raios X da matriz de GdOCl quando dopada com 0,5% de íons cério (Ce^{3+}) apresenta alta intensidade de emissão, com a presença de duas bandas não resolvidas entre a região de 340 e 500 nm e com máximo em 400 nm, e apresentam dois tempos de vida do estado excitado, sendo 25 ns e 76 ns, que correspondem a 63 e 27% da intensidade luminosa, respectivamente³⁹. Não se encontra na literatura informações sobre as propriedades luminescentes com excitação de raios X do GdOCl utilizando os íons Eu^{3+} como sonda espectroscópica.

1.3.3 Oxibrometo de gadolínio (GdOBr)

A baixa energia de fônons de rede apresentada pelos oxihaletos de lantanídeos (LnOX ($X = \text{F}^-$, Cl^- e Br^-)), vem atraindo grande interesse para a utilização destes como matrizes para dopagem de lantanídeos luminescentes, suas características auxiliam na eficiência do material luminescente apresentando grande interesse em sua aplicação como emissores. Os oxibrometos de lantanídeos (LnOBr), assim como os oxifluoretos e oxicloreto de lantanídeos, também apresentam as características de interesse para a aplicação como matrizes luminescentes⁵¹.

Os LnOBr apresentam as mesmas possibilidades de rotas sintéticas observadas para os LnOCl , mantendo a estrutura tetragonal observada para os oxicloreto, no entanto, devido a diferença de raios iônicos existente entre os íons Cl^- e Br^- ocorre uma alteração no número de coordenação do lantanídeo, reduzindo de 9 para 8, mas mantendo a simetria pontual⁵².

A utilização da matriz de oxibrometo de gadolínio (GdOBr) apresenta como característica interessante a presença de uma banda de transferência de carga (CT) referente a $\text{Br}^- \rightarrow \text{Ln}^{3+}$, com máximo em 300 nm. Esta banda apresenta forte interação com os níveis eletrônicos dos íons Eu^{3+} , apresentando alta intensidade nos espectros de excitação do GdOBr dopados com íons Eu^{3+} .

O espectro de emissão, devido as características da simetria pontual, apresenta a transição intraconfiguracional $f - f$ ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ com maior intensidade, no entanto, o material GdOBr:Eu^{3+} não é considerado um bom emissor vermelho devido a alta intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ em 700 nm.

O GdOBr apresenta alta eficiência quando aplicado como material cintilador, com resposta luminosa de 23,000 ftons/MeV, apresentando deste modo eficiência compatível para aplicação e, dependendo do tipo de impureza extrínseca utilizada, tempo de vida do estado excitado na casa dos 10 ns. No entanto, suas características luminescentes são inexploradas^{39; 53}.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar as propriedades luminescentes, com ênfase na espectroscopia de luminescência com excitação de raios X, dos oxihalatos de gadolínio GdFO:Eu³⁺ e GdOX:Eu³⁺ (X = Cl⁻ e Br⁻) 1% at., sintetizados a partir do método de precipitação homogênea.

2.2 Objetivo específico

Para a realização do objetivo geral deste trabalho, são previstos os seguintes objetivos específicos:

- Obter os oxihalatos de gadolínio (GdFO e GdOX (X = Cl⁻ e Br⁻)) nominalmente puros e dopados em 1% com íons Eu³⁺, através de modificações do método de precipitação homogênea.
- Caracterizar os oxihalatos de gadolínio nominalmente puros e dopados em 1% com íons Eu³⁺ por difração de raios X, espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura de alta resolução, espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível, espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta e espectroscopia de luminescência com excitação por raios X.
- Avaliar a influência dos íons haletos (F⁻, Cl⁻ e Br⁻) no processo de cintilação e de luminescência.
- Avaliar a influência da polarizabilidade no processo de redução da intensidade de emissão por longos períodos de exposição contínua a radiação ionizante e alteração da intensidade de emissão pela variação de temperatura.
- Avaliar a influência a influência do caráter covalente da estrutura nas propriedades de cintilação do material, sendo elas: intensidade,

variação da intensidade em relação a exposição contínua a radiação ionizante e a variação da intensidade de emissão em relação a variação de temperatura.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Padronização e método de precipitação homogênea

Para a obtenção das amostras GdFO, GdOX, GdFO:Eu³⁺ 1% at. e GdOX:Eu³⁺ 1% at. (X = Cl⁻, Br⁻ e I⁻) utilizou-se o método de precipitação homogênea conhecido na literatura e no Laboratório de Materiais Luminescentes^{54; 55; 56}, conforme é demonstrado no fluxograma da Figura 10.

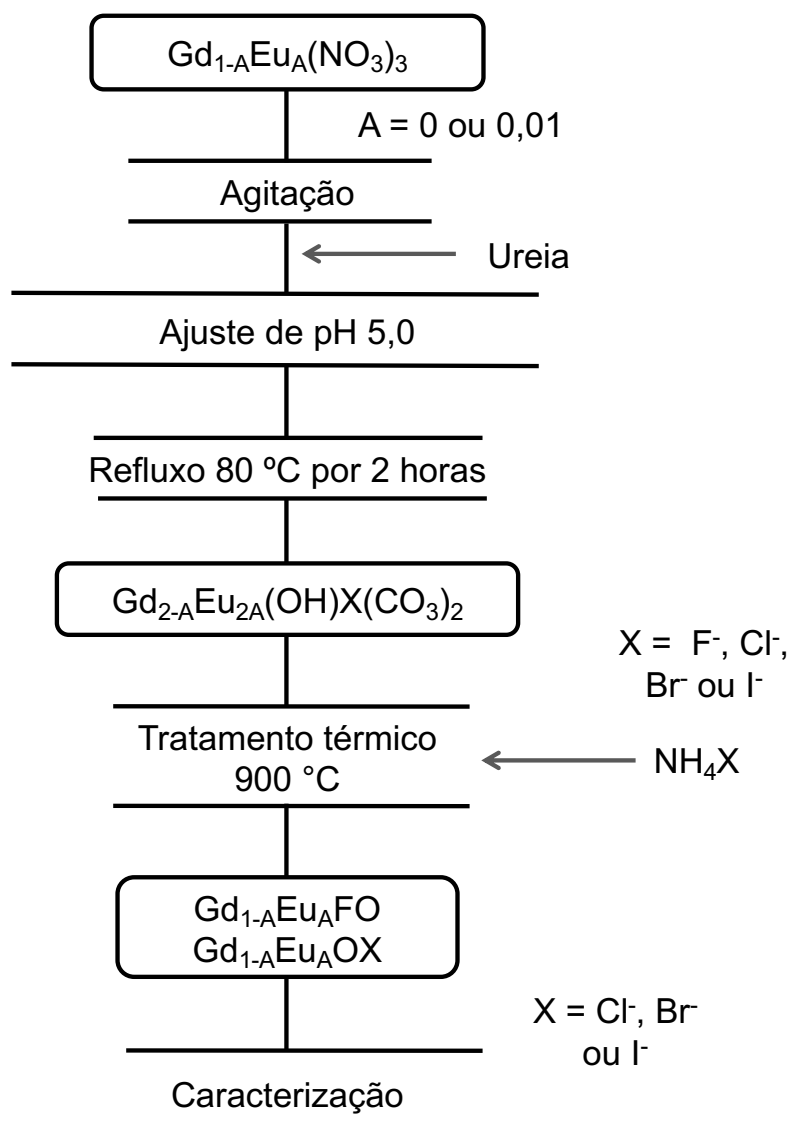
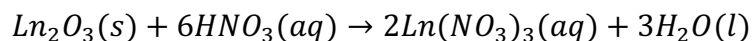


Figura 10. Fluxograma do procedimento experimental para a obtenção das amostras GdFO, GdOX, GdFO:Eu³⁺ 1% at. e GdOX:Eu³⁺ 1% at. (X = Cl⁻, Br⁻ e I⁻) utilizando o método de precipitação homogênea modificado. Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a preparação dos nitratos de gadolínio e európio, iniciou-se com massas de óxido de gadolínio (Gd_2O_3 , 99,9% de pureza, Sigma Aldrich) e óxido de európio (Eu_2O_3 , 99,99% de pureza, Sigma Aldrich) que foram dissolvidos em ácido nítrico

concentrado (HNO_3 , título 65%, densidade $1,30 \text{ g.cm}^{-3}$, Hexis Científica). A reação de dissolução foi realizada em agitação à $80\text{-}90 \text{ }^\circ\text{C}$, até a dissolução completa dos óxidos, seguindo a reação:



As soluções obtidas foram diluídas em 500 e 250 mL para os nitratos de gadolínio e európio, respectivamente. Posteriormente alíquotas de 2 mL de cada solução foram transferidas para Erlenmeyer e adicionou-se 5 mL de solução tampão pH 6, gotas de piridina e indicador alaranjado de xilenol que, posteriormente, foram tituladas em triplicata com solução $0,01 \text{ molL}^{-1}$ de EDTA (ácido etilenodiamino tetraacético) em microbureta.

Após a padronização das soluções, foram retiradas alíquotas para a obtenção de soluções com concentração de $3 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ de nitratos de lantanídeos – para as amostras nominalmente puras de gadolínio e dopadas em 1% em mol com nitrato de európio – dissolveu-se ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 99,9% de pureza, Hexis Científica) para a obtenção de uma solução 1 molL^{-1} . A solução obtida teve seu pH ajustado em 5 com auxílio de hidróxido de amônio (NH_4OH) com concentração de 1 mol.L^{-1} e colocada em evaporador rotativo por duas horas a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Após o tempo reacional, com a solução em temperatura ambiente, filtrou-se a suspensão obtida em pressão reduzida com auxílio de membrana de acetato de celulose com poros de $100 \mu\text{m}$, o sólido obtido foi seco por 24 horas em dessecador, macerado e colocado em navículas de alumina em forno à $900 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas, com rampa de aquecimento de $8 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$.

Durante todo período de 3 horas à $900 \text{ }^\circ\text{C}$, foi introduzida na atmosfera reacional vapores de haletos de amônio, pela adição do sólido de NH_4X ($\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- e I^-) e sublimação instantânea dos sais à $900 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando diferentes gases como fase móvel. Para a reação com fluoreto de amônio (NH_4F), utilizou-se como fase móvel ar atmosférico bombeado no tubo reacional, para os sais de cloreto e brometo de amônio (NH_4Cl e NH_4Br), utilizou-se gás nitrogênio (N_2 , White Martins) e para o iodeto de amônio (NH_4I) utilizou-se gás verde (N_2 97% e H_2 3%, White Martins).

3.2 Precipitação homogênea na presença dos sais NH_4X ($\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- e I^-)

Outro alternativa utilizada na obtenção das amostras GdFO, GdOX, GdFO:Eu³⁺ 1% at. e GdOX:Eu³⁺ 1% at. ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- e I^-) foram alterações no método de precipitação homogênea, conforme é demonstrado no fluxograma da Figura 11.

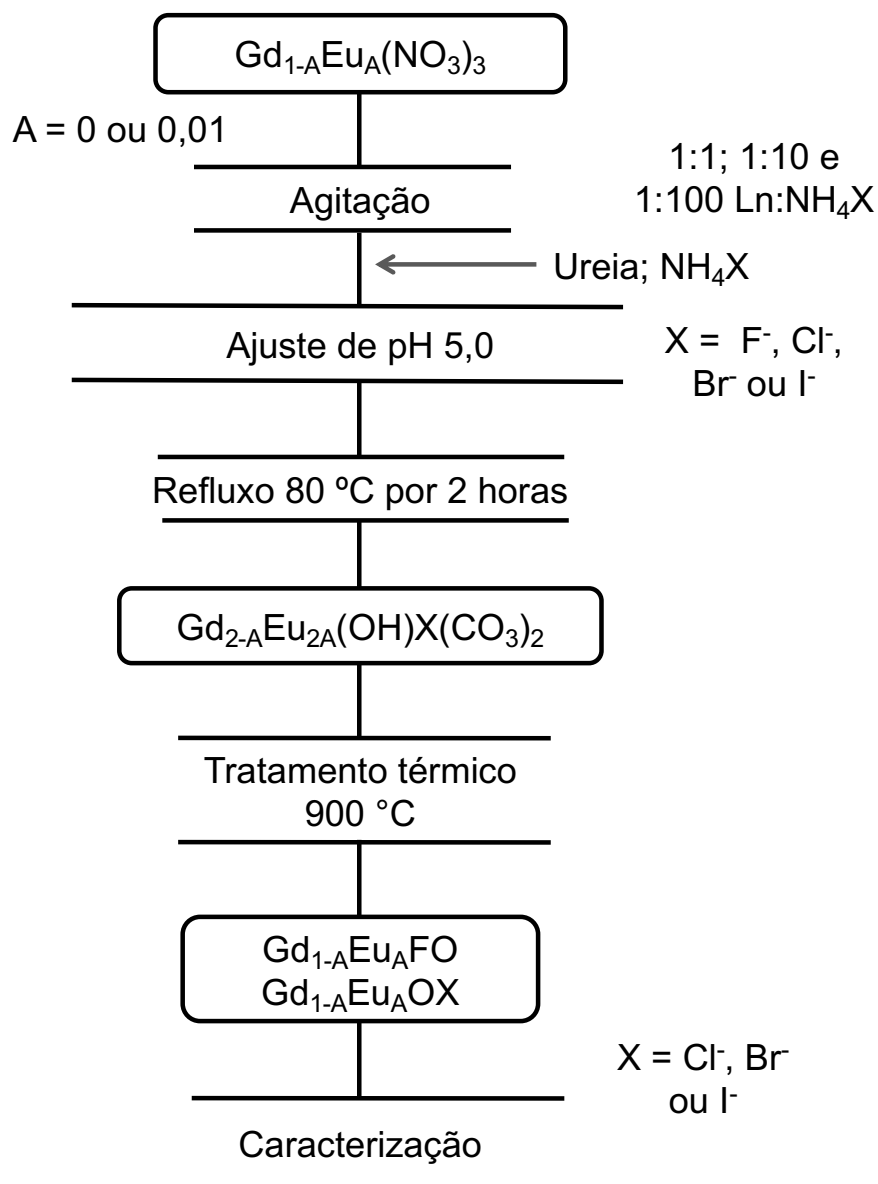


Figura 11. Fluxograma do procedimento experimental para a obtenção das amostras GdFO, GdOX, GdFO:Eu³⁺ 1% at. e GdOX:Eu³⁺ 1% at. (X = Cl⁻, Br⁻ e I⁻) utilizando o método de precipitação homogênea modificado. Fonte: Elaborado pelo autor.

Com as soluções já padronizadas, foram retiradas alíquotas para a obtenção de soluções de concentração de $3 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ de nitratos de lantanídeos – nominalmente pura ou dopadas em 1% em mol com íons európio – com posterior dissolução de ureia com massa para a obtenção de uma solução 1 molL^{-1} . Nesta solução dissolveu-se NH₄X (X = F⁻, Cl⁻, Br⁻ e I⁻) nas proporções 1:1, 1:10 e 1:100 de lantanídeo/halogênio, por fim ajustou-se o pH para 5 e a reação ocorreu em evaporador rotativo durante 2 horas. Transcorrido o tempo reacional as suspensões obtidas, de coloração púrpura para o íon iodeto e branca para as demais, foram filtradas em pressão reduzida com auxílio de membranas de acetato de celulose de

100 μm , secas em dessecador, maceradas e tratadas termicamente à 900 °C em navículas de alumina com atmosfera inerte de nitrogênio durante 3 horas, com rampa de aquecimento de 8 °C.min⁻¹.

3.3 Caracterização estrutural

Os precursores e os materiais obtidos após os tratamentos térmicos foram caracterizados por análise térmica (análise termogravimétrica/análise termogravimétrica diferencial, TGA/DTA), difração de raios X (DRX), espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia eletrônica de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível (DRS UV-Vis), espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta (EFL-UV) e espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL).

- A difração de raios X (DRX) foi realizada em difratômetro de raios X SIEMENS utilizando radiação $K_{\alpha 1}$ do cobre (1,5418 Å) e monocromador de grafite curvo. Os difratogramas foram obtidos com velocidade de varredura de 0,002°/1s, no intervalo de 20 a 70°.
- A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi realizada em espectrômetro BRUKER, modelo VERTEX 70, com detector DLaTGS, com varredura na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , por meio de reflectância total atenuada com cristal de diamante.
- A espectroscopia eletrônica de reflectância difusa (DRS) foi realizada em espectrofotômetro CARY, modelo 500 SCAN, UV-Vis-NIR, da VARIAN, utilizando acessório HARRICK para realização das medidas em modo de reflectância difusa, utilizando óxido de magnésio, MgO, como padrão branco de reflectância difusa.
- As medidas de fotoluminescência com excitação ultravioleta (UV-EFL) foram realizadas utilizando diferentes equipamentos e acessórios. (i) Espectros de excitação e de emissão foram registrados em espectrofluorímetro FLUOROLOG HORIBA JOBIN YVON, modelo FL3-222, em configuração *front-face* (ângulo de detecção em relação a excitação igual a 22,5°) com lâmpada contínua de xenônio de 450 W como fonte de excitação. (ii) As curvas de decaimento da emissão, a partir das quais se determina o tempo de vida do nível

emissor, foram registradas no mesmo equipamento, em configuração *front-face* utilizando lâmpada pulsada de microssegundos como fonte de excitação.

- As medidas de luminescência com excitação por raios X (XEOL) foram realizadas em sistema projetado e montado pelo grupo de pesquisa Laboratório de Materiais Luminescentes no Instituto de Química da Unesp – *Campus* de Araraquara⁵⁷. Foram registrados espectros de emissão na faixa de temperatura de -120 a 310°C, em intervalos de 20 °C, utilizando um criostato-forno em configuração *front-face*. As amostras foram excitadas por feixe de raios X (espectro contínuo e linhas características do elemento cobre, na faixa de energias entre 1 e 20 KeV) gerado em difratômetro de raios X RIGAKU, modelo 4032, com anodo de cobre estático, com potência nominal de 800 W, em 20 mA e 40 kV. A detecção da luminescência foi realizada através de fibra óptica (SR-OPT-8050, ROMACK INC., *ONE WAY FIBER BUNBLE*, 100 µm *core*, HOH-UV/Vis, 6,0 m) em configuração *front-face* acoplada em espectrofotômetro SHAMROCK 163, ANDOR TECH., de 1024 x 127 pixels.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o objetivo de deixar a discussão mais clara, em relação aos dados obtidos, os resultados serão apresentados divididos em duas partes distintas. Na primeira parte serão apresentados os resultados provenientes dos precursores obtidos por meio das técnicas de precipitação homogênea e precipitação homogênea modificada. Posteriormente, na segunda parte serão apresentados os resultados provenientes das fases obtidas, sendo elas GdFO, GdOX, GdFO:Eu³⁺ 1% at. e GdOX:Eu³⁺ 1% at. (X= Cl⁻ e Br⁻).

4.1 Precipitação homogênea e precipitação homogênea modificada

No processo de síntese dos materiais obteve-se, como dito anteriormente, as fases GdFO, GdOX, GdFO:Eu³⁺ 1% at. e GdOX:Eu³⁺ 1% at. (X= Cl⁻ e Br⁻) utilizando métodos de sínteses diferentes. Para as fases oxiclreto e oxibrometo de gadolínio, GdOCl e GdOBr, nominalmente puras e dopadas em 1% at. com íons Eu³⁺, utilizou-se o método de precipitação homogênea com alteração da atmosfera durante o tratamento térmico de 900 °C por 3 horas na presença dos sais de cloreto e brometo de amônio, NH₄Cl e NH₄Br. Para as amostras de oxifluoreto de gadolínio, GdFO, nominalmente puro e dopado com 1% at. de íons Eu³⁺ modificou-se o método de precipitação homogênea, adicionando ao meio reacional, durante o período de 2 horas no evaporador rotativo, uma relação de 1:100 de íon F⁻ através do sal de fluoreto de amônio, NH₄F.

Deste modo, a seguir, serão apresentados os resultados provenientes das caracterizações de ambos os métodos para os precursores nominalmente puros.

4.1.1 Difração de raios X (DRX)

Na Figura 12 está apresentado a difração de raios X do hidroxicarbonato de gadolínio, GdOHCO₃.nH₂O, obtido pelo método de precipitação homogênea. A partir do difratograma pode-se determinar que a amostra não apresenta interações de longo alcance, pois, a presença de halos de difração caracteriza materiais não cristalinos ou amorfos. A observação de halos de difração se deve a presença de distâncias atômicas variadas, sendo assim, não ocorre a formação de planos atômicos necessários para realizar a difração em ângulos específicos de acordo com a Lei de Bragg.

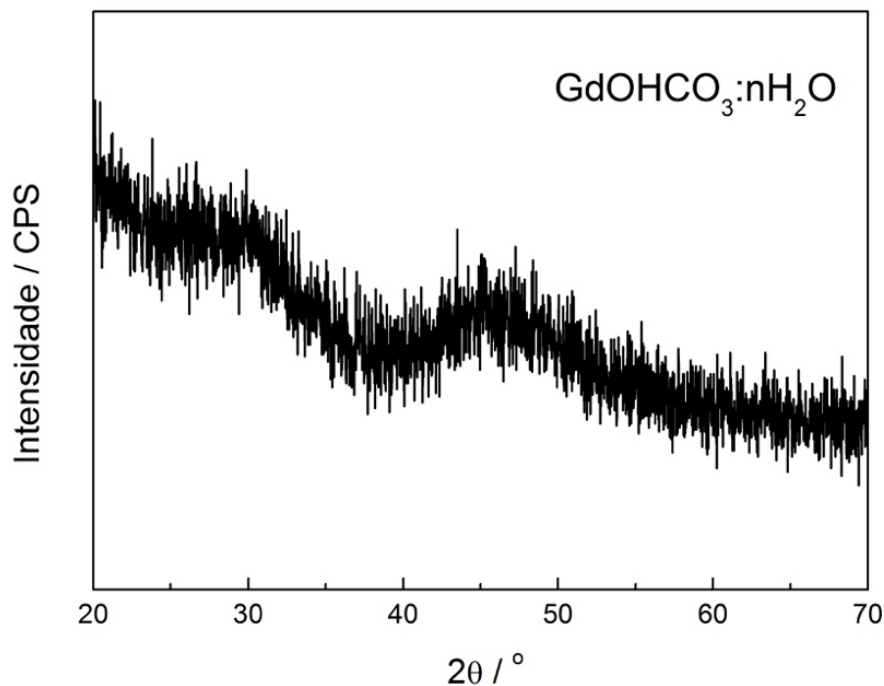


Figura 12. Difração de raios X do precursor obtido pelo método de precipitação homogênea, $GdOHCO_3 \cdot nH_2O$. Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 13 apresenta o difratograma obtido do precursor obtido pelo método de precipitação homogênea modificada, neste caso, com proporção de 1:100 em mol de metal: NH_4F . Diferentemente do método de precipitação homogênea modificada, observam-se difrações em ângulos específicos que, de acordo com a ficha cristalográfica PDF 12772, que pertencem a fase de fluoreto de gadolínio, GdF_3 . Deste modo, o processo de precipitação do hidroxicarbonato de gadolínio ocorre concomitante com o processo de precipitação do sal fluoreto de gadolínio, pois devido a largura das difrações e a baixa relação sinal/ruído a fase formada não apresenta alta cristalinidade.

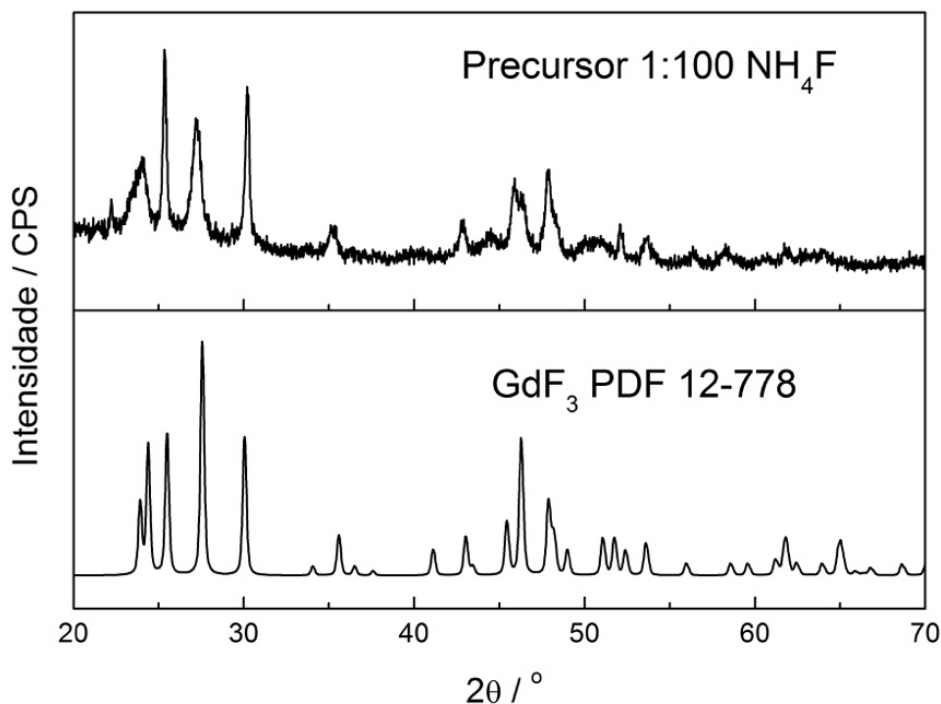


Figura 13. Difração de raios X do precursor obtido pelo método de precipitação homogênea modificada, com proporção de 1:100 Metal: NH_4F . Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.2 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

A Figura 14 apresenta os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho (FT-IR). Os espectros vibracionais apresentam estiramento da ligação O–H observado pela banda larga na região de 3400 cm^{-1} , o alargamento da banda se deve as ligações de hidrogênio presentes. As demais bandas, provenientes de deformações, estiramentos e estiramentos assimétricos, na região que corresponde entre 2000 a 1000 cm^{-1} apresentam máximos deslocados devido a presença dos íons F^- de alta densidade de carga que podem interferir na força do oscilador harmônico devido a polarização das ligações. Abaixo de 1000 cm^{-1} observa-se para a amostra de hidroxicarbonato de gadolínio estiramentos provenientes dos íons carbonatos, CO_3^{2-} , que não está presente na amostra obtida pelo método modificado e, por fim, observa-se abaixo de 460 cm^{-1} estiramento referente a ligação M–O. As atribuições dos modos vibracionais e seus respectivos valores de números de onda, cm^{-1} , estão apresentados na Tabela 5^{5; 58}.

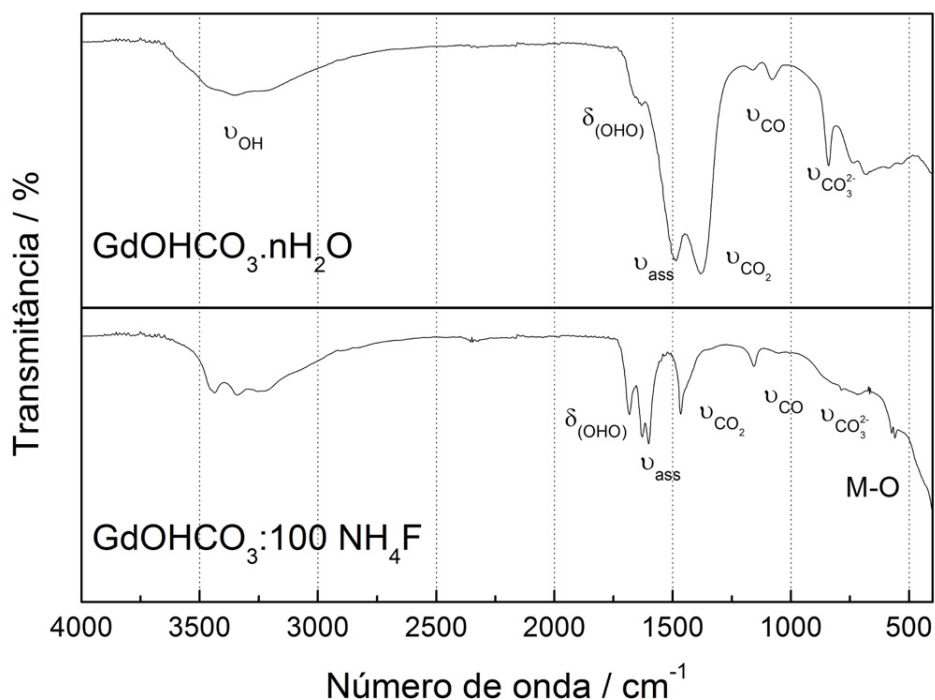


Figura 14. Espectros de absorção na região do infravermelho, FT-IR, dos precursores obtidos pelo método de precipitação homogênea e precipitação homogênea modificada, 1:100 Metal:NH₄F. Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5. Atribuição das bandas observadas no espectro de absorção na região do infravermelho dos precursores.

Atribuição / cm ⁻¹	ν _{OH}	δ _{OHO}	ν _{ass}	ν _{CO₂}	ν _{CO}	ν _{CO₃²⁻}	M-O
GdOHCO ₃ ·nH ₂ O	3350	1640	1500	1490	1080	840	<420
GdOHCO ₃ :100 NH ₄ F	3350	1680	1600	1465	1150	--	<460

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-MEV)

4.1.3.1 GdOHCO₃·nH₂O obtida pelo método de precipitação homogênea

A Figura 15 apresenta a fotomicrografia da amostra GdOHCO₃·nH₂O com ampliação de 25,000 vezes, com escala de 1 μm, as partículas se apresentam empacotadas em várias camadas, devido a quantidade de material utilizado na preparação da amostra.

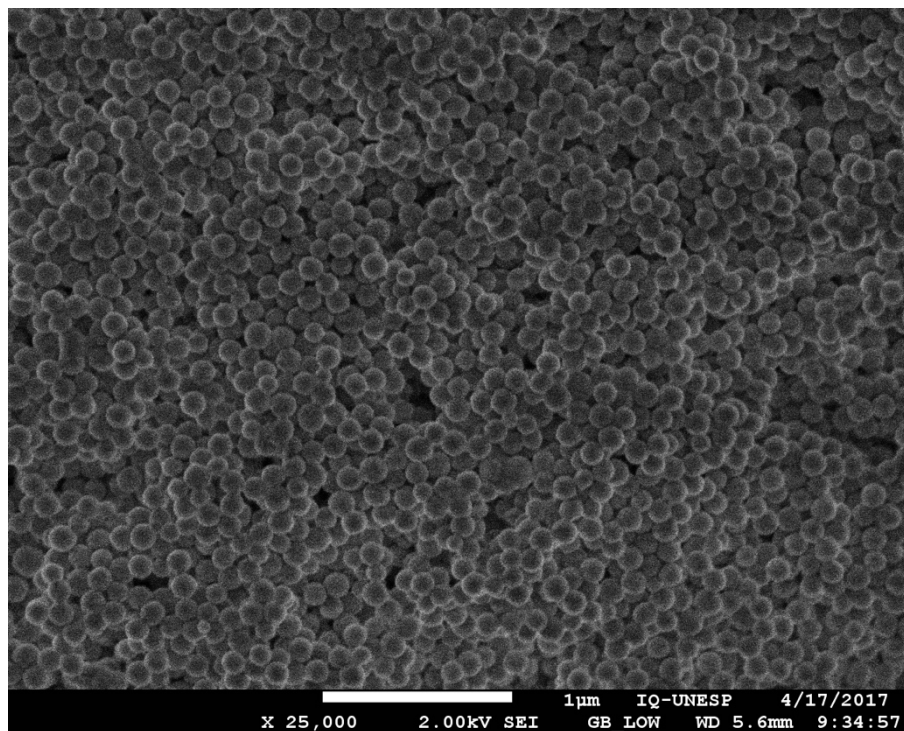


Figura 15. Fotomicrografia de varredura com ampliação de 25.000x da amostra $\text{GdOHCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, obtido pelo método de precipitação homogênea. Fonte: Elaborado pelo autor.

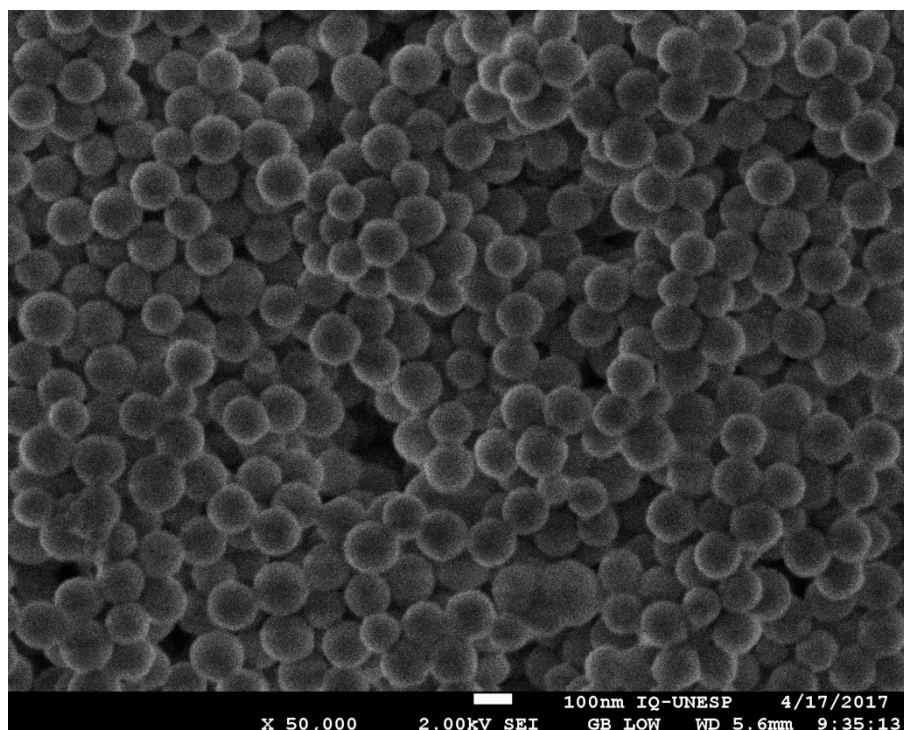


Figura 16. Fotomicrografia de varredura com ampliação de 50.000x da amostra $\text{GdOHCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, obtido pelo método de precipitação homogênea. Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 16 apresenta ampliação de 50,000 vezes, com escala de 100 nm, a partir desta fotomicrografia se observa a conformação esférica das partículas de GdOHCO_3 com alto grau de dispersão, sem a formação de grandes aglomerados.

Na fotomicrografia com ampliação de 100,000 vezes, Figura 17, com escala de 100 nm, as partículas esféricas apresentam diâmetro na faixa dos 120 nm.

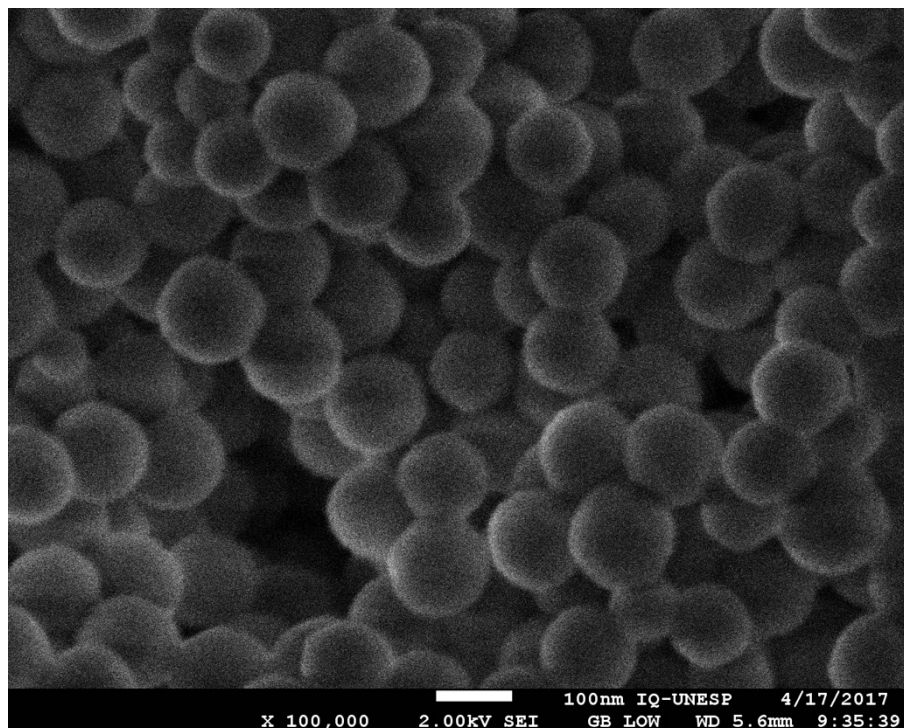


Figura 17. Fotomicrografia de varredura com ampliação de 100.000x da amostra $\text{GdOHCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, obtido pelo método de precipitação homogênea. Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.3.2 $\text{GdOHCO}_3:100 \text{ NH}_4\text{F}$ obtido pelo método de precipitação homogênea modificada.

A Figura 18 apresenta a fotomicrografia da amostra obtida pelo método de precipitação homogênea modificada, $\text{GdOHCO}_3:100 \text{ NH}_4\text{F}$, com ampliação de 25,000 vezes e escala de 1 μm . A presença dos íons NH_4^+ e F^- alteraram a forma do precipitado obtido, pois durante a precipitação não se formaram partículas esféricas. Esta variação pode estar relacionada com a precipitação rápida das espécies GdF_3 , conforme observado pela difração de raios X, estas partículas podem alterar a velocidade de nucleação e, além disso, devido à natureza das forças eletrostáticas envolvidas, alta dureza dos íons F^- , podem influenciar na velocidade tanto nas fases de nucleação como crescimento das partículas⁵⁹.

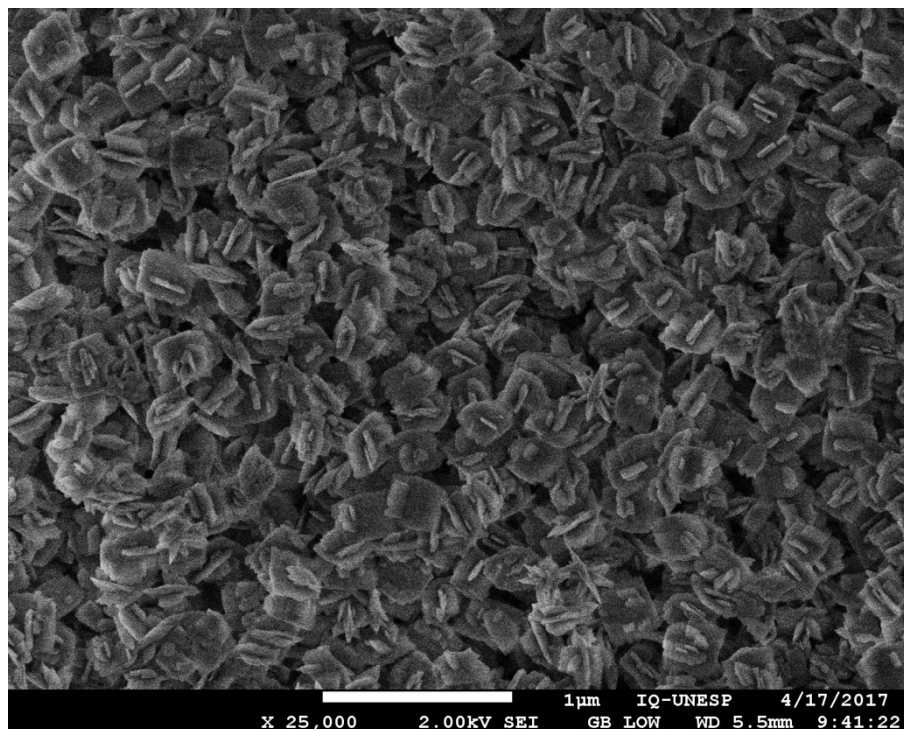


Figura 18. Fotomicrografia de varredura com ampliação de 25.000x da amostra $\text{GdOHCO}_3:100 \text{NH}_4\text{F}$, obtido pelo método de precipitação homogênea modificada. Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 19, com ampliação de 50,000 vezes e escala de 100nm, observa-se de maneira mais clara a conformação das partículas obtidas pelo método de precipitação homogênea modificada, a presença de NH_4F resultou na formação de partículas na forma de “plaquetas”, pois, uma das dimensões é consideravelmente reduzida em comparação as demais.

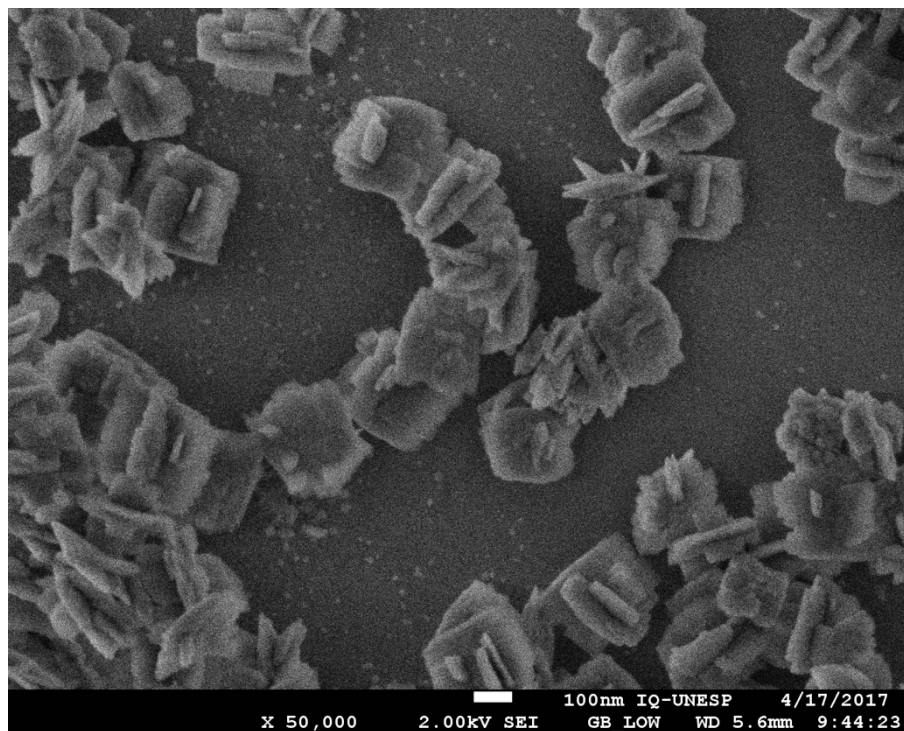


Figura 19. Fotomicrografia de varredura com ampliação de 50.000x da amostra $\text{GdOHCO}_3:100 \text{ NH}_4\text{F}$, obtido pelo método de precipitação homogênea modificada. Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 20 devido sua maior ampliação, 100,000 vezes com escala de 100 nm, fica mais claro o caráter bidimensional das partículas obtidas por este método, no entanto, tais partículas não apresentam uniformidade e podem apresentar dimensões entre dezenas e centenas de nanômetros.

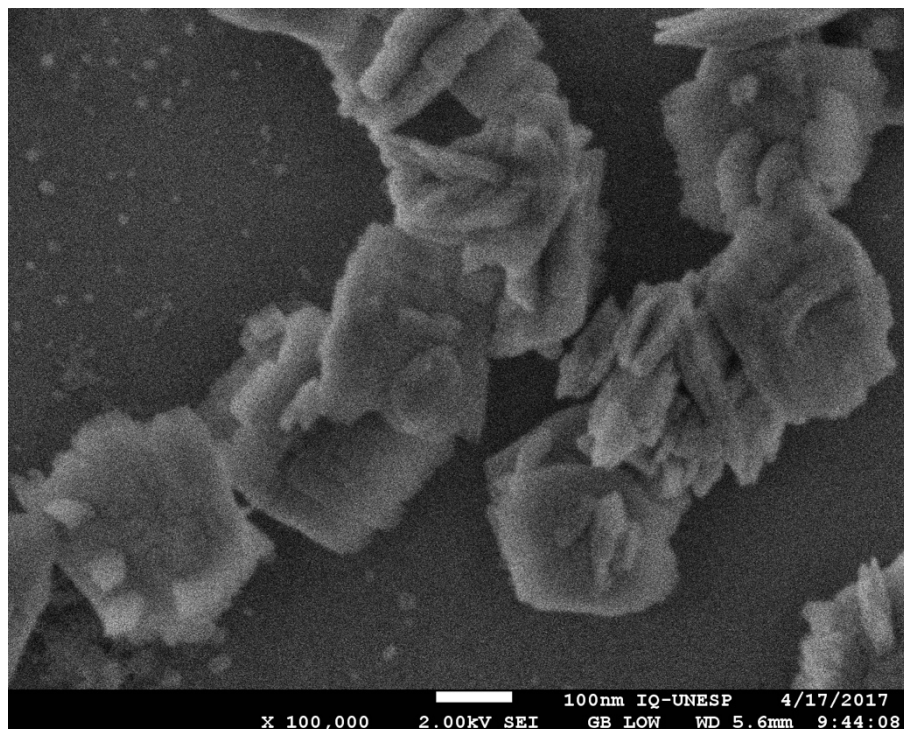


Figura 20. Fotomicrografia de varredura com ampliação de 100.000x da amostra $\text{GdOHCO}_3:100 \text{ NH}_4\text{F}$, obtido pelo método de precipitação homogênea modificada. Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.4 Espectroscopia eletrônica de reflectância difusa na região do ultravioleta visível (DRS UV-Vis)

A Figura 21 apresenta o espectro eletrônico de reflectância difusa na região do ultravioleta visível (DRS UV-Vis), assim como o espectro de absorção obtido através da equação de Kubelka-Munk, $F(R_\infty) = \frac{\alpha(\text{coeficiente de absorção})}{s(\text{coeficiente de espalhamento})} = \frac{(1-R_\infty)^2}{4R_\infty}$

Equação 4.

$$F(R_\infty) = \frac{\alpha(\text{coeficiente de absorção})}{s(\text{coeficiente de espalhamento})} = \frac{(1-R_\infty)^2}{4R_\infty} \quad \text{Equação 4}$$

Para o precursor $\text{GdOHCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, obtido pelo método de precipitação homogênea, observa-se nos espectros a banda de transferência de carga, $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Gd}^{3+}$ na região entre 200 e 250 nm, com máximo em 218 nm, em 273,5 nm na qual encontra-se a transição $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_{3/2}$ proveniente da transição $f - f$ dos íons Gd^{3+} e em 312 nm pode-se observar transições $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_j$ provenientes de contaminações de íons Eu^{3+} na obtenção de Gd^{3+} .

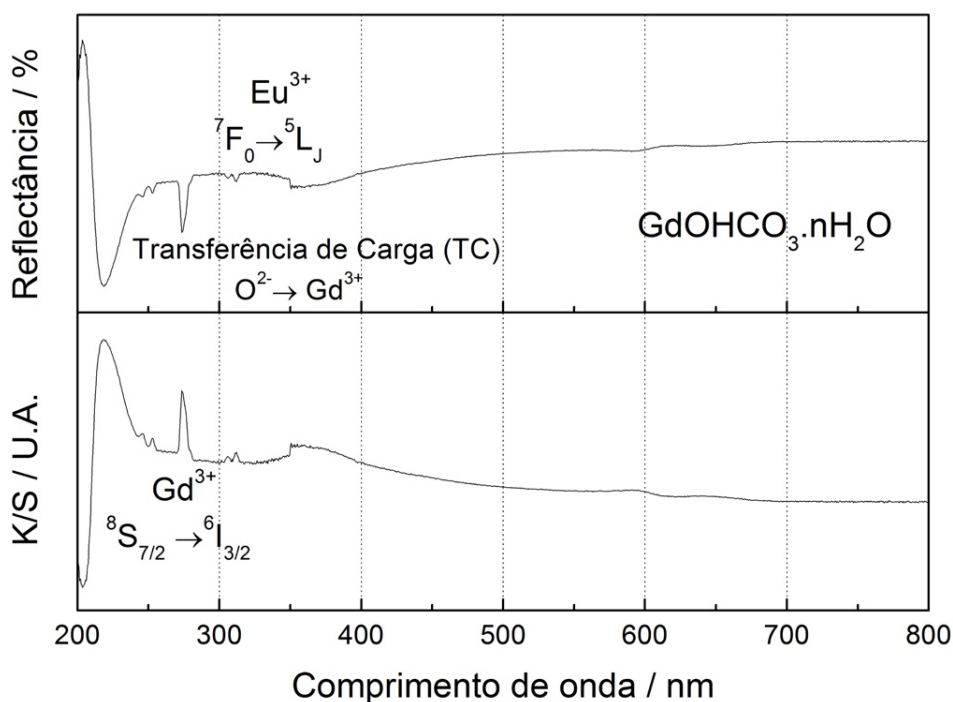


Figura 21. Espectro eletrônico de reflectância difusa na região do ultravioleta visível (DRS UV-Vis) do precursor $\text{GdOHCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Fonte: Elaborado pelo autor.

O precursor $\text{GdOHCO}_3:100 \text{ NH}_4\text{F}$ obtido pelo método de precipitação homogênea modificada, Figura 22, apresenta banda de transferência de carga com máximo em 217 nm, transição ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{3/2}$ em 273 nm referente aos íons Gd^{3+} e, assim como o precursor $\text{GdOHCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ apresenta impureza de íons Eu^{3+} em sua composição, observado pela transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_J$. Em 350 nm há degrau nos espectros devido a mudança de lâmpada do equipamento.

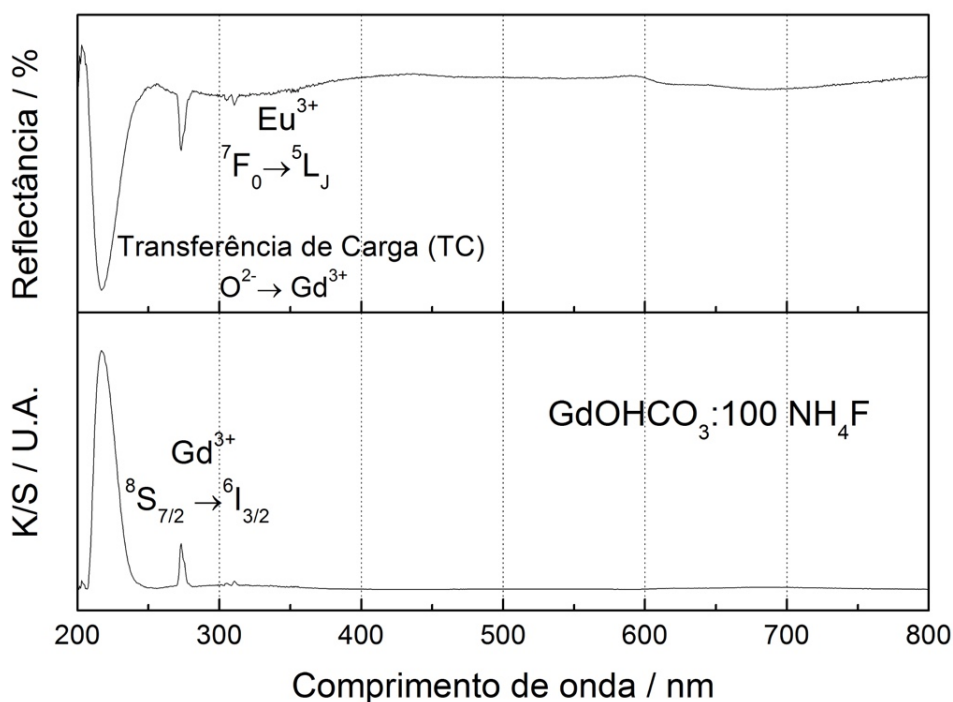


Figura 22. Espectro eletrônico de reflectância difusa na região do ultravioleta visível (DRS UV-Vis) do precursor $\text{GdOHCO}_3:100 \text{NH}_4\text{F}$. Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 Caracterização das amostras GdOX e GdOX:Eu^{3+} 1% at ($\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- e I^-)

4.2.1 Difração de raios X (DRX)

4.2.1.1 Método de precipitação homogênea

A Figura 23 apresenta a amostra obtida pelo método de precipitação com tratamento térmico à 900 °C na presença de NH_4F e utilizando ar como gás de arraste. O difratograma apresenta duas fases cristalinas, uma das fases referente ao GdFO de interesse, ficha cristalográfica PDF 50569, no entanto, esta fase mesmo que majoritária apresenta como impureza a fase de Gd_2O_3 , ficha cristalográfica PDF 12797, devido a difração em $2\theta = 28,5^\circ$. Vale salientar que foi realizada a mesma síntese utilizando como arraste gás nitrogênio, N_2 , no entanto em todas as tentativas a fase formada era de fluoreto de gadolínio, GdF_3 , deste modo, alterou-se para um gás oxidante para a formação da fase esperada.

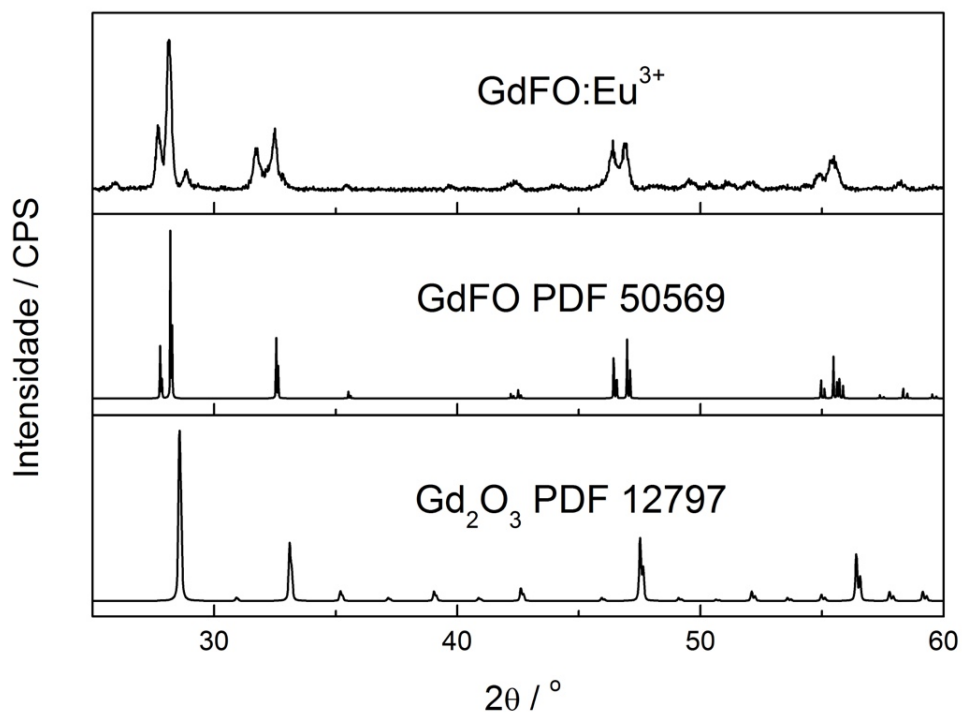


Figura 23. Difração de raios X da amostra GdFO:Eu³⁺ 1% at. obtida pelo método de precipitação homogênea. Fonte: Elaborado pelo autor.

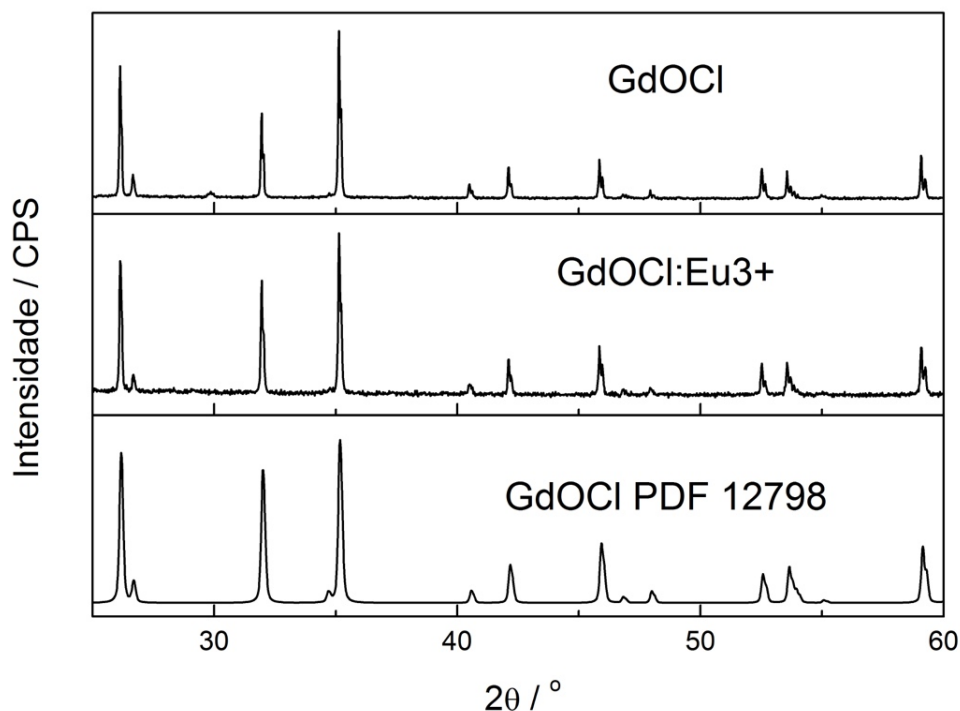


Figura 24. Difração de raios X das amostras GdOCl e GdOCl:Eu³⁺ 1% at. obtida pelo método de precipitação homogênea. Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 24 apresenta a difração para as amostras GdOCl e GdOCl:Eu³⁺ 1% at. que apresentaram a fase cristalina esperada, de acordo com a ficha cristalográfica PDF 12798, com sistema cristalino tetragonal e grupo espacial P4/nmm.

A Figura 25 apresenta a célula unitária da estrutura cristalina GdOCl e a esfera de coordenação dos íons gadolínio(III), observa-se que os íons gadolínio apresentam número de coordenação igual a nove (NC=9), apresentando geometria antiprisma quadrado monoencapuzado e simetria pontual C_{4v}.

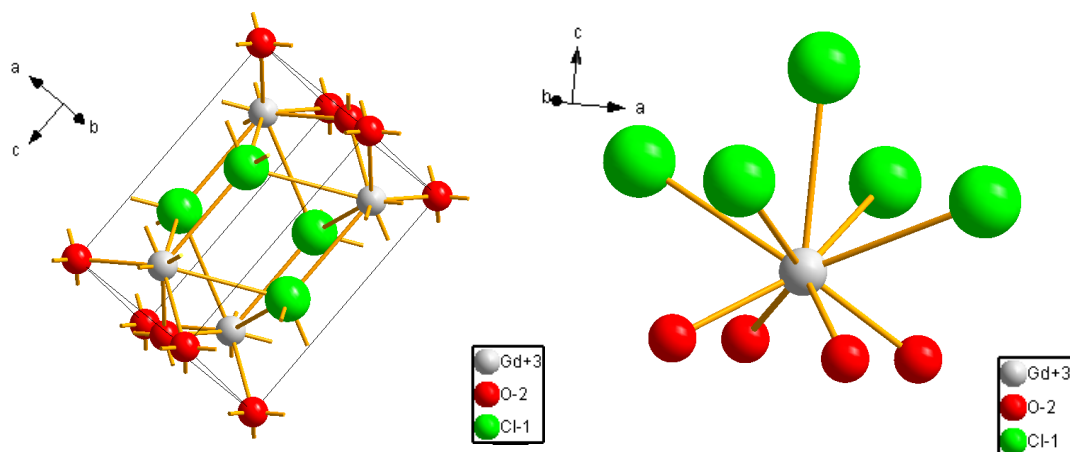


Figura 25. Célula unitária e esfera de coordenação dos íons gadolínio(III) presentes na estrutura GdOCl. Fonte: Adaptado Meyer & Schleid⁶⁰.

A Figura 26 apresenta a difração de raios X das amostras GdOBr e GdOBr:Eu³⁺ 1% at. que, a partir dos difratogramas, conclui-se que apresentam a mesma fase cristalina de oxibrometo de gadolínio, de acordo com a ficha cristalográfica PDF 471674, de sistema tetragonal e grupo espacial P4/nmm.

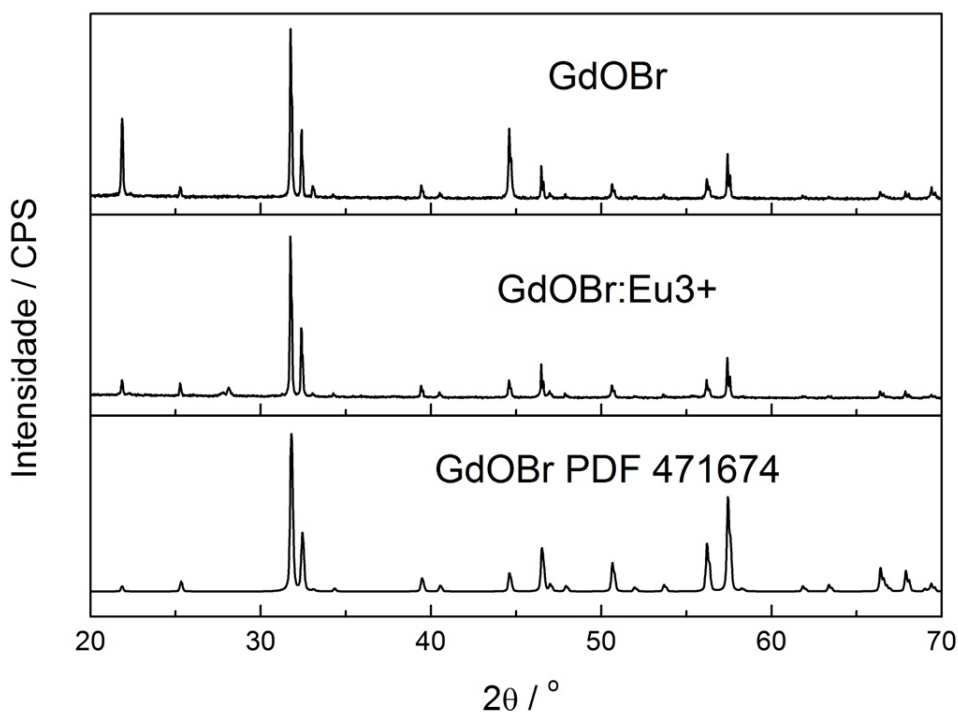


Figura 26. Difração de raios X das amostras GdOBr e GdOBr:Eu³⁺ 1% at. obtida pelo método de precipitação homogênea. Fonte: Elaborado pelo autor.

Diferente do observado para a amostra de GdOCl, a estrutura do GdOBr não apresenta interação das espécies na parte inferior da célula unitária com as espécies presentes na parte superior, como se observa na Figura 27, esta ausência de

interação interfere na esfera de coordenação dos íons gadolínio(III), pois, como são os responsáveis pela interação, nesta estrutura apresentam número de coordenação igual a 8 (NC=8), formando uma estrutura antiprisma quadrado com simetria pontual C_{4v} , isto se deve, principalmente, devido ao tamanho do raio iônico dos íons brometo e cloreto com valores de 1,81 e 1,96 Å, respectivamente⁶¹.

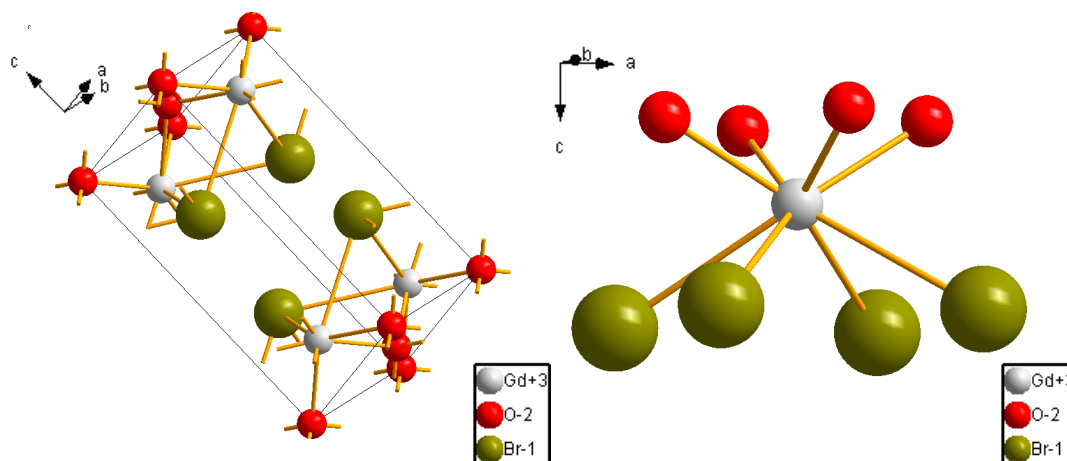


Figura 27. Célula unitária e esfera de coordenação dos íons gadolínio(III) presentes na estrutura GdOBr. Fonte: Adaptado Limburg et al⁶²

O difratograma da amostra GdOI está apresentado na Figura 28, no entanto, mesmo com a utilização de atmosfera redutora, mistura verde (97% N_2 /3% H_2), a fase obtida foi de Gd_2O_3 . Após várias tentativas sem sucesso para a obtenção da fase, a formação da fase esperada de oxiiodeto de gadolínio, GdOI, não ocorreu devido a baixa permeabilidade dos íons iodeto na estrutura influenciado pelo tamanho iônico de 2,2 Å, pois, os íons iodeto necessitam de lamelas e/ou poros com diâmetro excessivo para transitar e interagir no interior da estrutura e resultar na formação da fase desejada.

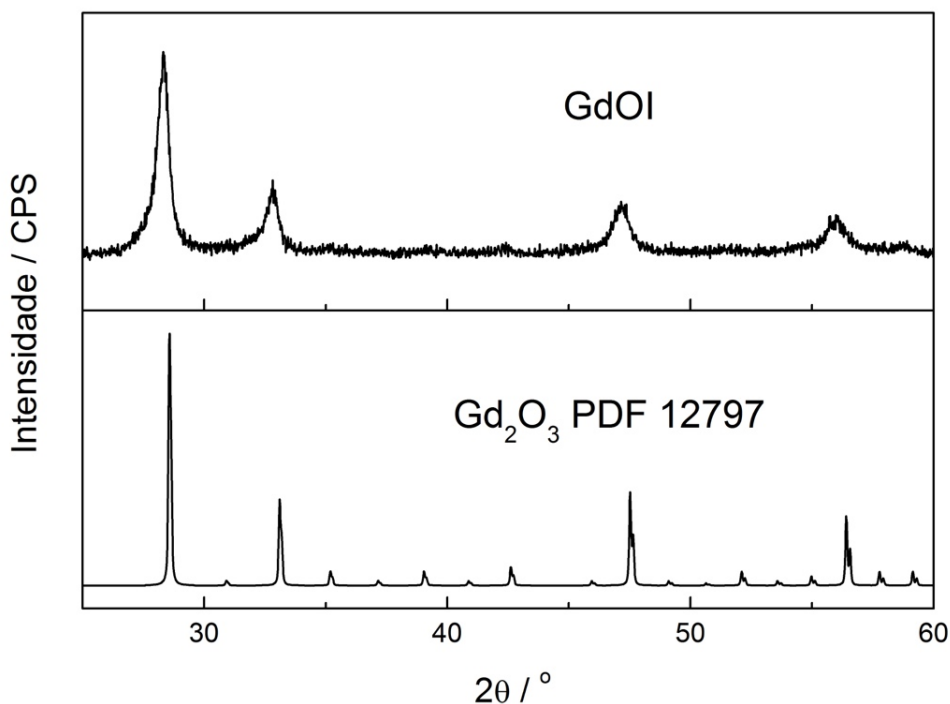


Figura 28. Difração de raios X da amostra GdOI, obtida pelo método de precipitação homogênea. Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.1.2 Método de precipitação homogênea modificada

As difrações de raios X das amostras de GdFO obtidas pelo método de precipitação homogênea modificada, com proporção Metal:NH₄F de 1:1, 1:10 e 1:100 estão apresentadas na Figura 29. Pode-se observar pelos difratogramas a presença da fase de oxifluoreto de gadolínio, GdFO, de acordo com a ficha cristalográfica PDF 50569 em todas as proporções Metal:NH₄F, no entanto, as razões 1:1 e 1:10, apresentam uma fase espúria de óxido de gadolínio, Gd₂O₃, como fase minoritária.

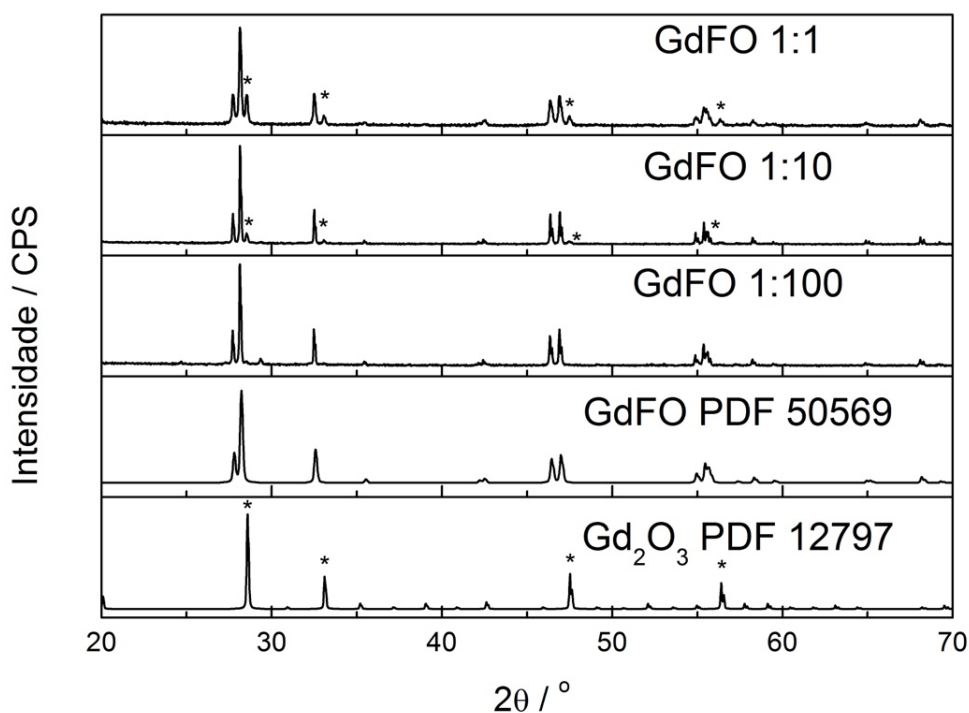


Figura 29. Difração de raios X da amostra GdFO, obtida pelo método de precipitação homogênea modificada, com proporção Metal:NH₄F igual a 1:1; 1:10 e 1:100. Fonte: Elaborado pelo autor.

Diferentemente das fases GdOCl e GdOBr, a fase GdFO não apresenta estrutura tetragonal, pois se cristaliza em estrutura trigonal, como pode-se observar na Figura 30, apresentando, deste modo, grupo espacial R3m. Nesta fase cristalina os íons gadolínio III apresentam número de coordenação igual a 8 (NC=8), formando um prisma quadrático com simetria pontual C_{3v}.

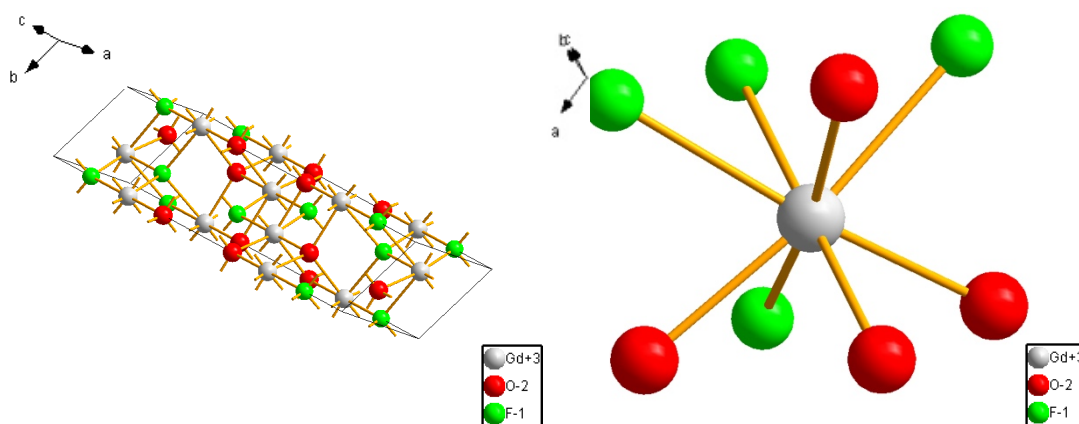


Figura 30. Célula unitária e esfera de coordenação dos íons gadolínio III presentes na estrutura GdFO. Fonte: Adaptado Grzyb et al.³⁶

O difratograma da amostra GdFO:Eu^{3+} 1% at. apresentado na Figura 31 demonstra que a fase majoritária se refere a fase GdFO, PDF 50569, assim como a fase nominalmente pura, no entanto, ambas as amostras apresentam um conjunto de difrações, de baixa intensidade, que estão sendo relacionadas com fases cristalinas existentes nas amostras. A partir do difratograma acredita-se que a substituição dos íons gadolínio(III) por íons európio(III) ocorreram adequadamente, pois o difratograma não apresenta difrações relacionadas as fases do dopante.

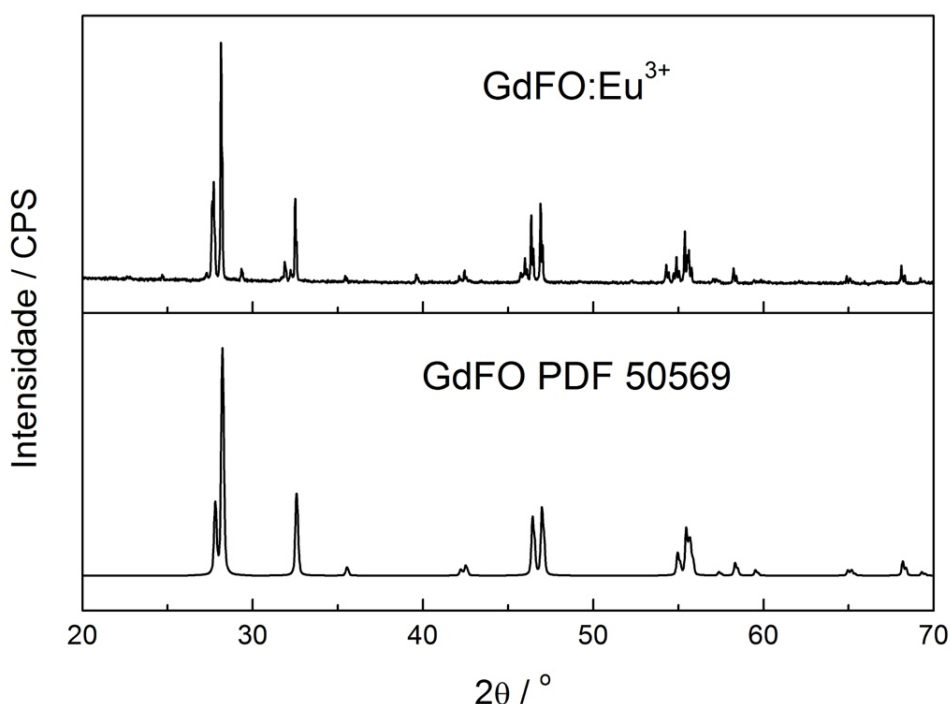


Figura 31. Difração de raios X da amostra GdFO:Eu^{3+} 1% at., obtida pelo método de precipitação homogênea modificada, com proporção Metal: NH_4F 1:100. Fonte: Elaborado pelo autor.

Para as demais amostras, GdOX ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- e I^-), como demonstram os difratogramas presentes na Figura 32, Figura 33 e Figura 34, em nenhuma das proporções utilizadas de Metal: NH_4X (1:1, 1:10 e :100) observou-se a fase de interesse correspondente, verificou-se que as amostras obtidas limitaram-se, nestes casos, a decomposição térmica do precursor resultando na fase Gd_2O_3 ficha PDF 12797.

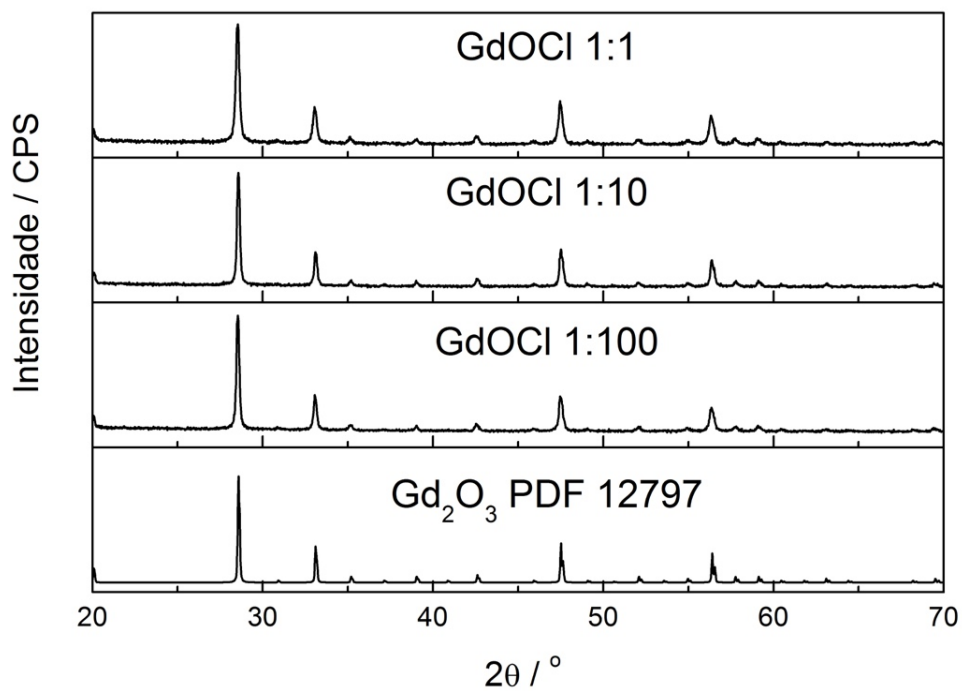


Figura 32. Difração de raios X da amostra GdOCl, obtida pelo método de precipitação homogênea modificada, com proporção Metal:NH₄Cl igual a 1:1; 1:10 e 1:100. Fonte: Elaborado pelo autor.

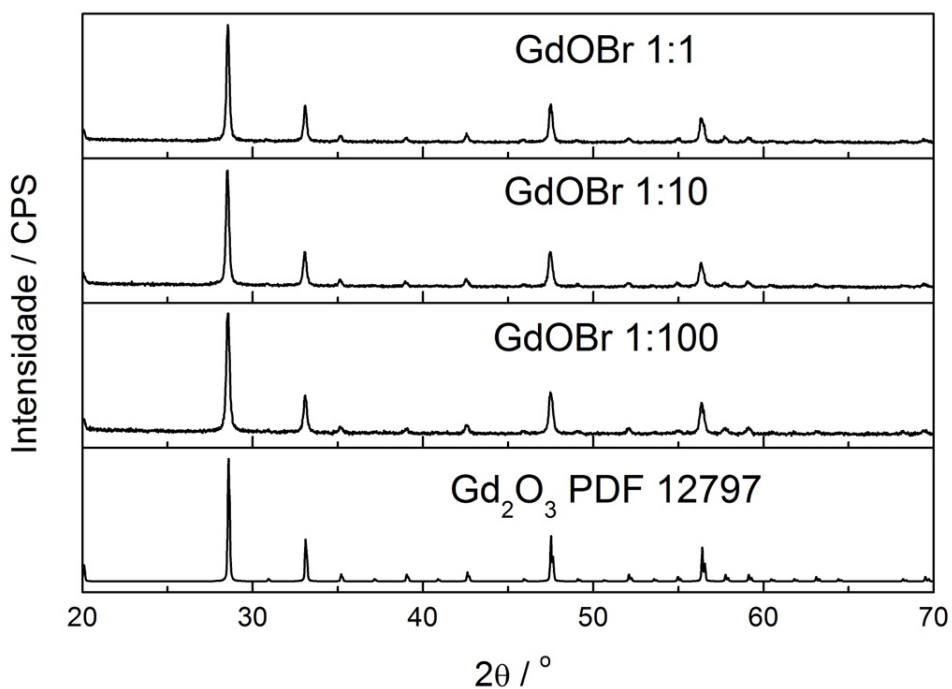


Figura 33. Difração de raios X da amostra GdOBr, obtida pelo método de precipitação homogênea modificada, com proporção Metal:NH₄Br igual a 1:1; 1:10 e 1:100. Fonte: Elaborado pelo autor.

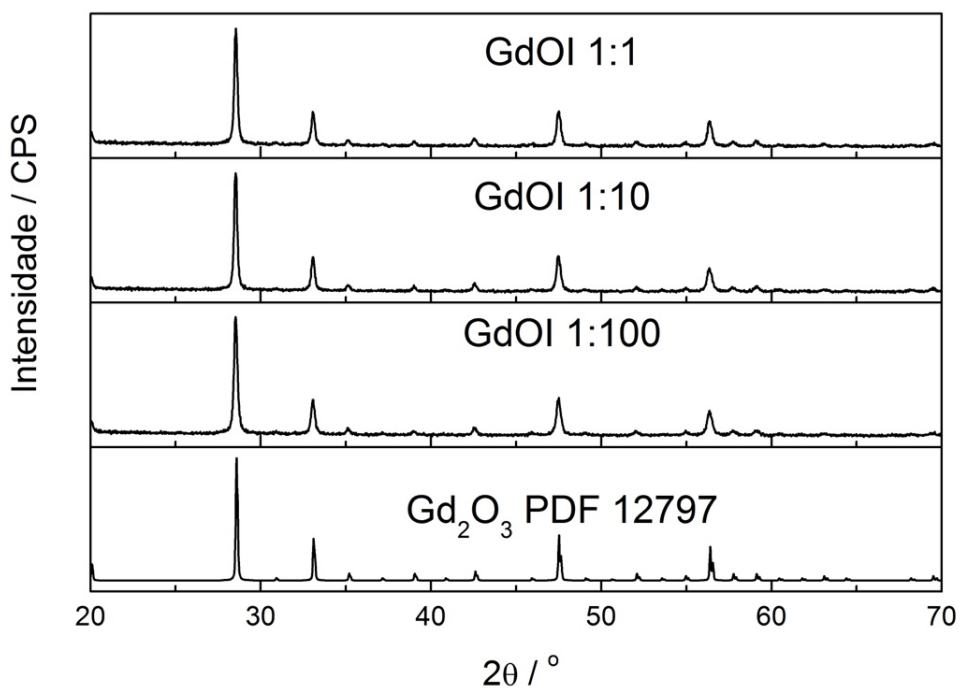


Figura 34. Difração de raios X da amostra GdOI, obtida pelo método de precipitação homogênea modificada, com proporção Metal:NH₄I igual a 1:1; 1:10 e 1:100. Fonte: Elaborado pelo autor.

Considerando as amostras adquiridas, os demais métodos de caracterização serão discutidos em relação as fases de interesse, GdFO e GdFO:Eu³⁺ 1% at., obtidas pelo método de precipitação homogênea modificada, com a presença de sal de amônio durante a decomposição térmica da ureia, e as amostras GdOX e GdOX:Eu³⁺ 1% at. (X = Cl⁻ e Br⁻) obtidas pelo método de precipitação homogênea com decomposição térmica na presença de sal de amônio.

4.2.2 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

A Figura 35 apresenta espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras GdFO e GdFO:Eu³⁺ 1% at. que sugerem uma decomposição efetiva do precursor, pois não apresentam suas bandas características. Nota-se, no entanto, bandas referentes aos estiramentos metal-oxigênio, abaixo de 450 cm⁻¹, estiramentos C–O em 1024 cm⁻¹ de carbonatos, assim como os em ~885 cm⁻¹, acredita-se que tais bandas, mesmo existentes no precursor, estão relacionadas com a carbonatação superficial devido ao tratamento térmico de 900 °C.

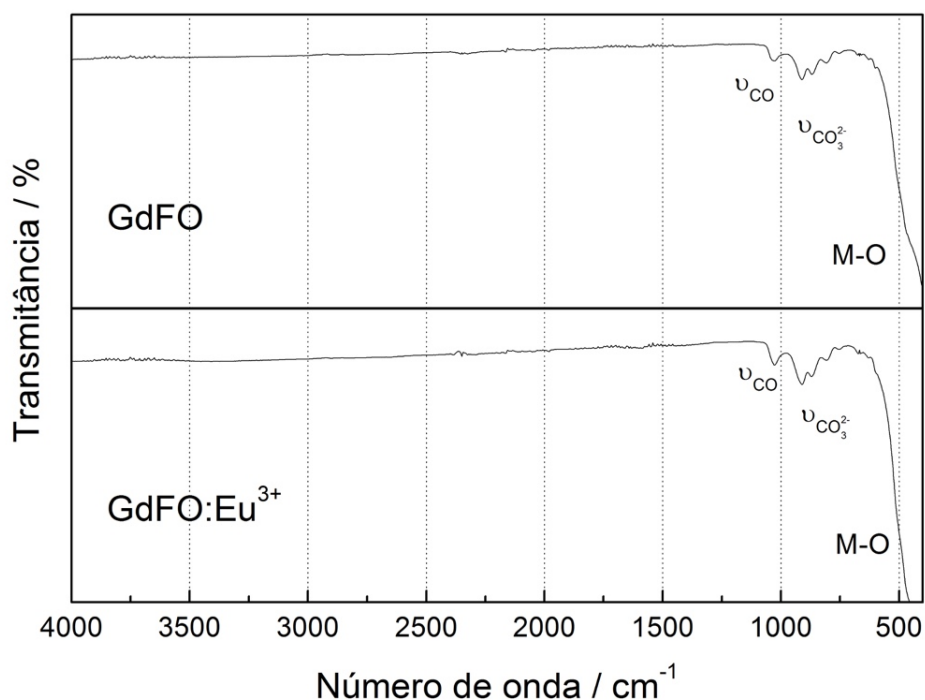


Figura 35. Espectros de absorção na região do infravermelho, FT-IR, das amostras GdFO e GdFO:Eu³⁺ 1% at. obtidas pelo método de precipitação homogênea modificada. Fonte: Elaborado pelo autor.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho para as amostras GdOCl e GdOCl:Eu³⁺ 1% at., Figura 36, apresentam estiramentos referentes a carbonatos, na região de 750 cm⁻¹, para ambas as amostras e para a amostra dopada com íons Eu³⁺ observa-se estiramentos O–H em 3500 cm⁻¹, assim como deformação angular HOH em 1620 cm⁻¹, ambas referentes a água. A amostra GdOCl:Eu³⁺ 1% at. apresenta ainda estiramento referente a CO₂ em 1410 cm⁻¹ relacionado a provável carbonatação superficial, como descrito para a amostra GdFO e GdFO:Eu³⁺ 1% at..

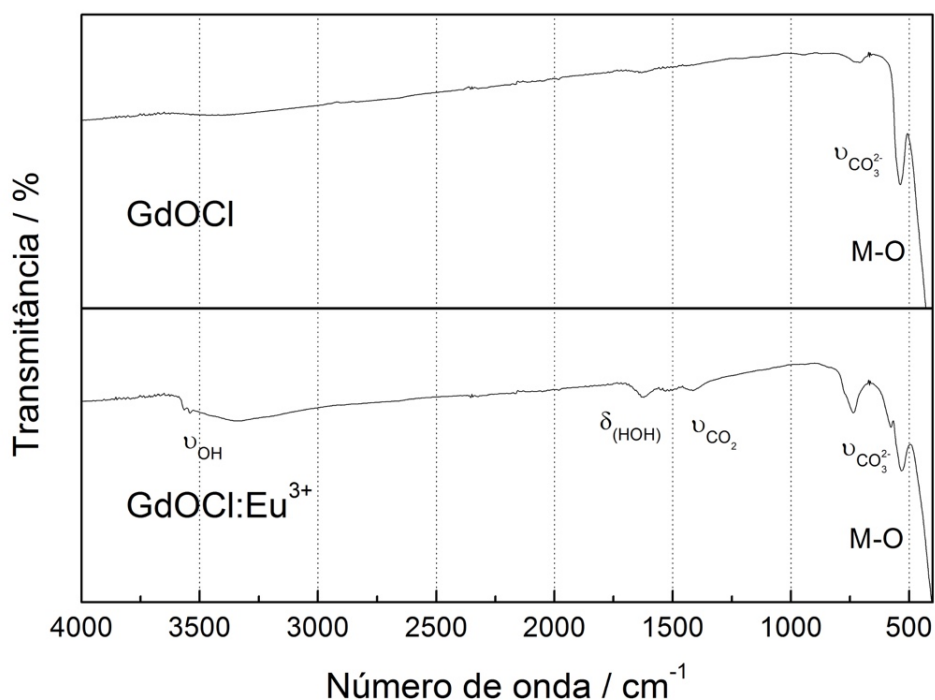


Figura 36. Espectros de absorção na região do infravermelho, FT-IR, das amostras GdOCl e GdOCl:Eu³⁺ 1% at. obtidas pelo método de precipitação homogênea com atmosfera de NH₄Cl. Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 37 apresenta os espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras GdOBr e GdOBr:Eu³⁺ 1% at. Em ambas as amostras se observam estiramentos vibracionais O–H e deformações angulares HOH, em 3350 cm⁻¹ e 1615 cm⁻¹ respectivamente, referentes a presença de água no meio; pode-se também observar estiramentos referentes a carbonatos, na região de 750 cm⁻¹, e a amostra GdOBr nominalmente pura apresenta estiramentos referentes a CO₂, devido a provável carbonatação superficial.

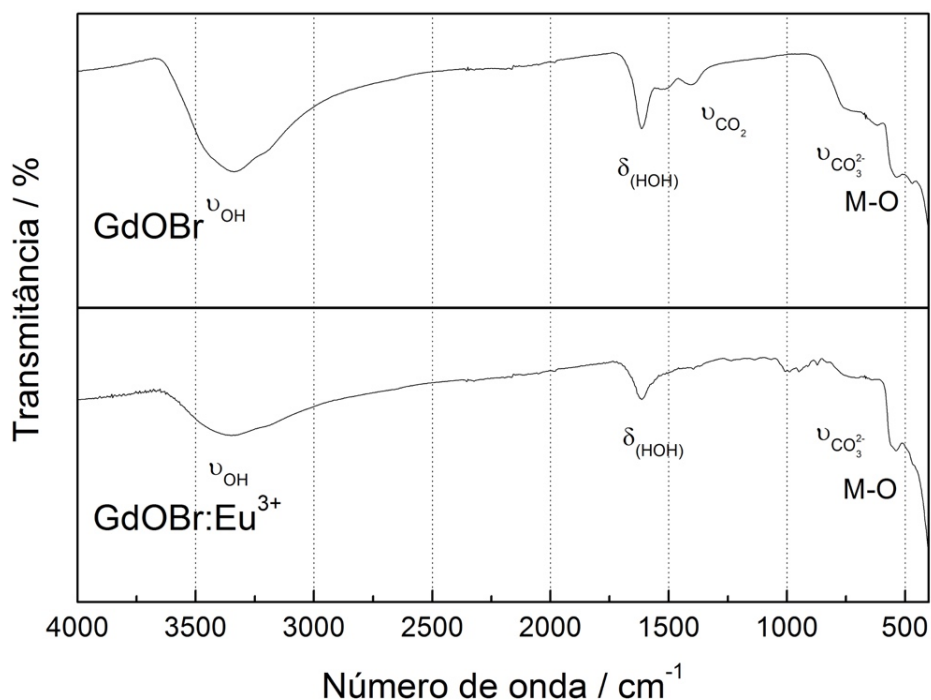


Figura 37. Espectros de absorção na região do infravermelho, FT-IR, das amostras GdOBr e GdOBr:Eu³⁺ 1% at. obtidas pelo método de precipitação homogênea com atmosfera de NH₄Br. Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 6 apresenta as atribuições das bandas observadas nos espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho de todas as amostras apresentadas.

Tabela 6. Atribuição das bandas observadas no espectro vibracional de absorção na região do infravermelho das amostras GdFO, GdFO:Eu³⁺ 1% at., GdOX e GdOX:Eu³⁺ 1% at. (X = Cl⁻ e Br⁻).⁵⁸

Amostra	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
GdFO	1029	CO
	912; 862; 805	CO ₃ ⁻²
	<490	M – O
GdFO:Eu ³⁺ 1% at.	1029	CO
	906; 868; 801	CO ₃ ⁻²
	<490	M – O
GdOCl	539	CO ₃ ⁻²
	<490	M – O

Amostra	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
GdOCl:Eu ³⁺ 1% at.	3340	O – H
	1620	HOH
	1414	CO ₂
	728; 578; 528	CO ₃ ⁻²
	<490	M – O
GdOBr	3330	O – H
	1609	HOH
	1397	CO ₂
	750; 539	CO ₃ ⁻²
	<450	M – O
GdOBr:Eu ³⁺ 1% at.	3345	O – H
	1609	HOH
	533	CO ₃ ⁻²
	<490	M – O

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-MEV)

4.2.3.1 GdFO e GdFO:Eu³⁺ 1% at.

A amostra GdFO, obtida pelo método de precipitação homogênea modificada, apresenta estruturas micrométricas com característica tubular unidas em diversas regiões, como pode ser observado nas micrografias na Figura 38 A, B, C e D, alterando consideravelmente a morfologia observada no precursor, que apresentava característica plana. As ampliações de 25.000x, presentes nas figuras B e D da Figura 38, detalha a morfologia de bastões observadas para a amostra GdFO.

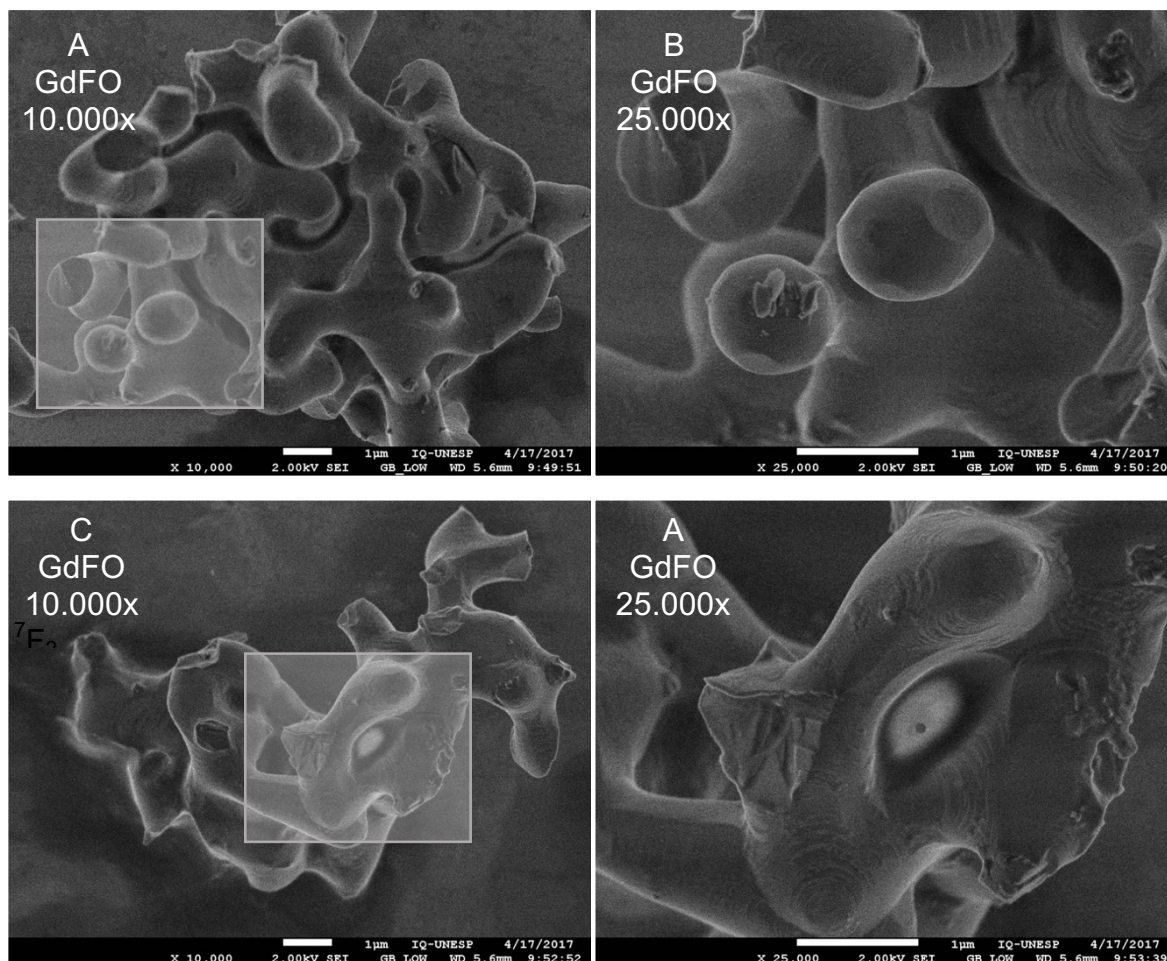


Figura 38. Micrografias eletrônicas de varredura da amostra GdFO, (A) ampliação de 10.000x; (B) ampliação de 25.000x da região destacada de (A); (C) ampliação de 10.000x; (D) ampliação de 25.000x da região destacada de (C). Fonte: Elaborado pelo autor.

A amostra GdFO dopada com 1% de íons Eu^{3+} , diferentemente da amostra não dopada, apresenta estruturas de partículas esferoidais fundidas, pois não apresentam um dos eixos estendidos, como pode-se observar nas micrografias A, B, C e D presentes na Figura 39. A região da união entre as partículas é destacada nas micrografias B e D, de ampliação de 50.000x, referentes as ampliações das regiões das micrografias A e C. Pode-se observar, contudo, a existência de partículas menores com tamanhos variados, mas com dimensões nanométricas nas micrografias A, destacando-se na ampliação na micrografia B, com características planares, assim como observado no precursor.

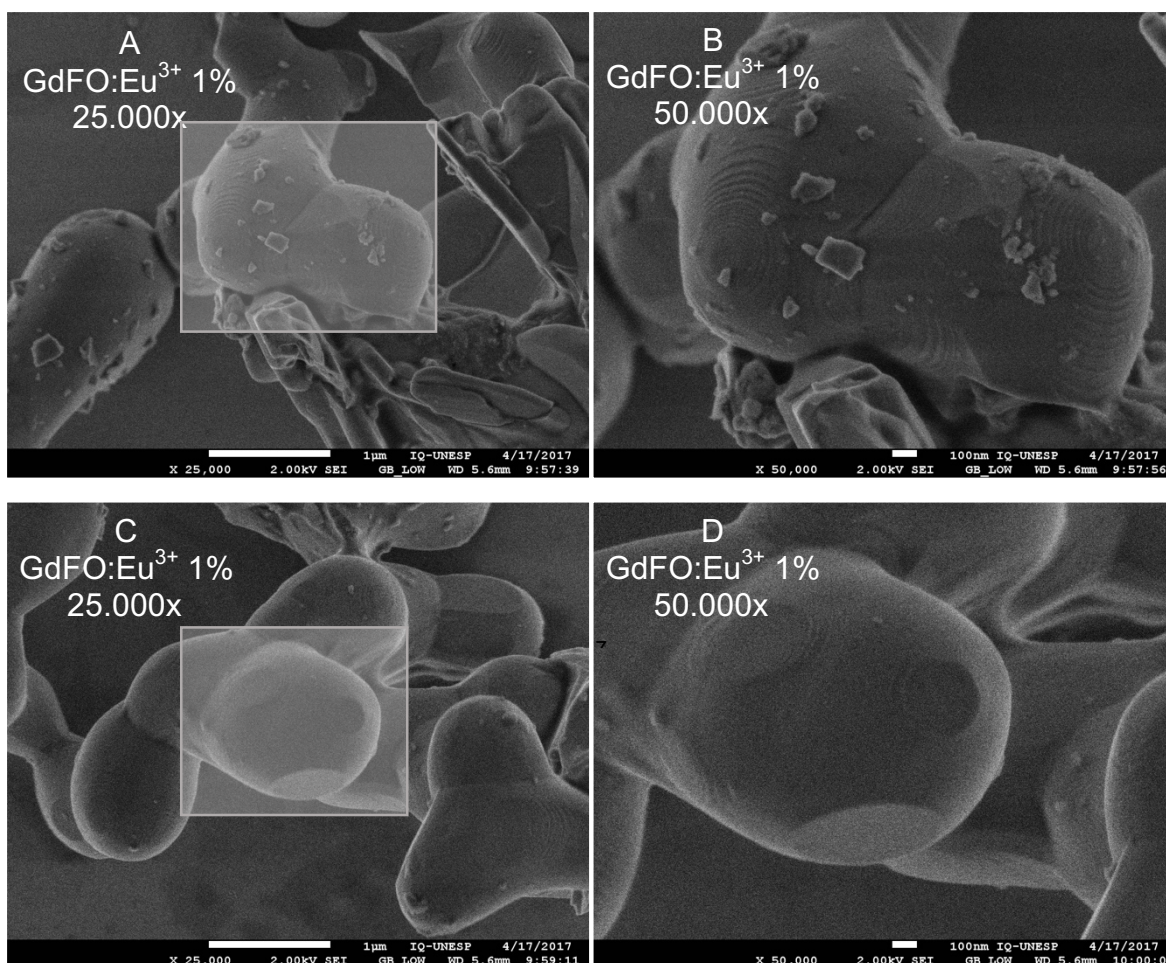


Figura 39. Micrografias eletrônicas de varredura da amostra GdFO:Eu³⁺ 1% at. (A) Ampliação de 25.000x; (B) Ampliação de 50.000x da região destacada de (A); (C) Ampliação de 25.000x; (D) Ampliação de 50.000x da região destacada de (C). Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.3.2 GdOCl e GdOCl:Eu³⁺ 1% at.

A amostra GdOCl apresenta duas morfologias distintas em diferentes regiões, a primeira apresenta partículas microcristalinas com os planos das faces bem definidas, no entanto com o crescimento preferencial em duas dimensões, possivelmente devido a estrutura tetragonal, essas partículas apresentam tamanho de alguns micrômetros com interfaces bem definidas, conforme exposto nas micrografias A, C e D Figura 40. A outra região apresenta camadas em processo de organização, para a formação das partículas, mas que em algum momento do processo de crescimento não gerou empilhamento ordenado e adequado para a formação de partículas microscópicas, deste modo se apresentam como um aglomerado de partículas bidimensionais com nenhuma das faces definidas, como

podem ser observadas nas ampliações de 50.000x na micrografia B e menos destacado nas micrografias A, C e D na Figura 40.

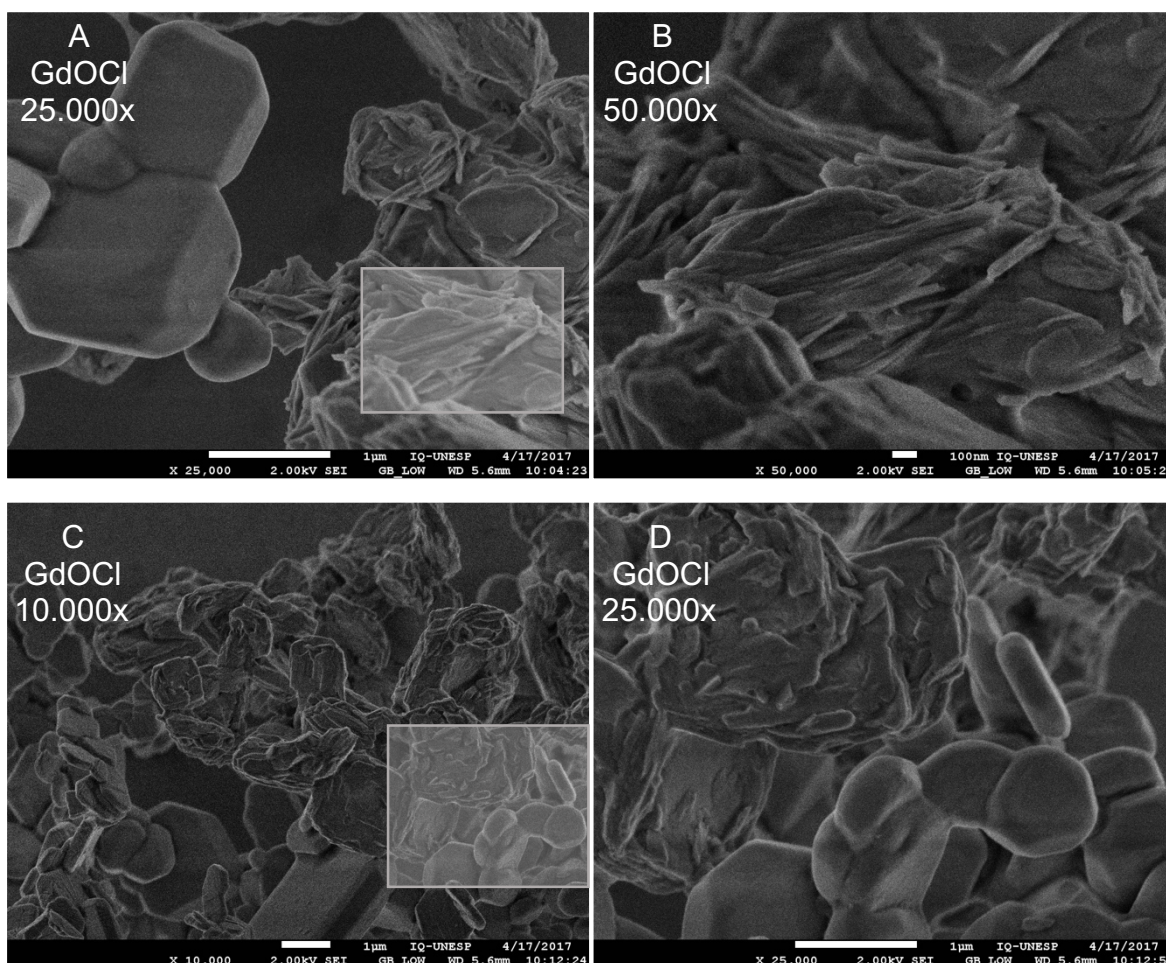


Figura 40. Micrografias eletrônicas de varredura da amostra GdOCl, (A) Ampliação de 25.000x; (B) Ampliação de 50.000x da região destacada de (A); (C) Ampliação de 10.000x; (D) Ampliação de 25.000x da região destacada de (C). Fonte: Elaborado pelo autor.

A amostra GdOCl:Eu^{3+} 1% at. apresenta conglomerados micrométricos formado por partículas de diferentes tamanhos, mas com dimensões nanométricas, com morfologias bem distintas uma das outras, micrografias A, B, C e D na Figura 41. Nota-se em algumas regiões partículas com geometria tetragonal, proveniente do sistema cristalino do material, com tamanho na ordem de 100 nm, micrografias A e B na Figura 41. As morfologias apresentadas se distinguem bastante das observadas para a amostra nominalmente pura, que pode estar relacionado com a presença de íons Eu^{3+} durante o tratamento térmico na presença de sal de NH_4Cl . No entanto, deve-se destacar que a decomposição na formação de Gd_2O_3 obtida pelo mesmo

precursor não gera alterações significativas na morfologia dos compostos dopados⁵;
55

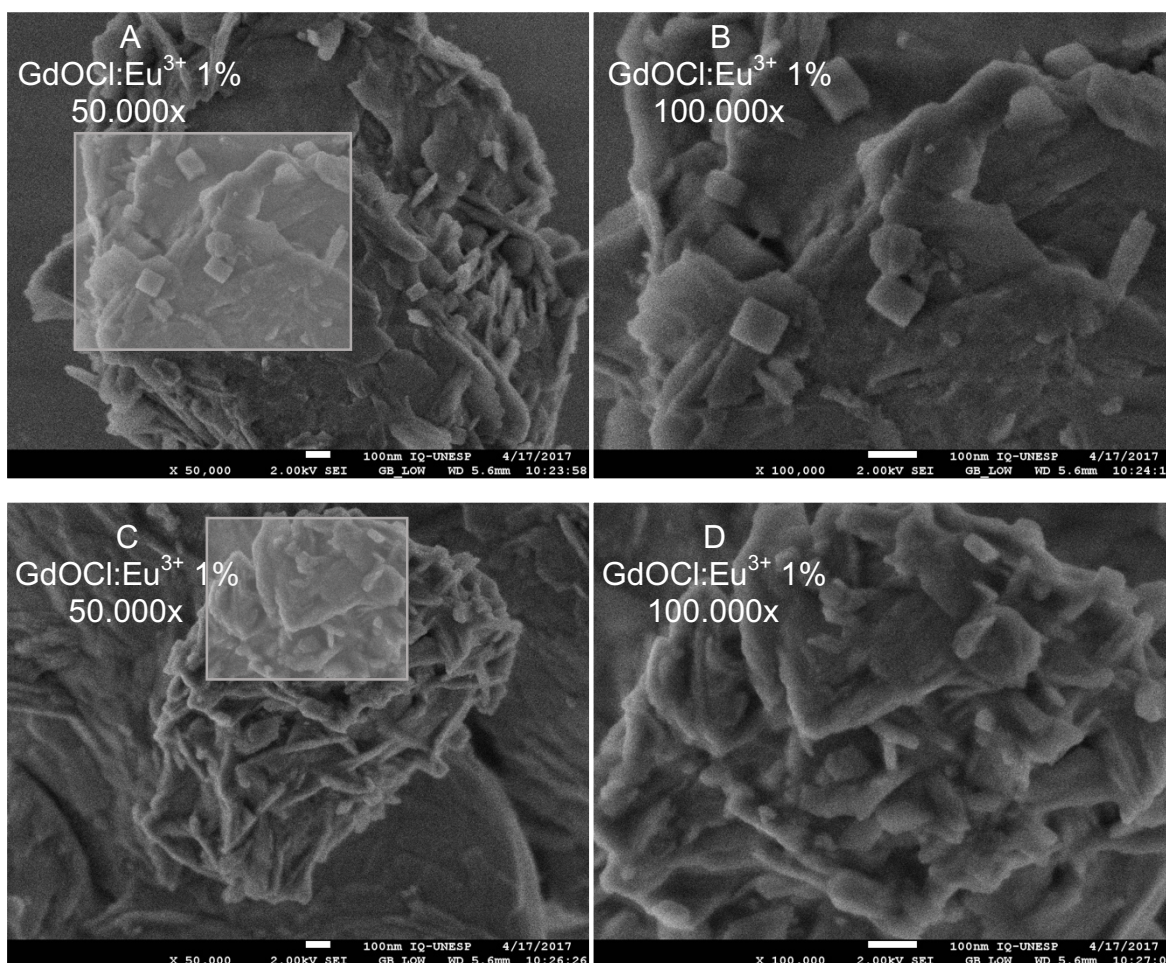


Figura 41. Micrografias eletrônicas de varredura da amostra GdOCl:Eu^{3+} 1% at. (A) Ampliação de 50.000x; (B) Ampliação de 100.000x da região destacada de (A); (C) Ampliação de 50.000x; (D) Ampliação de 100.000x da região destacada de (C). Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.3.3 GdOBr e GdOBr:Eu^{3+} 1% at.

A Figura 42 apresenta as micrografias da amostra GdOBr nominalmente pura, na qual pode-se observar a formação de aglomerados micrométricos sem forma característica e as partículas existentes apresentam interfaces de difícil visualização, mesmo com as ampliações observadas nas micrografias B e D, não sendo possíveis mensura-las. O material é uniforme e não apresenta regiões com características distintas das visualizadas nas micrografias A e C.

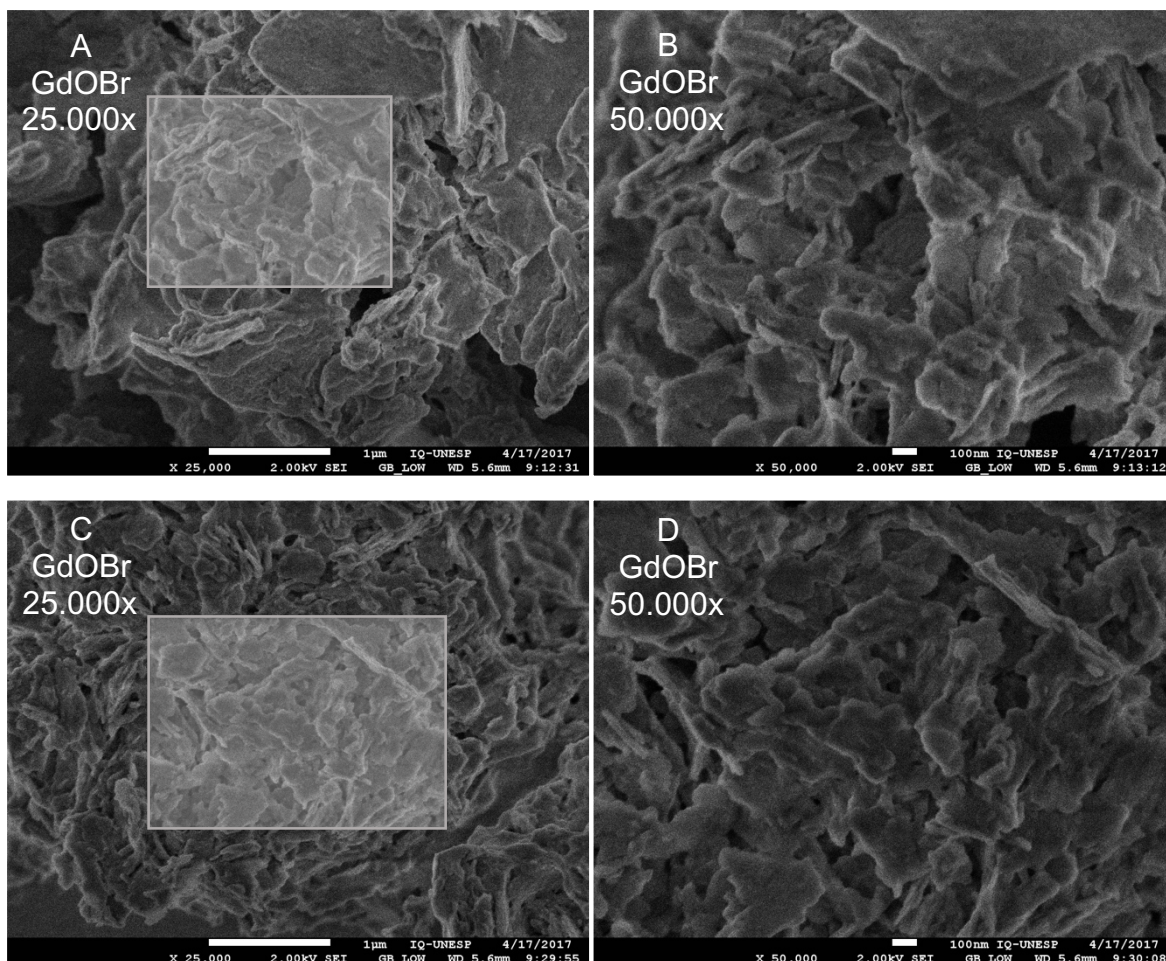


Figura 42. Micrografias eletrônicas de varredura da amostra GdOBr, (A) Ampliação de 25.000x; (B) Ampliação de 50.000x da região destacada de (A); (C) Ampliação de 25.000x; (D) Ampliação de 50.000x da região destacada de (C). Fonte: Elaborado pelo autor.

A amostra GdOBr:Eu³⁺ 1% at. difere da amostra nominalmente pura, sendo possível observar três regiões com morfologia distintas, como pode ser visualizado nas micrografias A, C e F na Figura 43. A primeira região, referente a micrografia A, apresenta aglomerados de partículas esferoidais, como se observa na ampliação de 100.000x na micrografia B, com alta porosidade de acordo com as micrografias. A segunda região, micrografia C, apresenta um material com aspecto bidimensional, de tamanho micrométrico, mas pela ampliação observada na micrografia D as faces não apresentam planos cristalográficos bem definidos, apresentando vários degraus e terraços. Na terceira região, micrografia F, as partículas micrométricas se apresentam com um caráter mais cristalino que as presentes na micrografia C, mantendo a característica bidimensional com faces bem definidas, e não se observa, a partir da ampliação na micrografia G, a presença de degraus e terraços.

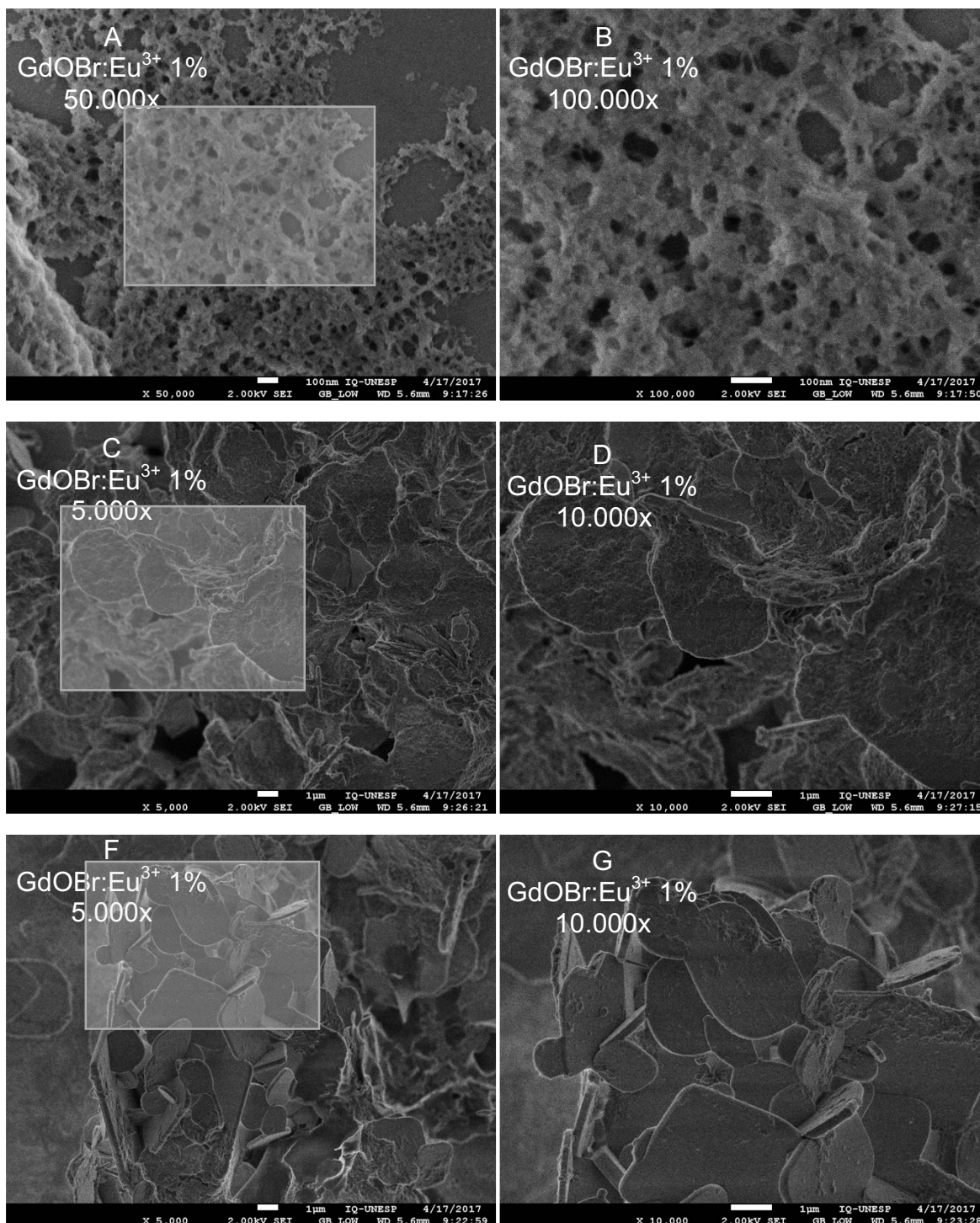


Figura 43. Micrografias eletrônicas de varredura da amostra GdOBr:Eu³⁺ 1% at. (A) Ampliação de 50.000x; (B) Ampliação de 100.000x da região destacada de (A); (C) Ampliação de 5.000x; (D) Ampliação de 10.000x da região destacada de (C); (F) Ampliação de 5.000x; (G) Ampliação de 10.000x da região destacada de (F).
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.4 Espectroscopia eletrônica de reflectância difusa na região do ultravioleta visível (DRS UV-Vis)

Os dados obtidos com os espectros eletrônicos de reflectância difusa na região do ultravioleta visível (DRS UV-Vis) foram convertidos em dados equivalentes de absorção, para isso utilizou-se, novamente a função de Kubelka-Munk, $F(R_\infty)$, expressada pela Equação 4⁶³.

$$F(R_\infty) = \frac{\alpha(\text{coeficiente de absorção})}{s(\text{coeficiente de espalhamento})} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{4R_\infty} \quad \text{Equação 4}$$

A partir dos dados de absorção obtidos são apresentados, juntamente com os dados de DRS UV-Vis, os espectros de absorção $F(R_\infty)$.

4.2.4.1 GdFO e GdFO:Eu³⁺ 1% at.

O espectro eletrônico de reflectância difusa na região do ultravioleta visível (DRS Uv-Vis) para a amostra GdFO, assim como o equivalente espectro de absorção (Figura 44), apresenta uma banda abaixo de 350 nm referente a transferência de carga (TC) $O^{2-} \rightarrow Ln^{3+}$,⁶⁴ pode-se observar na região de 240 a 330 nm, região ampliada no espectro, as transições $f - f$ referente aos íons Gd^{3+} $^8S_{7/2} \rightarrow ^6D_J$ entre 240 e 260 nm, $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{3/2}$ com máximo em 274 nm e $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ em 312 nm³⁵.

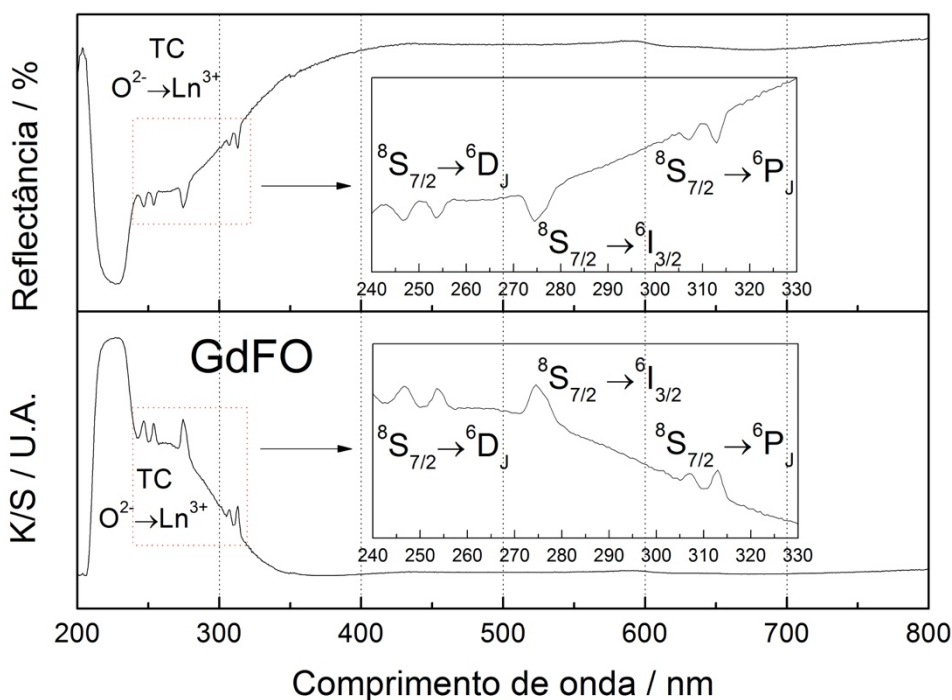


Figura 44. Espectro eletrônico de reflectância difusa na região do ultravioleta visível e espectro equivalente de absorção, obtido pela função de Kubelka-Munk (K/S), para a amostra GdFO. Fonte: Elaborado pelo autor.

O espectro de DRS UV-Vis e o equivalente espectro de absorção da amostra GdFO:Eu³⁺ 1% at., Figura 45, apresenta as mesmas transições que a amostra nominalmente pura, no entanto, o perfil espectral, principalmente na região da transferência de carga não são semelhantes. A amostra nominalmente pura apresenta duas componentes, sendo que a de maior energia apresenta maior intensidade quando comparada com a de menor energia. Para a amostra dopada com 1% de íons Eu³⁺ ambas as componentes apresentam a mesma intensidade, acredita-se que pelo baixo coeficiente de absorvidade e baixa concentração as transições referentes aos íons Eu³⁺ se apresentam com intensidade reduzida.

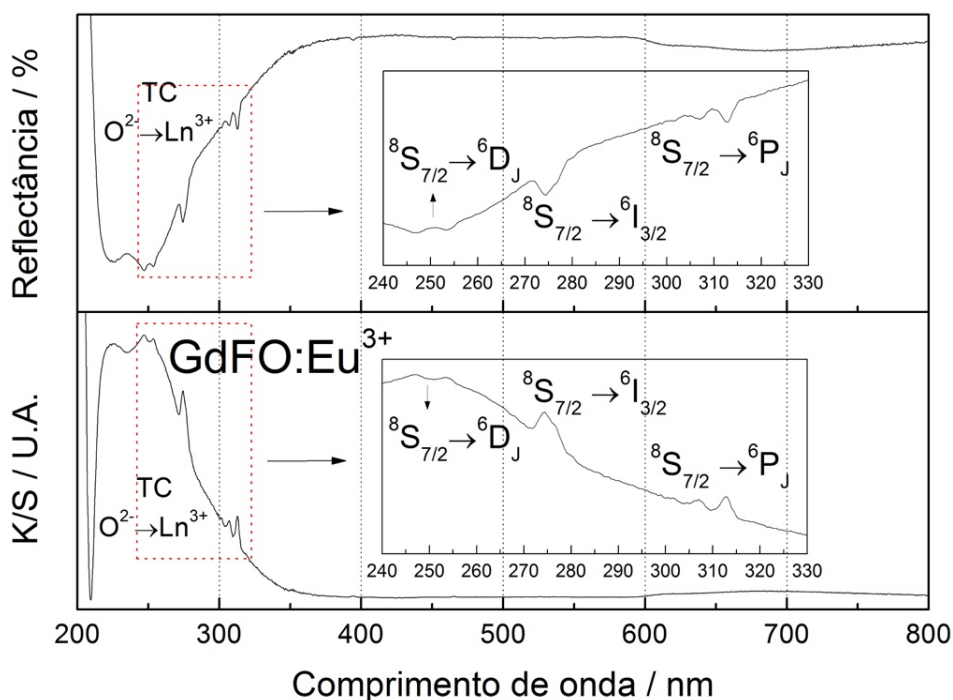


Figura 45. Espectro eletrônico de reflectância difusa na região do ultravioleta visível e espectro equivalente de absorção, obtido pela função de Kubelka-Munk (K/S), para a amostra GdFO:Eu³⁺ 1% at. Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.4.2 GdOCl e GdOCl:Eu³⁺ 1% at.

A Figura 46 apresenta os DRS UV-Vis e o equivalente espectro de absorção da amostra GdOCl nominalmente pura, pode-se observar a banda de transferência de carga (TC) $O^{2-} \rightarrow Ln^{3+}$, abaixo de 300 nm, com alta intensidade, no entanto se apresenta deslocada para maior energia e observa-se ainda as transições referentes aos íons Gd³⁺ ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6D_J$ entre 240 e 260 nm, ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{3/2}$ em 275 nm e ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_J$ em 312 nm⁵⁰.

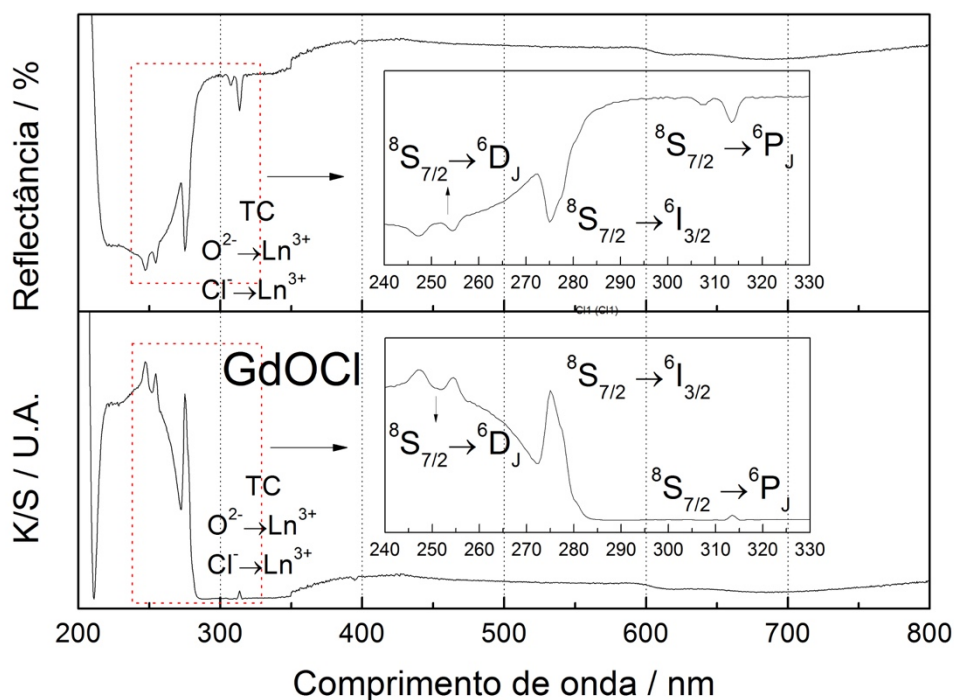


Figura 46. Espectro eletrônico de reflectância difusa na região do ultravioleta visível e espectro equivalente de absorção, obtido pela função de Kubelka-Munk (K/S), para a amostra GdOCl. Fonte: Elaborado pelo autor.

Os perfis espectrais de DRS UV-Vis e o equivalente espectro de absorção para a amostra GdOCl:Eu³⁺ 1% at. diferem da amostra nominalmente pura, pode-se observar que na amostra dopada com íons Eu³⁺ a banda de transferência de carga (TC) O²⁻→Ln³⁺ inicia-se abaixo dos 350 nm e, além das transições observadas na amostra nominalmente pura, verificam-se as transições *f* – *f* do íon Eu³⁺ ⁷F₀→⁵L₆ em 394 nm e ⁷F₀→⁵D₂ em 464 nm com baixa intensidade.

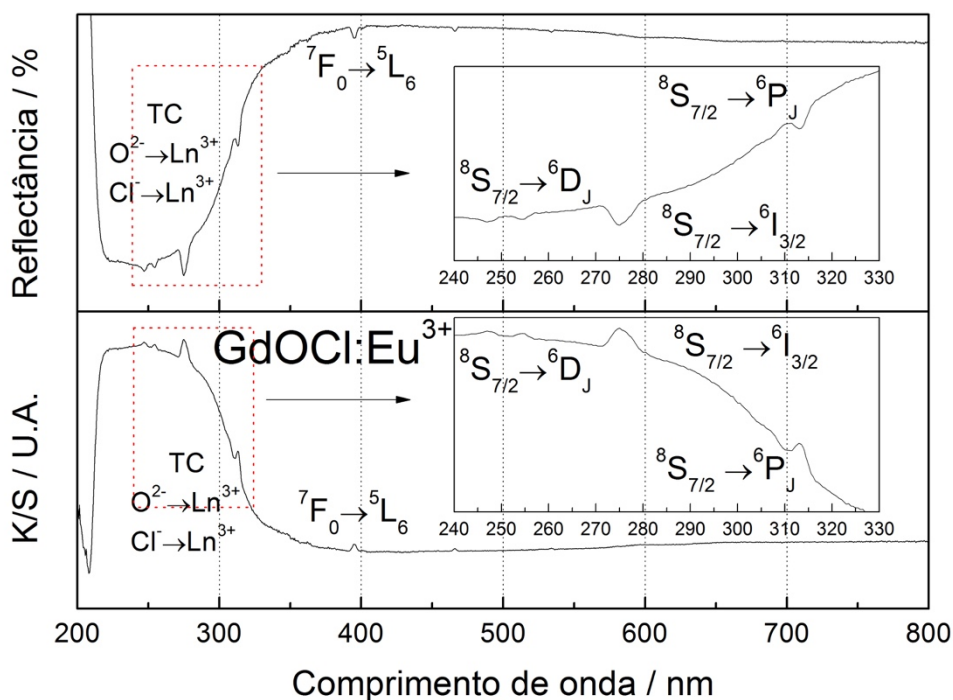


Figura 47. Espectro eletrônico de reflectância difusa na região do ultravioleta visível e espectro equivalente de absorção, obtido pela função de Kubelka-Munk (K/S), para a amostra GdOCl:Eu^{3+} 1% at. Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.4.3 GdOBr e GdOBr:Eu^{3+} 1% at.

A Figura 48 apresenta os espectros de DRS UV-Vis e o equivalente de absorção para a amostra nominalmente pura GdOBr . A banda de transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ inicia-se abaixo de 300 nm e apresenta, por fim, as transições ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{D}_J$ entre 240 e 260 nm, ${}^8\text{D}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_{3/2}$ com máximo em 275 nm e ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{P}_J$ em 312 nm, referentes aos íons Gd^{3+65} .

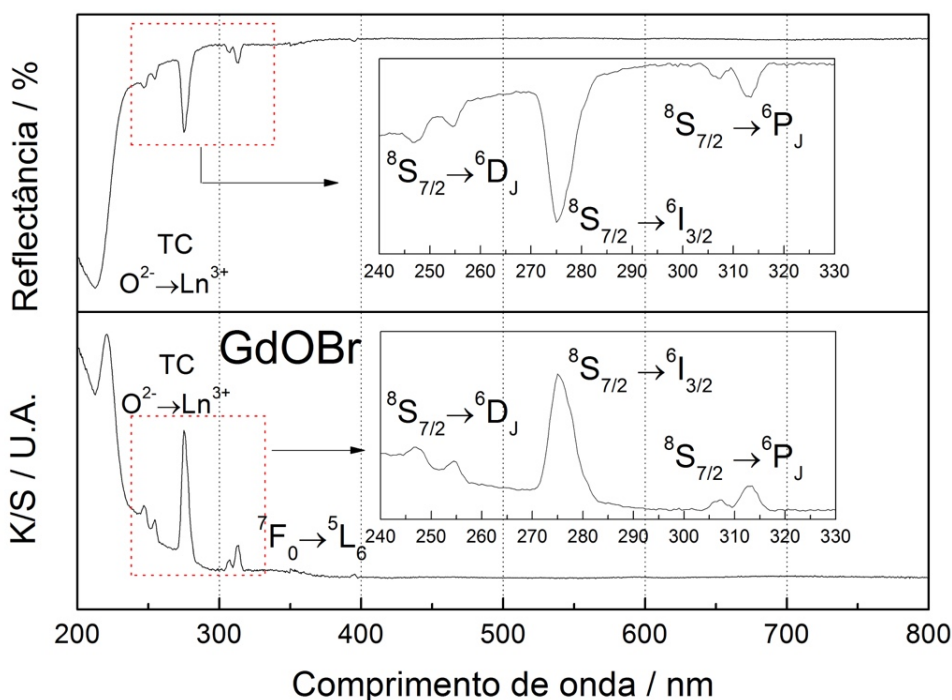


Figura 48. Espectro eletrônico de reflectância difusa na região do ultravioleta visível e espectro equivalente de absorção, obtido pela função de Kubelka-Munk (K/S), para a amostra GdOBr. Fonte: Elaborado pelo autor.

A amostra GdOBr:Eu³⁺ 1% at. difere da amostra nominalmente pura quando observado a banda de transferência de carga O²⁻→Ln³⁺ pois, diferentemente da amostra nominalmente pura a banda inicia-se abaixo de 450 nm e apresenta um patamar de absorção entre 230 a 320 nm, Figura 49. De acordo Zhou (2008)⁶⁵ a amostra GdOBr:Eu³⁺ apresenta tanto a banda de transferência de carga referente a O²⁻→Ln³⁺, com máximo em aproximadamente em 250 nm, quanto uma banda de transferência de carga referente a Br⁻→Ln³⁺, com máximo em aproximadamente 300 nm. No entanto, a banda de transferência de carga Br⁻→Ln³⁺ não é observada na amostra nominalmente pura, mas pode ser a responsável pela absorção visualizada nos espectros.

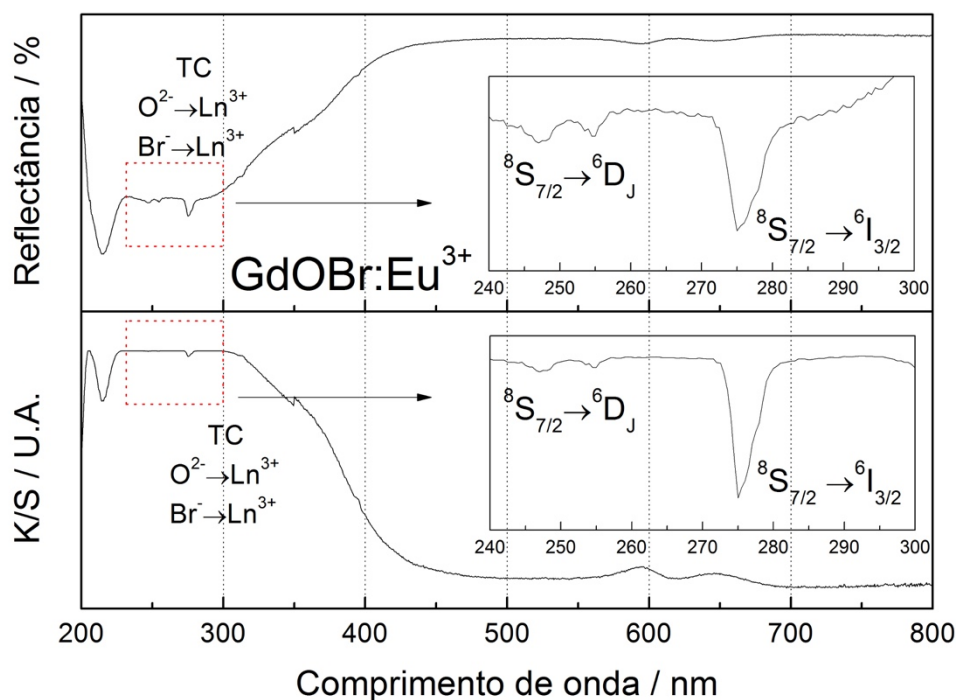


Figura 49. Espectro eletrônico de reflectância difusa na região do ultravioleta visível e espectro equivalente de absorção, obtido pela função de Kubelka-Munk (K/S), para a amostra GdOBr:Eu^{3+} 1% at. Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.5 Espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta (EFL-UV)

4.2.5.1 GdFO:Eu^{3+} 1% at.

A Figura 50 apresenta os espectros de excitação da amostra GdFO:Eu^{3+} 1% at., foram realizados dois espectros monitorando as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ situadas em 594 e 614 nm, respectivamente. Ambos os espectros apresentam transições intraconfiguracionais dos íons Eu^{3+} na região de 275 e 475 nm, tendo destaque as transições de maior intensidade ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ em 463 nm, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ em 392 nm, ${}^7\text{F}_{0,1} \rightarrow {}^5\text{G}_{2,3}$ em ~380 nm, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ em 360 nm e ${}^7\text{F}_{0,1} \rightarrow {}^5\text{H}_{5,6}$ em 315 nm. Observa-se em ambos os espectros a transição do íons Gd^{3+} ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_{3/2}$ em 271 nm referente a transferência de energia dos íons $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+36}$.

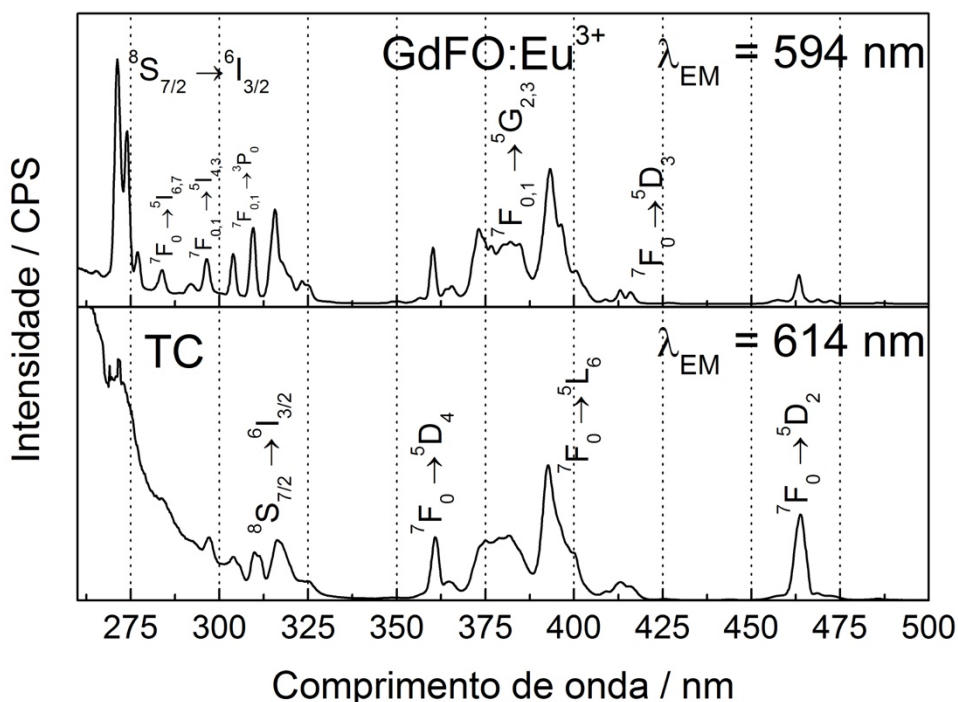


Figura 50. Espectros de excitação da amostra GdFO:Eu³⁺ 1% at., monitorando as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ com $\lambda_{EM} = 594$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ com $\lambda_{EM} = 614$ nm. Fonte: Elaborado pelo autor.

No entanto, o espectro obtido fixando a emissão na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, em 594 nm, apresenta maior intensidade e resolução das transições intraconfiguracionais dos íons Eu³⁺, na região que compreende 275 e 300 nm, sendo elas: ${}^7F_0 \rightarrow {}^5I_{6,7}$, ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5I_{3,4}$ e ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^3P_0$, provavelmente devido a ausência da banda de transferência de carga (TC) abaixo de 300 nm. Para o espectro com emissão fixada na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, em 614 nm, a presença da banda transferência de carga sugere que transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ é seletiva para os íons Eu³⁺ presentes em sítios de simetria não centro simétricos.

Os espectros de emissão com excitação fixada na transferência de carga, em 260 nm, e na transferência de energia $Gd^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$, em 271 nm, estão apresentados na Figura 51. Ambos os espectros apresentam as transições intraconfiguracionais dos íons Eu³⁺, sendo possível observar as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) com características distintas entre elas.

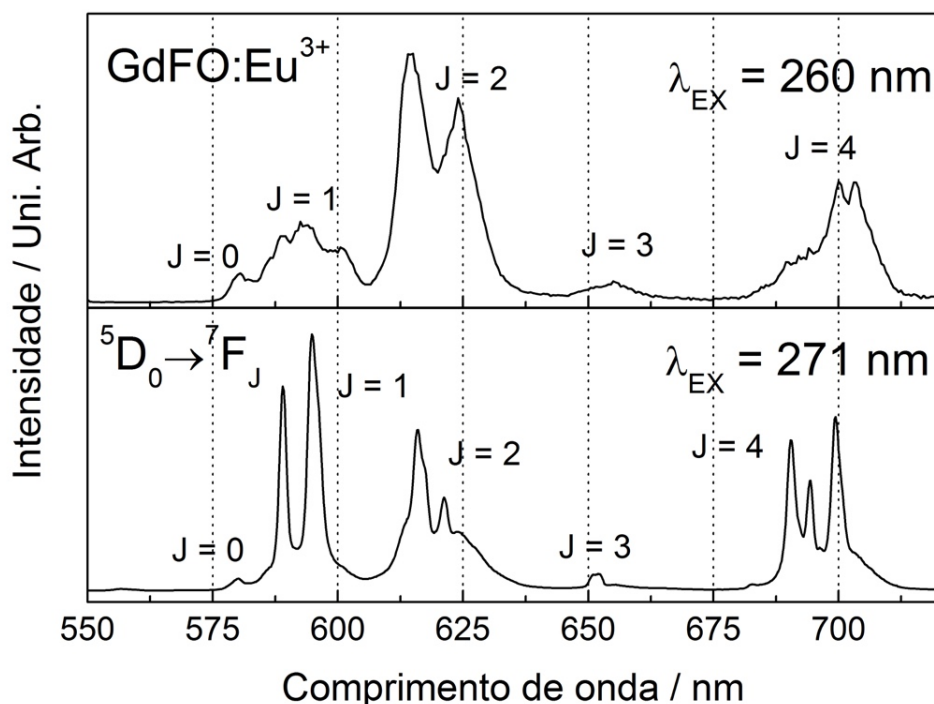


Figura 51. Espectros de emissão da amostra GdFO:Eu³⁺ 1% at. com excitação no ultravioleta, monitorando a banda de transferência de carga $\lambda_{EX} = 260$ nm e a transferência de energia Gd³⁺→Eu³⁺ pela transição $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{3/2}$ com $\lambda_{EX} = 271$ nm. Fonte: Elaborado pelo autor.

O espectro obtido com excitação na transferência de carga, em 260 nm, apresenta diferenças significativas quando comparada com a excitação na transferência de energia Gd³⁺→Eu³⁺, uma vez que observa-se no espectro que todas as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) apresentam maior número de componentes quando comparada com a emissão com excitação em 271 nm, excitação nos íons Gd³⁺. Devido ao perfil espectral, espera-se mais de um sítio de simetria sem centro de inversão, pois o espectro apresenta duas bandas na região da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, em 580 nm, corroboram com essa análise o número de transições observadas nas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, onde espera-se três componentes de acordo com o valor de J , no entanto, vale salientar que de acordo com os dados obtidos por difração de raios X a amostra apresenta uma fase minoritária cristalina não identificada, ou seja, essas alterações observadas nos espectros pode estar relacionadas com a presença de pelo menos uma fase distinta da GdFO.

O espectro obtido com excitação na transferência de energia Gd³⁺→Eu³⁺ apresenta perfil espectral bem distinto do obtido na transferência de carga, nota-se a

presença de uma banda na região ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ sugerindo um sítio de simetria sem centro de inversão, no entanto, observa-se neste espectro que a intensidade da transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é menor que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, descrevendo um ambiente altamente simétrico, divergindo do grupo pontual C_{3v} existentes na matriz de GdFO. De acordo com Binnemans (2015)⁶ o número de componentes esperado para uma simetria C_{3v} seria: uma transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, duas componentes da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, três componentes da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, três componentes da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, e cinco componentes da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, relação que satisfaz o espectro com excitação em 271 nm, referente a transferência de energia $Gd^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$, ou seja, em nenhum dos espectros de emissão obtidos está relacionado com a fase GdFO.

Os espectros de emissão obtidos pela excitação em transições intraconfiguracionais dos íons Eu^{3+} estão apresentados na Figura 52.

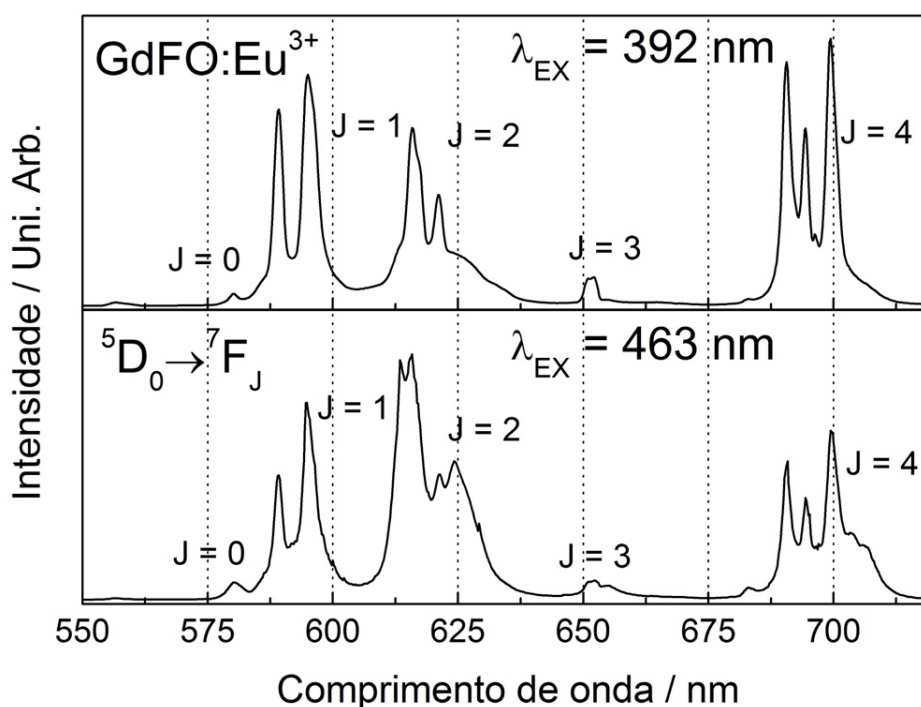


Figura 52. Espectros de emissão da amostra GdFO:Eu³⁺ 1% at. com excitação nas transições intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} , monitorando as transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ com $\lambda_{EX} = 392$ nm e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ com $\lambda_{EX} = 463$ nm. Fonte: Elaborado pelo autor.

Os espectros de emissão com excitação nas transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, em 392 nm, e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, em 463 nm, apresentam as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ com J = 0, 1, 2, 3 e 4 com diferenças entre os perfis espectrais. O espectro obtido com excitação em 392 nm apresenta perfil espectral semelhante ao obtido com a excitação na transferência de

energia $Gd^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$, indicando a presença de íons Eu^{3+} em apenas um sítio de simetria sem centro de inversão, sendo ele de simetria C_{3V} , no entanto, o espectro obtido com excitação em 463 nm difere dos demais perfis espectrais observados até então, mas nota-se novamente características que justificam a presença de no mínimo dois sítios de simetria sem centro de inversão, provenientes de fases distintas, devido a presença de duas transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e outras componentes nas transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ $J = 1, 2, 3$ e 4.

A existência de diferentes sítios de simetria, sugerido pelos espectros de emissão observados para o material $GdFO:Eu^{3+}$ 1% at., estão diretamente relacionadas a presença de fases minoritárias observados pela difratometria de raios X.

4.2.5.2 $GdOCl:Eu^{3+}$ 1% at.

O espectro de excitação do $GdOCl:Eu^{3+}$ 1% at., monitorando a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, em 622 nm, está apresentado na Figura 53. Observa-se no espectro a banda de transferência de carga com alta intensidade abaixo de 350 nm e a transição resultante da transferência de energia $Gd^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$, observada pela transição ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{3/2}$ dos íons Gd^{3+} em 273 nm. Completam o espectro as transições intraconfiguracionais referentes aos íons Eu^{3+} com destaque para: ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ em 465 nm, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ em 394 nm, ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5G_{2,3}$ em ~380 nm e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ em 361,5 nm⁵⁰.

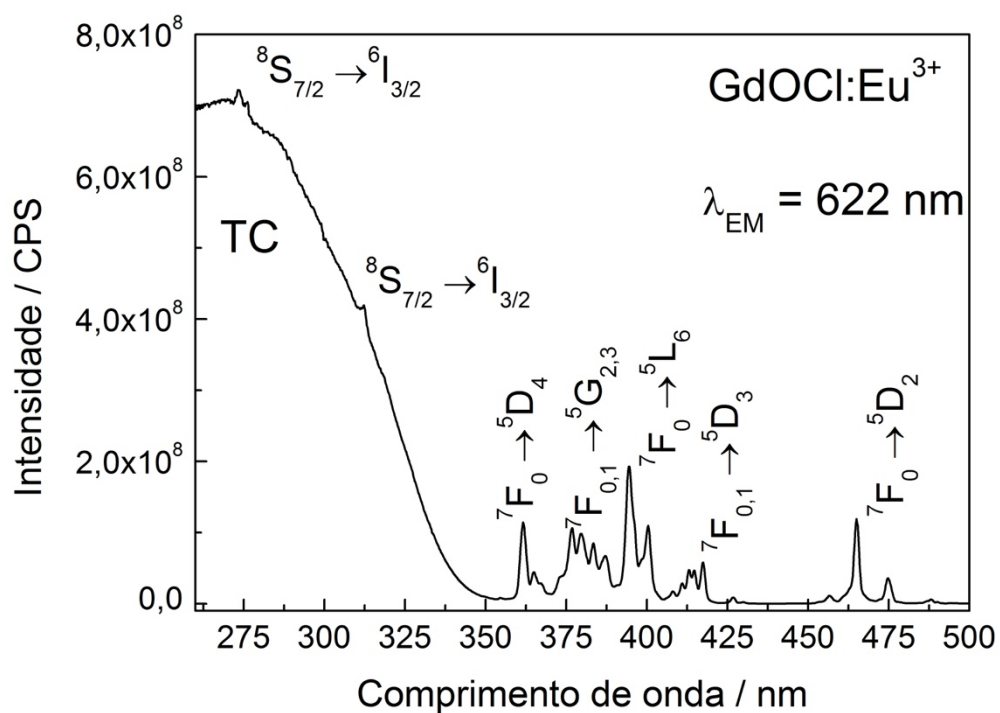


Figura 53. Espectro de excitação da amostra GdOCl:Eu³⁺ 1% at., monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com $\lambda_{EM} = 622 \text{ nm}$. Fonte: Elaborado pelo autor.

Através do espectro de excitação, realizou-se espectros de emissão com excitação na transferência de energia Gd³⁺ → Eu³⁺ em 273 nm e a transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ em 394nm, Figura 54.

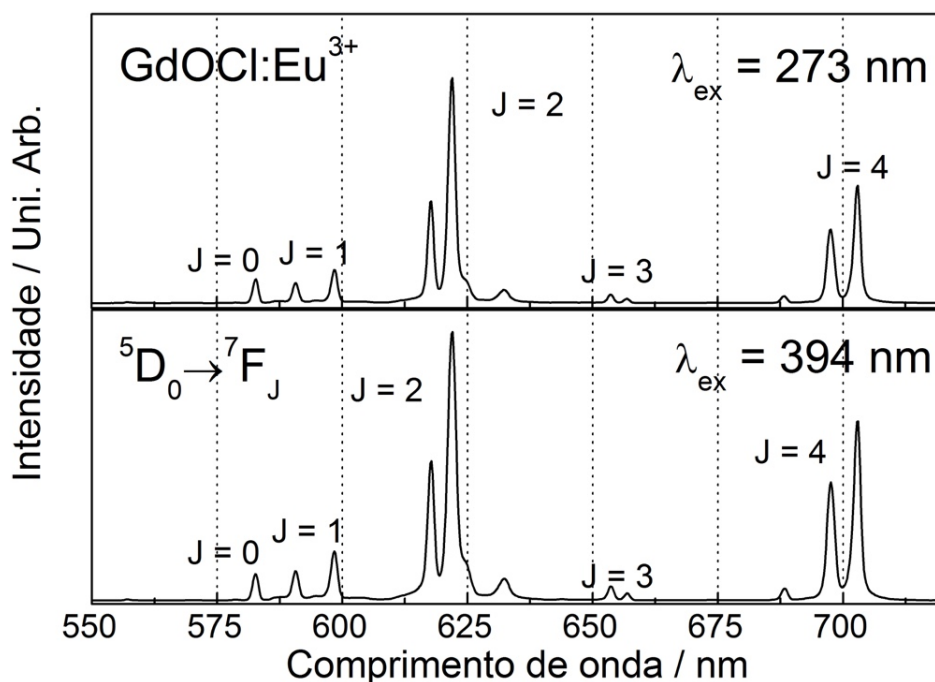


Figura 54. Espectros de emissão da amostra GdOCl:Eu³⁺ 1% at., monitorando a excitação na transferência de energia Gd³⁺ → Eu³⁺ pela transição ⁸S_{7/2} → ⁶I_{3/2} com λ_{EX} = 273 nm e na transição intraconfiguracional do íon Eu³⁺ ⁷F₀ → ⁵L₆ com λ_{EX} = 394 nm. Fonte: Elaborado pelo autor.

Ambos os espectros apresentam perfis semelhantes, observam-se as transições intraconfiguracionais dos íons Eu³⁺ ⁵D₀ → ⁷F_J com J = 0, 1, 2, 3 e 4. O perfil espectral corrobora com os dados de difração de raios X, por apresentar somente uma transição ⁵D₀ → ⁷F₀ que sugere somente um sítio de simetria sem centro de inversão, as transições ⁵D₀ → ⁷F_J J = 1, 2, 3 e 4 não apresentam o número de componentes esperadas de acordo com Binnemans (2015)⁶ sendo elas: duas componentes ⁵D₀ → ⁷F₁, duas componentes ⁵D₀ → ⁷F₂, duas componentes ⁵D₀ → ⁷F₃ e quatro componentes ⁵D₀ → ⁷F₄. No entanto, por não apresentar alterações na transição hipersensível ⁵D₀ → ⁷F₂, nos diferentes comprimentos de onda de excitação utilizados nos espectros de emissão, sugere-se que se trata apenas de um sítio de simetria sem centro de inversão.

4.2.5.3 GdOBr:Eu³⁺ 1% at.

A Figura 55 apresenta o espectro de excitação da amostra GdOBr:Eu³⁺ 1% at. monitorando a transição intraconfiguracional do íon Eu³⁺ ⁵D₀ → ⁷F₂ em 623 nm.

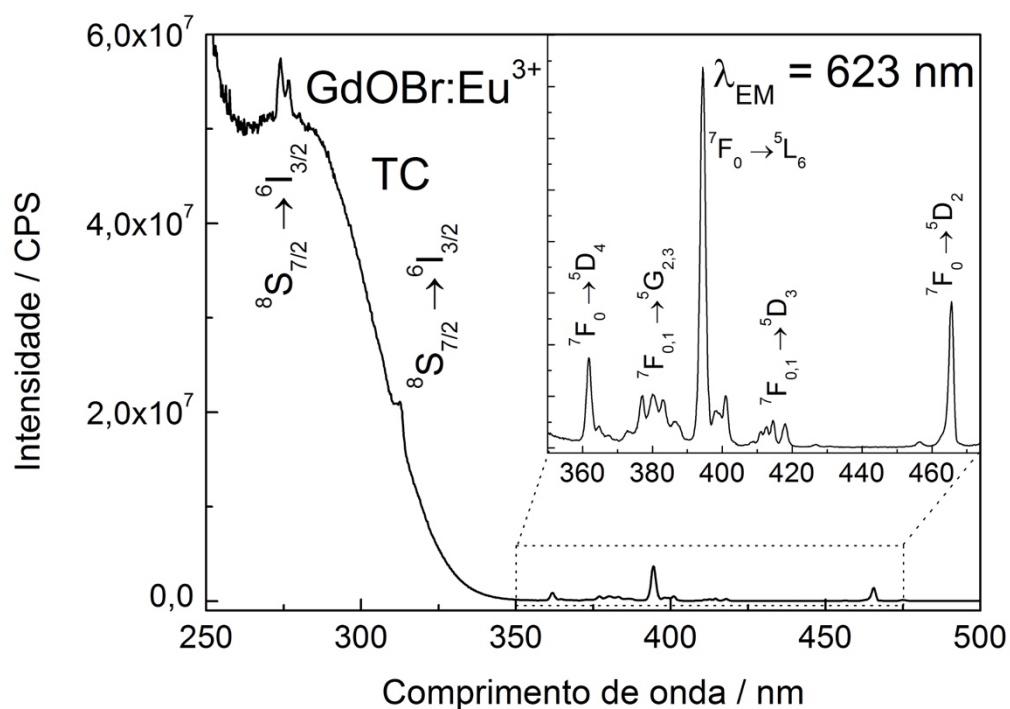


Figura 55. Espectro de excitação da amostra GdOBr:Eu³⁺ 1% at., monitorando a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ com $\lambda_{EM} = 623$ nm. Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se no espectro de excitação a banda de transferência de carga (TC) com alta intensidade abaixo dos 350 nm, destaca-se a transição ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{3/2}$ referente a transferência de energia Gd³⁺ → Eu³⁺ em 274 nm. As demais transições, de baixa intensidade, se referem as transições $f - f$ dos íons Eu³⁺, observadas através da ampliação do espectro na região de 350 a 470 nm, destacam-se das demais as transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ em 362 nm, ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5L_6$ em 394 nm e ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_2$ em 465,5 nm⁶⁵.

A partir dos dados obtidos pelo espectro de excitação, realizou-se espectros de emissão em diferentes comprimentos de onda que podem ser observados na Figura 56.

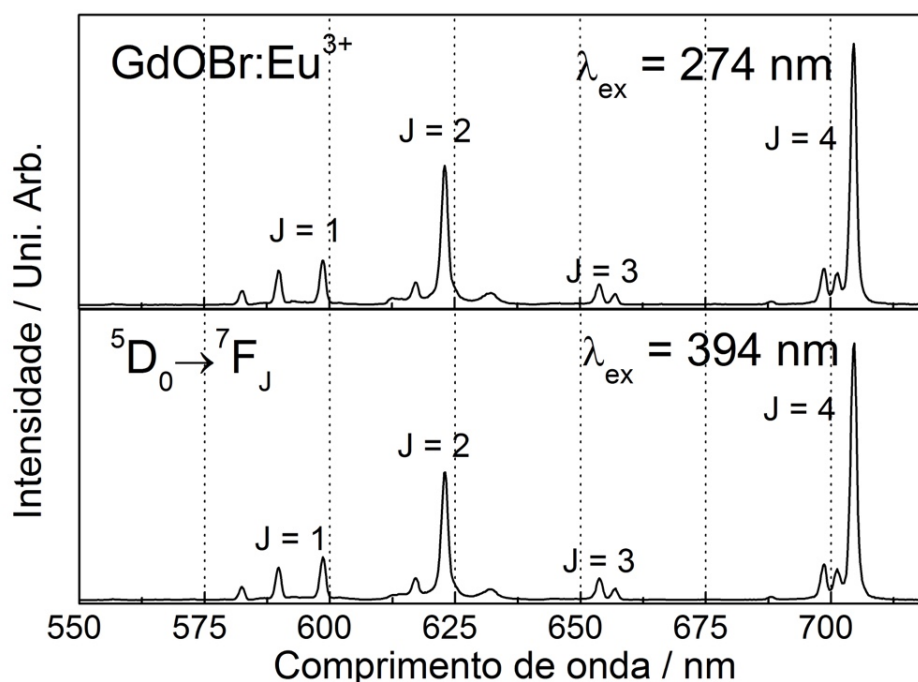


Figura 56. Espectros de emissão da amostra GdOBr:Eu³⁺ 1% at., monitorando a excitação na transferência de energia Gd³⁺→Eu³⁺ pela transição ⁸S_{7/2}→⁶I_{3/2} com λ_{EX} = 274 nm e na transição intraconfiguracional do íon Eu³⁺ ⁷F₀→⁵L₆ com λ_{EX} = 394 nm. Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 56 apresenta dois espectros de emissão com perfis espectrais semelhantes, o primeiro com excitação na transição dos íons Gd³⁺, referente a transferência de energia Gd³⁺→Eu³⁺ em 274 nm, e o segundo com excitação na transição ⁷F₀→⁵L₆ dos íons Eu³⁺ em 394 nm. Observa-se nos espectros de emissão as transições ⁵D₀→⁷F_J J = 0, 1, 2, 3 e 4, que apresentam uma transição ⁵D₀→⁷F₀ sugerindo a presença de apenas um sítio de simetria sem centro de inversão, corroborando com os dados de DRX obtidos para a amostra com simetria pontual C_{4v}. Destaca-se a transição ⁵D₀→⁷F₄, em 704 nm, com maior intensidade que a transição hipersensitiva ⁵D₀→⁷F₂, em 623 nm, diferentemente do observado para a GdOCl:Eu³⁺ 1% at. que apresenta mesma simetria pontual. No entanto, Binnemans (2015)⁶ descreve que o ambiente químico influencia nas intensidades das transições ⁵D₀→⁷F₂ e da ⁵D₀→⁷F₄, onde a segunda transição sofre influência principalmente quando ocorre alterações de polarizabilidade, mesmo mantendo a simetria pontual C_{4v}, como o observado na alteração dos íons Cl⁻ e Br⁻ na matriz de GdOX, que apresentam

eletronegatividade de 3,16 e 2,96, respectivamente, na escala de Pauling e alteração do número de coordenação.

4.2.6 Espectroscopia de luminescência com excitação de raios X (XEOL)

4.2.6.1 GdFO:Eu³⁺ 1% at.

A Figura 57 apresenta o espectro de emissão da amostra GdFO:Eu³⁺ 1% at. com excitação de raios X com potência nominal de 800 W, com voltagem de 40 kV e corrente de 20 mA. O espectro apresenta as transições intraconfiguracionais $f - f$ $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ $J = 1, 2, 3$ e 4 e na região ampliada tem-se a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e as transições $^5D_1 \rightarrow ^7F_J$ $J = 0, 1, 2$ e 3 dos íons Eu³⁺.

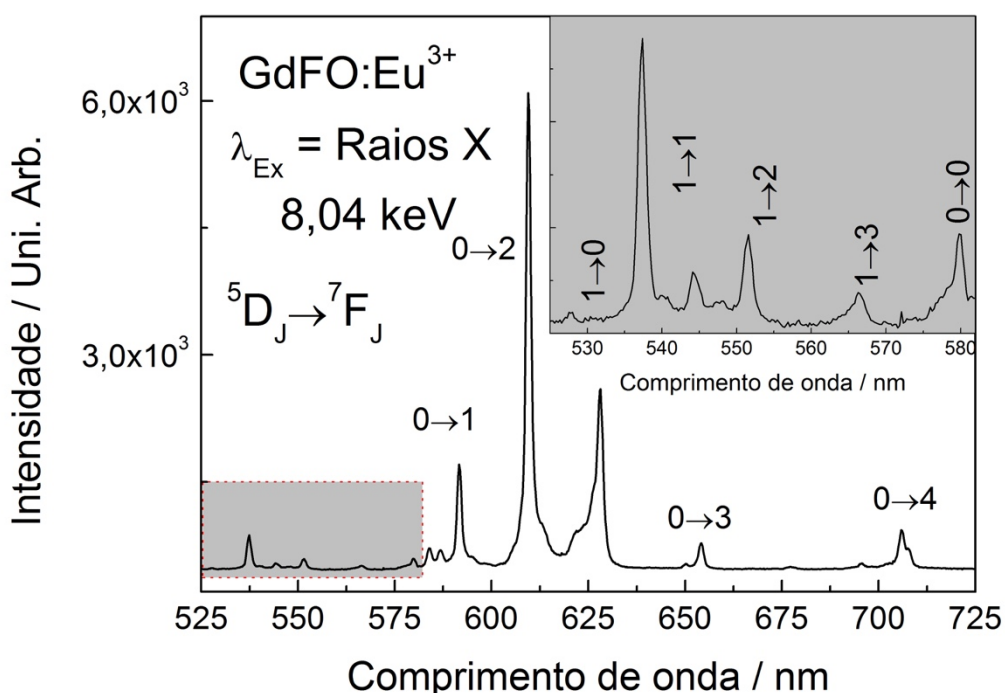


Figura 57. Espectro de emissão da amostra GdFO:Eu³⁺ 1 % at. com excitação de raios X ($K\alpha$ Cu), com voltagem em 40 kV e corrente em 20 mA. Fonte: Elaborado pelo autor.

Vale destacar que o perfil espectral observado para a amostra com excitação de raios X se diferencia das observadas na espectroscopia de fotoluminescência (EFL), sessão 4.2.5.1, na excitação no ultravioleta a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ apresenta maior intensidade de emissão em comparação as demais transições, indiferente se a excitação ocorre em 271 nm, referente a transferência de energia Gd³⁺ \rightarrow Eu³⁺, ou na

banda de transferência de carga (TC), em 260 nm, que apresenta baixa intensidade de emissão. Quando excitada com raios X a amostra apresenta alta intensidade de emissão na região do vermelho, referente a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, que apresenta duas componentes bem definidas e perfil espectral condizente com o observado na literatura para a fase de GdFO^{35; 38}. O espectro de emissão sugere a presença de apenas um sítio de simetria sem centro de inversão, observado por apenas uma componente da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, deste modo observa-se uma seletividade de emissão quando a emissão ocorre por excitação de raios X, pois somente os íons Eu^{3+} presentes em sítios referentes a fase GdFO sofrem captura de pares e^-/h^+ , os demais íons Eu^{3+} presentes nas fases minoritárias não apresentaram influência no perfil de emissão.

Avaliou-se a redução da intensidade de emissão da amostra GdFO:Eu³⁺ 1% at. sob exposição contínua de raios X, Figura 58, para a realização da curva manteve-se a potência do feixe em 800 W (40kV @ 20mA) e espectros foram obtidos a cada minuto. Observa-se uma curva exponencial na redução da intensidade de emissão no decorrer da medida, durante os primeiros 45 minutos a redução da intensidade é acentuada, de aproximadamente 15%, devida a velocidade de formação de defeitos no material ser maior do que a capacidade de recombinação. Após esse período inicial, de aproximadamente 45 minutos, tem-se uma redução lenta da intensidade de emissão, que é observado até o final da medida de 240 minutos. Nesta segunda etapa, o material entra em equilíbrio cinético em relação a capacidade de recombinação dos defeitos criados pela ionização contínua do material, caracterizado pela redução de 3% da intensidade entre os 45 minutos iniciais até os 240 minutos finais.

A amostra GdFO:Eu³⁺ 1% at., após o término da medida, foi deixada por 24 horas sem exposição, com o objetivo de ocorrer recombinação dos defeitos gerados pela ionização contínua do material e iniciou-se uma nova curva de redução de intensidade de emissão durante 60 minutos de exposição, observado pela curva em azul da Figura 58. Nesta curva nota-se que inicialmente o material reconstituiu praticamente todos os defeitos gerados durante as 4 horas de exposição, pois iniciou-se em 99,6% da intensidade inicial e a curva apresenta novamente uma queda exponencial na redução de intensidade. Destaca-se que após 60 minutos de exposição a redução da intensidade de emissão é menor do que o observado na curva inicial, 89,7% contra 84,6% - ponto destacado em vermelho na curva – sugerindo que

os defeitos previamente existentes no material, que podem ser regiões de captura de pares e^-/h^+ , que resultam na redução de recombinação no centro luminescente – referente a terceira etapa do mecanismo de cintilação – podem ter se recombinado devido a primeira curva de ionização.

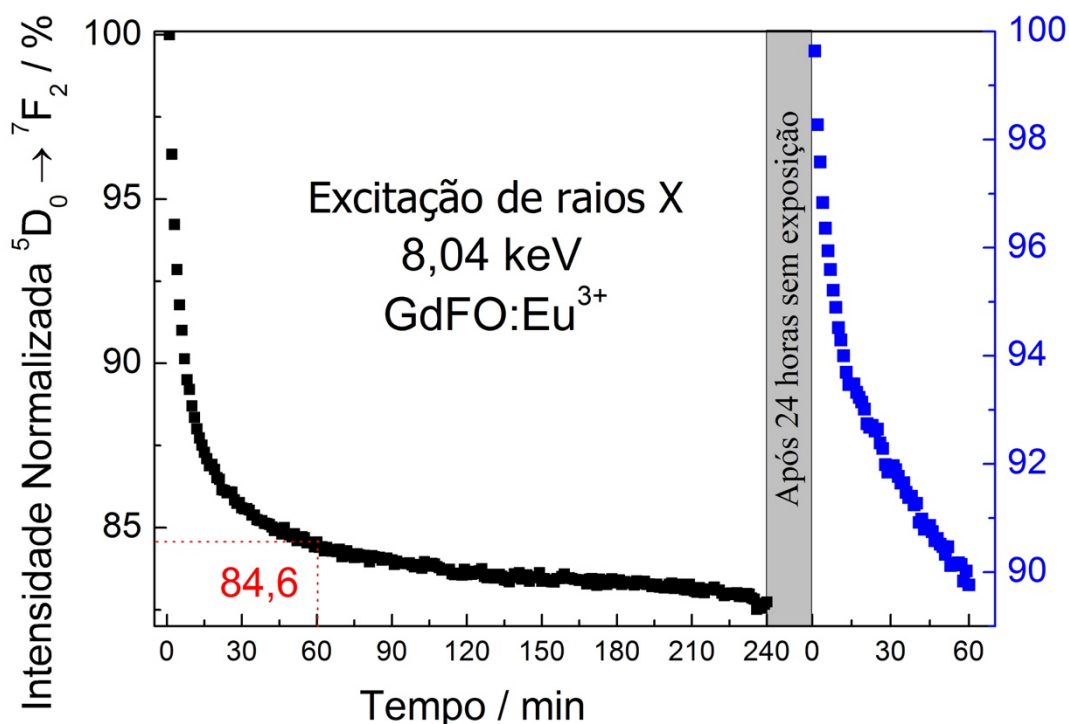


Figura 58. Avaliação da redução de intensidade de emissão da amostra GdFO:Eu³⁺ 1% at. sob excitação contínua de raios X ($K\alpha$ Cu), com voltagem em 40 kV e corrente em 20 mA. Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 59 apresenta a variação da intensidade de emissão em relação a temperatura, a medida foi iniciada em -130 até 290 °C e espectros foram obtidos a cada 20 °C. A intensidade de emissão apresenta seu mínimo em -130 °C, em baixas temperaturas ocorre a redução de fônons de rede, reduzindo a capacidade do material de reduzir a energia dos pares e^-/h^+ por meio de termalização – segunda etapa do mecanismo de cintilação – reduzindo a intensidade de emissão, pois os pares e^-/h^+ apresentam energia excessiva para se recombinarem nos centros luminescentes.

Entre -50 e 170 °C ocorre o aumento da intensidade de emissão até atingir o seu máximo, o aumento de temperatura auxilia na termalização dos pares e^-/h^+ aumentando a eficiência de cintilação, resultando em maior recombinação nos centros luminescentes, observado pela maior intensidade de emissão. A partir de 170 °C a temperatura afeta negativamente a intensidade de emissão, a vibração térmica

excessiva acarreta na dissipação da energia dos pares e^-/h^+ por meio de rotas não radiativas ou vibrônicas.

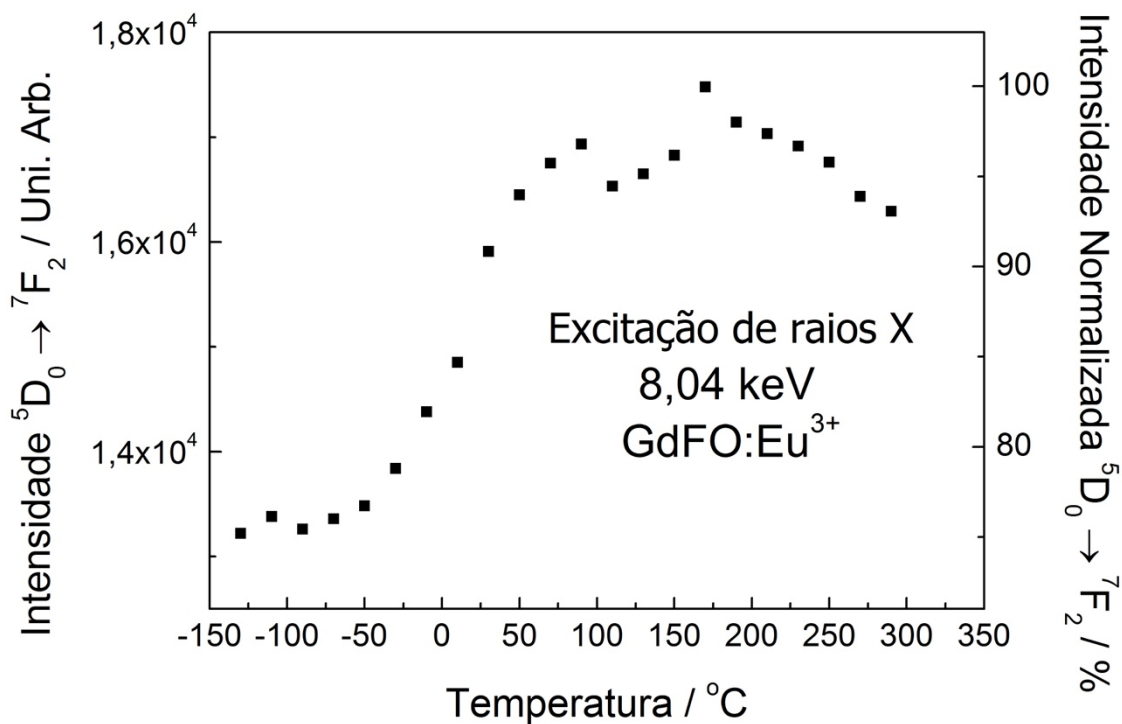


Figura 59. Avaliação da intensidade de emissão da amostra GdFO:Eu³⁺ 1% at. com variação de temperatura sob excitação de raios X ($K\alpha$ Cu), com voltagem em 40 kV e corrente em 20 mA. Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.6.2 GdOCl:Eu³⁺ 1% at.

O espectro de emissão da amostra GdOCl:Eu³⁺ 1% at. com excitação de raios X com potência nominal de 800 W está apresentado na Figura 60, o espectro apresenta perfil espectral semelhante ao observado quando a excitação ocorre na região do ultravioleta, observado pelos espectros de fotoluminescência sessão 4.2.5.2 em acordo com o observado na literatura⁵⁰. Observa-se no espectro as transições intraconfiguracionais $f - f$ dos íons Eu³⁺ ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ $J = 0, 1, 2, 3$ e 4. Destaca-se a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ na região do vermelho, com máximo em 619 nm, de alta intensidade assim como a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ devido a presença de apenas uma componente, indicando a presença de somente um sítio de simetria sem centro de inversão. Destaca-se a presença das transições ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_J$ $J = 0, 1, 2$ e 3 na região de 520 a 575 nm, ampliada no espectro.

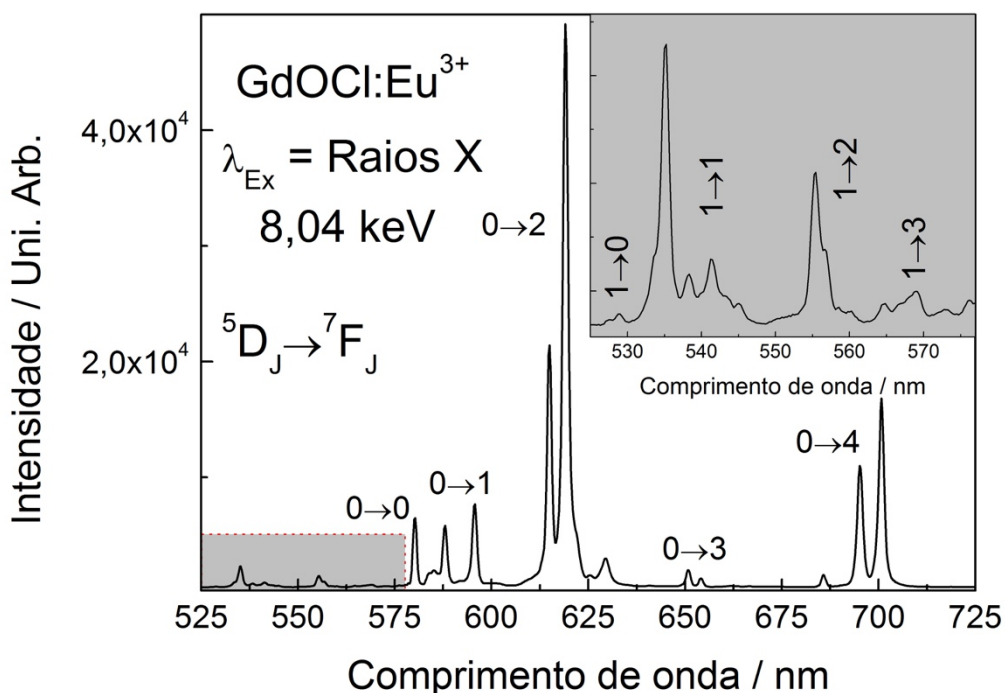


Figura 60. Espectro de emissão da amostra GdOCl:Eu^{3+} 1 % at. com excitação de raios X ($K\alpha$ Cu), com voltagem em 40 kV e corrente em 20 mA. Fonte: Elaborado pelo autor.

Avaliou-se a redução de intensidade de emissão, através da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ normalizada, sob exposição contínua de raios X durante o período de 240 minutos com coleta de espectros a cada minuto, Figura 61. Observa-se na curva que o material apresenta o máximo de emissão com 3 minutos de exposição à radiação ionizante, indicando que o material apresenta defeitos que acarretam em capturas de pares e^-/h^+ . Passado esse período de captura, inicia-se a redução da intensidade de emissão até 20 minutos, neste ponto o material novamente apresenta uma cinética de recombinação maior que a formação de defeitos resultando em aumento da intensidade de emissão, indicando novamente a existência de defeito na matriz, que aumentam a velocidade de recombinação dos defeitos. Com aproximadamente 30 min a velocidade de recombinação é reduzida e novamente se observa a redução contínua da intensidade de emissão até o término da medida, em 240 minutos, reduzindo a emissão do material em aproximadamente 4%.

O material foi deixado em repouso por 24 horas e novamente iniciou-se uma curva de redução da intensidade de emissão sob exposição contínua de raios X, curva azul Figura 61, nesta etapa destaca-se que o início da emissão em aproximadamente

83%, ou seja, o material após exposto a radiação ionizante apresenta uma cinética lenta de recombinação dos defeitos criados, não sendo capaz de retornar ao estado inicial, antes da exposição prolongada a radiação ionizante, mesmo após 24 horas de repouso. Não obstante apresenta um processo contínuo de formação de defeitos, mesmo após cessar a exposição, pois o material inicia essa nova etapa com intensidade 16% inferior ao observado inicialmente, mesmo apresentando redução menor que 4% no final da medida de 240 minutos. Nesta segunda etapa, com exposição de 60 minutos o material apresentou emissão de 80,9%, aproximadamente 18% menor que o observado nos 60 primeiros minutos da medida inicial, marcado em vermelho na curva.

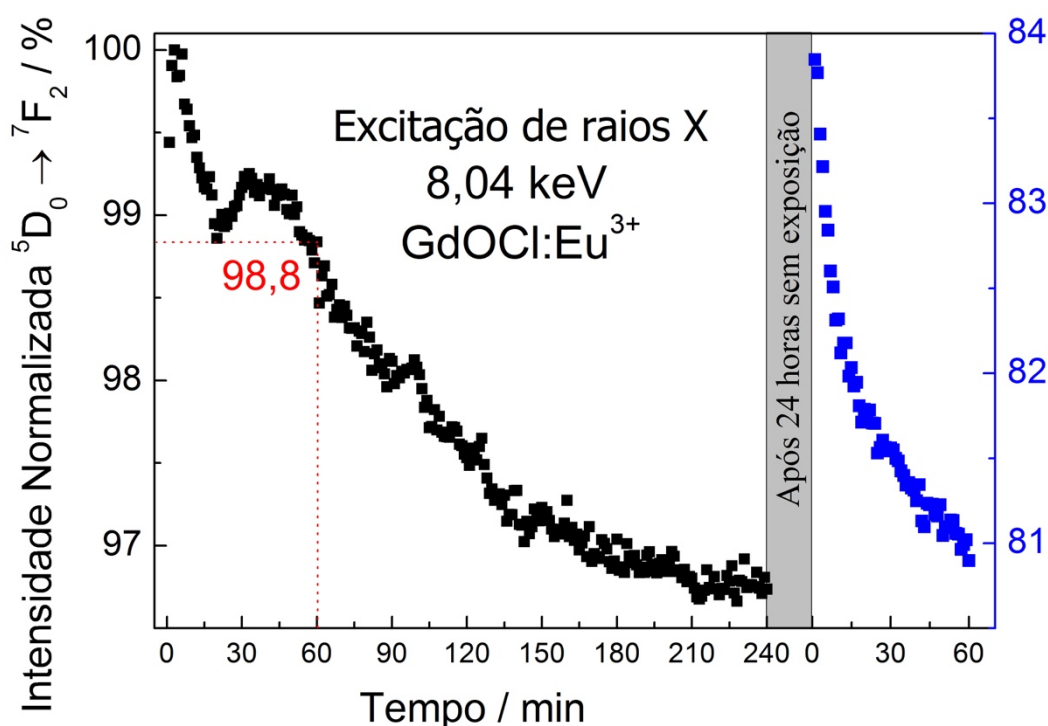


Figura 61. Avaliação da redução de intensidade de emissão da amostra GdOCl:Eu³⁺ 1% at. sob excitação contínua de raios X ($K\alpha$ Cu), com voltagem em 40 kV e corrente em 20 mA. Fonte: Elaborado pelo autor.

Avaliou-se a influência da temperatura na intensidade emissão da amostra GdOCl:Eu³⁺ 1% at. entre -130 e 310 °C, a Figura 62 apresenta a intensidade de emissão, referente a integral da área da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ assim como a intensidade normalizada da transição. Observa-se a influência dos acoplamentos vibrônicos, importantes na segunda etapa do mecanismo de cintilação, nas temperaturas mais baixas, entre -130 e -50 °C, resultando em aumento maior que 20% na intensidade de

emissão. Dentre -50 e 90 °C a curva apresenta baixa redução na intensidade de emissão, reduzindo a intensidade para aproximadamente 4%, a partir de 110 °C a redução da intensidade é acentuada até o mínimo em 290 °C de aproximadamente 60% da intensidade máximo observada. Diferentemente da amostra GdFO:Eu³⁺ 1% at., que apresentou intensidade máxima somente em 170 °C, a amostra GdOCl:Eu³⁺ 1% at. apresenta influência da substituição dos íons F⁻ pelos Cl⁻ aumentando o caráter covalente da ligação, possibilitando a ocorrência de acoplamentos vibracionais em temperaturas inferiores, que auxiliam na “termalização” dos pares e⁻/h⁺ gerados durante a exposição à radiação ionizante.

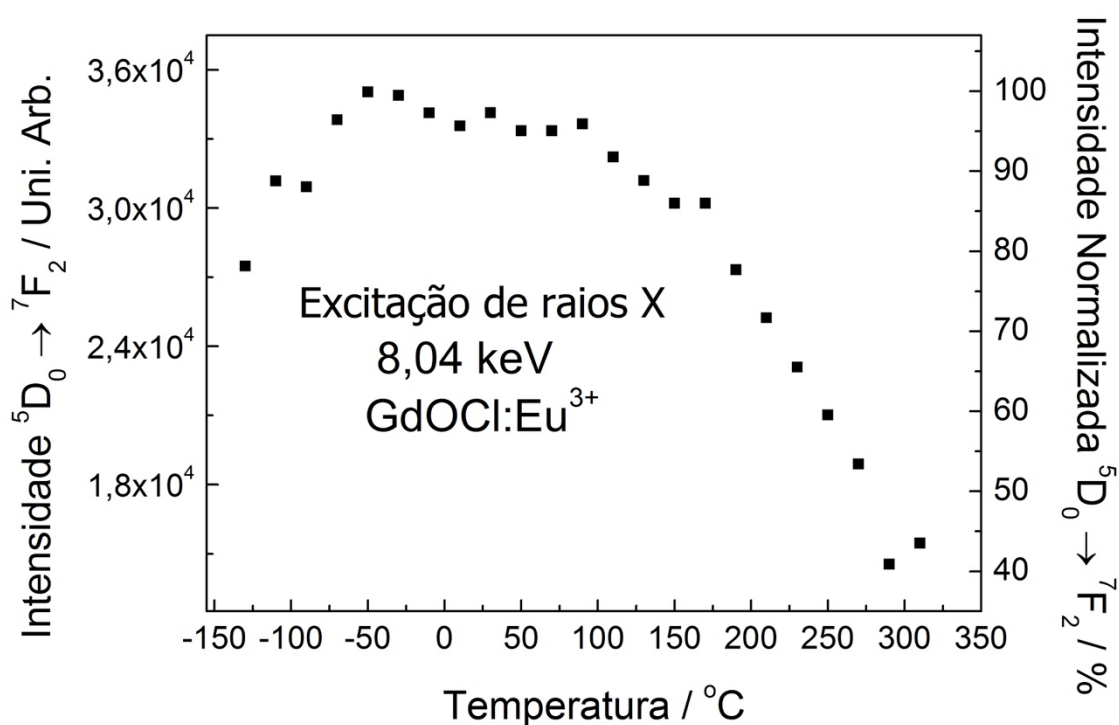


Figura 62. Avaliação da intensidade de emissão da amostra GdOCl:Eu³⁺ 1% at. com variação de temperatura sob excitação de raios X (K α Cu), com voltagem em 40 kV e corrente em 20 mA. Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.6.3 GdOBr:Eu³⁺ 1% at.

O espectro de emissão da amostra GdOBr:Eu³⁺ 1% at. com excitação de raios X, Figura 63, apresenta perfil semelhante ao observado pela espectroscopia de fotoluminescência com excitação no ultravioleta, onde é possível observar as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ J = 0, 1, 2, 3 e 4 referentes as transições *f – f* dos íons európio trivalentes. Novamente se observa uma intensidade elevada na região do vermelho,

principalmente devido a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ que apresenta maior intensidade de emissão que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, comumente mais intensa em ambientes de simetria sem centro de inversão, observado pela presença de apenas uma componente na região de 580 referente a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. Tem-se ainda as transições ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$ na região de menor energia, ampliado no espectro.

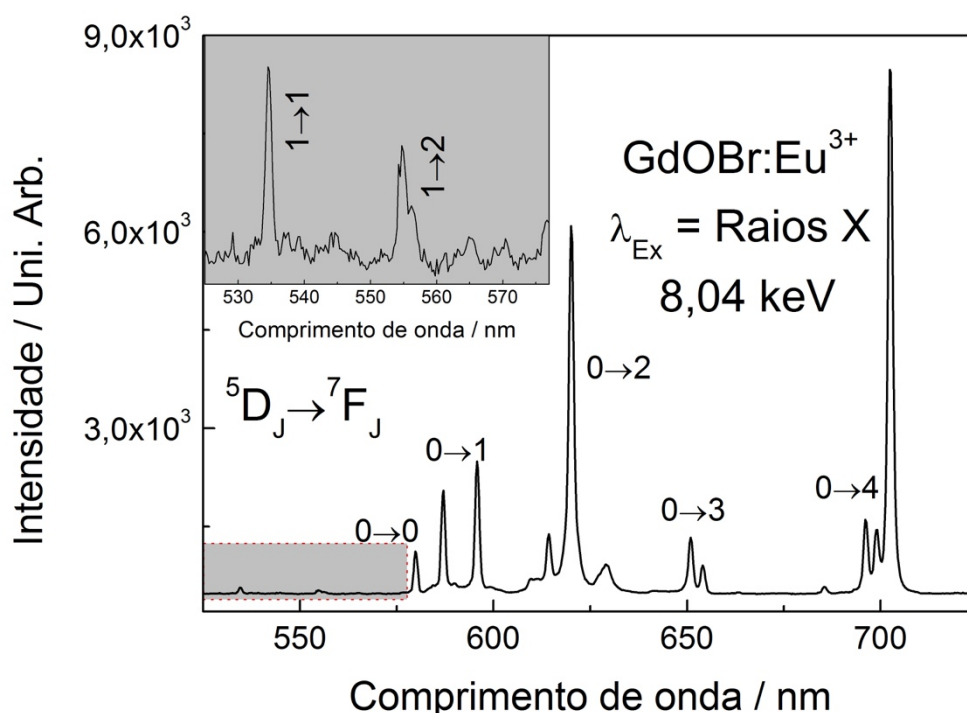


Figura 63. Espectro de emissão da amostra GdOCl:Eu^{3+} 1 % at. com excitação de raios X ($K\alpha$ Cu), com voltagem em 40 kV e corrente em 20 mA. Fonte: Elaborado pelo autor.

Avaliou-se a redução da intensidade de emissão sob incidência contínua de raios X, durante o período de 240 minutos, através da intensidade normalizada da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ apresentada na Figura 64. Observa-se o aumento da intensidade de emissão durante os 240 minutos de medida, a curva de perfil logarítmica apresenta aumento de intensidade elevada nos primeiros 10 minutos, no entanto a variação de intensidade é de apenas 2%. A partir dos primeiros 10 minutos o aumento de intensidade se torna constante até o término da medida, mas apresenta uma variação de 1% na intensidade de emissão nos 230 minutos restantes. Destaca-se, portanto que a ionização do material auxilia no aumento da intensidade de emissão, deste modo acredita-se que o material apresenta alta distribuição de defeitos eletrônicos,

resultando em alta taxa de captura de pares e^-/h^+ com posterior recombinação nos centros luminescentes.

Após 24 horas de repouso avaliou-se por 60 minutos a redução da intensidade de emissão da amostra GdOBr:Eu^{3+} 1% at., curva azul presente na Figura 64, observa-se novamente que o material GdOBr:Eu^{3+} 1% at., assim como o material GdOCl:Eu^{3+} 1% at., apresenta cinética de formação de defeitos continuada após a incidência da radiação ionizante, observado através da redução de 15,5% na intensidade inicial de emissão. Inicialmente o material apresenta aumento na intensidade de emissão, com posterior redução após 15 minutos de incidência de raios X, no entanto toda a variação de intensidade não chega a 1% da intensidade máxima observada, ficando entre 81,5 e 82,5%, após os 60 minutos de exposição a amostra apresenta intensidade

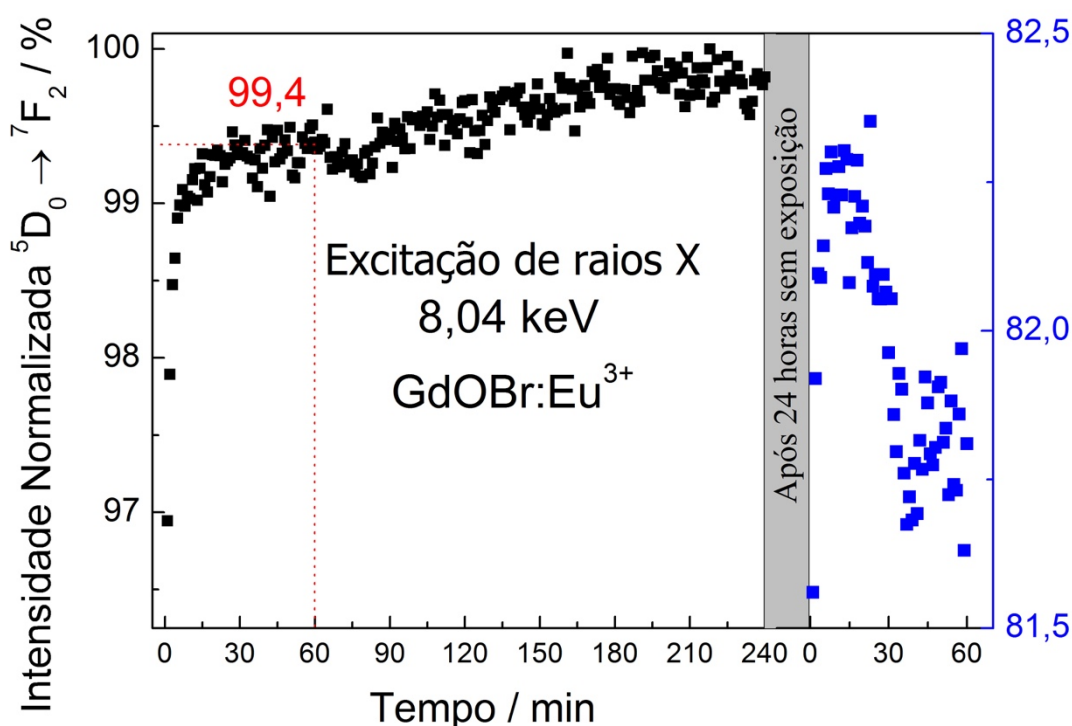


Figura 64. Avaliação da redução da intensidade de emissão da amostra GdOBr:Eu^{3+} 1% at. sob excitação contínua de raios X ($K\alpha$ Cu), com voltagem em 40 kV e corrente em 20 mA. Fonte: Elaborado pelo autor.

Variou-se a temperatura de -140 a 300 °C para verificar a sua influencia na intensidade de emissão, Figura 65. Observa-se que a intensidade de emissão apresenta dois máximos, sendo eles em -60 e 40 °C, indicando dois acoplamentos vibrônicos que auxiliam na “termalização” dos pares e^-/h^+ , que resultam no aumento

de intensidade de emissão. O material apresenta o máximo de emissão em 60 °C, mas destaca-se que a variação para a temperatura mais baixa, de -130 °C, é de apenas 10%, e para a temperatura mais alta, de 300 °C, é de aproximadamente 20%, menor variação observada dentro todos os materiais analisados.

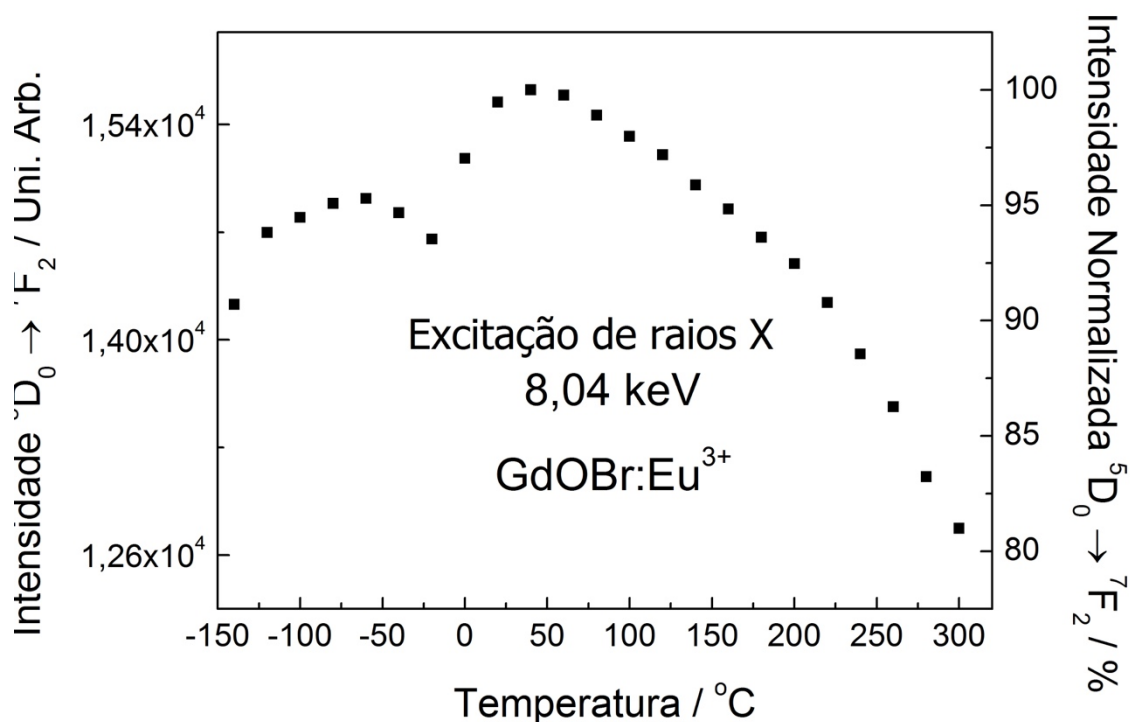


Figura 65. Avaliação da intensidade de emissão da amostra GdOBr:Eu³⁺ 1% at. com variação de temperatura sob excitação de raios X (K α Cu), com voltagem em 40 kV e corrente em 20 mA. Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.6.4 Avaliação do desempenho dos oxihaleto na cintilação

Considerando o mecanismo geral da cintilação, tem-se que sua eficiência depende do processo de absorção (β), da transferência de energia (S) e da emissão do íon ativador (Q). Deste modo, avaliar os três processos independentes auxilia na determinação do melhor sistema de cintilação, no entanto deve-se salientar que a emissão do íon ativador (Q) torna-se constante nos três sistemas, pois todos utilizam os íons Eu³⁺ como impureza extrínseca.

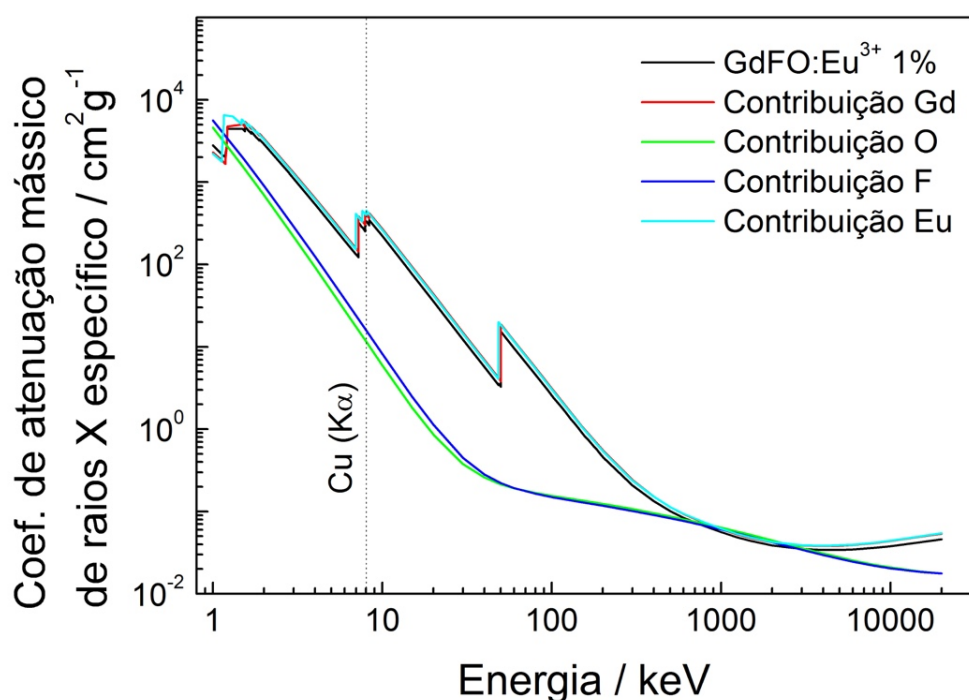
A capacidade de absorção da radiação ionizante de qualquer material é diretamente proporcional ao seu coeficiente de atenuação mássico de raios X específico, μ_e , este coeficiente é dependente da fração mássica de cada elemento

presente na formula molecular, a_i , e do coeficiente de atenuação mássico de raios X de cada elemento individual, $\mu_{e(i)}$, como descreve a Equação .

$$\mu_e = \sum_i a_i \times \mu_{e(i)}$$

Equação 5

Portanto, a variação da composição molecular varia a capacidade de absorção de raios X de um determinado material, pois, cada elemento contribui para o coeficiente de atenuação mássico de raios X pelo produto $a_i \times \mu_{e(i)}$. A Figura 66 demonstra o coeficiente de atenuação mássico dos materiais GdFO:Eu³⁺ 1% at., GdOCl:Eu³⁺ 1% at. e GdOBr:Eu³⁺ 1% at., assim como a contribuição de cada elemento que é constituído.



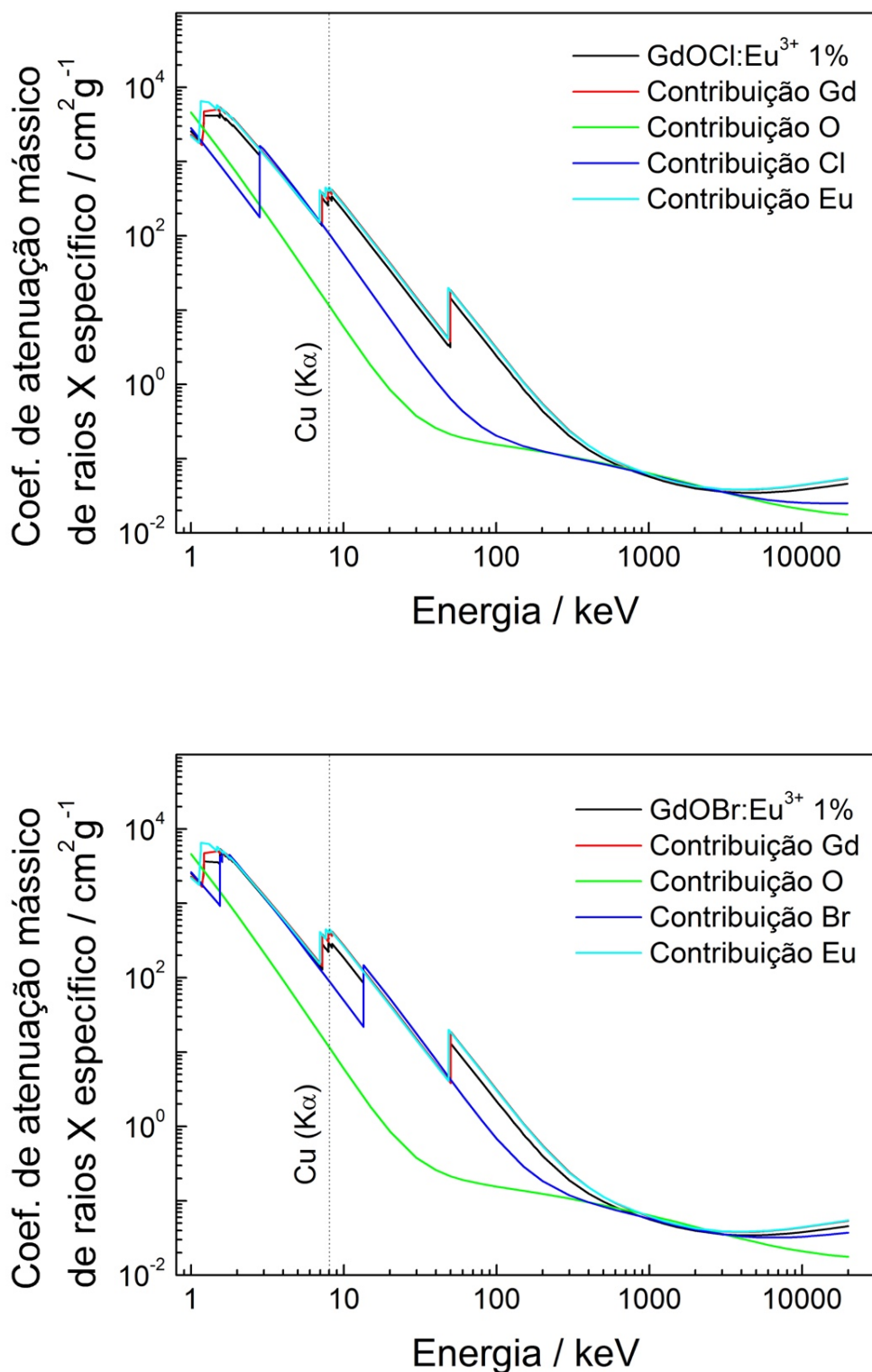


Figura 66. Coeficiente de atenuação mássico de raios X específicos (μ_e) dos materiais GdFO:Eu³⁺ 1% at., GdOCl:Eu³⁺ 1% at. e GdOBr:Eu³⁺ 1% at. e a contribuição de cada elemento em (μ_e). Curvas obtidas através dos dados do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia dos Estados Unidos (*National Institute of Standards and Technology*, NIST). Disponível em : <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab3.html>. Acesso em: 15 de dezembro de 2017 às 15:00.

Considerando os coeficientes de atenuação mássicos dos três materiais, curvas em preto, observa-se que a variação na capacidade de atenuação na região do $K\alpha$ do cobre, linha destacada nos gráficos, apresenta uma variação muito pequena, pois a contribuição dos haletos na fração mássica dos oxihalatos é pequena, sendo para o $GdFO:Eu^{3+}$ 1% at. $304,5 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$, para o $GdOCl:Eu^{3+}$ 1% at. $331,8 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$ e para o $GdOBr:Eu^{3+}$ 1% at. $283,5 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$, deste modo tem-se uma variação máxima no coeficiente de atenuação de 15% devido a troca dos íons Cl^- por Br^- .

Foi possível deste modo, a variação na capacidade de absorção dos materiais em relação a primeira etapa do mecanismo de cintilação é possível quantificar. Restando somente a capacidade de “termalização”, transporte e transferência de energia, pois como dito anteriormente a emissão do íon ativador é constante. A segunda etapa, no entanto, é a que apresenta a maior sensibilidade em relação aos defeitos intrínsecos presentes na estrutura do sólido, assim como a presença de níveis vibracionais que atuam na recombinação dos pares e^-/h^+ por rotas não radiativas.

Toda a eficiência do processo de cintilação, deste modo, pode ser avaliado pela intensidade de emissão do íon Eu^{3+} nos três diferentes sistemas, devido a sua capacidade de atuar como sonda espectroscópica. Os espectros de emissão dos três materiais com excitação de raios X estão presentes na Figura 67.

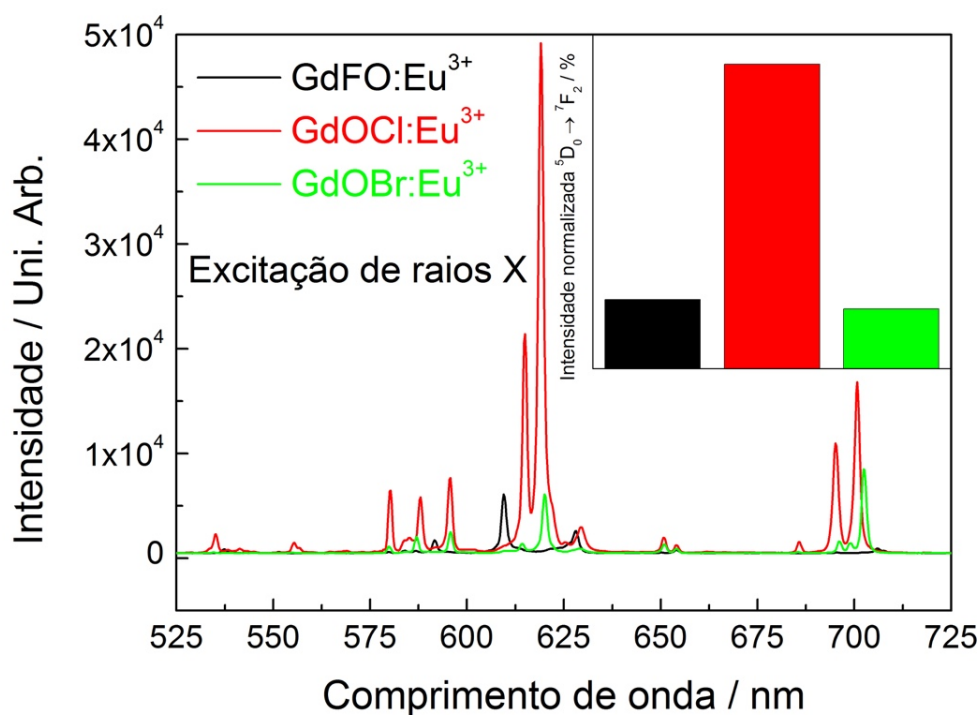


Figura 67. Espectros de emissão e intensidades integradas de emissão normalizadas da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ obtidos através de excitação de raios X das amostras GdFO:Eu³⁺ 1% at., GdOCl:Eu³⁺ 1% at. e GdOBr:Eu³⁺ 1% at.. Fonte: Elaborado pelo autor.

A amostra GdOCl:Eu³⁺ 1% at., espectro em vermelho, apresenta a maior intensidade de emissão, ou seja, é o sistema que apresenta a melhor eficiência em relação ao mecanismo de cintilação, a amostra GdFO:Eu³⁺ 1% at. apresenta 22,73% e o GdOBr:Eu³⁺ 1% at. 19,73% de intensidade de emissão ambos em relação ao GdOCl:Eu³⁺ 1% at.. Deste modo, pode-se concluir que a presença de rotas de recombinação e^-/h^+ estão presentes em concentrações superiores nas amostras GdFO:Eu³⁺ 1% at. e GdOBr:Eu³⁺ 1% at., reduzindo a eficiência de cintilação na única etapa que não é mensurável, ou seja, na etapa de “termalização”, transporte e transferência de energia, indicando a presença de defeitos intrínsecos na matriz, independente do caráter das ligações, mais iônica para o GdFO:Eu³⁺ 1% at. e mais covalente para o GdOBr:Eu³⁺ 1% at..

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho obteve-se a partir do método de decomposição térmica da ureia, também conhecido como precipitação homogênea, os materiais GdFO:Eu³⁺ 1% at., GdOCl:Eu³⁺ 1% at. e GdOBr:Eu³⁺ 1% at., assim como suas amostras nominalmente puras, alterando-se as condições de atmosfera durante o tratamento térmico ou alterando-se a precipitação homogênea com a inclusão do sal de amônio do respectivo halogênio.

Após diferentes alterações nos métodos de síntese foi possível a obtenção dos oxihaletos GdFO, GdOCl e GdOBr nominalmente puros e dopados em 1% com íons Eu³⁺, com estrutura cristalina adequada e sem a presença de fases espúrias. No entanto, independente das tentativas utilizadas não se obteve com êxito a fase GdOI.

As amostras obtidas apresentaram decomposição térmica adequada, devido a temperatura de 900 °C utilizada durante o processo de tratamento térmico, pois pela espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier observa-se apenas estiramentos referentes a carbonatos superficiais.

Os precursores apresentaram tamanhos de partículas na casa dos 120 nm, com morfologia esférica e monodispersa característica do método ou estruturas planares quando utilizado o método modificado. Após o tratamento térmico de 900 °C por um período de 3 horas as amostras obtidas apresentaram partículas de tamanhos micrométricos com morfologia diversa, observou-se ainda regiões com características de esfoliação devido à natureza lamelar das estruturas GdOCl e GdOBr nominalmente puras e dopadas em 1% com íons Eu³⁺.

Através dos espectros de reflectância difusa, foi possível observar os níveis eletrônicos que apresentam maior absorção na região do ultravioleta visível, destacando-se as bandas de transferência de carga O²⁻ → Ln³⁺, Cl⁻ → Ln³⁺, Br⁻ → Ln³⁺ e as transições intraconfiguracionais *f – f* dos íons Gd³⁺.

Por meio da espectroscopia de fotoluminescência com excitação na região do ultravioleta, pode-se avaliar os perfis espectrais das amostras GdOF:Eu³⁺ 1% at., GdOCl:Eu³⁺ 1% at. e GdOBr:Eu³⁺ 1% at. e avaliar os efeitos da alteração da simetria pontual sofrida pelos íons Eu³⁺, resultado da presença dos diferentes haletos na estrutura da matriz.

Por fim, a espectroscopia de luminescência com excitação de raios X foi utilizada para avaliar a possível utilização dos materiais luminescentes GdFO:Eu³⁺ 1%

at., GdOCl:Eu³⁺ 1% at. e GdOBr:Eu³⁺ 1% at. como cintiladores, conclui-se que a melhor eficiência de cintilação foi apresentada pelo material GdOCl:Eu³⁺ 1% at. por apresentar menor concentração de defeitos intrínsecos, fundamentais para a segunda etapa do mecanismo de cintilação (termalização, transporte e transferência de energia), pois foi o que apresentou a maior intensidade de emissão, sendo a etapa de absorção da radiação ionizante mensurada para todos os sistemas e a etapa de emissão constante, por ser proveniente da emissão dos íons Eu³⁺.

No entanto, mesmo apresentando maior intensidade de emissão a amostra GdOCl:Eu³⁺ 1% at. não apresenta a capacidade de restituição total dos defeitos, prolongando a formação de defeitos por longos períodos, observado pela curva de redução intensidade sob excitação contínua de raios X, que apresentou após 24 horas de repouso intensidade de emissão menor que durante os 240 minutos de exposição constante a radiação ionizante. Esta formação de defeitos prolongada é também observada para o GdOBr:Eu³⁺ 1% at., mas não para a amostra GdFO:Eu³⁺ 1% at. que após 24 horas de repouso retornou a intensidade de emissão inicial, isto sugere que sistemas com maior caráter iônico apresentam uma cinética de recombinação de defeitos mais acentuada, ou seja, sistemas mais polarizáveis podem suportar defeitos intrínsecos gerados durante a ionização de maneira mais eficientes que sistemas de alto caráter iônico e pouco polarizáveis.

6. PERSPECTIVAS

Para melhor compreensão dos materiais sintetizados, este trabalho apresenta os seguintes itens como perspectivas futuras:

- Medir o tempo de vida do estado excitado, por meio da espectroscopia de fotoluminescência com excitação no ultravioleta, a fim de determinar o número de sítios presentes no GdFO:Eu³⁺ 1% at., GdOCl:Eu³⁺ 1% at. e GdOBr:Eu³⁺ 1% at.;
- Realizar ciclos de longa exposição das amostras sob raios X com posterior repouso, com o intuito de avaliar defeitos permanentes gerados no material;
- Avaliar se os defeitos criados no material, após o processo contínuo de exposição sob raios X são termossensíveis, ou seja, se ocorre a recombinação dos defeitos após tratamento térmico;

REFERÊNCIAS

1 BLASSE, G. Luminescence of inorganic solids: From isolated centres to concentrated systems. **Progress in Solid State Chemistry**, v. v. 18, n. n. 2, p. 79-171, 1988.

2 BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**. 1st. New York: Springer-Verlag Telos, 1994. 232 p.

3 KITAI, A. **Luminescent Materials and Applications**. Chichester: John Wiley & Sons, 2008. 278 p.

4 RONDA, C. **Luminescence: from theory to applications**. Winheim: Wiley-VCH, 2000. 260 p.

5 CEBIM, M. A. Parâmetros espectroscópicos teóricos e experimentais do cintilador $Gd_2O_2S:Ce^{3+}, Pr^{3+}$. p. 265, 2008.

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

7 COTTON, S. The lanthanides: principles and energetics. In: (Ed.). **Lanthanide and actinide chemistry**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006. cap. 2, p.9-22.

8 KING, A. H.; EGGERT, R. G.; GSCHNEIDNER, K. A. Chapter 283 - The Rare Earths as Critical Materials. In: BÜNZLI, J.-C. G. e PECHARSKY, V. K. (Ed.). **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**: Elsevier, v.50, 2016. p.19-46.

9 SOUSA FILHO, P. C. D.; SERRA, O. A. Rare Earths in Brazil: Historical Aspects, Production, and Perspectives. **Química Nova**, v. 37, n. 4, 2014.

10 BINNEMANS, K.; JONES, P. T.; BLANPAIN, B.; VAN GERVEN, T.; YANG, Y.; WALTON, A.; BUCHERT, M. Recycling of rare earths: a critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 51, p. 1-22, 2013.

11 BLASSE, G. Scintillator materials. **Chemistry of Materials**, v. 6, n. 9, p. 1465-1475, 1994.

12 WEBER, M. J. Scintillation: mechanisms and new crystals. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 527, n. 1-2, p. 9-14, 2004.

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

14 NIKL, M. Scintillation detectors for x-rays. **Measurement Science and Technology**, v. 17, n. 4, p. R37, 2006.

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

16 DERENZO, S. E.; WEBER, M. J.; BOURRET-COURCHESNE, E.; KLINTENBERG, M. K. The quest for the ideal inorganic scintillator. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 505, n. 1-2, p. 111-117, 2003.

17 AHMED, S. N. Scintillation detectors and photodetectors. In: (Ed.). **Physics and engineering of radiation detection**. San Diego: Academic Press, 2007. cap. 6, p.319-422.

18 BELSKY, A. N.; KRUPA, J. C. Luminescence excitation mechanisms of rare earth doped phosphors in the VUV range. **Displays**, v. 19, n. 4, p. 185-196, 1999.

19 NIKL, M.; LAGUTA, V. V.; VEDDA, A. Complex oxide scintillators: Material defects and scintillation performance. **physica status solidi (b)**, v. 245, n. 9, p. 1701-1722, 2008.

20 LECOQ, P. Scintillation Mechanisms in Inorganic Scintillators. In: (Ed.). **Inorganic Scintillators for Detector Systems: Physical Principles and Crystal Engineering**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006. p.81-122.

21 OLIVEIRA, H. H. D. S. **Propriedades luminescentes de polioxometalato contendo európio (III) correlacionadas à sua conformação em sólido estendido e em filmes auto-organizados de Langmuir e Langmuir-Blodgett**. 2016. 182 f. Tese (Doutorado). Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Araraquara.

22 WEBER, M. J. Inorganic Scintillators: today and tomorrow. **Journal of Luminescence**, v. 100, p. 35-45, 2002.

23 LECOQ, P. Development of new scintillators for medical applications. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 809, p. 130-139, 2015.

24 MURRAY, R. L. Chapter 10 - Radiation Detectors†. In: (Ed.). **Nuclear Energy (Sixth Edition)**. Boston: Butterworth-Heinemann, 2009. p.125-140.

25 YANAGIDA, T. Study of rare-earth-doped scintillators. **Optical Materials**, v. 35, n. 11, p. 1987-1992, 2013.

26 DING, M.; LU, C.; CAO, L.; NI, Y.; XU, Z. Synthesis and upconversion luminescence in highly crystalline YOF:Yb³⁺/Er³⁺ and Yb³⁺/Tm³⁺ microboxes. **Optical Materials**, v. 35, n. 6, p. 1283-1287, 2013.

27 LI, Z.; ZHENG, L.; ZHANG, L.; XIONG, L. Synthesis, characterization and upconversion emission properties of the nanocrystals of Yb³⁺/Er³⁺-codoped YF₃-YOF-Y₂O₃ system. **Journal of Luminescence**, v. 126, n. 2, p. 481-486, 2007.

28 LUO, Y.; XIA, Z.; LIAO, L. Phase formation evolution and upconversion luminescence properties of LaOF:Yb³⁺/Er³⁺ prepared via a two-step reaction. **Ceramics International**, v. 38, n. 8, p. 6907-6910, 2012.

29 DORENBOS, P. The charge transfer energy and the relation with the band gap of compounds. **Journal of Luminescence**, v. 111, n. 1-2, p. 89-104, 2005.

30 TAKASHIMA, M.; YONEZAWA, S.; LEBLANC, M. Synthesis and oxide ion conductivity of lanthanum–europium oxide fluoride, La₂Eu₂O₃F₆. **Solid State Ionics**, v. 154-155, p. 547-553, 2002.

31 CHAO, Z. S.; ZHOU, X. P.; WAN, H. L.; TSAI, K. R. Methane oxidative coupling on BaF₂LaOF catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 130, n. 2, p. 127-133, 1995.

32 WANG, J. **A Quality Framework for Data Integration**. Data Security and Security Data. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. 2012//, 2012. 131-134 p.

33 ANTIC-FIDANCEV, E.; HÖLSÄ, J.; KRUPA, J.-C.; LASTUSAARI, M. Crystal fields in ROF:Tb³⁺ (R = La, Gd). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 380, n. 1, p. 303-309, 2004.

34 TAKASHIMA, M. Chapter 6 - Oxide Fluorides of Rare Earth Elements A2 - Nakajima, T. In: ŽEMVA, B. e TRESSAUD, A. (Ed.). **Advanced Inorganic Fluorides**. Switzerland: Elsevier, 2000. p.175-207.

35 GRZYB, T.; WEĆLAWIAK, M.; PEŃZIŃSKI, T.; LIS, S. Synthesis, spectroscopic and structural studies on YOF, LaOF and GdOF nanocrystals doped with Eu³⁺, synthesized via stearic acid method. **Optical Materials**, v. 35, n. 12, p. 2226-2233, 2013.

36 GRZYB, T.; WĘCŁAWIAK, M.; ROZOWSKA, J.; LIS, S. Structural and spectroscopic properties of YOF:Eu³⁺ nanocrystals. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 576, p. 345-349, 2013.

37 PASSUELLO, T.; PICCINELLI, F.; PEDRONI, M.; POLIZZI, S.; MANGIARINI, F.; VETRONE, F.; BETTINELLI, M.; SPEGHINI, A. NIR-to-visible and NIR-to-NIR upconversion in lanthanide doped nanocrystalline GdOF with trigonal structure. **Optical Materials**, v. 33, n. 10, p. 1500-1505, 2011.

38 GRZYB, T.; WĘCŁAWIAK, M.; LIS, S. Influence of nanocrystals size on the structural and luminescent properties of GdOF:Eu³⁺. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 539, p. 82-89, 2012.

39 EAGLEMAN, Y. D.; BOURRET-COURCHESNE, E.; DERENZO, S. E. Room-temperature scintillation properties of cerium-doped REOX (RE=Y, La, Gd, and Lu; X=F, Cl, Br, and I). **Journal of Luminescence**, v. 131, n. 4, p. 669-675, 2011.

40 DHANANJAYA, N.; SHIVAKUMARA, C.; SARAF, R.; BEHERA, S.; NAGABHUSHANA, H. Comparative study of Eu³⁺-activated LnOCl (Ln=La and Gd) phosphors and their Judd-Ofelt analysis. **Journal of Rare Earths**, v. 33, n. 9, p. 946-953, 2015.

41 GUAN, M.; MEI, L.; HUANG, Z.; YANG, C.; GUO, Q.; XIA, Z. Synthesis and near-infrared luminescence properties of LaOCl:Nd³⁺/Yb³⁺. **Infrared Physics & Technology**, v. 60, p. 98-102, 2013.

42 VAN STEENSEL, L. I.; BLASSE, G. The luminescence of Sb³⁺ in LaOCl. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 232, n. 1, p. 60-62, 1996.

43 LEE, S.-S.; PARK, H.-I.; JOH, C.-H.; BYEON, S.-H. Morphology-dependent photoluminescence property of red-emitting LnOCl:Eu (Ln=La and Gd). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, n. 12, p. 3529-3534, 2007.

44 RAMBABU, U.; REDDY, K. R.; ANNAPURNA, K.; BALAJI, T.; SATYANARAYANA, J. V.; BUDDHUDU, S. Fluorescence spectra of Sm³⁺-doped lanthanide oxychloride powder phosphors. **Materials Letters**, v. 27, n. 1, p. 59-63, 1996.

45 RAMBABU, U.; MATHUR, A.; BUDDHUDU, S. Fluorescence spectra of Eu³⁺ and Tb³⁺ -doped lanthanide oxychloride powder phosphors. **Material Chemistry and Physics**, v. 61, p. 156-162, 1999.

46 KORT, K. R.; BANERJEE, S. Shape-controlled synthesis of well-defined matlockite LnOCl (Ln: La, Ce, Gd, Dy) nanocrystals by a novel non-hydrolytic approach. **Inorg Chem**, v. 50, n. 12, p. 5539-44, 2011.

47 KHORSAND ZAK, A.; ABD. MAJID, W. H.; DARROUDI, M. Facile synthesis and characterization of lanthanum (III) oxychloride nanoparticles using a natural polymeric matrix. **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, n. 2-3, p. 705-709, 2012.

48 WEI, Z.-X.; WANG, Y.; ZHANG, X.-J.; HU, C.-W. Combustion synthesis and effect of LaMnO₃ and LaOCl powder mixture on HMX thermal decomposition. **Thermochimica Acta**, v. 499, n. 1, p. 111-116, 2010.

49 LEE, J.; ZHANG, Q.; SAITO, F. Mechanochemical Synthesis of Lanthanum Oxyfluoride from Lanthanum Oxide and Lanthanum Fluoride. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 4, p. 863-865, 2001.

50 LI, Y.; PAN, Y.; CHEN, H.; TAO, Y. VUV–UV luminescence of Ce³⁺, Tb³⁺, Eu³⁺, and Dy³⁺ doped GdOCl. **Optical Materials**, v. 50, p. 184-187, 2015.

51 YAN, D.; LEI, B.; CHEN, B.; WU, X.-J.; LIU, Z.; LI, N.; GE, J.; XUE, Y.; DU, Y.; ZHENG, Z.; ZHANG, H. Synthesis of high-quality lanthanide oxybromides nanocrystals with single-source precursor for promising applications in cancer cells imaging. **Applied Materials Today**, v. 1, n. 1, p. 20-26, 2015.

52 HÖLSÄ, J.; KOSKI, K.; MAKKONEN, S.; SÄILYNOJA, E.; RAHALA, H. X-ray powder diffraction and vibrational spectroscopic investigation of the $\text{LaO}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)$ solid solutions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 249, p. 217-220, 1997.

53 BLAIR, M. W.; FASOLI, M.; TORNGA, S. C.; VEDDA, A.; SMITH, N. A.; BENNETT, B. L.; HEHLEN, M. P.; MUENCHHAUSEN, R. E. Nanophosphor $\text{GdOBr}:\text{Ce}$ via combustion synthesis: luminescence results. **physica status solidi (c)**, v. 10, n. 2, p. 227-231, 2013.

54 PIRES, A. M.; SANTOS, M. F.; DAVOLOS, M. R.; STUCCHI, E. B. The effect of Eu^{3+} ion doping concentration in Gd_2O_3 fine spherical particles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 344, n. 1–2, p. 276-279, 2002.

55 PIRES, A. M.; DAVOLOS, M. R.; STUCCHI, E. B. Eu^{3+} as a spectroscopic probe in phosphors based on spherical fine particle gadolinium compounds q. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 3, p. 785-790, 2001.

56 GASPAR, R. D. L.; MAZALI, I. O.; SIGOLI, F. A. Particle size tailoring and luminescence of europium(III)-doped gadolinium oxide obtained by the modified homogeneous precipitation method: Dielectric constant and counter anion effects. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 367, n. 1-3, p. 155-160, 2010.

57 CEBIM, M. A.; OLIVEIRA, H. H. D. S.; BARELLI, N.; DAVOLOS, M. R. Sistema para realização de medidas de luminescência com excitação por Raios X. **Química Nova**, v. 34, n. 6, p. 1057-1062, 2011.

58 NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 5. New York: John Wiley, 1997. 338-338 p.

59 SOUSA FILHO, P. C. D.; SERRA, O. A. Liquid Phase Synthesis Methodologies for the Obtainment of Rare Earth-Based Inorganic Nanomaterials. **Química Nova**, 2015.

60 MEYER, G.; SCHLEID, T. Oxidchloride unter reduzierenden Bedingungen: Einkristalle von NdOCl und GdOCl [1]. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 533, n. 2, p. 181-185, 1986.

61 SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976.

62 LIMBURG, H.-J.; HÖLSÄ, J.; PORCHER, P.; HERZOG, G.; STARICK, D.; WULFF, H. Evolution of the crystal field effects in (La, Gd)OBr: Eu³⁺ series. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 98, n. 2, p. 404-414, 1992.

63 LAYALKA, S. K.; RIGGS, C. A. Inverse problem in diffuse reflectance spectroscopy: Accuracy of the Kubelka-Munk Equations. **Applied Spectroscopy**, v. 49, n. 8, p. 4, 1995.

64 GRZYB, T.; LIS, S. Photoluminescent properties of LaF₃:Eu³⁺ and GdF₃:Eu³⁺ nanoparticles prepared by co-precipitation method. **Journal of Rare Earths**, v. 27, n. 4, p. 588-592, 2009.

65 ZHOU, W.; ZHANG, W.; YIN, M. Study on spectroscopic properties of GdOBr:RE³⁺ (RE=Eu, Tb, Ce). **Journal of Rare Earths**, v. 26, n. 3, p. 459-462, 2008.