

HIGOR HENRIQUE DE SOUZA OLIVEIRA

Propriedades e mecanismos de cintilação dos materiais
GdAlO₃ e (Gd,Lu)AlO₃ dopados com Eu³⁺, Tb³⁺ e Pr³⁺

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

Orientadora: Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos
Colaborador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim

Araraquara
2011

FICHA CATALOGRÁFICA

O48p Oliveira, Higor Henrique de Souza
Propriedades e mecanismos de cintilação dos materiais
GdAlO₃ e (Gd,Lu)AlO₃ dopados com Eu³⁺, Tb³⁺ e Pr³⁺ / Higor
Henrique de Souza Oliveira. – Araraquara : [s.n], 2011
101 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Marian Rosaly Davolos

1. Química inorgânica. 2. Luminescência. 3. Európio.
I. Título.

DADOS CURRICULARES

HIGOR HENRIQUE DE SOUZA OLIVEIRA

I DADOS PESSOAIS

Nascimento: 29/03/1986

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Ibitinga-SP

Filiação

Pai: Dirceu de Oliveira

Mãe: Fátima Aparecida de Souza Oliveira

II FORMAÇÃO ACADÊMICA

Graduação: Curso de Licenciatura em Química, concluído em Dezembro de 2008 no Instituto de Química da UNESP, Campus de Araraquara.

III TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

LEGNANI, C. et al. Indium tin oxide films prepared via wet chemical route. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 516, n. 2-4, p. 193-197, Dec. 2007.

OLIVEIRA, H. H. S. et al. Structural and optical properties of $GdAlO_3:RE^{3+}$ (RE = Eu or Tb) prepared by the Pechini method for application as X-ray phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 488, n. 2, p. 619-623, Dec. 2009.

OLIVEIRA, H. H. S. et al. Structural and Spectroscopic Studies of Pr^{3+} -Doped $GdAlO_3$. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, Piscataway, v. 57, n. 3, p. 1260-1263, Jun. 2010.

OLIVEIRA, H. H. S. et al. Preparation and spectroscopic properties of $GdAlO_3:RE^{3+}$ / polymethylmethacrylate (PMMA) composite films with RE = Pr, Eu or Tb. **Materials Chemistry and Physics**, No prelo.

CEBIM, M. A. et al. Sistema para realização de medidas de luminescência com excitação por raios X (X-rays excited optical luminescence - XEOL). **Química Nova**, No prelo.

IV TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS (PAINÉIS)

OLIVEIRA, H. H. S. et al. Método químico alternativo para a obtenção de filmes condutores transparentes de óxido de índio e estanho (ITO). In: **29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ 2006)** realizada em Águas de Lindóia - SP no período de 19 a 22 de maio de 2006.

OLIVEIRA, H. H. S. et al. Filme condutor transparente de óxido de índio e estanho depositado pelo método Pechini. In: **XVIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP (CIC 2006)** realizado em Bauru - SP no período de novembro de 2006.

OLIVEIRA, H. H. S. et al. Obtenção de pó e de filme condutor transparente de óxido de índio e estanho (ITO). In: **30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química** (SBQ 2007) realizada em Águas de Lindóia - SP no período de 31 de maio a 04 de junho de 2007.

OLIVEIRA, H. H. S. et al. Obtenção e caracterização de complexos de Eu^{3+} com ácido nicotínico. In: **XIX Congresso de Iniciação Científica da UNESP** (CIC 2007) realizado em Presidente Prudente - SP no período de outubro de 2007.

OLIVEIRA, H. H. S. et al. Síntese e caracterização de GdAlO_3 visando aplicações como materiais cintiladores. In: **31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química** (SBQ 2008) realizada em Águas de Lindóia - SP no período de 26 a 29 de maio de 2008.

OLIVEIRA, H. H. S. et al. Structural and optical properties of $\text{GdAlO}_3:\text{RE}^{3+}$ (RE = Eu or Tb) perovskite scintillators. In: **25ª Rare Earth Research Conference (RERC 2008)** realizada em Tuscaloosa (Alabama) - EUA no período de 22 a 26 de junho de 2008.

CEBIM, M. A. et al. A comparative study of spectroscopic properties of Pr^{3+} -doped GdAlO_3 and $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ nanopowders dispersed in PMMA films. In: **VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais** (SBPMat 2008) realizado no Guarujá - SP no período de 30 de setembro a 02 de outubro de 2008.

OLIVEIRA, H. H. S. et al. Síntese e propriedades estruturais e ópticas dos materiais cintiladores $\text{GdAlO}_3:\text{TR}^{3+}$ (onde TR = Eu, Tb ou Pr) visando aplicação em dispositivos de geração de imagens para diagnóstico médico. In: **XX Congresso de Iniciação Científica da UNESP** (CIC 2008) realizado em São José dos Campos - SP no período de outubro/novembro de 2008.

OLIVEIRA, H. H. S. et al. Structural and spectroscopic studies of $\text{GdAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$ for application in medical imaging devices. In: **10th International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications (SCINT 2009)** realizada em Jeju - Coréia no período de 08 a 12 de junho de 2009.

OLIVEIRA, H. H. S. et al. Preparation and spectroscopic properties of PMMA/ $\text{GdAlO}_3:\text{RE}^{3+}$ (RE = Pr, Eu or Tb) composite films for application in scintillation devices. In: **11th International Conference on Advanced Materials (ICAM 2009)** realizada no Rio de Janeiro - RJ no período de 20 a 25 de setembro de 2009.

DAVOLOS, M. R. et al. Propriedades ópticas e estruturais de nanopartículas e filmes baseados em materiais cintiladores inorgânicos. In: **17º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química** (SBQ Regional 2009) realizado em Araraquara - SP no período de 18 a 20 de outubro de 2009.

CEBIM, M. A. et al. Sistema para realização de medidas de luminescência com excitação por raios X (X-ray excited optical luminescence - XEOL). In: **33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química** (SBQ 2010) realizada em Águas de Lindóia-SP no período de 28 a 31 de maio de 2010.

OLIVEIRA, H. H. S. et al. Fotoluminescência e cintilação de nanopartículas de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$. In: **33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química** (SBQ 2010) realizada em Águas de Lindóia - SP no período de 28 a 31 de maio de 2010.

HIGOR HENRIQUE DE SOUZA OLIVEIRA

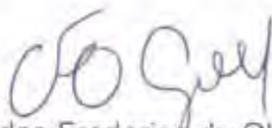
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 29 de abril de 2011.

BANCA EXAMINADORA



Prof^a Dr^a Marian Rosaly Davolos (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff
Faculdade de Ciências – UNESP - Bauru



Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes
Instituto de Física – USP – São Carlos

Dedico aos meus pais **Dirceu de Oliveira** e **Fátima Aparecida de Souza Oliveira**, à minha irmã **Janaina Kelen de Souza Oliveira** e a toda minha família pelo amor e apoio incondicional durante esta etapa da minha vida e à minha noiva **Elaine Cristina Muniz** pela paciência, compreensão e carinho, sem os quais esta jornada certamente seria mais árdua.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora **Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos** e ao colaborador **Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim** pela confiança, amizade e ensinamentos que permitiram o meu desenvolvimento profissional e pessoal.

Aos professores presentes nas bancas do Exame Geral de Qualificação, **Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima** e **Prof. Dr. Paulo Roberto Costa**, e da Dissertação de Mestrado, **Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff** e **Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes**, pela disposição e contribuições para este trabalho.

A todos os amigos do Laboratório de Materiais Luminescentes (LML), **Profa. Dra. Elizabeth Berwerth Stucchi**, **Renata Danielle Adati**, **Flávia Cagnin**, **Jorge Henrique Santos Klier Monteiro**, **Sheila Pasqualotto**, **Maike de Oliveira Krauser**, **Alison Abreu da Silva**, **João Henrique Saska Romero**, **Mariana Bizari**, **Daniel Fujimura Leite**, **Gustavo Pereira Saito** e **Fernanda Pistrino Donegá** pela amizade, convivência e aprendizado.

Ao **Prof. Dr. Nilso Barelli** e ao **Dr. Ferminio Cesar Polachini** pela disponibilidade e participação na montagem do sistema para a realização de medidas de luminescência com excitação por raios X utilizado neste trabalho.

Ao **Prof. Dr. Miguel Jafelicci Jr.**, aos integrantes do **Laboratório de Materiais Magnéticos e Coloides** e aos **professores e funcionários do Instituto de Química** pela aprendizagem e amizade.

Aos amigos **Ricardo Ferreira do Nascimento**, **Douglas César Alves**, **Jéssica Martins**, **Natali Calazança dos Santos**, **Denise Calazança dos Santos**, **Carolina Rabal Biassetto**, **Vinícius Paschoalini Silva**, **Josiel José da Silva** e **Carolina Gomes da Rocha** que sempre torceram pelo meu sucesso e acreditaram em mim.

À **FAPESP** pela bolsa concedida (Processo nº. 2008/07599-7) e pelo apoio financeiro.

“Sucesso é ir de fracasso em fracasso sem perder o entusiasmo... Falhar não é fatal: é a coragem para continuar que conta.”

Winston Churchill

“O homem nasceu para aprender. Aprender tanto quanto a vida lhe permita.”

Guimarães Rosa

RESUMO

Cintiladores são materiais capazes de absorver radiações de alta energia e convertê-las eficientemente em radiações ultravioleta ou visível. Avanços significativos na eletrônica de detecção dessas radiações motivaram as pesquisas visando à busca por novos materiais cintiladores de alta eficiência e à maior compreensão do mecanismo de cintilação.

Nesse contexto, os compostos de matriz GdAlO_3 e $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ dopados com Eu^{3+} , Tb^{3+} ou Pr^{3+} são materiais cintiladores promissores, pois apresentam alta densidade, elevados valores de coeficiente de atenuação de massa e propriedades espectroscópicas relevantes como emissão intensa, tempo de vida de mili ou microssegundos e transferência de energia a partir dos íons Gd^{3+} para os ativadores.

Neste trabalho, foi investigada a preparação dos cintiladores GdAlO_3 e $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ nominalmente puros e dopados com Eu^{3+} , Tb^{3+} e Pr^{3+} através do método dos precursores poliméricos (método Pechini) e suas propriedades estruturais e espectroscópicas (fotoluminescência e luminescência com excitação por raios X) foram investigadas.

O perfil espectral de emissão das amostras de GdAlO_3 dopadas com Eu^{3+} evidencia a ocupação de dois sítios distintos pelos íons dopantes quando em concentrações superiores a 1,0%-mol, provavelmente devido à distribuição não homogênea dos íons na matriz. A transferência de energia $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ foi evidenciada pela espectroscopia de fotoluminescência e é um processo importante no mecanismo de cintilação desses materiais, como evidenciado pela comparação das medidas espectroscópicas de fotoluminescência e luminescência com excitação por raios X das amostras de $\text{GdAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$.

Com a incorporação de Lu^{3+} na matriz de GdAlO_3 , a intensidade de emissão aumenta até a concentração de 10%-mol de Lu^{3+} , decrescendo em concentrações maiores. Esse comportamento provavelmente é atribuído ao balanço entre o aumento da absorção de raios X e à diminuição dos processos de transferência a partir dos íons Gd^{3+} com o aumento da concentração de Lu^{3+} .

A interpretação das curvas de dano por radiação (intensidade de emissão em função do tempo de exposição) sugere mecanismos de cintilação envolvendo a criação de defeitos e a restituição dos materiais, decorrentes da incidência de raios X. Além disso, o mecanismo de cintilação nesses materiais pode envolver processos termoestimulados atrelados a esses defeitos.

ABSTRACT

Scintillators materials are compounds that can absorb ionizing radiations and efficiently convert them into UV-VIS radiations. Despite of impressive advances in the technology of direct detection, the search for new scintillators materials with high efficiency and for the precise understanding of the scintillation mechanism is still the focus of research in this area.

In this context, the compounds GdAlO_3 and $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ doped with Eu^{3+} , Tb^{3+} and Pr^{3+} are promising scintillators materials, since they have high density, high values of mass attenuation coefficient and relevant spectroscopic properties, such as bright emission, lifetime of milli or microseconds and the energy transfer from Gd^{3+} ions to the activators.

This work describes the preparation of GdAlO_3 and $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ nominally pure and doped with Eu^{3+} , Tb^{3+} e Pr^{3+} by the polymeric precursor method (Pechini method) and the study of their structural and spectroscopic (photoluminescence and X-rays excited optical luminescence) properties.

Emission spectral profile of Eu^{3+} -doped GdAlO_3 indicates the occupation of two different sites by the dopant ions when the concentration is higher than 1.0 mol-%, probably due to inhomogeneous distribution of ions in the host. The energy transfer $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ was evidenced by photoluminescence spectroscopy and is an important process in the scintillation mechanism of these materials, as showed by comparison of spectroscopic measurements of photoluminescence and X-rays excited optical luminescence of $\text{GdAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$ sample.

The emission intensity increases by incorporating Lu^{3+} in the GdAlO_3 host until the Lu^{3+} concentration of 10 mol-%, decreasing at higher concentrations. This behavior is probably assigned to the balance between increasing the absorption of X-rays and the reduction of the transfer process from Gd^{3+} ions with increasing concentration of Lu^{3+} .

The interpretation of radiation damage curves (emission intensity versus exposure time) suggests scintillation mechanisms involve the creation and recovery of defects in materials arising from X-ray incidence. Moreover, the scintillation mechanism in these materials may involve processes associated to these defects.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Histórico dos materiais cintiladores inorgânicos (CEBIM, 2008; DERENZO, et al., 2003). 19
- Figura 2.** Mecanismo geral de cintilação em materiais inorgânicos. Representação das etapas, energias e tempos envolvidos no mecanismo. Adaptado (LECOQ, et al., 2006c). 24
- Figura 3.** Características físico-químicas e tecnológicas importantes para a aplicação de materiais cintiladores e suas relações..... 26
- Figura 4.** Estrutura perovskita (a) cúbica ideal e (b) ortorrômbica, característica do $GdAlO_3$. As esferas representam os íons Gd^{3+} rodeados por octaedros de AlO_6 (ROSS; ZHAO; ANGEL, 2004). 33
- Figura 5.** (a) Célula unitária da estrutura tipo perovskita ortorrômbica do $GdAlO_3$ e (b) representação dos octaedros de AlO_6 ao redor do íon Gd^{3+} . Cada íon Gd^{3+} é rodeado por 8 octaedros de AlO_6 34
- Figura 6.** Fluxograma de preparação dos materiais de matriz $GdAlO_3$ e $Gd_{1-x}Lu_xAlO_3$ através do método dos precursores poliméricos. 38
- Figura 7. (a)** Representação esquemática da montagem do suporte central construído para a realização de medidas de luminescência com excitação por raios X. **(b)** Seção transversal superior do sistema central com os detalhes da entrada do feixe de excitação, a posição do porta-amostras e a conexão para feixe de fibra óptica em ângulo *front-face*. **(c)** Ampliação da representação esquemática do porta-amostras..... 40
- Figura 8.** Sistema montado para a realização de medidas de luminescência com excitação por raios X. **(a)** Visão geral do sistema de excitação, difratômetro de raios X e anteparo revestido de chumbo. **(b)** Detalhes do sistema de excitação. **(c)** Suporte central acoplado ao trilho do difratômetro de raios X e colimador do feixe de raios X. **(d)** Espectrofotômetro e câmera CCD para detecção do sinal de luminescência. 42
- Figura 9.** Espectros de emissão da amostra de $GdAlO_3:Eu^{3+}$ 1,0%-mol obtidos sob excitação por raios X utilizando as três diferentes grades disponíveis no espectrofotômetro..... 43
- Figura 10. (a)** Espectros de emissão da amostra de $GdAlO_3:Eu^{3+}$ 1,0%-mol obtidos sob excitação por raios X utilizando diferentes fendas. **(b)** Intensidade integrada da banda atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} em função da fenda utilizada na aquisição dos espectros. 44
- Figura 11. (a)** Espectros de emissão da amostra de $GdAlO_3:Eu^{3+}$ 1,0%-mol obtidos sob excitação por raios X utilizando diferentes tempos de aquisição. **(b)** Intensidade integrada da

banda atribuída à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do íon Eu^{3+} em função do tempo de aquisição utilizado na aquisição dos espectros..... 45

Figura 12. Espectros de emissão da amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%-mol obtidos sob excitação por raios X com e sem correção. 45

Figura 13. (a) Visão geral do criostato-forno utilizado em medidas de extinção térmica de luminescência. **(b)** Parte interna do criostato-forno. **(c)** Parte externa do criostato-forno. **(d)** Controlador de temperatura..... 46

Figura 14. Difratomogramas de raios X da amostra nominalmente pura de GdAlO_3 e da ficha cristalográfica JCPDF n°. 46-395 (GdAlO_3 , perovskita ortorrômbica, grupo espacial *Pbnm*). 50

Figura 15. Difratomogramas de raios X das amostras de GdAlO_3 dopadas com Eu^{3+} , Tb^{3+} e Pr^{3+} contendo as maiores concentrações de dopante preparadas neste trabalho. 51

Figura 16. Difrátograma de raios X do produto obtido para a proposta de obtenção da fase com estrutura perovskita do aluminato de lutécio, LuAlO_3 52

Figura 17. Variação do raio do íon Ln^{3+} na matriz mista $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ em função da concentração (%-mol) de Lu^{3+} na matriz. 54

Figura 18. Difratomogramas de raios X das amostras de matriz mista $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ 55

Figura 19. Difratomogramas de raios X das amostras de matriz mista $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ contendo 20, 30, 40 e 50%-mol de Lu^{3+} 56

Figura 20. Difratomogramas de raios X das amostras de $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%-mol. 56

Figura 21. Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de GdAlO_3 nominalmente pura e dopadas com Eu^{3+} , Tb^{3+} e Pr^{3+} 58

Figura 22. Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de matriz mista $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ 59

Figura 23. Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%-mol. 60

Figura 24. Espectro de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 615,0$ nm, 298 K) da amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 3,0%-mol. 61

Figura 25. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 274,5$ e 399,0 nm, 298 K) da amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 3,0%-mol. 62

Figura 26. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 274,5$ nm, 298 K) das amostras de GdAlO_3 contendo diferentes concentrações de Eu^{3+}	63
Figura 27. Intensidade de emissão integrada da banda atribuída à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ em função da concentração de Eu^{3+} na matriz de GdAlO_3 ($\lambda_{\text{ex}} = 274,5$ nm, 298 K).	63
Figura 28. Espectro de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 274,5$ nm, 77 K) da amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 3,0%-mol.	64
Figura 29. (a) Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 274,5$ nm, 77 K) das amostras de GdAlO_3 contendo diferentes concentrações de Eu^{3+} na região referente à transição (0-0) dos íons Eu^{3+} . (b) Distribuição da população de Eu^{3+} nos sítios A e A'	65
Figura 30. (a-c) Curvas de decaimento da emissão ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ($\lambda_{\text{ex}} = 274,5$ nm e $\lambda_{\text{em}} = 615,0$ nm, 298 K) das amostras de GdAlO_3 contendo diferentes concentrações de Eu^{3+} . O eixo da intensidade está em escala logarítmica de base neperiana.	66
Figura 31. Espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 615,0$ nm, 298 K) das amostras de matriz mista $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ contendo 1,0%-mol de Eu^{3+}	67
Figura 32. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 274,5$ nm, 298 K) das amostras de matriz mista $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ contendo 1,0%-mol de Eu^{3+}	68
Figura 33. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 274,5$ nm) das amostras de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%-mol (77 e 298 K) e $\text{Gd}_{0,80}\text{Lu}_{0,20}\text{AlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%-mol (77 e 298 K).	69
Figura 34. (a) Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 274,5$ nm, 77 K) das amostras de $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%-mol na região referente à transição (0-0) dos íons Eu^{3+} . (b) Distribuição da população de Eu^{3+} nos sítios A e B em função da concentração de Lu^{3+} na matriz.	70
Figura 35. (a-d) Curvas de decaimento da emissão ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ($\lambda_{\text{ex}} = 274,5$ nm e $\lambda_{\text{em}} = 615,0$ nm, 298 K) das amostras de matriz mista $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ contendo 1,0%-mol de Eu^{3+} . O eixo da intensidade está em escala logarítmica de base neperiana.	71
Figura 36. Espectro de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 544,0$ nm, 298 K) da amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 1,0%-mol.	72
Figura 37. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 274,5$ e 369,5 nm, 298 K) da amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 1,0%-mol.	73
Figura 38. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 274,5$ nm, 298 K) das amostras de GdAlO_3 contendo diferentes concentrações de Tb^{3+}	73

Figura 39. Representação do fenômeno de relaxação cruzada entre íons Tb^{3+} esquematizada no diagrama de níveis de energia.....	74
Figura 40. (a-c) Curvas de decaimento da emissão ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ($\lambda_{ex} = 274,5$ nm e $\lambda_{em} = 544,0$ nm, 298 K) das amostras de $GdAlO_3$ contendo diferentes concentrações de Tb^{3+} . O eixo da intensidade está em escala logarítmica de base neperiana.	75
Figura 41. Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 489,5, 612,5$ e $727,5$ nm, 298 K) da amostra de $GdAlO_3:Pr^{3+}$ 0,5%-mol.	76
Figura 42. Espectros de emissão ($\lambda_{ex} = 274,5$ e $293,5$ nm, 298 K) da amostra de $GdAlO_3:Pr^{3+}$ 0,5%-mol.	76
Figura 43. Espectros de emissão ($\lambda_{ex} = 293,5$ nm, 298 K) das amostras de $GdAlO_3$ contendo diferentes concentrações de Pr^{3+} . O mesmo fenômeno de relaxação envolvendo a transição ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ é observado quando as amostras são excitadas em 274,5 nm.	77
Figura 44. Representação do fenômeno de relaxação cruzada entre íons Pr^{3+} esquematizada no diagrama de níveis de energia.....	78
Figura 45. Curvas de decaimento da emissão (a-c) ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ ($\lambda_{ex} = 293,5$ nm e $\lambda_{em} = 489,5$ nm, 298 K) e (d-f) ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ ($\lambda_{ex} = 293,5$ nm e $\lambda_{em} = 612,5$ nm, 298 K) das amostras de $GdAlO_3$ contendo diferentes concentrações de Pr^{3+} . O eixo da intensidade está em escala logarítmica de base neperiana.....	79
Figura 46. Espectros de emissão da amostra de $GdAlO_3:Eu^{3+}$ 3,0%-mol obtidos sob diferentes excitações.	80
Figura 47. Espectros de emissão (excitação por raios X de Cu, 298 K) das amostras de $GdAlO_3$ contendo diferentes concentrações de Eu^{3+}	81
Figura 48. Intensidade de emissão integrada da banda atribuída à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em função da concentração de Eu^{3+} na matriz de $GdAlO_3$ (excitação por raios X de Cu, 298 K).81	
Figura 49. Espectros de emissão da amostra de $GdAlO_3:Tb^{3+}$ 1,0%-mol obtidos sob diferentes excitações.	82
Figura 50. Espectros de emissão (excitação por raios X de Cu, 298 K) das amostras de $GdAlO_3$ contendo diferentes concentrações de Tb^{3+}	83
Figura 51. Espectros de emissão da amostra de $GdAlO_3:Pr^{3+}$ 0,5%-mol obtidos sob diferentes excitações.	84

Figura 52. Coeficientes de atenuação de massa de raios X (μ_{cpt}) do material $GdAlO_3$ e a contribuição de cada elemento, dada pelo produto $a_i \times \mu_i \times \rho_{cpt}$, onde a_i e μ_i são, respectivamente, a fração em massa e o coeficiente de atenuação de massa do elemento i e ρ_{cpt} é a densidade do composto.....	84
Figura 53. Espectros de emissão (excitação por raios X de Cu, 298 K) das amostras de $GdAlO_3$ contendo diferentes concentrações de Pr^{3+}	85
Figura 54. Espectros de emissão (excitação por raios X de Cu, 298 K) das amostras de $Gd_{1-x}Lu_xAlO_3$ contendo 1,0%-mol de Eu^{3+}	86
Figura 55. Intensidade de emissão integrada da banda atribuída à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em função da concentração de Lu^{3+} na matriz de $Gd_{1-x}Lu_xAlO_3$ dopada com Eu^{3+} 1,0%-mol (excitação por raios X de Cu, 298 K).....	86
Figura 56. Variação da intensidade de emissão da amostra de $GdAlO_3:Eu^{3+}$ 5,0%-mol em função da potência nominal do feixe de raios X (espectros registrados a 298 K).....	88
Figura 57. Curva de dano por radiação (excitação por raios X de Cu, 298 K) da amostra de $GdAlO_3:Eu^{3+}$ 1,0%-mol.	89
Figura 58. Curvas de dano por radiação (excitação por raios X de Cu, 298 K) das amostras de $GdAlO_3:Eu^{3+}$ contendo diferentes concentrações de Eu^{3+}	91
Figura 59. (a) Curvas de dano por radiação (excitação por raios X de Cu, 298 K) das amostras de matriz mista $Gd_{1-x}Lu_xAlO_3:Eu^{3+}$ 1,0%-mol. (b) Variação da amplitude da perda inicial de intensidade com a concentração de Lu^{3+} na matriz.	91
Figura 60. Potenciais de redução relacionados ao processo $Ln^{4+} + e^- \rightarrow Ln^{3+}$ (COTTON, 2006).	92
Figura 61. Curvas de dano por radiação (excitação por raios X de Cu, 298 K) das amostras de $GdAlO_3$ dopadas com Eu^{3+} , Tb^{3+} e Pr^{3+}	93
Figura 62. (a) Espectros de emissão da amostra de $GdAlO_3:Eu^{3+}$ 1,0%-mol obtidos sob excitação por raios X em diferentes temperaturas. (b) Curva de extinção térmica da luminescência (excitação por raios X de Cu) da amostra de $GdAlO_3:Eu^{3+}$ 1,0%-mol.....	94

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Descrição das etapas, fenômenos envolvidos e tempos característicos envolvidos no mecanismo de cintilação..... 23
- Tabela 2.** Especificações gerais das grades de difração disponíveis no espectrofotômetro utilizado na realização de medidas de luminescência com excitação por raios X..... 41
- Tabela 3.** Distâncias interplanares e intensidades relativas associadas aos planos *hkl* observados nos difratogramas de raios X das amostras de GdAlO₃ nominalmente puras e dopadas com íons Eu³⁺, Tb³⁺ e Pr³⁺..... 51
- Tabela 4.** Sistemas de aluminato de lantanídeo observados em pressão ambiente para os diferentes íons lantanídeos. A estrutura perovskita é representada por LnAlO₃, a estrutura monoclinica por Ln₄Al₂O₉ e a estrutura granada por Ln₃Al₅O₁₂ (KANKE; NAVROTSKY, 1998). 53
- Tabela 5.** Distâncias interplanares e intensidades relativas associadas aos planos *hkl* observados nos difratogramas de raios X das amostras de matriz mista Gd_{1-x}Lu_xAlO₃ nas quais a estrutura perovskita do GdAlO₃ é sustentada. 57
- Tabela 6.** Distâncias interplanares e intensidades relativas associadas aos planos *hkl* observados nos difratogramas de raios X das amostras de Gd_{1-x}Lu_xAlO₃:Eu³⁺ 1%-mol. 57
- Tabela 7.** Atribuições das principais bandas observadas nos espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de GdAlO₃ e Gd_{1-x}Lu_xAlO₃ nominalmente puras e dopadas. 60
- Tabela 8.** Valores de corrente (*i*) e diferença de potencial (ddp) utilizados na geração de feixes de raios X com diferentes potências nominais. 88
- Tabela 9.** Potenciais de redução relacionados ao processo Ln⁴⁺ + e⁻ → Ln³⁺ (COTTON, 2006). 92

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Cintiladores	19
1.2 Mecanismo de cintilação	22
1.3 Características para aplicação de materiais cintiladores	25
1.3.1 Características físico-químicas.....	27
1.3.1.1 <i>Densidade</i>	27
1.3.1.2 <i>Estabilidade química e física</i>	28
1.3.1.3 <i>Propriedades luminescentes</i>	28
1.3.2 Características tecnológicas.....	29
1.3.2.1 <i>Classe</i>	29
1.3.2.2 <i>Conformação</i>	30
1.3.2.3 <i>Obtenção e custo</i>	31
1.4 Aluminato de gadolínio e aluminato de gadolínio e lutécio	32
2 OBJETIVOS	35
2.1 Objetivo geral	35
2.2 Objetivos específicos	35
3 EXPERIMENTAL	36
3.1 Preparação das soluções de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	36
3.2 Preparação da solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	36
3.3 Preparação dos materiais de matriz GdAlO_3, LuAlO_3 e $(\text{Gd,Lu})\text{AlO}_3$	37
3.4 Montagem de sistema para realização de medidas de XEOL	38
3.5 Caracterizações	48
3.5.1 Difractometria de raios X (DRX).....	48

3.5.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV).....	49
3.5.3 Espectroscopia de fotoluminescência (EFL)	49
3.5.4 Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL)	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
4.1 Difratometria de raios X (DRX)	50
4.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)	58
4.3 Espectroscopia de fotoluminescência (EFL)	61
4.3.1 GdAlO ₃ :Eu ³⁺	61
4.3.2 Gd _{1-x} Lu _x AlO ₃ :Eu ³⁺	67
4.3.3 GdAlO ₃ :Tb ³⁺	71
4.3.4 GdAlO ₃ :Pr ³⁺	75
4.4 Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL).....	80
5 CONCLUSÕES	95
6 PERSPECTIVAS	97
REFERÊNCIAS	98

1 INTRODUÇÃO

1.1 Cintiladores

Materiais cintiladores tem desempenhado um papel importante no desenvolvimento da física subatômica e sua história decorre de mais de um século, podendo ser dividida em três períodos (CEBIM, 2008; DERENZO, et al., 2003), como mostra a **Figura 1**.

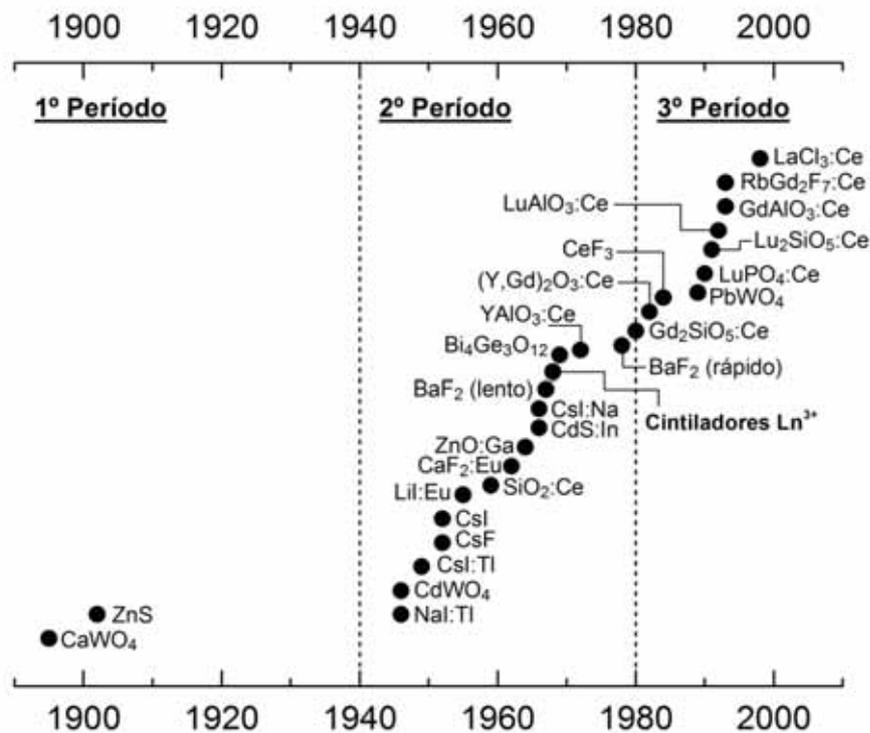


Figura 1. Histórico dos materiais cintiladores inorgânicos (CEBIM, 2008; DERENZO, et al., 2003).

O primeiro período envolve o primeiro uso de radiações de alta energia na geração de imagens, indiscutivelmente atribuído à imagem que Wilhelm Conrad Röntgen obteve da mão de sua esposa em 1895 utilizando raios X. Esse físico alemão utilizou um filme fotográfico para converter os raios X que passavam através da mão da esposa em radiação visível. Um ano mais tarde, o material cintilador tungstato de cálcio, CaWO₄, foi utilizado com a mesma finalidade, substituindo os filmes fotográficos e otimizando as imagens obtidas (MOSES, 1999). Desde então, materiais cintiladores tem sido foco de pesquisas e parte integrante de dispositivos de geração de imagem médica. O primeiro período também inclui a observação visual da cintilação em uma tela de sulfeto de zinco, ZnS, utilizada por Ernest

Rutherford para a detecção de partículas α , ou seja, partículas subatômicas, um evento que pode ser considerado o ponto de partida da física nuclear moderna.

Até o fim da Segunda Guerra Mundial, o sulfeto de zinco e o tungstato de cálcio ainda estavam entre os detectores de partículas mais utilizados nos laboratórios de física nuclear. O desenvolvimento intensivo de projetos atômicos no período pós-guerra estimulou a pesquisa e a utilização de novas radiações ionizantes e técnicas de detecção. Assim, inicia-se em meados de 1945 o segundo período da história dos materiais cintiladores, marcado pelo desenvolvimento crescente da física nuclear, pela tecnologia de detecção incorporada com a utilização dos tubos fotomultiplicadores e pela descoberta da cintilação em classes diferentes de materiais, que incluíam compostos orgânicos e inorgânicos cristalinos, fluidos, vidros, gases e compostos poliméricos. Nesse período, tem-se a descoberta da cintilação em condutores de naftaleno e no material iodeto de sódio ativado com tálio, NaI:Tl, um dos cintiladores mais amplamente utilizados. É também desse período a investigação de outros cristais de haletos alcalinos puros e ativados. Compostos contendo lítio (usados para detecção de nêutrons) e o primeiro vidro cintilador ativado com cério também foram desenvolvidos em meados de 1950. Ainda no segundo período foi descoberta a cintilação do tipo “caroço-valência” no material fluoreto de bário, BaF₂.

No terceiro período, retratado a partir de 1980 e que se estende até os dias atuais, houve uma mudança no foco de interesse das pesquisas na área de cintilação e no desenvolvimento de novos materiais cintiladores. Essa mudança foi impulsionada pela necessidade de novos materiais mais eficientes para diversas aplicações, dentre as quais podem ser citadas a calorimetria de precisão em física de alta energia, a detecção em física nuclear, as tecnologias de diagnóstico por imagens médicas, a exploração geofísica, dentre outras aplicações tecnológicas e industriais. É também característica do terceiro período a busca pelo entendimento dos mecanismos de cintilação em diferentes materiais e pela parametrização dos processos físico-químicos cinéticos e termodinâmicos desse fenômeno. Com o avanço da ciência e engenharia de materiais e das técnicas de caracterização que contribuem para o entendimento dos processos e mecanismos envolvidos no fenômeno da cintilação, é possível modelar materiais cintiladores promissores. A melhora das características de um cintilador e o conhecimento dos limites teóricos de cada propriedade implica no estudo das propriedades estruturais e luminescentes do material, bem como dos mecanismos que levam ao fenômeno da cintilação. Portanto, faz-se necessário a descrição de todos os processos envolvidos na cintilação, desde a absorção de energia até a emissão de luz (CEBIM, 2008).

Mas afinal, o que caracteriza o fenômeno da cintilação e o que é um material cintilador?

Durante muito tempo, a resposta para esta pergunta, aparentemente simples, encontrou formulações pouco claras e, por vezes, equivocadas. Algumas definições de cintilação relacionam o fenômeno com a luz emitida por determinados materiais, sem fazer menção à excitação desses materiais. Dessa forma, a cintilação pode, por vezes, ser confundida com outros fenômenos luminescentes, como a fotoluminescência (luminescência com excitação por radiação ultravioleta ou visível), cujo mecanismo de emissão de luz difere significativamente daquele responsável pela cintilação.

Definições um pouco mais completas relacionam o fenômeno da cintilação com a luminescência em um material originada pela propagação de radiações ionizantes através do mesmo. Aqui, a definição explicita o tipo de excitação que caracteriza o fenômeno da cintilação, no entanto cabe uma observação importante. Essas definições se restringem à fenomenologia da produção de luz sob excitação por radiação ionizante, mas não consideram os mecanismos de transferência de energia e conversão da radiação ionizante em luz. Sob esse ponto de vista, a emissão de radiação Cherenkov (emissão de luz devido à passagem de uma partícula carregada em um meio dielétrico, resultado da rápida polarização e relaxação dos átomos ou moléculas do material) seria considerada um fenômeno de cintilação, descrição incorreta para esse fenômeno.

O fenômeno da cintilação envolve a conversão de radiações ionizantes em radiações de menor energia (ultravioleta, visível ou infravermelho próximo) através de uma cadeia de eventos sequenciais caracterizados por constantes de tempo bem definidas e mensuráveis (LECOQ, et al., 2006b). Essa cadeia de eventos é denominada mecanismo de cintilação e será abordada na **Seção 1.2**.

Dessa forma, cintiladores são materiais capazes de absorver radiações de alta energia denominadas radiações ionizantes, seja de natureza eletromagnética (raios X e raios γ) ou corpuscular (elétrons, prótons, nêutrons, etc.) e convertê-las eficientemente em radiação ultravioleta, visível ou infravermelho próximo (BLASSE, 1995; LECOQ, et al., 2006b) através de uma série de processos descritos pelo mecanismo de cintilação.

Por esse motivo, esses materiais possuem aplicações em física de alta energia, inspeção industrial, dosimetria, medicina nuclear e na detecção de radiação para diagnósticos médicos (GRESKOVICH; DUCLOS, 1997; PEURRUNG, 2008). De fato, todas as modalidades de geração de imagem médica que requerem a detecção de fótons de alta energia fazem uso de materiais cintiladores (MOSES, 1999; VAN EIJK, 2001). Estas modalidades

incluem radiografia planar de raios X (*planar x-ray imaging*), tomografia computadorizada (*CT, computed tomography*) e tomografia de emissão de pósitrons (*PET, positron emission tomography*).

1.2 Mecanismo de cintilação

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

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

Durante o processo de transporte, a atração entre elétron e buraco introduz níveis rasos abaixo da banda de condução, nos quais um elétron “ligado” a um buraco pode ficar aprisionado (AHMED, 2007). Como consequência, tem-se a formação de um éxciton auto-aprisionado, *STE*. No caso particular de compostos dopados com íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}), a incidência de fótons energéticos ou mesmo a cascata de eventos decorrente da incidência desses fótons pode promover transições $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ nos íons Ln^{3+} devido à

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

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

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

O mecanismo geral de cintilação em materiais inorgânicos, com a representação das etapas, energias e tempos envolvidos, é apresentado na **Figura 2**. Na **Tabela 1** são mostradas as etapas do processo geral de cintilação e o intervalo de tempo característico dos fenômenos envolvidos em cada etapa (LECOQ, et al., 2006b).

Tabela 1. Descrição das etapas, fenômenos envolvidos e tempos característicos envolvidos no mecanismo de cintilação.

Etapa	Fenômenos envolvidos	Tempo característico / s
Primeira	Conversão de energia	$10^{-18} < \tau < 10^{-12}$
Segunda	Termalização e transporte	$10^{-16} < \tau < 10^{-12}$
	Transferência	$10^{-12} < \tau < 10^{-8}$
Terceira	Emissão de luz	$\tau > 10^{-10}$

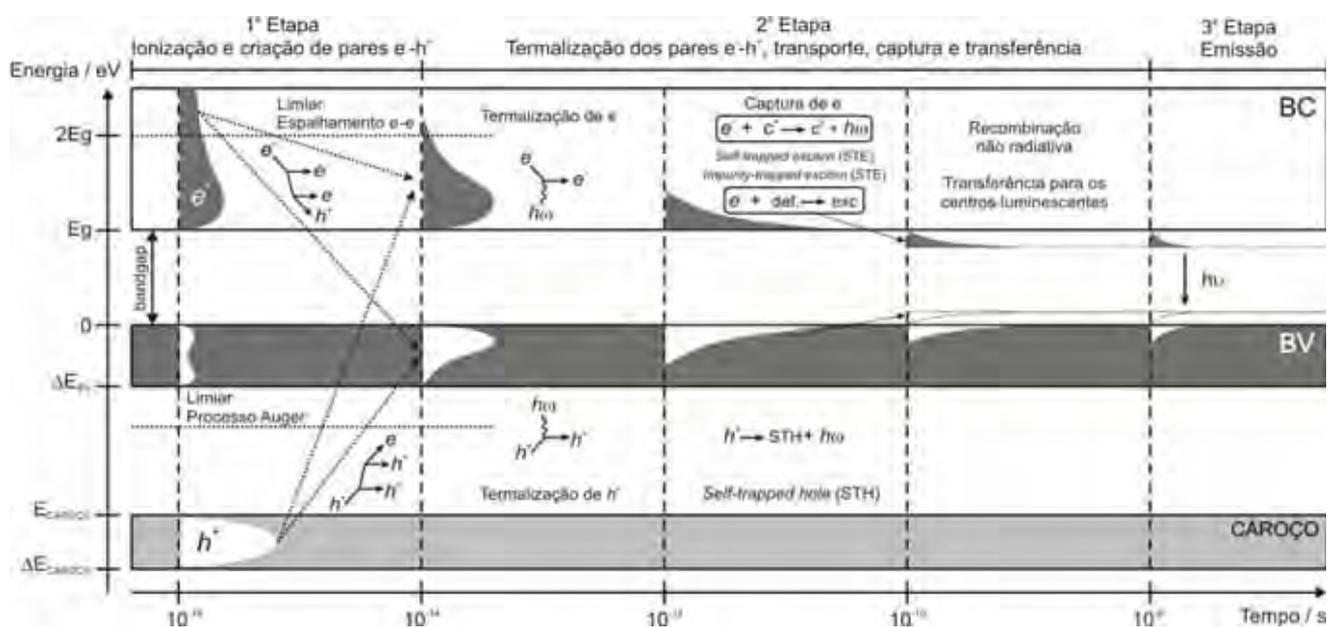


Figura 2. Mecanismo geral de cintilação em materiais inorgânicos. Representação das etapas, energias e tempos envolvidos no mecanismo. Adaptado (LECOQ, et al., 2006c).

1.3 Características para aplicação de materiais cintiladores

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

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

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

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

Na **Figura 3** são listadas as características físico-químicas e tecnológicas importantes que definem a aplicabilidade de um material cintilador.



Figura 3. Características físico-químicas e tecnológicas importantes para a aplicação de materiais cintiladores e suas relações.

1.3.1 Características físico-químicas

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

1.3.1.1 Densidade

Materiais que apresentam densidade alta apresentam grande poder de absorção (*stopping power*) e conseqüentemente, possuem maior eficiência no processo de absorção e conversão da radiação ionizante incidente. Valores elevados de densidade geralmente estão associados a materiais constituídos por elementos pesados (de número atômico grande) e com empacotamentos compactos. No caso particular de materiais utilizados para detecção de raios X, os elementos mais pesados apresentam elevados coeficientes de atenuação de massa de raios X (*X-rays mass attenuation coefficient*) e conseqüentemente, maior capacidade de absorção dessa radiação. A **Equação 1** descreve como um feixe incidente de raios X de intensidade I_0 é atenuado ao atravessar um material de espessura x e coeficiente de atenuação de massa de raios X μ .

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x} \quad \text{Equação 1}$$

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

$$\mu_{cpt} = \rho_{cpt} \sum_i a_{(i)} \mu_{e(i)} \quad \text{Equação 2}$$

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

1.3.1.2 Estabilidade química e física

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

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

Outro aspecto desejável é que o material deve ser inerte, ou seja, não deve sofrer alterações químicas com a exposição ao ar ou à luz, não deve ser higroscópico ou sofrer decomposição.

1.3.1.3 Propriedades luminescentes

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

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

permitem a obtenção de imagens com menores doses de incidência de radiações no paciente e maior resolução espacial.

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

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

1.3.2 Características tecnológicas

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

1.3.2.1 Classe

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

A maioria dos cintiladores inorgânicos apresenta estrutura cristalina. São, em geral, mais densos e seus elementos apresentam números atômicos mais elevados que os cintiladores orgânicos. Também possuem elevado rendimento quântico quando comparado aos cintiladores orgânicos. Por esse motivo, são usados em aplicações onde grande poder de absorção (*stopping power*) das radiações incidentes é requerido, como na área de geração de imagens para diagnóstico médico (AHMED, 2007).

Por sua vez, cintiladores orgânicos são amplamente utilizados em detectores de radiação α e β . Dentre os cintiladores orgânicos, destacam-se os cintiladores plásticos. A

maioria dos cintiladores plásticos é constituída de materiais cintiladores orgânicos suportados em matrizes poliméricas (AHMED, 2007; BEDDAR, 2006). Geralmente, esses cintiladores são suportados em redes poliméricas de polimetilmetacrilato (PMMA), álcool polivinílico (PVA), poliestireno, dentre outros polímeros.

No entanto, os materiais cintiladores inorgânicos apresentam algumas vantagens frente aos orgânicos, tais como maior densidade e número atômico efetivo e menor degradação das propriedades cintilantes decorrente da incidência de radiação ionizante. Sendo assim, o estudo das propriedades luminescentes de cintiladores compósitos torna-se cada vez mais importante, pois alia as propriedades de cintilação dos materiais inorgânicos com as propriedades dos filmes poliméricos, tais como transparência, flexibilidade e utilização de menores quantidades do cintilador.

1.3.2.2 Conformação

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

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

Nesse contexto, a obtenção de pós nanocristalinos de materiais cintiladores tem sido o foco de diversas pesquisas atuais, uma vez que o uso de materiais na forma de pó abre novas possibilidades de aplicações e pode ser considerada uma alternativa à utilização de sinterizados, cerâmicas compactas ou monocristais (JALABADZE, et al., 2008). Em pós nanocristalinos, é possível aperfeiçoar as propriedades luminescentes controlando a morfologia das nanopartículas permitindo, em alguns casos, a preparação de estruturas com rendimento quântico superiores aos monocristais (SHMURAK, et al., 2005). A aplicação de cintiladores nanocristalinos pode melhorar a eficiência de dispositivos detectores de raios X e aumentar o rendimento luminescente, a sensibilidade e a resistência às radiações incidentes, reduzindo os custos de montagem e operação dos dispositivos (KLASSEN, et al., 2008). O

estudo do mecanismo e dos parâmetros que definem a eficiência de cintilação em nanopartículas também tem sido foco de pesquisas recentes.

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

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

1.3.2.3 Obtenção e custo

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

Em geral, os métodos de síntese empregados na preparação de cintiladores inorgânicos (monocristais, cerâmicos compactos ou nanoparticulados) requerem a utilização de altas pressões e elevadas temperaturas de tratamento térmico durante longos períodos de tempo. O método de preparação via síntese de estado sólido ou o crescimento de monocristais pelo método Czochralski, por exemplo, são alguns dos mais difundidos (LECOQ, et al., 2006a).

Nesse contexto, os métodos em solução têm se mostrado vantajosos principalmente no que diz respeito às temperaturas de obtenção de fases e melhores condições de dopagens por facilitarem a mistura dos íons em nível atômico, o que resulta na melhor distribuição dos dopantes ao longo da matriz hospedeira. O método dos precursores poliméricos ou método Pechini, por exemplo, foi e continua sendo aplicado com êxito na síntese de diversos materiais inorgânicos e consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos e ácido

cítrico, seguida de poliesterificação com etilenoglicol e calcinação da resina polimérica obtida.

1.4 Aluminato de gadolínio e aluminato de gadolínio e lutécio

A utilização de lantanídeos na composição de materiais cintiladores teve início a partir de 1960 e consolidou-se a partir de 1980. Os íons lantanídeos são utilizados com matrizes (Y^{3+} , La^{3+} , Gd^{3+} e Lu^{3+}) e também como sensibilizadores e/ou ativadores (Ce^{3+} , Eu^{3+} , Pr^{3+} e Tb^{3+} principalmente). A razão pela qual a pesquisa de cintiladores contendo esses elementos é tão visada está diretamente ligada à busca pelas características necessárias para a obtenção de um material cintilador de alto desempenho, apresentadas na **Seção 1.3** (CEBIM, 2008; DERENZO, et al., 2003; GRABMAIER, 1994; LECOQ, 1994).

Dentre os materiais inorgânicos, os aluminatos de lantanídeos ($LnAlO_3$) têm sido foco de pesquisas centradas no estudo de suas propriedades estruturais e espectroscópicas visando à utilização desses compostos como cintiladores devido à sua potencial aplicação em tomografia computadorizada, tomografia de emissão de pósitron e espectroscopia de raios gama (SMIRNOVA, et al., 1994; STANEK, et al., 2006). Estes compostos apresentam densidade elevada, estabilidade química e estrutura tipo perovskita, a qual é de grande interesse na ciência dos materiais por apresentar propriedades elétricas, magnéticas e ópticas características, sendo matrizes promissoras para a obtenção de materiais cintiladores.

O composto aluminato de gadolínio, $GdAlO_3$ ($\rho = 7,44 \text{ g cm}^{-3}$) é uma matriz bastante interessante para a obtenção de cintiladores eficientes. Compostos contendo Gd^{3+} na matriz são promissores em aplicações na área da cintilação devido à elevada densidade desses materiais, explicada pelo elevado valor de número atômico do gadolínio, o que proporciona grande capacidade de absorção de radiações ionizantes. Além disso, os íons Gd^{3+} possuem estado de oxidação estável (+3), portanto matrizes contendo gadolínio apresentam poucos defeitos que levam à criação de níveis de energia na zona proibida e exercem pouca influência sobre a captura de pares e^-h^+ , aumentando a eficiência do processo de transferência de energia para os centros luminescentes (BLASSE, 1994; SMIRNOVA, et al., 1994). Os íons Gd^{3+} não possuem configurações eletrônicas ativas na região visível do espectro eletromagnético, portanto não competem no processo de excitação dos centros luminescentes, elevando o rendimento quântico associado à emissão dos íons ativadores (em geral Eu^{3+} , Tb^{3+} ou Pr^{3+}). Estes apresentam emissão intensa na região visível do espectro eletromagnético (com bandas finas de emissão e eficiência quântica elevada) cujo tempo de vida varia de

micro a milissegundos, portanto oferecem perspectivas atrativas para a obtenção de cintiladores de alto desempenho.

Ressalta-se ainda que o íon Gd^{3+} é capaz de transferir energia para alguns dos íons lantanídeos utilizados como ativadores nestas matrizes (BLASSE; GRABMAIER, 1994a; GAO; WANG, 2007; LI; WANG; CHEN, 2008; LI, et al., 2008). Devido à presença de íons Gd^{3+} , a matriz $GdAlO_3$ apresenta densidade e coeficiente de absorção de raios X elevados e pode ser eficiente na transferência de energia para os centros luminescentes, proporcionando assim melhores fatores de conversão de fótons de raios X em luz visível.

A estrutura do $GdAlO_3$, assim como a estrutura da maioria dos aluminatos de lantanídeos do tipo perovskita, $LnAlO_3$, apresenta distorções levando a baixa simetria, grupo espacial $Pbnm$ e é denominada perovskita ortorrômbica (ROSS; ZHAO; ANGEL, 2004; ROSS, et al., 2004). Esse tipo de estrutura deriva da estrutura perovskita cúbica ideal, que apresenta grupo espacial $Pm\bar{3}m$, como pode ser observado na **Figura 4**.

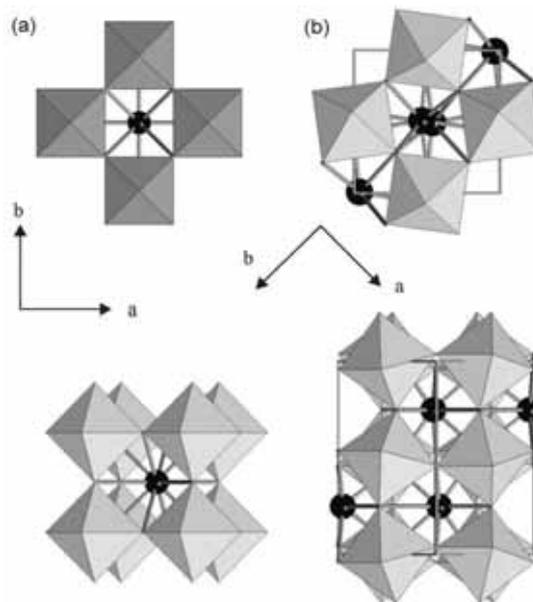


Figura 4. Estrutura perovskita (a) cúbica ideal e (b) ortorrômbica, característica do $GdAlO_3$. As esferas representam os íons Gd^{3+} rodeados por octaedros de AlO_6 (ROSS; ZHAO; ANGEL, 2004).

Na estrutura perovskita dos aluminatos de lantanídeos, cada célula unitária possui 1 cátion Ln^{3+} , 1 cátion Al^{3+} e 3 ânions O^{2-} , sendo que cada íon Al^{3+} é rodeado por 6 ânions O^{2-} , constituindo octaedros de AlO_6 e cada íon Ln^{3+} ocupa sítio de simetria C_s (PADUA; NUNES; CASTRO, 1989) e é rodeado por 8 poliânions AlO_6 (NC=8), como observado na **Figura 5**.

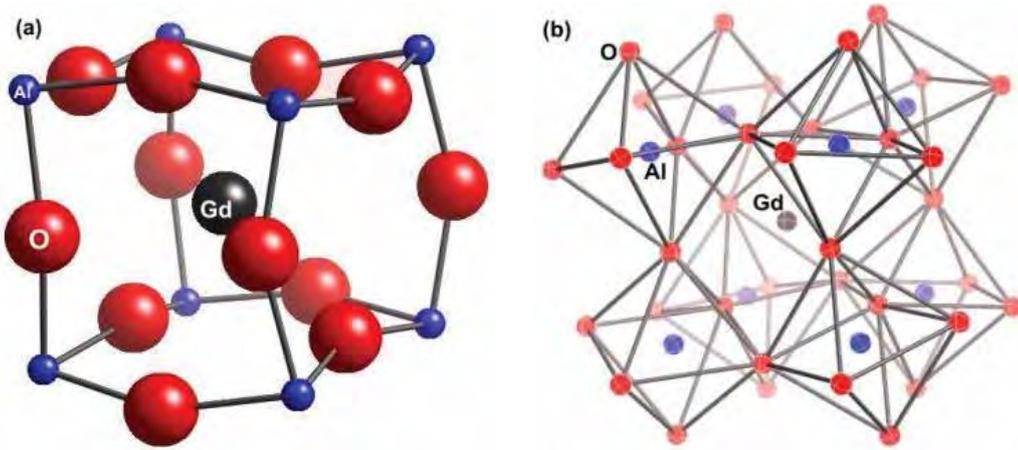


Figura 5. (a) Célula unitária da estrutura tipo perovskita ortorrômbica do GdAlO_3 e (b) representação dos octaedros de AlO_6 ao redor do íon Gd^{3+} . Cada íon Gd^{3+} é rodeado por 8 octaedros de AlO_6 .

Assim como o aluminato de gadolínio, o aluminato de lutécio (LuAlO_3 , $\rho = 8,30 \text{ g cm}^{-3}$) também é uma matriz de grande interesse na área de cintilação (BELSKY, et al., 2001), pois apresenta densidade e coeficientes de atenuação de massa de raios X elevados.

O composto GdAlO_3 , apesar de apresentar densidade e coeficiente de absorção de raios X inferiores ao LuAlO_3 , é eficiente na transferência de energia para os centros luminescentes ($\text{Gd}^{3+} \rightarrow$ ativadores) proporcionando assim melhores fatores de conversão dos fótons de raios X em luz visível. A possibilidade de combinar os efeitos de absorvidade de raios X devido aos íons Lu^{3+} com os efeitos de transferência de energia relacionados aos íons Gd^{3+} deve ser interessante. Desta forma é possível obter materiais de composição mista na matriz $(\text{Lu,Gd})\text{AlO}_3$ que apresentem alta densidade e absorvidade de raios X e propriedades espectroscópicas otimizadas para aplicações em dispositivos cintiladores. É importante ressaltar que a introdução de ambos os cátions como uma matriz mista deve resultar em uma solução sólida entre as fases de LuAlO_3 e GdAlO_3 .

Estudos envolvendo a inserção de Lu^{3+} na matriz de $\text{YAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$ mostraram que a introdução de lutécio provoca um aumento no rendimento luminescente, como previsto (MARES, 2000). Espera-se, portanto que a inserção de lutécio na matriz de GdAlO_3 possa trazer resultados bastante satisfatórios e que o estudo detalhado desses materiais com composições variadas de Gd^{3+} e Lu^{3+} na matriz associado ao estudo da quantidade e tipo de dopante nessas matrizes mistas, possa resultar na obtenção de cintiladores com elevados valores de eficiência global de cintilação.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é o estudo das propriedades luminescentes dos materiais GdAlO_3 e $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ (nominalmente puros e dopados com Eu^{3+} , Tb^{3+} ou Pr^{3+}) quando excitados por radiação ultravioleta (UV) ou por raios X.

2.2 Objetivos específicos

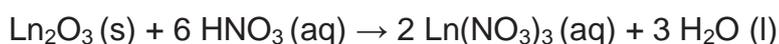
Para alcançar o objetivo geral deste trabalho, foram realizadas as atividades descritas a seguir:

- (i) preparação dos materiais através do método dos precursores poliméricos (método Pechini);
- (ii) caracterização estrutural e espectroscópica dos materiais obtidos por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), espectroscopia de fotoluminescência (EFL) e espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL);
- (iii) a montagem de sistema para medidas de luminescência com excitação por raios X e de extinção térmica;
- (iv) o estudo das propriedades luminescentes dos materiais obtidos com excitação por radiação ultravioleta e por raios X;
- (v) a investigação das propriedades de cintilação dos materiais obtidos em função da potência do feixe de raios X, do tempo de exposição (dano por radiação) e da temperatura (extinção térmica).

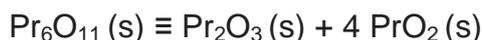
3 EXPERIMENTAL

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

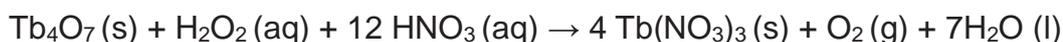
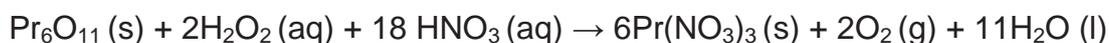
As soluções de nitrato de lantanídeo, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ com $\text{Ln} = \text{Gd}^{3+}$, Lu^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Pr^{3+} , foram preparadas a partir dos respectivos óxidos de lantanídeos, Ln_2O_3 (99,99%). Os óxidos foram dissolvidos em solução de ácido nítrico de concentração $0,10 \text{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



Nos casos particulares da preparação de nitrato de térbio e nitrato de praseodímio, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, os óxidos precursores, Tb_4O_7 e Pr_6O_{11} , contém uma mistura de íons lantanídeos nos estados de oxidação (+3) e (+4), como mostrado abaixo.



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



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

3.2 Preparação da solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

Para a preparação da solução de nitrato de alumínio, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, uma massa do sal hidratado $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foi solubilizada em água destilada. A solução foi transferida para balão volumétrico de 250 mL e o volume completado com água destilada.

A concentração da solução foi determinada por titulação reversa utilizando sulfato de zinco e sal dissódico de EDTA. Uma alíquota de volume conhecido de solução de sal dissódico de EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ é adicionada a um volume conhecido da solução de Al^{3+} , de

tal modo que o EDTA se encontre em excesso com relação aos íons Al^{3+} . A mistura é então aquecida até a ebulição para garantir a complexação dos íons Al^{3+} com EDTA (proporção de 1 metal para 1 ligante). O EDTA em excesso é então titulado com solução padrão de sulfato de zinco. ZnSO_4 , $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em meio tamponado ($\text{pH} = 10,0$ - tampão $\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+$) e utilizando indicador Negro de Eriocoromo T. A quantidade de EDTA envolvida na complexação dos íons Al^{3+} foi determinada pela diferença entre a quantidade de EDTA adicionada inicialmente e a quantidade de EDTA em excesso determinada pela titulação com Zn^{2+} .

3.3 Preparação dos materiais de matriz GdAlO_3 , LuAlO_3 e $(\text{Gd,Lu})\text{AlO}_3$

Neste trabalho, foram obtidos os materiais GdAlO_3 e $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ nominalmente puros e dopados com Eu^{3+} , Tb^{3+} ou Pr^{3+} através do método dos precursores poliméricos (método Pechini). Nos materiais de matriz mista, a incorporação de Lu^{3+} na matriz de GdAlO_3 foi avaliada de 5,0 a 50%-mol (x varia de 0,05 a 0,50). Nos materiais dopados, a concentração de dopante estudada foi de 1,0 a 5,0%-mol para Eu^{3+} e Tb^{3+} e de 0,5 a 3,0%-mol para Pr^{3+} . Para efeito de comparação, também foi realizada a tentativa de obtenção de compostos de matriz LuAlO_3 .

Para a obtenção dos materiais, soluções aquosas de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ou $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ ou $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ foram misturadas em proporções estequiométricas com ácido cítrico (AC) e etilenoglicol (EG), obedecendo à proporção metal:AC:EG de 1:3:16. É importante salientar que as soluções de nitrato dos cátions metálicos foram utilizadas de acordo com o material de interesse a ser obtido. Por exemplo, para a obtenção do material $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 3,0%-mol, foram utilizadas somente as soluções de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ e obedecida a estequiometria do composto.

Primeiramente, misturaram-se as soluções de nitrato dos cátions metálicos ao ácido cítrico. O pH foi ajustado para aproximadamente 5,0 com solução de NH_4OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e a mistura permaneceu sob agitação por aproximadamente 1 hora. Em seguida, adicionou-se etilenoglicol e manteve-se a solução sob agitação e aquecimento ($\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$) até a obtenção de uma resina polimérica, a qual foi colocada em navículas cerâmicas de alumina e calcinada a 1100°C em forno tubular durante 4 horas. A **Figura 6** apresenta o fluxograma de preparação desses materiais através do método dos precursores poliméricos.

Os materiais obtidos na forma de pó foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), espectroscopia de

fotoluminescência (EFL) e espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL).

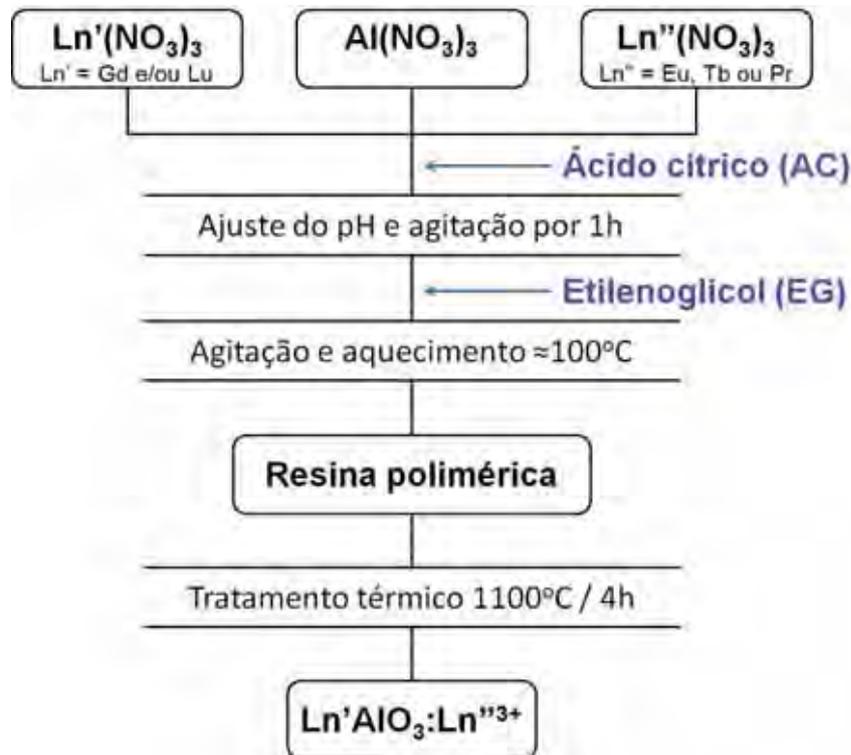


Figura 6. Fluxograma de preparação dos materiais de matriz GdAlO_3 e $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ através do método dos precursores poliméricos.

3.4 Montagem de sistema para realização de medidas de XEOL

Em projeto de auxílio regular à pesquisa aprovado pela FAPESP (Processo n.º. 2007/55332-7), propôs-se a montagem de um sistema versátil para a detecção da luminescência com excitação por raios X de óxidos inorgânicos, complexos e compostos em diferentes conformações. Para tal, foi adotada a premissa de manter a precisão da resposta luminescente da amostra frente à excitação por raios X, independentemente da natureza do material, preservando todos os aspectos de segurança.

O sistema descrito nesta seção foi montado pelo Laboratório de Materiais Luminescentes no Instituto de Química da Unesp - Campus de Araraquara. O projeto, de responsabilidade da **Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos**, foi desenvolvido em colaboração com o **Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim** e com o **Prof. Dr. Nilso Barelli** e contou com a participação de todos os integrantes do grupo de pesquisa. É importante destacar a parceria com o **Dr. Ferminio Cesar Polachini**, responsável pela engenharia do porta-amostras e do criostato-forno descritos a seguir. O autor desta dissertação teve participação ativa na montagem do sistema, no gerenciamento dos recursos do projeto, nas discussões sobre a

instrumentação, na calibração, testes e adaptação do sistema, bem como no uso do mesmo para a realização de medidas de luminescência com excitação por raios X.

O sistema de detecção foi montado isolado do sistema de excitação (difratômetro de raios X adaptado como fonte), garantindo assim a integridade física dos usuários. Além disso, também foi priorizada a versatilidade do sistema de detecção escolhido para compor a instrumentação, para que o sistema não se limite exclusivamente à fonte de excitação disponível (difratômetro de raios X), mas para que possa, futuramente, ser acoplado a outras fontes de excitação. O fenômeno da cintilação também pode se revelar através da excitação de um cintilador por diferentes tipos de radiações ionizantes, que incluem os raios γ e os feixes de partículas (elétrons, prótons, nêutrons, etc.). Portanto, eventualmente, o sistema pode ser adaptado e utilizado com outras fontes de excitação. Além disso, também se ressalta que podem ser utilizadas fontes de excitação UV-vis ou lasers, possibilitando a realização de medidas de luminescência convencionais e de conversão ascendentes.

O sistema para a realização de medidas de luminescência com excitação por raios X (*X-rays excited optical luminescence*, XEOL) foi montado utilizando um difratômetro de raios X (Rigaku, com anodo de cobre estático) como fonte de excitação. Detalhes da adaptação do suporte central e do porta-amostras ao difratômetro de raios X são apresentados na **Figura 7**.

O suporte central, produzido em alumínio anodizado, contém o porta-amostras e é acoplado ao trilho do difratômetro, garantindo que o feixe de radiação X incida diretamente sobre a amostra e, tomando como referência o plano que contém a amostra, a saída para a fibra óptica encerra um ângulo de $22,5^\circ$ com o feixe incidente de raios X, possibilitando a aquisição de espectros em modo *front-face*, como mostrado nas **Figuras 7(a)** e **7(b)**. Medidas de luminescência realizadas em modo *front-face* ($22,5^\circ$) permitem a aquisição de sinal luminoso com menor espalhamento da radiação incidente.

O porta-amostras, mostrado em detalhe na **Figura 7(c)**, também foi produzido em alumínio anodizado e possui diâmetro de 0,5 cm e profundidade de 0,1 cm, permitindo que as medidas sejam realizadas com pequena quantidade de material. Para a realização de medidas com amostras na forma de pó são requeridos aproximadamente 100 mg do material. No caso de filmes, uma área de $0,20 \text{ cm}^2$ é suficiente.

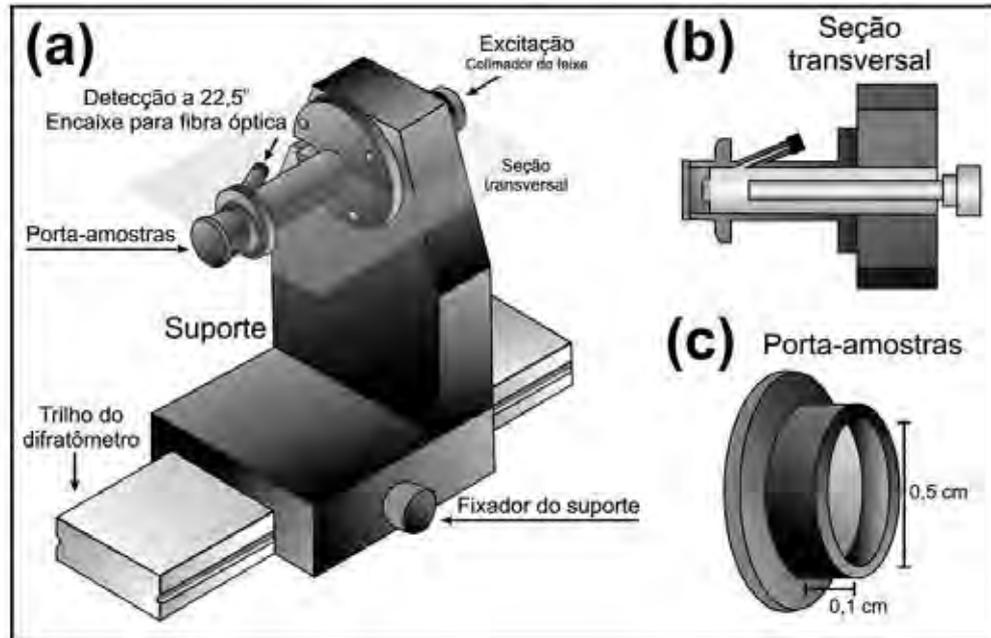


Figura 7. (a) Representação esquemática da montagem do suporte central construído para a realização de medidas de luminescência com excitação por raios X. (b) Seção transversal superior do sistema central com os detalhes da entrada do feixe de excitação, a posição do porta-amostras e a conexão para feixe de fibra óptica em ângulo *front-face*. (c) Ampliação da representação esquemática do porta-amostras.

A luminescência da amostra é coletada através de fibra óptica (SR-OPT-8050, RoMack Inc., com diâmetro de caroço de 100 μm e comprimento total de 6,0 m) otimizada para as regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético, que é conectada a um espectrofotômetro (SHAMROCK 303i, Andor Tech.) que contém um adaptador tipo X-Y ajustável específico para fibra óptica.

O espectrofotômetro é munido de uma torreta contendo três grades de difração com diferentes resoluções. O sinal de luminescência é registrado em uma câmera CCD de 2048 x 512 pixels (NEWTON USB DU940N-BV, Andor Tech.), que permite a aquisição simultânea de luz em um determinado intervalo de comprimentos de onda. A região de resposta espectral total do instrumento, levando em conta todos os componentes ópticos (fibra, filtros, grades de difração e sistema CCD de detecção), abrange a região de 190 a 1000 nm. É importante destacar que o intervalo no qual as medidas são realizadas é determinado pela grade de difração utilizada, como mostrado na **Tabela 2**, e que esse intervalo deve estar contido na região de resposta espectral total, ou seja, entre 190 e 1000 nm.

Tabela 2. Especificações gerais das grades de difração disponíveis no espectrofotômetro utilizado na realização de medidas de luminescência com excitação por raios X.

Grade	Especificação	Intervalo / nm	Resolução / nm
1	<i>Grating</i> 150 linhas mm ⁻¹ , 300 nm <i>Blaze</i>	590	0,30
2	<i>Grating</i> 600 linhas mm ⁻¹ , 300 nm <i>Blaze</i>	140	0,07
3	<i>Grating</i> 2400 linhas mm ⁻¹ , 190-800 nm <i>Blaze</i>	17	< 0,01

O espectrofotômetro também contém uma roda de filtros ópticos que permite o acoplamento de até seis filtros. Uma das disposições está sem filtro, permitindo a abrangência de toda a região da resposta espectral do instrumento (190 a 1000 nm), útil em medidas de cintilação, uma vez que não há transmissão de raios X através da fibra óptica e a câmera CCD não detecta fótons nessa faixa de energia. Nas demais disposições, estão posicionados cinco filtros ópticos tipo *cut-off* (300, 400, 450, 500 e 550 nm, Andor Tech.), úteis em medidas de luminescência com excitação na região ultravioleta ou visível.

A parte do sistema responsável pela excitação da amostra, que inclui o difratômetro de raios X e o suporte central que contém o porta-amostras, foi isolada por um anteparo revestido de chumbo para evitar transmissão da radiação ionizante, já que a utilização do tubo de raios X é adaptada da utilização original (medidas cristalográficas), garantindo assim a segurança dos usuários durante a realização das medidas. A espessura do revestimento de chumbo foi determinada em 0,10 cm, espessura suficiente para atenuar o feixe de raios X e garantir doses inferiores às máximas permitidas pelo Ministério da Saúde para trabalhadores com radiações ionizantes.

Na **Figura 8** são mostradas fotografias do sistema montado para medidas de luminescência com excitação por raios X.

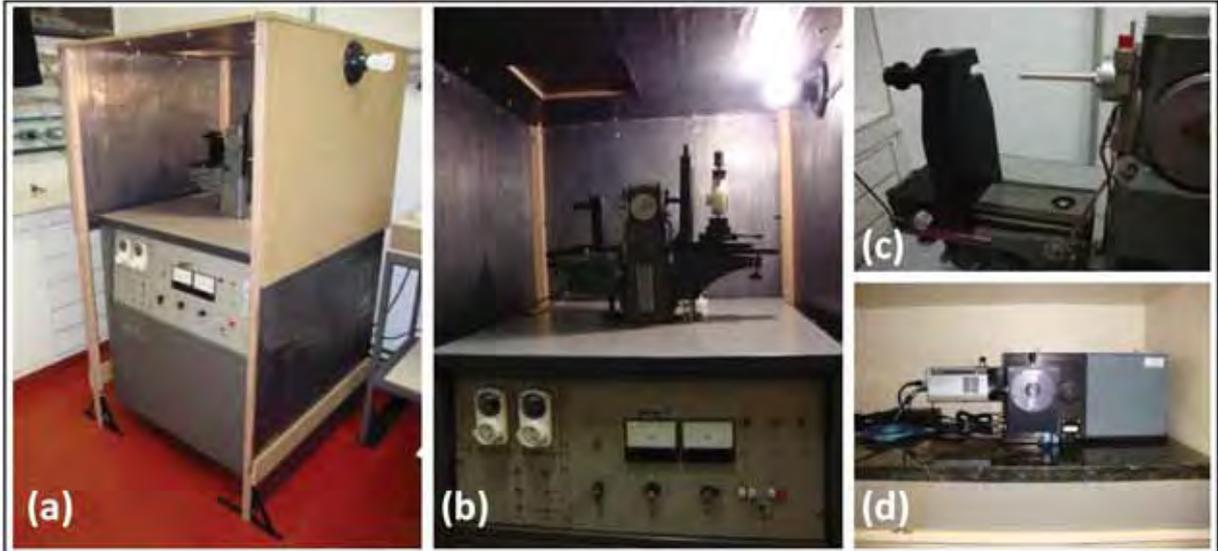


Figura 8. Sistema montado para a realização de medidas de luminescência com excitação por raios X. **(a)** Visão geral do sistema de excitação, difratômetro de raios X e anteparo revestido de chumbo. **(b)** Detalhes do sistema de excitação. **(c)** Suporte central acoplado ao trilho do difratômetro de raios X e colimador do feixe de raios X. **(d)** Espectrofotômetro e câmera CCD para detecção do sinal de luminescência.

Os parâmetros de excitação e detecção que podem ser controlados na realização das medidas de XEOL são energia e potência do feixe de raios X (parâmetros de excitação) e fenda, tempo de aquisição de grade de difração (parâmetros de detecção). O controle adequado desses parâmetros permite a realização de medidas com alta resolução e sensibilidade. Nesta seção, serão apresentados alguns resultados das medidas de XEOL do material $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%-mol para demonstrar as funcionalidades e potencialidades do sistema montado, como a influência da grade de difração, da fenda e do tempo de aquisição na resposta instrumental.

Na **Figura 9**, são apresentados os espectros de emissão da amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%-mol obtidos sob excitação por raios X, utilizando as diferentes grades de difração disponíveis (ver **Tabela 2**). É possível observar os diferentes intervalos de comprimentos de onda que cada grade abrange e notam-se nitidamente as diferenças de resolução e intensidade nos perfis espectrais obtidos ao se utilizar cada uma das grades. Com a Grade 1, é possível adquirir espectros de emissão que abrangem toda a região visível do espectro eletromagnético, com elevada intensidade, porém com menor resolução. Esta grade é ideal para realização de medidas de XEOL de compostos cuja banda de emissão é larga e intensa. Utilizando a Grade 2, é possível manter a intensidade do sinal detectado relativamente alta e aumentar a resolução, no entanto, o intervalo de comprimentos de onda se restringe a 140 nm. Por sua vez, a utilização da Grade 3 permite aumentar significativamente a resolução espectral, porém

há perda significativa da intensidade do sinal detectado e o intervalo de medida é de apenas 17 nm. Essa grade é ideal para verificar os desdobramentos de bandas de emissão. Na **Figura 9**, por exemplo, é possível observar todos os desdobramentos $2J+1$ (5 bandas) da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do íon Eu^{3+} ao se utilizar a Grade 3.

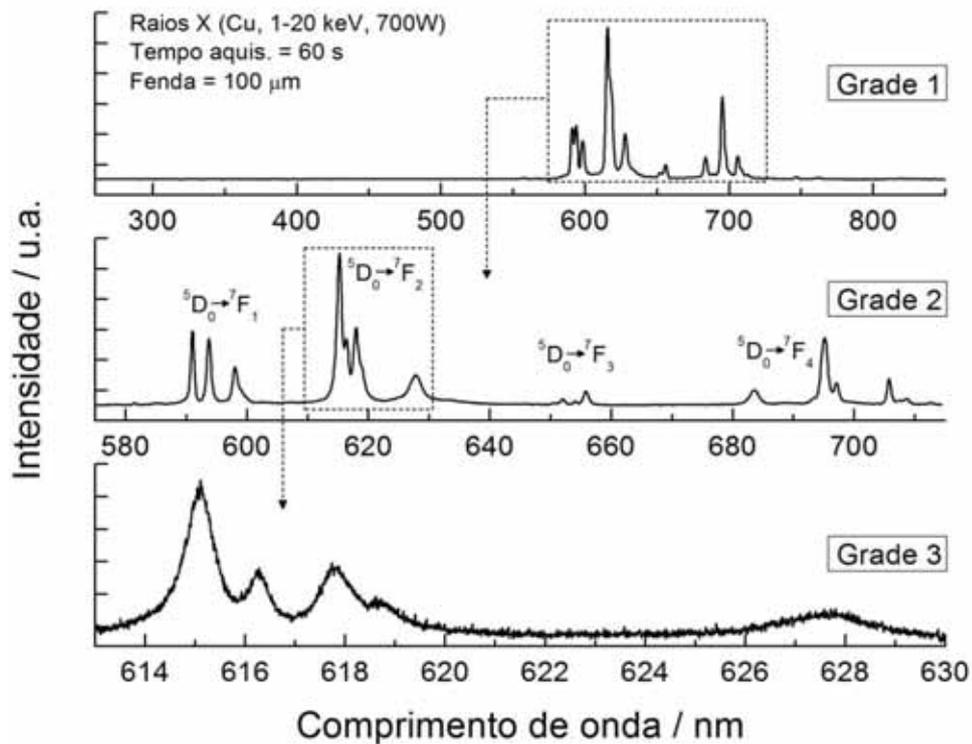


Figura 9. Espectros de emissão da amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%-mol obtidos sob excitação por raios X utilizando as três diferentes grades disponíveis no espectrofotômetro.

Na **Figura 10**, são apresentados os espectros de emissão da amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%-mol obtidos sob excitação por raios X, utilizando diferentes fendas. Analisando a **Figura 10(a)**, é possível observar que a abertura da fenda permite a aquisição de maior número de fótons emitidos, aumentando a intensidade do sinal detectado, no entanto, tem-se como consequência a diminuição na resolução do espectro obtido. No perfil espectral obtido com fenda igual a 10 μm , apesar de apresentar baixa intensidade, é possível observar todos os desdobramentos da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do íon Eu^{3+} . A influência da abertura da fenda na resolução e na intensidade dos perfis espectrais obtidos se verifica apenas para valores inferiores a 200 μm . Acima desse valor de fenda, a contagem de fótons que chega ao espectrofotômetro permanece praticamente inalterada, como pode ser observado na **Figura 10(b)**, pois é restringida pelo diâmetro de caroço da fibra óptica (100 μm).

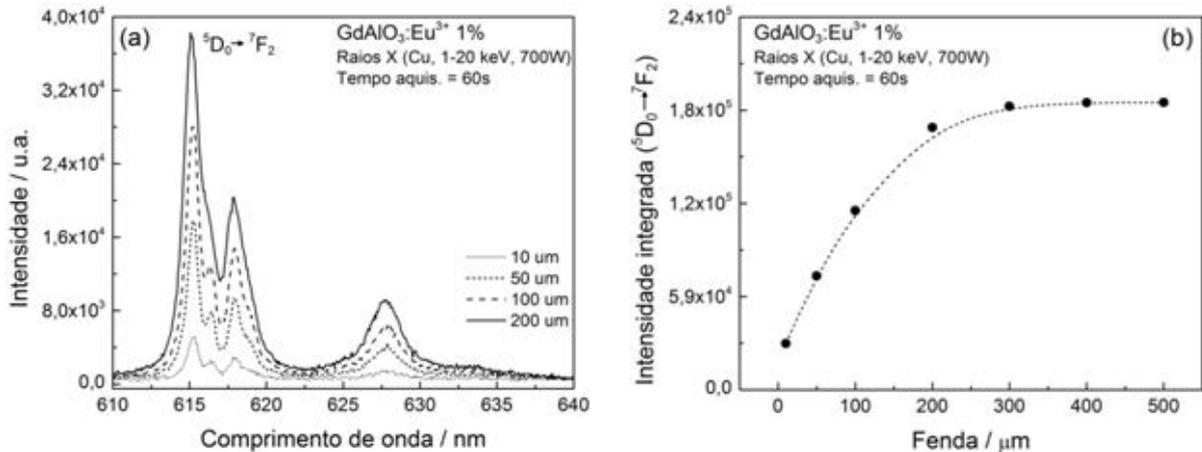


Figura 10. (a) Espectros de emissão da amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%-mol obtidos sob excitação por raios X utilizando diferentes fendas. (b) Intensidade integrada da banda atribuída à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} em função da fenda utilizada na aquisição dos espectros.

Na **Figura 11**, são apresentados os espectros de emissão da amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%-mol obtidos sob excitação por raios X, utilizando diferentes tempos de aquisição. Como pode ser observado, quanto maior o tempo de aquisição, maior será a intensidade do sinal de luminescência detectado, como observado na **Figura 11(a)**. A variação da intensidade do sinal com o tempo de aquisição é linear, como observado na **Figura 11(b)**. Por outro lado, radiações ionizantes podem causar danos permanentes ao material, influenciando em suas propriedades luminescentes. O controle do tempo de aquisição é essencial, pois estabelece limites para a obtenção de espectros precisos com tempos pequenos em relação ao tempo total de irradiação.

Além disso, deve ser estabelecido um compromisso entre o tempo de aquisição e a fenda utilizada, pois a variação desses parâmetros possibilita a obtenção de espectros com resolução alta e relação sinal-ruído elevada. Por exemplo, é possível aumentar a resolução do perfil espectral diminuindo a fenda instrumental e compensar a perda de intensidade aumentando o tempo de aquisição da medida.

É importante destacar que os espectros registrados pelo espectrofotômetro não consideram a eficiência quântica instrumental dos sistemas de detecção (grades de difração e câmera CCD). Dessa forma, para maior confiabilidade nos resultados obtidos, a correção é realizada manualmente utilizando os dados de eficiência quântica das grades de difração e da câmera CCD fornecidos pelo fabricante (Andor Tech.). A **Figura 12** compara dois espectros de emissão (normalizados) da amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%-mol obtidos sob excitação por raios X, sendo um deles corrigido e o outro não.

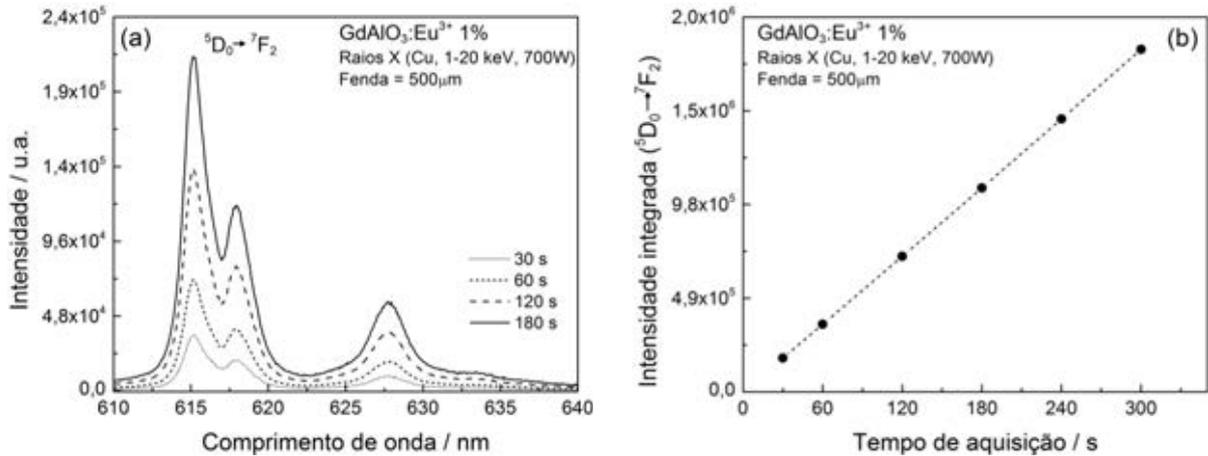


Figura 11. (a) Espectros de emissão da amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%-mol obtidos sob excitação por raios X utilizando diferentes tempos de aquisição. (b) Intensidade integrada da banda atribuída à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} em função do tempo de aquisição utilizado na aquisição dos espectros.

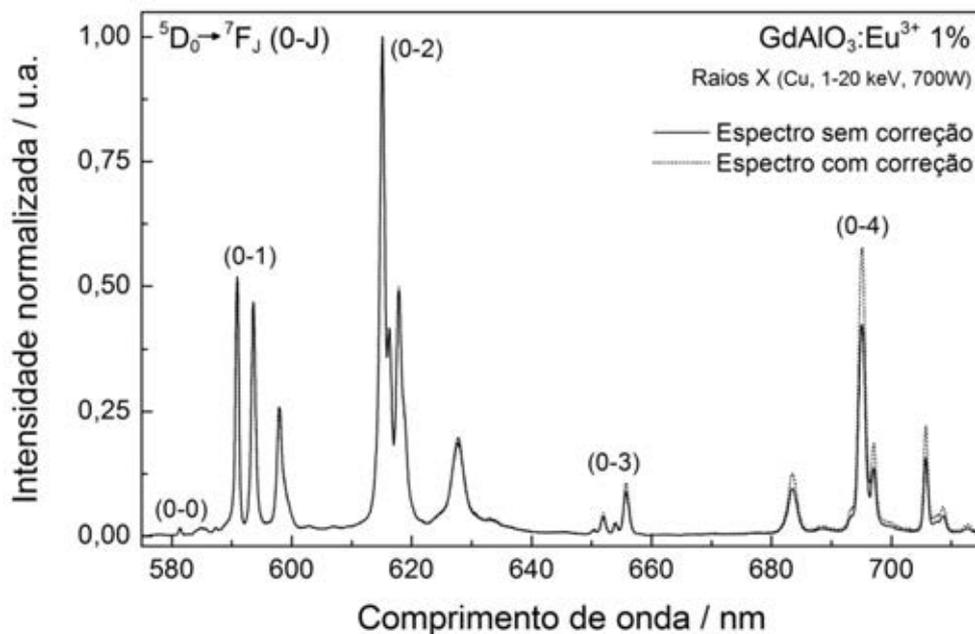


Figura 12. Espectros de emissão da amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%-mol obtidos sob excitação por raios X com e sem correção.

A correção leva em conta a sensibilidade do sistema de detecção em cada comprimento de onda. Por exemplo, em geral, a sensibilidade dos fotodetectores (incluindo as câmeras CCD) é pequena na região acima de 650 nm. Dessa forma, faz-se necessária a correção, principalmente se a amostra apresenta emissão nas regiões de menor sensibilidade. Assim, é importante observar na **Figura 12** a alteração na intensidade de emissão nas regiões acima de 650 nm, que incluem as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, após a correção.

O sistema montado também permite a realização de medidas de luminescência com excitação por raios X na faixa de temperatura que varia de -196°C (N_2 líquido) a 700°C . Para a realização dessas medidas foi construído um criostato-forno, instrumento confeccionado em aço inoxidável e constituído basicamente de três componentes: (i) componente interno, (ii) corpo do criostato-forno e (iii) controlador de temperatura. O conjunto que constitui o criostato-forno é mostrado na **Figura 13(a)**.

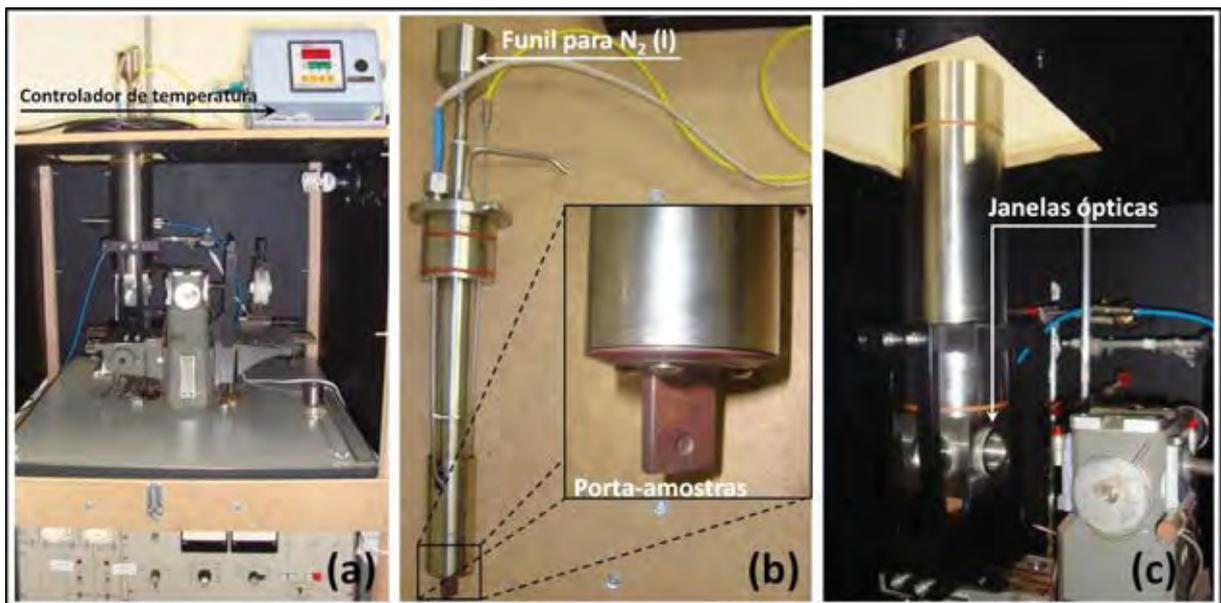


Figura 13. (a) Visão geral do criostato-forno utilizado em medidas de extinção térmica de luminescência. (b) Parte interna do criostato-forno. (c) Parte externa do criostato-forno. (d) Controlador de temperatura.

O componente interno, mostrado na **Figura 13(b)**, é similar a um dedo frio. O porta-amostras (extremidade inferior do componente interno) foi manufacturado em cobre e está em contato com um reservatório de nitrogênio líquido para a realização de medidas em baixas temperaturas (até -196°C). Além disso, o porta-amostras de cobre também foi envolto com elementos resistivos responsáveis pelo aquecimento da amostra nas medidas em altas temperaturas (até 700°C). As dimensões do porta-amostras (concauidade cilíndrica com diâmetro de 0,5 cm e profundidade de 0,1 cm) são as mesmas daquele utilizado nas medidas convencionais de XEOL.

A medição da temperatura do sistema é feita em dois pontos do componente interno, sendo um termopar ligado ao porta-amostras e o outro em contato com o reservatório de nitrogênio e com os elementos resistivos.

O componente interno é encaixado no corpo do criostato-forno, mostrada na **Figura 13(c)**, que é formado por um cilindro de aço inoxidável com espessura de aproximadamente 10 mm ligado a uma câmara cúbica na sua extremidade inferior. A câmara cúbica é esférica em seu interior (esfera inscrita em um cubo) e possui janelas ópticas para entrada da radiação de excitação e saída do sinal de luminescência nas suas quatro faces laterais e na face inferior. Quando o componente interno é encaixado no corpo do criostato-forno, o porta-amostras contido no componente interno fica alinhado ao centro das janelas ópticas da parte cúbica do corpo do criostato-forno. O componente interno fica em contato apenas com a parte superior do corpo do criostato-forno, onde é feita a vedação através de anéis do tipo *o-ring*. A mesma vedação é utilizada entre as janelas ópticas e o cubo de aço inoxidável do corpo do instrumento. O espaço intermediário entre o componente interno e o corpo do criostato-forno é submetido a vácuo gerado por uma bomba de vácuo (LIOTOP, modelo MM 714A Term.), a fim de evitar condensação de água (no caso de medidas em baixa temperatura) ou transmissão de calor para o corpo do criostato-forno (no caso de medidas em altas temperaturas). A pressão interna é monitorada durante todo o experimento.

O posicionamento do porta-amostras em relação às janelas ópticas é feito por escalas de ângulos no encaixe entre o componente interno e o corpo do criostato-forno. Assim, apesar das janelas ópticas serem fixas nas faces da câmara cúbica, o porta-amostras tem liberdade de movimentação de 360° ao redor do eixo vertical do corpo do instrumento, possibilitando acesso da face da amostra a todas as janelas ópticas laterais. Além disso, essa movimentação permite o ajuste entre o ângulo do feixe de excitação com o eixo no qual é feita a coleta do sinal de luminescência. Entre duas janelas laterais consecutivas, o ajuste está entre 0 e 90° , possibilitando medidas em ângulo de $22,5^\circ$ (medidas em modo *front-face*), tal como aquelas feitas no sistema convencional de medição de luminescência com excitação por raios X.

Foram manufaturadas duas janelas ópticas de quartzo (circulares com 50 mm de diâmetro e 1 mm de espessura) e cinco janelas em aço inox (nas mesmas dimensões), das quais uma permite encaixe de fibra óptica através de conector SMA. A temperatura das janelas de aço é monitorada durante todo o experimento com a finalidade de verificar a condução de calor (mesmo sob alto vácuo) e proteger a fibra óptica.

O corpo do forno é sustentado em um suporte, construído em alumínio anodizado, que é acoplado ao trilho do difratômetro de raios X, assim como o suporte utilizado para medidas convencionais de XEOL, de tal modo que o feixe incidente de raios X coincide com o centro de uma das janelas de quartzo e conseqüentemente com a amostra no porta-amostras de cobre.

Para realização de medidas em baixas temperaturas, a adição de N_2 (l) é feita através de um funil de aço inoxidável. Durante medidas que requerem resfriamento, tanto o funil como o corpo cilíndrico externo do criostato-forno é revestido com tecido (tipo feltro), evitando a condensação de água ou a formação de gelo nas paredes do equipamento. O resfriamento da amostra no porta-amostras de cobre é realizado por condução térmica, ou seja, o porta-amostras de cobre é resfriado pela adição de N_2 (l) e a amostra resfriada pelo contato com o porta-amostras. A condução de calor entre o porta-amostras de cobre e a amostra (não metálica) é lenta de tal forma que, após 30 min do início da adição de N_2 (l) ao sistema, enquanto a temperatura do porta-amostras é de -196°C , a temperatura da amostra varia entre -135 e -120°C . Em geral, a temperatura mínima utilizada é de -120°C , pois esta temperatura é atingida rapidamente (em aproximadamente 20 min) após o início da adição de N_2 (l) e é suficiente para o estudo inicial da extinção térmica da luminescência.

A partir do momento em que a temperatura mínima é estabelecida (aproximadamente -120°C), uma sequência de aquecimento é programada. O controlador de temperatura (FLYEVEER, modelo FE50RPN) apresenta apenas sistema de controle de aquecimento e patamares de temperatura só podem ser estabelecidos via *software* do equipamento em temperaturas superiores a 0°C . Apesar da possibilidade de controlar via *software* a taxa de aquecimento, o estabelecimento de patamares entre a temperatura mínima e 0°C é feito manualmente por adição de N_2 (l) no reservatório e aquecimentos esporádicos da resistência. Os patamares estabelecidos em temperaturas negativas, apesar de serem controlados manualmente, apresentam pequenos desvios, menores ou iguais a $\pm 1,5^\circ\text{C}$.

A partir de 0°C , é possível estabelecer todas as condições de controle do aquecimento via *software*, que incluem taxa de aquecimento, temperatura e tempo de patamar. Apesar de poder atingir temperaturas em torno de 700°C , o patamar de temperatura máximo estabelecido nas medidas iniciais foi de 300°C , a fim de preservar o equipamento.

3.5 Caracterizações

3.5.1 Difractometria de raios X (DRX)

As amostras nominalmente puras e dopadas foram caracterizadas por difratometria de raios X em difratômetro SIEMMENS utilizando radiação $K\alpha_1$ do cobre ($1,5418\text{\AA}$) e monocromador curvo de grafite. Os difratogramas foram obtidos com velocidade de varredura de $0,02^\circ/2s$, no intervalo 2θ de 4° a 70° .

3.5.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

As amostras nominalmente puras e dopadas foram caracterizadas através de espectroscopia vibracional na região do infravermelho utilizando espectrofotômetro PERKIN ELMER, FT-IR SPECTRUM 2000, com transformada de Fourier. As amostras foram diluídas em KBr e submetidas a uma pressão de aproximadamente 10kbar em prensa uniaxial para a conformação de pastilhas transparentes. A região analisada foi de 400 a 4000 cm^{-1} .

3.5.3 Espectroscopia de fotoluminescência (EFL)

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

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

As amostras foram excitadas por radiação X gerada em difratômetro de raios X utilizando uma faixa de energia que compreende todo o espectro de radiação X do cobre (incluindo o espectro contínuo e as linhas características do elemento, K_{α} e K_{β}). A emissão foi coletada por fibra óptica em modo *front-face* ($22,5^{\circ}$) e detectada em espectrofotômetro acoplado a uma câmera CCD. As medidas de extinção térmica da cintilação foram realizadas na faixa de temperatura de -120 a 300°C. Detalhes da instrumentação montada para realização de medidas de XEOL foram descritos na **Seção 3.4**. As medidas foram realizadas utilizando fenda de 100 μm e tempo de aquisição de 60 s. Os espectros das amostras dopadas com Eu^{3+} foram registrados utilizando a Grade 2 (resolução de 0,07 nm), enquanto que os espectros das amostras dopadas com Tb^{3+} e Pr^{3+} foram registrados utilizando a Grade 1 (resolução de 0,30 nm).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Difratomia de raios X (DRX)

Nas **Figuras 14 e 15** são mostrados, respectivamente, os difratogramas de raios X das amostras de GdAlO_3 nominalmente puro e contendo as maiores concentrações de dopante (Eu^{3+} , Tb^{3+} ou Pr^{3+}) preparadas neste trabalho. Comparando os difratogramas dos compostos cristalinos com a ficha JCPDF n°. 46-395 referente ao aluminato de gadolínio (estrutura peroviskita ortorrômbica e grupo espacial $Pbnm$), constata-se que a fase GdAlO_3 foi obtida, não sendo observados picos referentes a fases espúrias, como Gd_2O_3 ou Al_2O_3 . A ausência de fases espúrias nas amostras dopadas indica que não há segregação de fases, ou seja, há a substituição dos íons Gd^{3+} pelos íons dopantes no retículo cristalino. A obtenção de uma solução sólida pode ser atribuída ao método de síntese, que possibilita a mistura dos íons de forma homogênea e à proximidade dos raios iônicos dos íons Gd^{3+} (93,8 pm), Eu^{3+} (94,7 pm), Tb^{3+} (92,3 pm) e Pr^{3+} (99,0 pm).

Na **Tabela 3** estão os valores de distância interplanar (d_{hkl}) e intensidade relativa (I/I_0) associados a cada um dos planos hkl observados nos difratogramas de raios X das amostras de GdAlO_3 nominalmente puras e dopadas com Eu^{3+} , Tb^{3+} e Pr^{3+} .

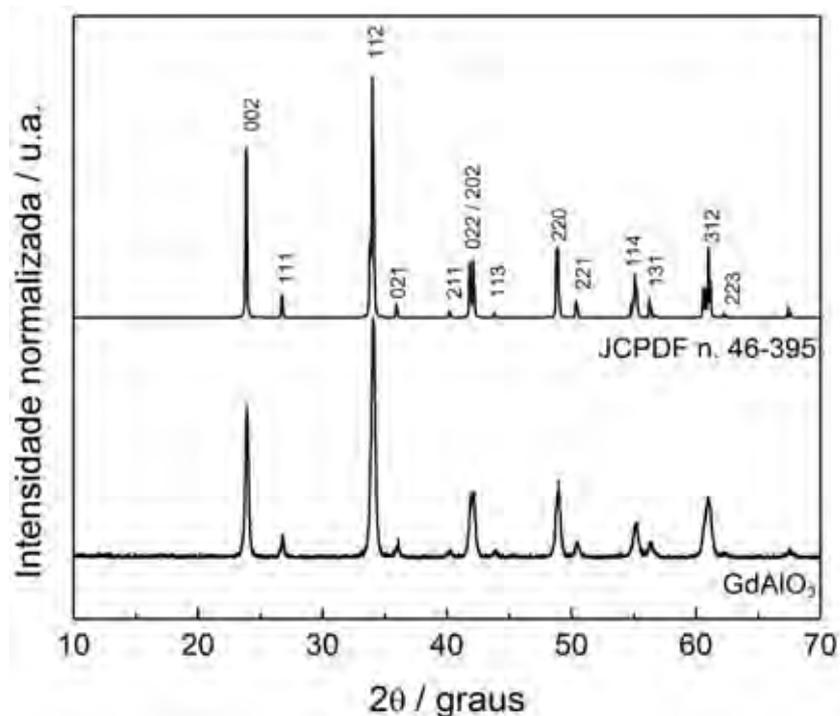


Figura 14. Difratomias de raios X da amostra nominalmente pura de GdAlO_3 e da ficha cristalográfica JCPDF n°. 46-395 (GdAlO_3 , peroviskita ortorrômbica, grupo espacial $Pbnm$).

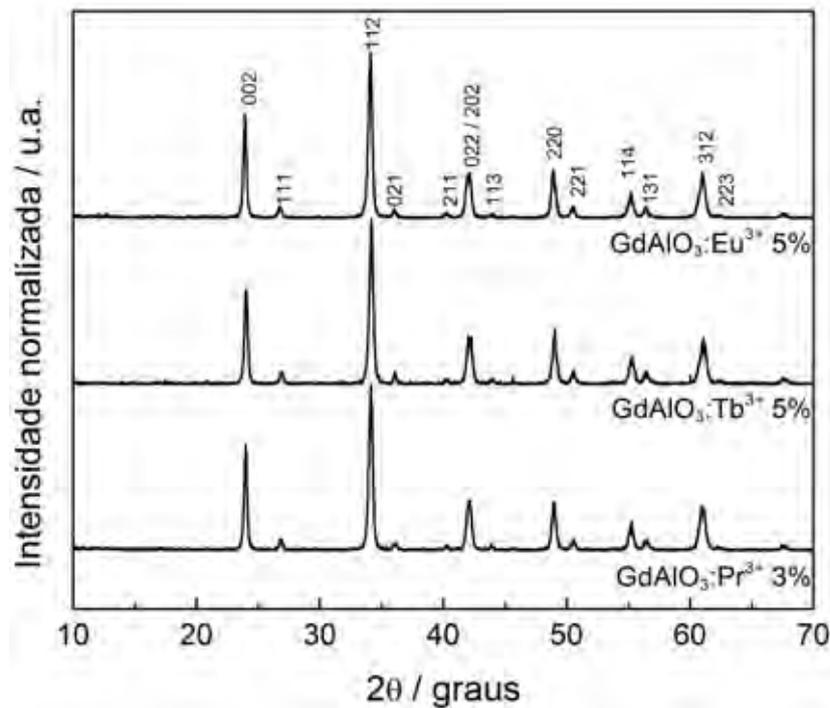


Figura 15. Difratogramas de raios X das amostras de GdAlO_3 dopadas com Eu^{3+} , Tb^{3+} e Pr^{3+} contendo as maiores concentrações de dopante preparadas neste trabalho.

Tabela 3. Distâncias interplanares e intensidades relativas associadas aos planos hkl observados nos difratogramas de raios X das amostras de GdAlO_3 nominalmente puras e dopadas com íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Pr^{3+} .

Amostra		Planos hkl									
		002	111	112	021	202	220	221	114	131	312
GdAlO_3	$d_{hkl} / \text{Å}$	3,72	3,33	2,63	2,49	2,15	1,86	1,81	1,67	1,63	1,52
	$I/I_0 / \%$	65	8	100	6	23	28	7	15	7	27
$\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%-mol	$d_{hkl} / \text{Å}$	3,71	3,33	2,63	2,49	2,14	1,86	1,81	1,66	1,63	1,52
	$I/I_0 / \%$	62	9	100	6	30	31	7	16	7	28
$\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 3,0%-mol	$d_{hkl} / \text{Å}$	3,71	3,32	2,62	2,49	2,14	1,86	1,81	1,66	1,63	1,52
	$I/I_0 / \%$	63	8	100	5	32	33	7	16	7	31
$\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 5,0%-mol	$d_{hkl} / \text{Å}$	3,72	3,33	2,63	2,49	2,14	1,86	1,81	1,66	1,63	1,52
	$I/I_0 / \%$	63	7	100	6	27	30	8	17	7	28
$\text{GdAlO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 1,0%-mol	$d_{hkl} / \text{Å}$	3,71	3,32	2,63	2,49	2,14	1,86	1,80	1,66	1,63	1,52
	$I/I_0 / \%$	66	9	100	7	30	30	6	16	7	25
$\text{GdAlO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 3,0%-mol	$d_{hkl} / \text{Å}$	3,71	3,32	2,62	2,49	2,14	1,86	1,80	1,66	1,63	1,51
	$I/I_0 / \%$	64	9	100	6	29	33	7	18	8	28
$\text{GdAlO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 5,0%-mol	$d_{hkl} / \text{Å}$	3,70	3,32	2,62	2,49	2,14	1,86	1,80	1,66	1,63	1,52
	$I/I_0 / \%$	58	7	100	8	29	34	9	17	8	29
$\text{GdAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 0,5%-mol	$d_{hkl} / \text{Å}$	3,70	3,32	2,62	2,49	2,14	1,86	1,81	1,66	1,63	1,52
	$I/I_0 / \%$	61	7	100	5	28	29	8	16	7	27
$\text{GdAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 1,0%-mol	$d_{hkl} / \text{Å}$	3,71	3,33	2,62	2,49	2,14	1,86	1,80	1,66	1,63	1,52
	$I/I_0 / \%$	57	7	100	6	29	30	7	16	8	26
$\text{GdAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 3,0%-mol	$d_{hkl} / \text{Å}$	3,71	3,32	2,62	2,48	2,14	1,86	1,80	1,66	1,63	1,52
	$I/I_0 / \%$	64	7	100	5	30	30	7	18	7	27

Para a obtenção do material LuAlO_3 , a síntese foi realizada obedecendo a proporção 1:1 entre Lu:Al. O difratograma de raios X do pó obtido, mostrado na **Figura 16**, evidencia que ao invés da obtenção da fase de LuAlO_3 (estrutura perovskita ortorrômbica), foi obtida uma mistura das fases de óxido de lutécio, Lu_2O_3 , e de fases diferentes de aluminato de lutécio, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (estrutura granada, *garnet*) e $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (estrutura monoclinica).

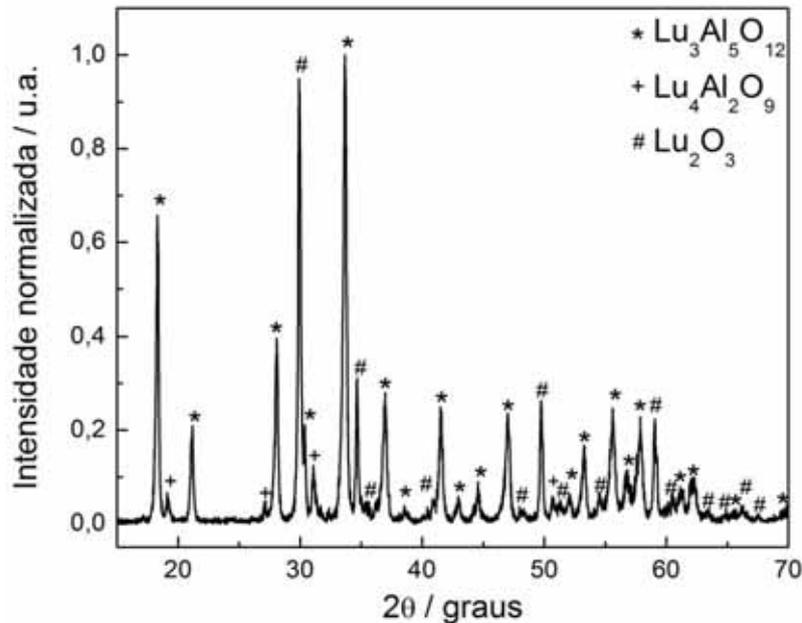


Figura 16. Difratograma de raios X do produto obtido para a proposta de obtenção da fase com estrutura perovskita do aluminato de lutécio, LuAlO_3 .

De acordo com a literatura a fase de aluminato de lantanídeo com estrutura perovskita, LnAlO_3 , quando obtida a pressão ambiente (~ 1 atm) via reação de estado sólido, só é estável para os íons lantanídeos de maior raio, ou seja, para a série de lantanídeos do íon La^{3+} ao íon Dy^{3+} (KANKE; NAVROTSKY, 1998). Com a diminuição do tamanho dos íons Ln^{3+} , os materiais tendem a cristalizar nas estruturas monoclinica ($\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$) e granada ($\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), como mostra a **Tabela 4**.

De fato, também são essas as fases observadas por difratometria de raios X para o produto da síntese via método dos precursores poliméricos proposta para a obtenção da fase LuAlO_3 (estrutura perovskita). A formação desses produtos a partir da estequiometria utilizada na proposta pode ser representada pelas seguintes equações químicas:

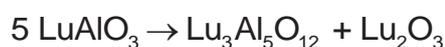


Tabela 4. Sistemas de aluminato de lantanídeo observados em pressão ambiente para os diferentes íons lantanídeos. A estrutura peroviskita é representada por LnAlO_3 , a estrutura monoclínica por $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ e a estrutura granada por $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (KANKE; NAVROTSKY, 1998).

Íon lantanídeo	Estrutura de aluminato de lantanídeo estável (~ 1 atm)
La^{3+}	LaAlO_3
Pr^{3+}	PrAlO_3
Nd^{3+}	NdAlO_3
Sm^{3+}	$\text{SmAlO}_3, \text{Sm}_4\text{Al}_2\text{O}_9$
Eu^{3+}	$\text{EuAlO}_3, \text{Eu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$
Gd^{3+}	$\text{GdAlO}_3, \text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9, \text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
Tb^{3+}	$\text{TbAlO}_3, \text{Tb}_4\text{Al}_2\text{O}_9, \text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
Dy^{3+}	$\text{DyAlO}_3, \text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9, \text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
Ho^{3+}	$\text{Ho}_4\text{Al}_2\text{O}_9, \text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
Er^{3+}	$\text{Er}_4\text{Al}_2\text{O}_9, \text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
Tm^{3+}	$\text{Tm}_4\text{Al}_2\text{O}_9, \text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
Yb^{3+}	$\text{Yb}_4\text{Al}_2\text{O}_9, \text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
Lu^{3+}	$\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9, \text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

A fase LuAlO_3 somente é estável em uma faixa estreita de temperatura que varia de 1750 a 1930°C (KLIMM, 2010), sendo relatada a obtenção desta fase somente através de sínteses envolvendo elevadas pressões (KANKE; NAVROTSKY, 1998). Deste modo, a obtenção de compostos de matriz LuAlO_3 , interessantes para estudo e comparação com os compostos de matriz GdAlO_3 , foi descartada neste trabalho. As fases de estrutura monoclínica e granada também são de interesse na área de cintilação, mas o estudo dessas fases extrapola o escopo deste trabalho.

Assim, foram estudados os limites de incorporação de Lu^{3+} na matriz de aluminato de gadolínio, GdAlO_3 , com a finalidade de obter compostos de matriz mista $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ aliando as propriedades de densidade e número atômico dos íons Lu^{3+} com as propriedades de transferência de energia dos íons Gd^{3+} para ativadores.

Como discutido anteriormente, a fase de aluminato de lantanídeo com estrutura peroviskita, LnAlO_3 , só é estável para a série de lantanídeos do íon La^{3+} ao íon Dy^{3+} , dessa forma pode-se estabelecer o raio do íon Dy^{3+} (91,2 pm) como sendo o raio limite para a formação da fase peroviskita, ou seja, se o raio do íon Ln^{3+} for maior ou igual ao raio do íon Dy^{3+} , então o composto do tipo LnAlO_3 pode ser formado.

Se considerarmos que, em uma solução sólida contendo os íons Gd^{3+} e Lu^{3+} , o raio do íon Ln^{3+} ($r_{Ln^{3+}}$) pode ser dado como a média ponderada dos raios dos íons Gd^{3+} e Lu^{3+} , então o raio do íon Ln^{3+} na solução sólida pode ser escrito como mostra a **Equação 3**.

$$r_{Ln^{3+}} = (1-x)r_{Gd^{3+}} + x r_{Lu^{3+}} \quad \text{Equação 3}$$

Na **Equação 3**, $r_{Gd^{3+}}$ é o raio iônico do íon Gd^{3+} (93,8 pm), $r_{Lu^{3+}}$ é o raio iônico do íon Lu^{3+} (86,1 pm) e x é a concentração (%-mol) incorporada de Lu^{3+} na matriz mista. Assim, a fase perovskita de $LnAlO_3$ para a matriz mista $Gd_{1-x}Lu_xAlO_3$ será formada quando a concentração de Lu^{3+} satisfazer a expressão representada pela **Equação 4**, na qual $r_{Dy^{3+}}$ é o raio do íon disprósio (91,2 pm).

$$r_{Ln^{3+}} \geq r_{Dy^{3+}} \Rightarrow (1-x)r_{Gd^{3+}} + x r_{Lu^{3+}} \geq r_{Dy^{3+}} \quad \text{Equação 4}$$

A **Figura 17** mostra a variação do raio do íon lantanídeo, $r_{Ln^{3+}}$, com a concentração de Lu^{3+} na matriz. É possível observar que o $r_{Ln^{3+}}$ é maior que o raio do íon Dy^{3+} para concentrações de Lu^{3+} inferiores a 33%-mol.

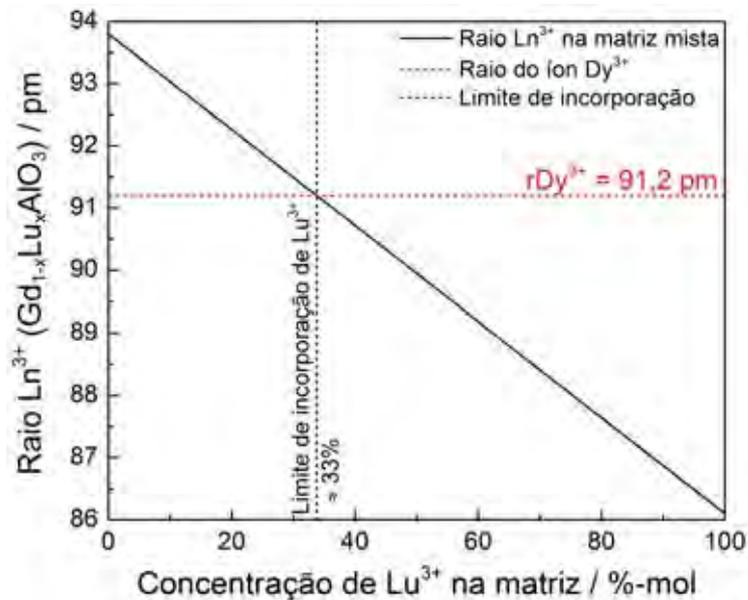


Figura 17. Variação do raio do íon Ln^{3+} na matriz mista $Gd_{1-x}Lu_xAlO_3$ em função da concentração (%-mol) de Lu^{3+} na matriz.

Dessa forma, é esperado que a solução sólida e a fase perovskita de $Gd_{1-x}Lu_xAlO_3$ seja formada somente para concentrações de Lu^{3+} inferiores a 33%-mol. No entanto, o raio do íon Ln^{3+} na matriz mista $Gd_{1-x}Lu_xAlO_3$ não pode ser dado simplesmente pela média

ponderada dos raios dos íons Gd^{3+} e Lu^{3+} , visto que existem fatores não-lineares que contribuem para o desvio da aditividade na solução sólida, como por exemplo, a distribuição não homogênea dos íons Lu^{3+} na matriz. Dessa forma, é esperado que o limite de incorporação de Lu^{3+} na matriz de $GdAlO_3$ seja ainda inferior ao previsto.

Na **Figura 18**, são mostrados os difratogramas de raios X das amostras de matriz mista $Gd_{1-x}Lu_xAlO_3$ (x varia de 0,05 a 0,50). Para as amostras contendo concentrações superiores a 20%-mol de Lu^{3+} , o padrão de difração referente somente à fase de $GdAlO_3$ já não é observado. Como mencionado anteriormente, a fase de $LuAlO_3$ não é estável e, para a obtenção de uma solução sólida entre as fases $GdAlO_3$ - $LuAlO_3$, é esperado que a rede de estrutura perovskita do $GdAlO_3$ apresente um limiar de estabilização abaixo do qual a incorporação de íons Lu^{3+} é sustentada. Quando a concentração de Lu^{3+} é superior a 20%-mol, a rede de estrutura perovskita atinge este limiar de estabilização, que possui relação com a média ponderada dos raios dos íons Gd^{3+} e Lu^{3+} , e colapsa. Dessa forma, acima desta concentração, observa-se a formação das fases de $Gd_3Al_5O_{12}$ (estrutura granada, *garnet*) e $Gd_4Al_2O_9$ (estrutura monoclinica), que garantem a estabilização os íons Lu^{3+} em sua estrutura.

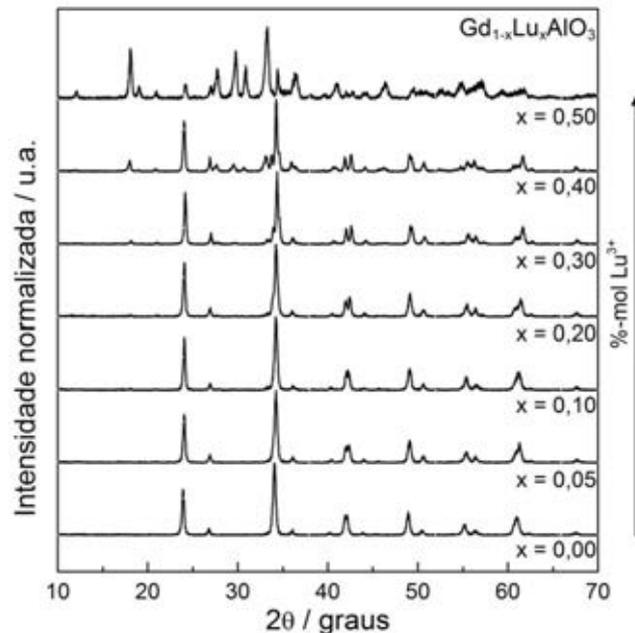


Figura 18. Difratogramas de raios X das amostras de matriz mista $Gd_{1-x}Lu_xAlO_3$.

Na **Figura 19** são mostrados em detalhe os difratogramas de raios X das amostras de matriz mista $Gd_{1-x}Lu_xAlO_3$ contendo 20, 30, 40 e 50%-mol de Lu^{3+} . As atribuições das fases observadas também são apresentadas. Em detalhe, fica evidente a formação de fases espúrias em concentrações de Lu^{3+} superiores a 20%-mol de Lu^{3+} .

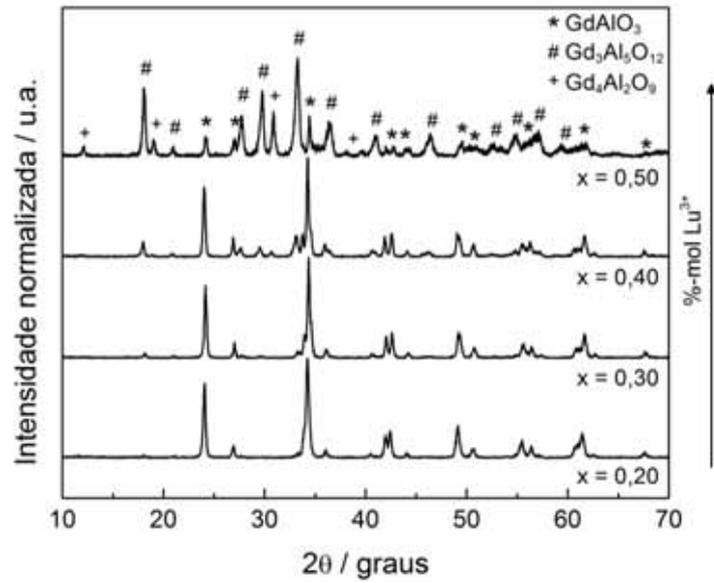


Figura 19. Difratogramas de raios X das amostras de matriz mista $Gd_{1-x}Lu_xAlO_3$ contendo 20, 30, 40 e 50%-mol de Lu^{3+} .

Para a obtenção das amostras de matriz mista $Gd_{1-x}Lu_xAlO_3$ dopadas com 1,0%-mol de Eu^{3+} , foram escolhidas as concentrações de incorporação de Lu^{3+} de 5,0 a 20%-mol. Os difratogramas de raios X destas amostras são mostrados na **Figura 20**. Como esperado, somente o padrão de difração referente à fase de $GdAlO_3$ é observado, indicando que houve a incorporação dos íons Lu^{3+} e Eu^{3+} no retículo cristalino.

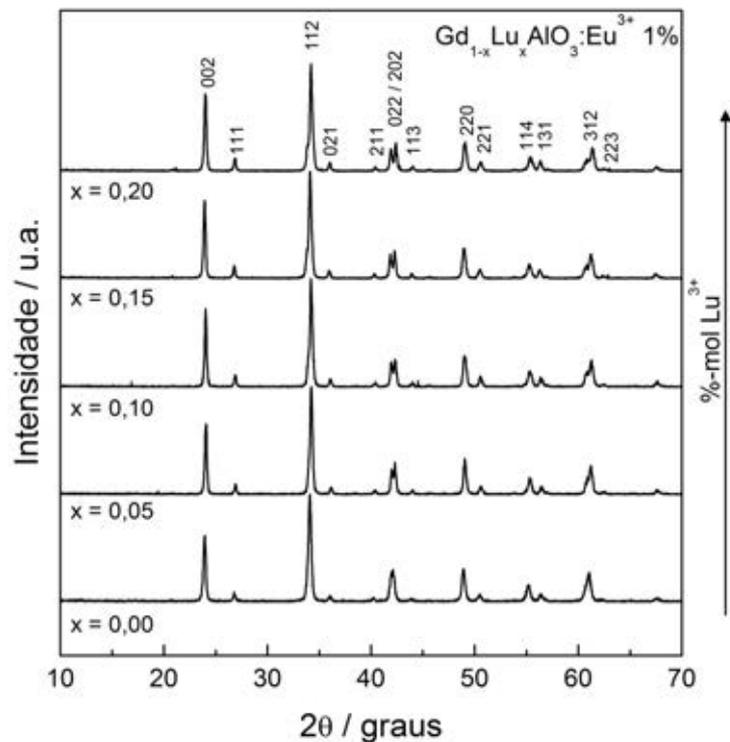


Figura 20. Difratogramas de raios X das amostras de $Gd_{1-x}Lu_xAlO_3:Eu^{3+}$ 1,0%-mol.

Nas **Tabelas 5 e 6** estão os valores de distância interplanar (d_{hkl}) e intensidade relativa (I/I_0) associados a cada um dos planos hkl observados nos difratogramas de raios X das amostras de $Gd_{1-x}Lu_xAlO_3$ e $Gd_{1-x}Lu_xAlO_3:Eu^{3+}$, respectivamente, nas quais a estrutura peroviskita do $GdAlO_3$ é sustentada. Observa-se que, mesmo nas amostras contendo 20%-mol de Lu^{3+} , a variação das distâncias interplanares é pequena quando comparadas àquela da amostra de $GdAlO_3$ nominalmente pura.

Tabela 5. Distâncias interplanares e intensidades relativas associadas aos planos hkl observados nos difratogramas de raios X das amostras de matriz mista $Gd_{1-x}Lu_xAlO_3$ nas quais a estrutura peroviskita do $GdAlO_3$ é sustentada.

$Gd_{1-x}Lu_xAlO_3$		Planos hkl									
		002	111	112	021	202	220	221	114	131	312
x=0	$d_{hkl} / \text{Å}$	3,72	3,33	2,63	2,49	2,15	1,86	1,81	1,67	1,63	1,52
	$I/I_0 / \%$	65	8	100	6	23	28	7	15	7	27
x=0,05	$d_{hkl} / \text{Å}$	3,70	3,31	2,62	2,49	2,13	1,86	1,81	1,66	1,63	1,51
	$I/I_0 / \%$	67	11	100	9	24	31	6	15	9	28
x=0,10	$d_{hkl} / \text{Å}$	3,70	3,31	2,62	2,48	2,14	1,86	1,80	1,66	1,63	1,51
	$I/I_0 / \%$	73	10	100	6	28	28	9	19	8	25
x=0,20	$d_{hkl} / \text{Å}$	3,69	3,31	2,62	2,49	2,13	1,86	1,80	1,66	1,63	1,51
	$I/I_0 / \%$	75	13	100	8	28	30	9	15	13	25

Tabela 6. Distâncias interplanares e intensidades relativas associadas aos planos hkl observados nos difratogramas de raios X das amostras de $Gd_{1-x}Lu_xAlO_3:Eu^{3+}$ 1%-mol.

$Gd_{1-x}Lu_xAlO_3:Eu^{3+}$ 1%-mol		Planos hkl									
		002	111	112	021	202	220	221	114	131	312
x=0	$d_{hkl} / \text{Å}$	3,71	3,33	2,63	2,49	2,14	1,86	1,81	1,66	1,63	1,52
	$I/I_0 / \%$	62	9	100	6	30	31	7	16	7	28
x=0,05	$d_{hkl} / \text{Å}$	3,69	3,31	2,62	2,48	2,13	1,86	1,80	1,66	1,63	1,51
	$I/I_0 / \%$	66	10	100	7	30	33	7	16	7	27
x=0,10	$d_{hkl} / \text{Å}$	3,70	3,32	2,62	2,49	2,13	1,86	1,80	1,66	1,63	1,51
	$I/I_0 / \%$	72	11	100	7	25	28	9	14	8	24
x=0,15	$d_{hkl} / \text{Å}$	3,72	3,33	2,63	2,50	2,14	1,86	1,80	1,66	1,63	1,51
	$I/I_0 / \%$	73	12	100	8	26	29	9	14	8	23
x=0,20	$d_{hkl} / \text{Å}$	3,70	3,31	2,62	2,49	2,13	1,85	1,80	1,66	1,63	1,51
	$I/I_0 / \%$	72	12	100	8	27	27	9	14	10	22

4.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Na **Figura 21** são mostrados os espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de GdAlO_3 nominalmente pura e dopadas com Eu^{3+} , Tb^{3+} e Pr^{3+} contendo as maiores concentrações de dopante.

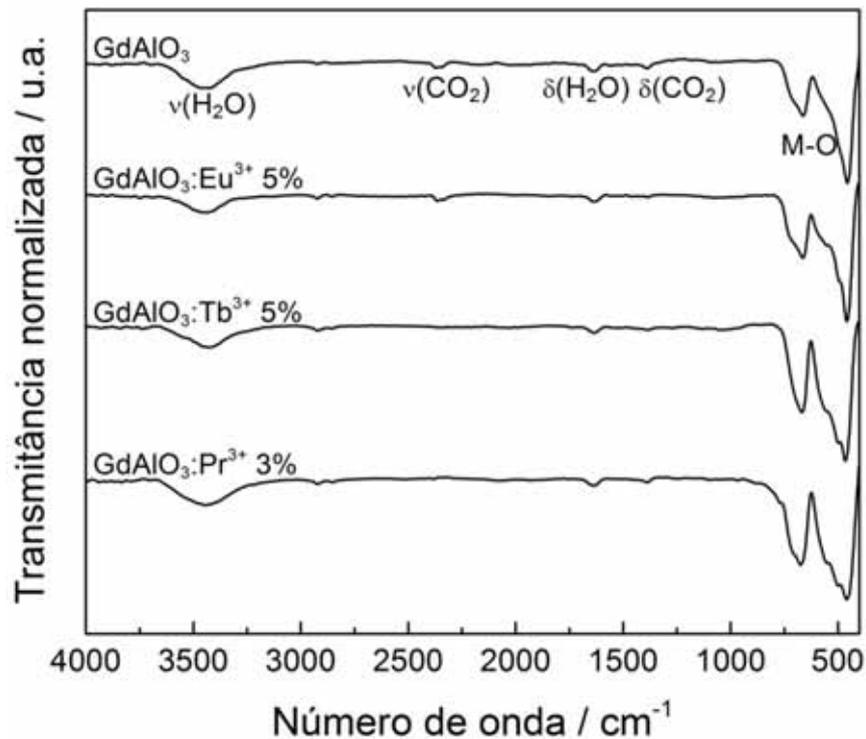


Figura 21. Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de GdAlO_3 nominalmente pura e dopadas com Eu^{3+} , Tb^{3+} e Pr^{3+} .

Em todos os espectros, é observada uma banda larga de intensidade média em torno de 3450 cm^{-1} referente ao estiramento O–H de moléculas de água, provavelmente adsorvidas na superfície dos materiais. Além disso, também são observadas absorções em 1508 e 2340 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de moléculas de CO_2 , também provavelmente adsorvidas na superfície dos materiais. As absorções observadas na região de baixa energia entre 400 e 1000 cm^{-1} são atribuídas às vibrações metal-oxigênio (M–O) na estrutura perovskita da fase GdAlO_3 .

Na **Figura 22**, são mostrados os espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de matriz mista $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$. Assim como nos espectros das amostras de matriz GdAlO_3 , aqui também são observadas bandas atribuídas à presença de moléculas de H_2O e CO_2 , provavelmente adsorvidas na superfície desses materiais. Na região de baixa energia também são observadas as bandas atribuídas às vibrações metal-oxigênio (M–O). É

importante notar que o perfil das absorções referentes às vibrações (M–O) é alterado significativamente nos espectros das amostras contendo concentrações superiores a 20%-mol de Lu^{3+} , provavelmente devido ao aparecimento de modos vibracionais das ligações (M–O) nas fases de $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ e $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, formadas a partir dessa concentração, corroborando os resultados obtidos por DRX.

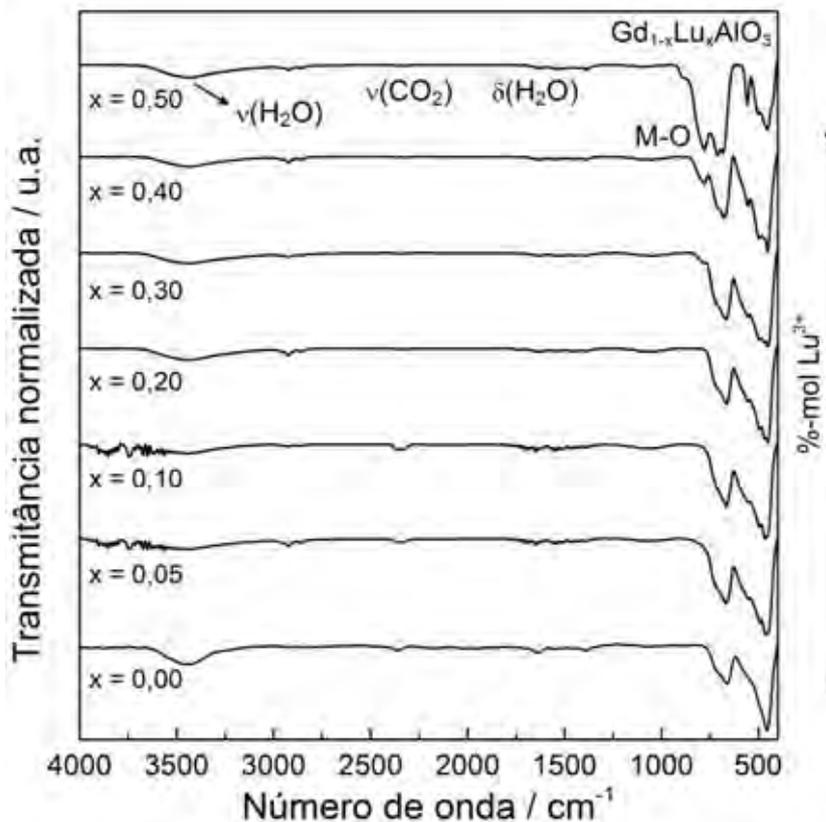


Figura 22. Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de matriz mista $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$.

Os espectros vibracionais das amostras de $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%-mol são mostrados na **Figura 23**. Como esperado, o perfil dos espectros vibracionais das amostras de matriz mista se assemelha ao da fase de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%, uma vez que a incorporação de Lu^{3+} na matriz de GdAlO_3 pode ser realizada até a concentração de 20%-mol.

Na **Tabela 7** são listadas as posições das principais bandas observadas nos espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de GdAlO_3 e $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ nominalmente puras e dopadas e suas respectivas atribuições.

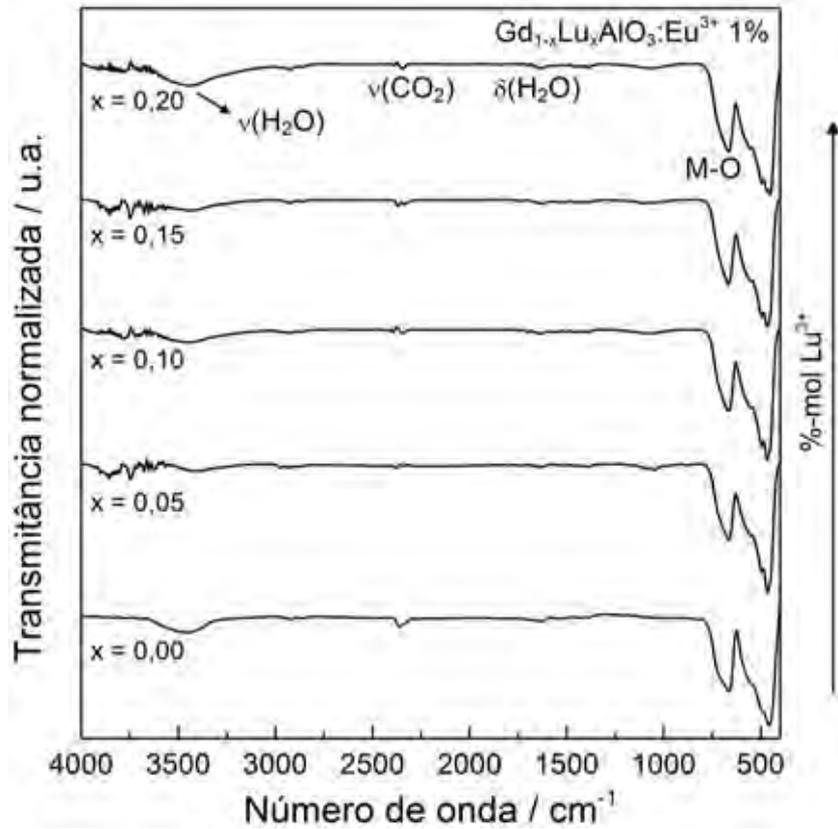


Figura 23. Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de $Gd_{1-x}Lu_xAlO_3:Eu^{3+}$ 1,0%-mol.

Tabela 7. Atribuições das principais bandas observadas nos espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de $GdAlO_3$ e $Gd_{1-x}Lu_xAlO_3$ nominalmente puras e dopadas.

$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Atribuição
400-1000	Vibração metal-oxigênio (M–O)
1384	$\nu_s \text{CO}_2$
1404, 1508	$\nu_{as} \text{CO}_2$
1635	$\delta(\text{HOH})$ da água
2340	$\nu_{as} \text{CO}_2$
3450	$\nu(\text{OH})$ da água

4.3 Espectroscopia de fotoluminescência (EFL)

As medidas de espectroscopia de fotoluminescência foram realizadas em espectrofotômetro FLUOROLOG HORIBA JOBIN YVON, modelo FL3-222 com fonte de excitação de lâmpada de xenônio de 450 W. Foram realizadas medidas em temperatura ambiente (298 K) e de nitrogênio líquido (77 K) sendo que, quando da discussão sobre as medidas realizadas a 77 K, haverá indicação no texto e nas figuras.

4.3.1 GdAlO₃:Eu³⁺

Na **Figura 24** está o espectro de excitação da amostra contendo 3,0%-mol de Eu³⁺, obtido monitorando a transição hipersensitiva do íon Eu³⁺, ⁵D₀→⁷F₂. É possível observar a banda referente à transferência de carga O²⁻→Eu³⁺ (TC) em aproximadamente 265 nm e as transições intraconfiguracionais 4f⁷ dos íons Gd³⁺ em 274,5 nm (⁸S_{7/2}→⁶I_J), 307,5 e 312,5 nm (⁸S_{7/2}→⁶P_J). A presença de bandas associadas ao íon Gd³⁺ evidencia a transferência de energia Gd³⁺→Eu³⁺, provavelmente dos níveis ⁶I_J e ⁶P_J do íon Gd³⁺ para os níveis intraconfiguracionais 4f⁶ de alta energia dos íons Eu³⁺. As bandas observadas na região de 350,0 a 475,0 nm são atribuídas às transições intraconfiguracionais 4f⁶ dos íons Eu³⁺, ⁷F₀→⁵D_J e ⁷F₀→⁵L_J. O mesmo perfil espectral é observado nos espectros de excitação das amostras contendo 1,0 e 5,0%-mol de Eu³⁺.

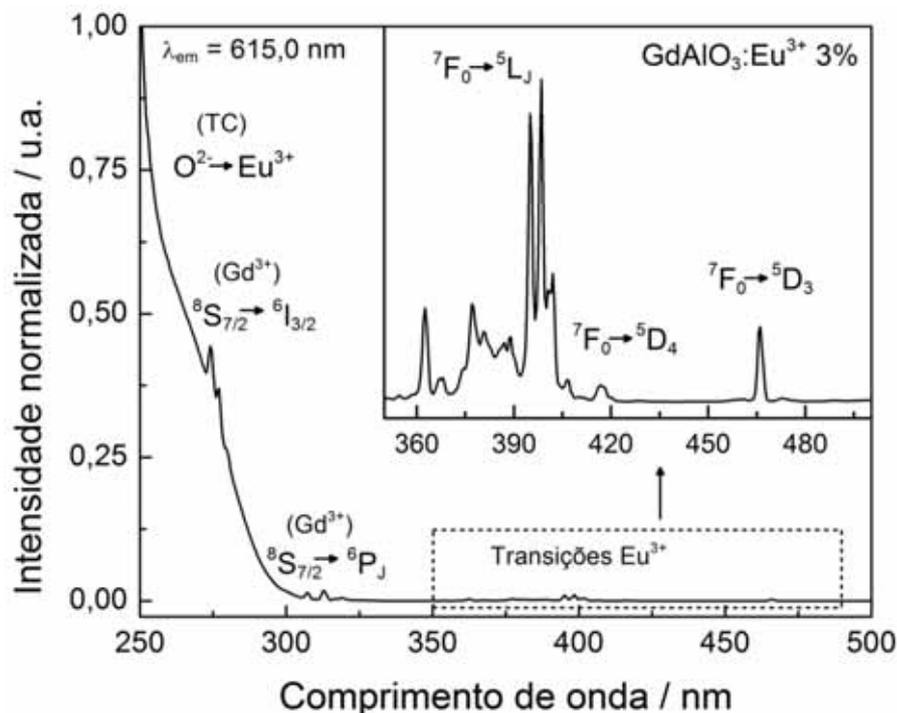


Figura 24. Espectro de excitação ($\lambda_{em} = 615,0$ nm, 298 K) da amostra de GdAlO₃:Eu³⁺ 3,0%-mol.

A **Figura 25** mostra os espectros de emissão da amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 3,0%-mol fixando a excitação em 274,5 nm (Gd^{3+} , $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$) e 399,0 nm (Eu^{3+} , $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_J$). É possível observar que não há diferenças significativas entre os perfis espectrais de emissão da amostra quando excitada na transição $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$ do íon Gd^{3+} ou diretamente nos íons Eu^{3+} , evidenciando a transferência de energia $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$.

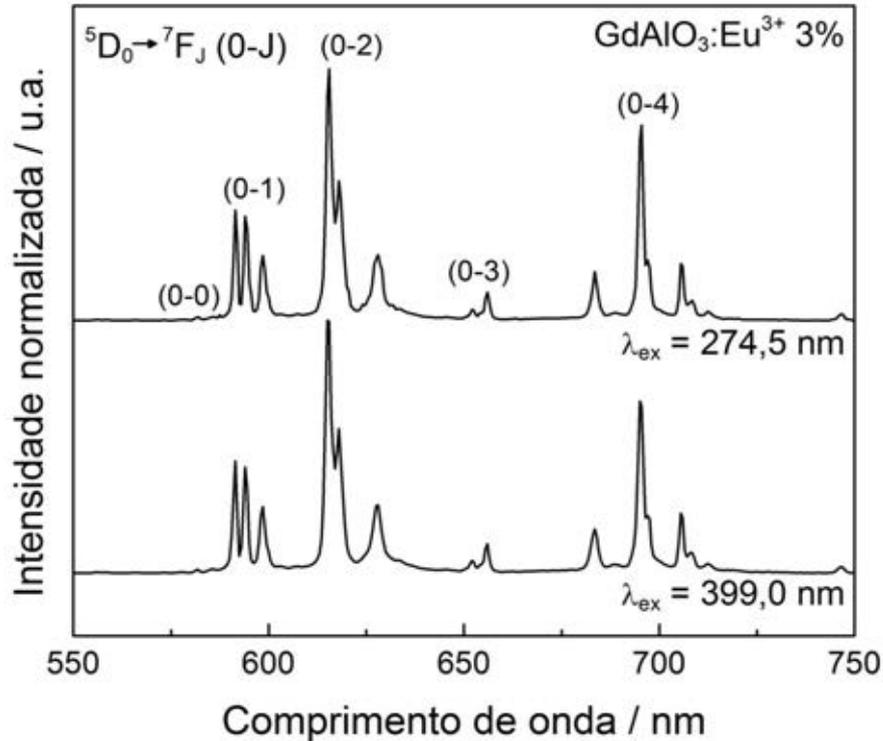


Figura 25. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 274,5$ e $399,0$ nm, 298 K) da amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 3,0%-mol.

Os espectros de emissão das amostras de GdAlO_3 contendo diferentes concentrações de Eu^{3+} são mostrados na **Figura 26**. Em todos os espectros são observadas as emissões características do íon Eu^{3+} referentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, com $J = 0, 1, 2, 3$ e 4 e os desdobramentos $(2J+1)$ correspondentes ao campo cristalino.

A intensidade integrada da transição hipersensitiva do íon Eu^{3+} , $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é mostrada na **Figura 27**. A amostra contendo 3,0%-mol de Eu^{3+} apresenta a maior intensidade de emissão. Na amostra contendo 5,0%-mol de Eu^{3+} , provavelmente a emissão é suprimida por concentração, fenômeno que ocorre quando os centros luminescentes estão próximos o suficiente para que haja interações multipolares elétricas e magnéticas entre eles, de tal forma que a transferência de energia entre os centros seja energeticamente mais favorável que a emissão de luz.

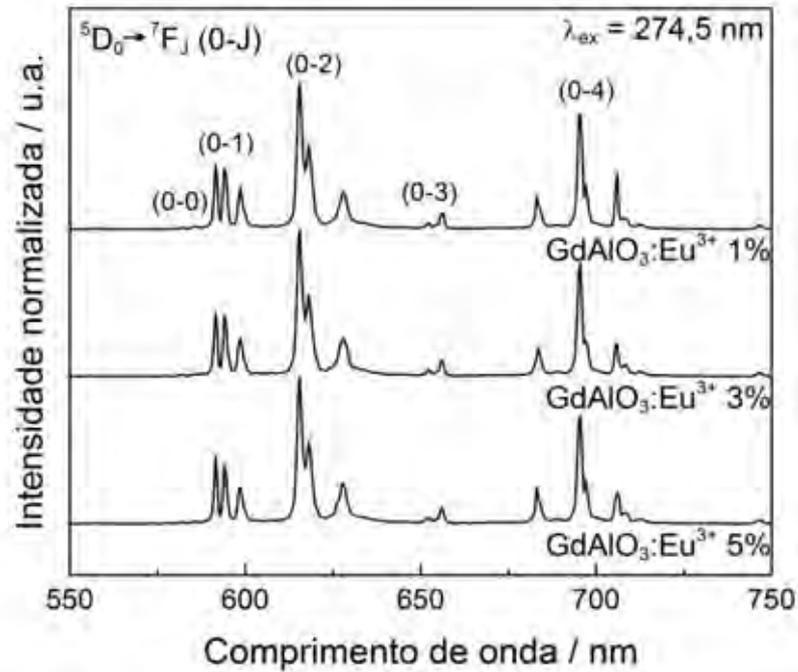


Figura 26. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 274,5 \text{ nm}$, 298 K) das amostras de GdAlO₃ contendo diferentes concentrações de Eu³⁺.

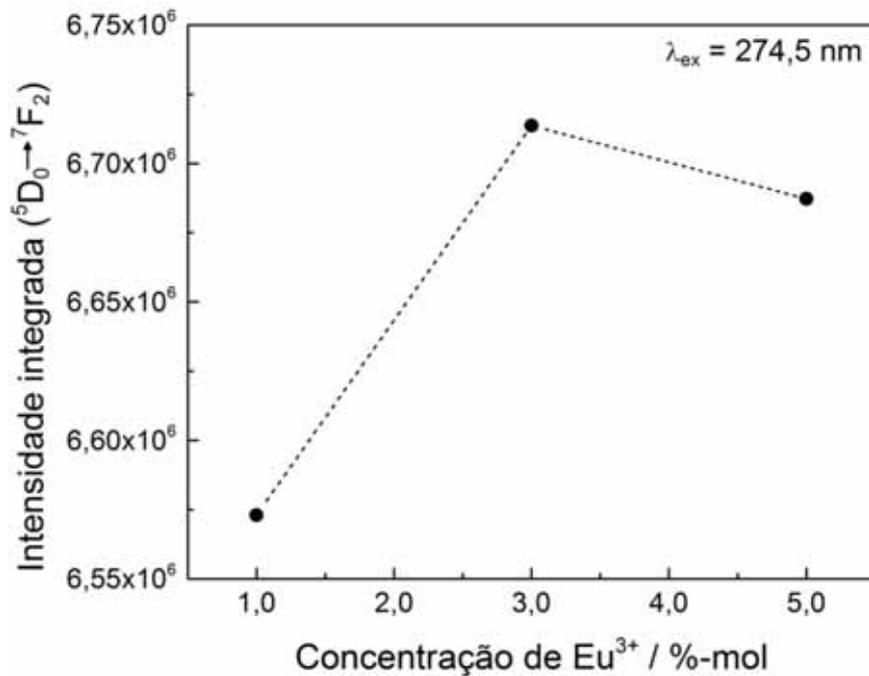


Figura 27. Intensidade de emissão integrada da banda atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em função da concentração de Eu³⁺ na matriz de GdAlO₃ ($\lambda_{\text{ex}} = 274,5 \text{ nm}$, 298 K).

Nos espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 274,5 \text{ nm}$, $\text{Gd}^{3+} \text{ } ^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_1$) das amostras de GdAlO₃ contendo diferentes concentrações de Eu³⁺ registrados a 77 K, é possível observar as emissões características do íon Eu³⁺ referentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, com J = 0, 1, 2, 3 e 4. Nessa

temperatura, o acoplamento eletrônico-vibracional é minimizado, sendo possível observar com maior resolução as componentes eletrônicas e todos os desdobramentos $(2J+1)$ das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ do íon Eu^{3+} , como mostrado na **Figura 28**, na qual é apresentado o espectro de emissão da amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 3,0%-mol.

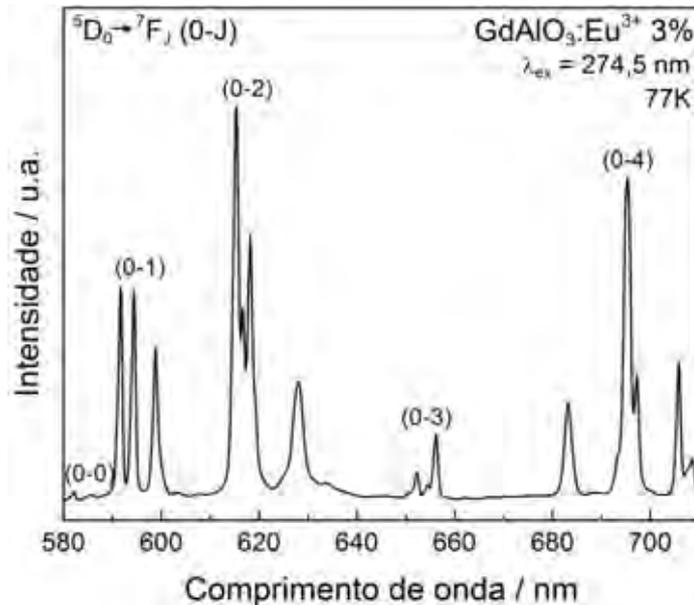


Figura 28. Espectro de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 274,5$ nm, 77 K) da amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 3,0%-mol.

Destaque deve ser dado para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (0-0). Para esta transição, permitida somente se o íon Eu^{3+} ocupa um sítio não centrossimétrico, o desdobramento de campo cristalino $2J+1$ é igual a 1, pois o número quântico que representa o acoplamento spin-orbital (J) dos níveis emissor e fundamental é igual a zero. Assim, cada banda atribuída à transição (0-0) indica a emissão de um íon Eu^{3+} em um determinado sítio não centrossimétrico.

Os espectros de emissão registrados a 77 K na região da transição (0-0) das amostras de GdAlO_3 contendo diferentes concentrações de Eu^{3+} são mostrados na **Figura 29(a)**. É possível observar que o espectro da amostra contendo 1,0%-mol de íons Eu^{3+} apresenta uma banda simétrica atribuída à transição (0-0) em 582,35 nm, indicando que os íons Eu^{3+} ocupam um único sítio (A) sem centro de inversão. Provavelmente o dopante ocupa o sítio de simetria C_s , ao substituir os íons Gd^{3+} na estrutura perovskita ortorrômbica da fase de GdAlO_3 (PADUA; NUNES; CASTRO, 1989).

Nos espectros das amostras contendo 3,0 e 5,0%-mol de Eu^{3+} , é possível inferir a presença de duas bandas referentes à transição (0-0) devido à assimetria observada, indicando

a ocupação de dois sítios distintos sem centro de inversão: um sítio A (582,35 nm), já observado para a amostra contendo 1,0%-mol e um novo sítio A' (581,75 nm). O sítio A' pode estar relacionado à distribuição não uniforme dos íons Eu^{3+} na rede de GdAlO_3 . Acima de uma concentração crítica, que deve estar entre 1,0 e 3,0%-mol de dopante, a solução sólida não é mais considerada infinitamente diluída e os dopantes podem não estar homogeneamente distribuídos ao longo da estrutura do material, favorecendo a formação de regiões cuja concentração real de dopante difere da concentração nominal, ou seja, regiões mais ricas e menos ricas em íons Eu^{3+} . Além disso, sítios distintos podem ser ocupados pelos dopantes, como por exemplo, a ocupação de sítios na superfície e no *bulk* das partículas.

Na **Figura 29(b)**, é mostrada a variação da fração da área integrada de cada banda referente à transição (0-0) com relação à área total da banda em função da concentração de Eu^{3+} na matriz. Desprezando fenômenos de relaxação e transferência envolvendo esta transição, a fração da área integrada pode fornecer uma estimativa da fração de íons Eu^{3+} nos sítios A e A', ou seja, da distribuição da população de íons Eu^{3+} em cada sítio. É possível observar que a população do sítio A' aumenta com a concentração de Eu^{3+} . De fato, com maiores concentrações de dopantes, a probabilidade de que os íons Eu^{3+} ocupem sítios distintos na estrutura do material aumenta. Cabe ressaltar que a simetria dos sítios provavelmente é a mesma (C_s), no entanto, o ambiente químico com a qual o íon dopante interage deve ser diferente (distâncias de ligação e covalência diferentes), provavelmente devido à distribuição não homogênea do próprio íon dopante na matriz.

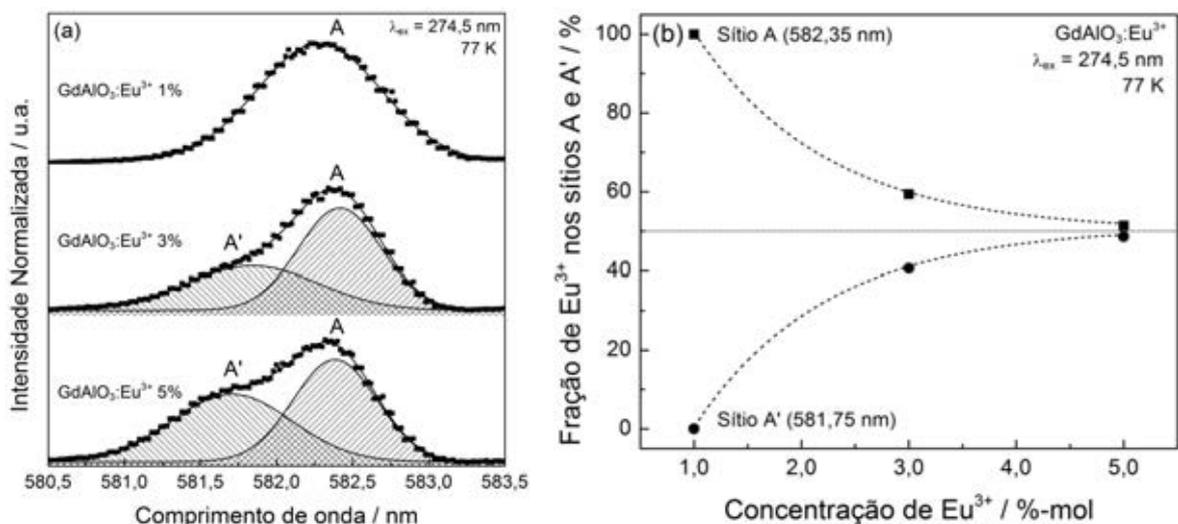


Figura 29. (a) Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 274,5$ nm, 77 K) das amostras de GdAlO_3 contendo diferentes concentrações de Eu^{3+} na região referente à transição (0-0) dos íons Eu^{3+} . (b) Distribuição da população de Eu^{3+} nos sítios A e A'.

Nas **Figuras 30(a-c)** são apresentadas as curvas de decaimento da emissão proveniente da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (615,0 nm) das amostras contendo diferentes concentrações de Eu^{3+} . As curvas de decaimento radiativo obedecem a uma função de decaimento exponencial de primeira ordem, dada pela **Equação 5**, onde I_0 é a intensidade de emissão inicial, t é o tempo decorrido após cessar a excitação, I é a intensidade de emissão no tempo x e τ_{rad} é o parâmetro de ajuste da função exponencial, chamado tempo de vida e relacionado aos processos radiativos. Por se tratar de um decaimento exponencial de primeira ordem, a curva é linear quando em escala logarítmica de base neperiana (BLASSE; GRABMAIER, 1994b).

$$I = I_0 e^{(-t/\tau_{rad})}$$

Equação 5

Esse comportamento é esperado quando os íons emissores apresentam o mesmo tempo de vida do estado excitado. Se os íons dopantes ocupam dois ou mais sítios distintos na estrutura de um material e apresentam tempos de vida diferentes de acordo com o sítio que ocupam, haverá desvios do comportamento exponencial de primeira ordem, pois a curva passará a ser dada pela soma das exponenciais que representam os diferentes tempos de vida.

As curvas mostradas nas **Figuras 30(a-c)** ajustam-se a uma função de decaimento exponencial de primeira ordem, a partir das quais se determinou o tempo de vida relacionado aos processos radiativos, τ_{rad} ($\sim 3,0$ ms). É interessante notar que, apesar de apresentarem dois sítios distintos de íons Eu^{3+} , as curvas de decaimento da emissão ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ das amostras contendo 3,0 e 5,0%-mol de Eu^{3+} são lineares (quando em escala logarítmica de base neperiana), indicando que a emissão dos íons de ambos os sítios possuem tempos de vida iguais ou muito próximos.

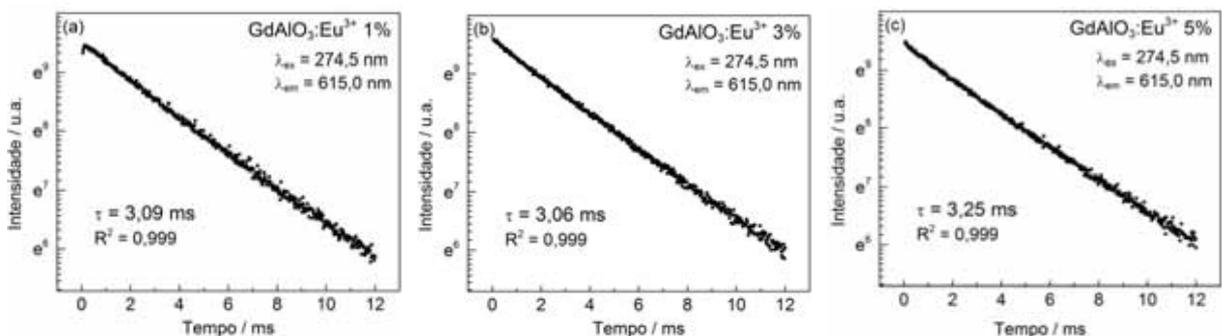


Figura 30. (a-c) Curvas de decaimento da emissão ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ($\lambda_{ex} = 274,5$ nm e $\lambda_{em} = 615,0$ nm, 298 K) das amostras de GdAlO_3 contendo diferentes concentrações de Eu^{3+} . O eixo da intensidade está em escala logarítmica de base neperiana.

4.3.2 $Gd_{1-x}Lu_xAlO_3:Eu^{3+}$

Na **Figura 31** são mostrados os espectros de excitação das amostras de matriz mista $Gd_{1-x}Lu_xAlO_3$ contendo 1,0%-mol de Eu^{3+} , obtidos monitorando a transição hipersensitiva do íon Eu^{3+} , ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Como pode ser observado, os espectros são similares ao da amostra $GdAlO_3:Eu^{3+}$ 1,0%-mol, sendo observadas a banda de transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ (TC), as transições intraconfiguracionais dos íons Gd^{3+} (evidenciando a transferência de energia $Gd^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$) e as transições intraconfiguracionais $4f^6$ dos íons Eu^{3+} , ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_J$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_J$. No entanto, observa-se que a banda de TC é deslocada para maiores energias à medida que íons Lu^{3+} são introduzidos na matriz. A energia da banda de transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ depende das características do ânion, da força de ligação dos elétrons da banda de valência e do tamanho do sítio ocupado pelos íons Eu^{3+} . Em aluminatos de lantanídeos, quando o sítio ocupado pelos íons Eu^{3+} torna-se menor, a interação entre os íons Eu^{3+} e O^{2-} torna-se mais iônica e a energia da banda de TC desloca-se para menores comprimentos de onda, ou seja, para maiores energias (DORENBOS, 2005). Assim, com a substituição de íons Gd^{3+} (93,8 pm) por íons Lu^{3+} (86,1 pm), há uma diminuição do tamanho do sítio ocupado pelos íons Eu^{3+} (se estes ocuparem sítios próximos aos íons Lu^{3+}) e o consequente aumento da energia da banda de TC.

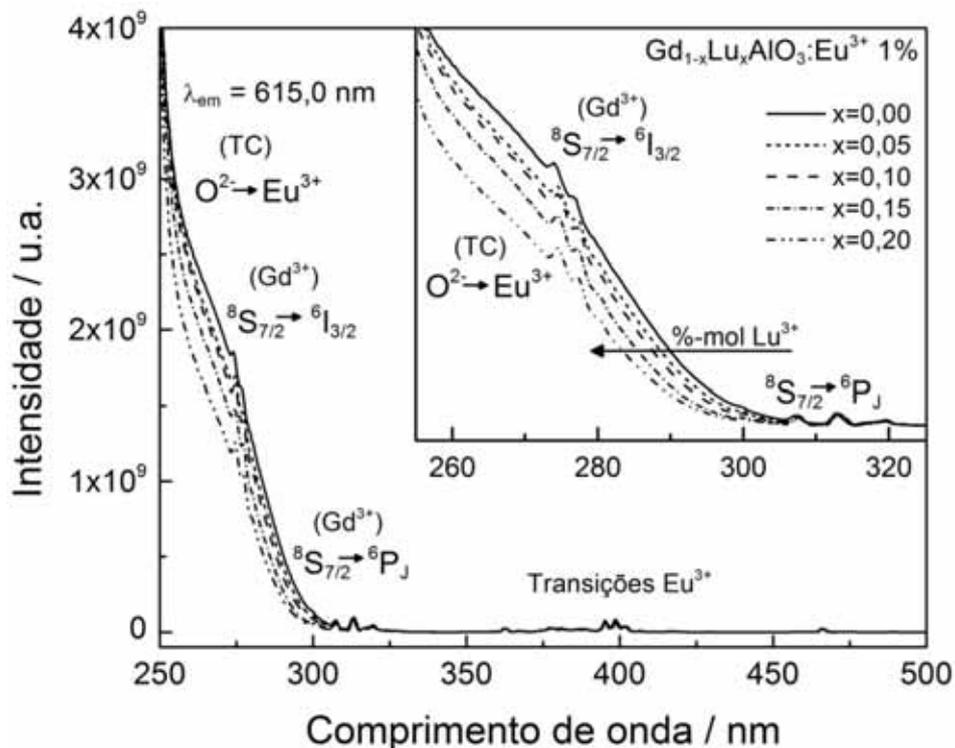
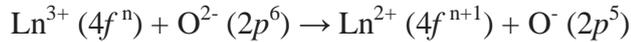


Figura 31. Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 615,0$ nm, 298 K) das amostras de matriz mista $Gd_{1-x}Lu_xAlO_3$ contendo 1,0%-mol de Eu^{3+} .

Os mecanismos envolvidos em processos de transferência de carga não são simples, mas de modo geral podem ser representados por um processo de oxirredução, no qual um íon óxido em um sólido ($2p^m$) cede um elétron a um íon lantanídeo ($4f^n$), reduzindo-o por tempos muito curtos (JÜSTEL, 2008).



Com a redução do íon Ln^{3+} para Ln^{2+} , há o aumento do raio iônico. Dessa forma, quanto menor o sítio ocupado pelo íon Ln^{3+} , maior será a energia necessária para que processos de transferência de carga (associados à redução do íon lantanídeo) possam ocorrer.

Na **Figura 32** são mostrados os espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 274,5 \text{ nm}$, $\text{Gd}^{3+} {}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_J$) das amostras de matriz mista $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ contendo 1,0%-mol de Eu^{3+} . Em todos os espectros são observadas as emissões características do íon Eu^{3+} referentes às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, com $J = 0, 1, 2, 3$ e 4 e os desdobramentos $(2J+1)$ correspondentes ao campo cristalino.

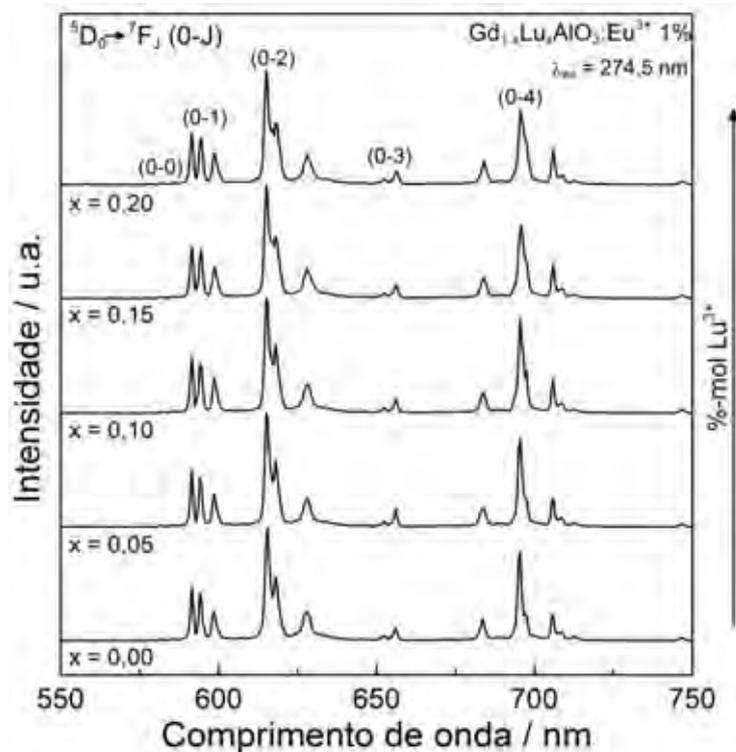


Figura 32. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 274,5 \text{ nm}$, 298 K) das amostras de matriz mista $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ contendo 1,0%-mol de Eu^{3+} .

A incorporação de Lu^{3+} na matriz, apesar de não proporcionar alterações significativas no perfil espectral de emissão dos íons Eu^{3+} , promove o desdobramento $2J+1$ mais acentuado das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ (cuja separação depende de interações de campo cristalino), provavelmente devido ao maior caráter iônico que a introdução de Lu^{3+} na matriz proporciona ao material, de tal forma que nas amostras contendo Lu^{3+} , é possível observar todos os desdobramentos $2J+1$ mesmo nos espectros registrados à temperatura ambiente, enquanto estes desdobramentos só são observados a 77 K para a amostra de matriz aluminato de gadolínio, como pode ser observado na **Figura 33**.

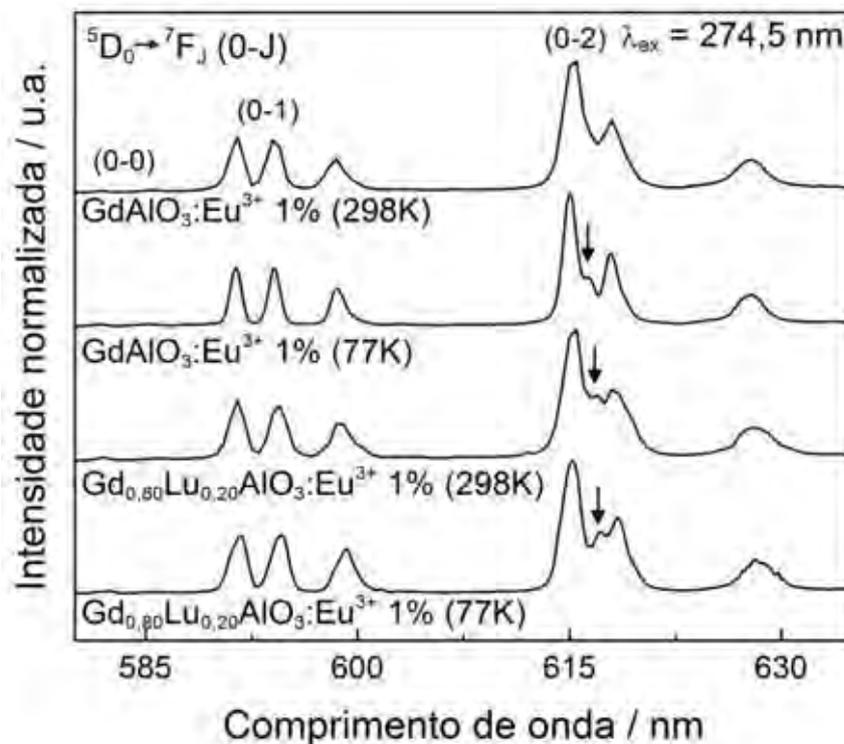


Figura 33. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 274,5 \text{ nm}$) das amostras de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%-mol (77 e 298 K) e $\text{Gd}_{0,80}\text{Lu}_{0,20}\text{AlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%-mol (77 e 298 K).

Os espectros de emissão registrados a 77 K na região da transição (0-0) das amostras de $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ contendo 1,0%-mol de Eu^{3+} são mostrados na **Figura 34(a)**. A banda simétrica observada no espectro da amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%-mol já foi discutido anteriormente. Agora é importante notar que, mesmo mantendo a concentração de Eu^{3+} em 1,0%-mol, é possível inferir a presença de duas bandas referentes à transição (0-0) devido à assimetria observada nos espectros das amostras contendo Lu^{3+} , indicando a ocupação de dois sítios distintos sem centro de inversão: um sítio A (582,35 nm), já observado para a amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%-mol e um novo sítio B (581,70 nm), cuja presença deve-se,

provavelmente, à distorção da estrutura cristalina causada pela incorporação de íons Lu^{3+} na matriz.

De fato, a população do sítio B aumenta à medida que a concentração de Lu^{3+} na matriz torna-se maior, como pode ser observado na **Figura 34(b)**, inferindo a ocupação de íons Eu^{3+} em sítios próximos aos íons Lu^{3+} , como evidenciado pela energia da banda associada à transferência de carga (TC) nos espectros de excitação. Aqui, também é importante destacar que a fração da área integrada pode fornecer uma estimativa da fração de íons Eu^{3+} nos sítios A e B, ou seja, da distribuição da população de íons Eu^{3+} em cada sítio, assim como mostrado anteriormente para as amostras de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$.

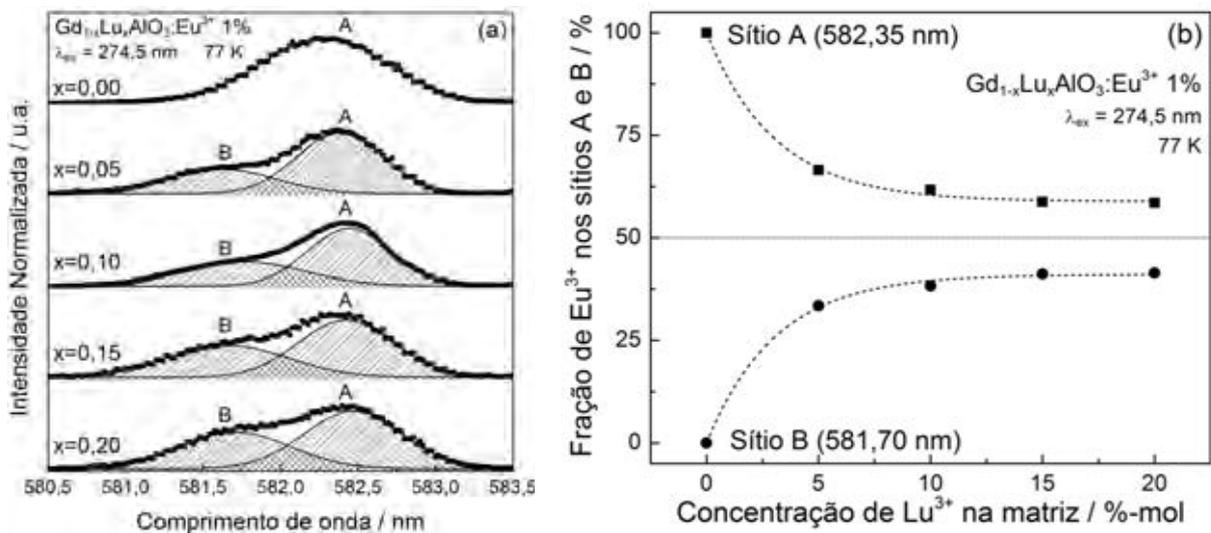


Figura 34. (a) Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 274,5 \text{ nm}$, 77 K) das amostras de $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%-mol na região referente à transição (0-0) dos íons Eu^{3+} . (b) Distribuição da população de Eu^{3+} nos sítios A e B em função da concentração de Lu^{3+} na matriz.

Nas **Figuras 35(a-d)** são apresentadas as curvas de decaimento da emissão proveniente da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (615,0 nm) das amostras contendo diferentes concentrações de Lu^{3+} na matriz e dopadas com 1%-mol de Eu^{3+} .

As curvas mostradas ajustam-se a uma função de decaimento exponencial de primeira ordem, a partir das quais se determinou o tempo de vida, τ_{rad} ($\sim 2,8 \text{ ms}$). Assim como observado nas amostras de GdAlO_3 dopadas com 3,0 e 5,0%-mol de Eu^{3+} , aqui também é interessante notar que, apesar de apresentarem dois sítios distintos de íons Eu^{3+} , as curvas de decaimento da emissão ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ das amostras contendo Lu^{3+} são lineares (quando em escala logarítmica de base neperiana), indicando que a emissão dos íons Eu^{3+} de ambos os sítios possuem tempos de vida iguais ou muito próximos.

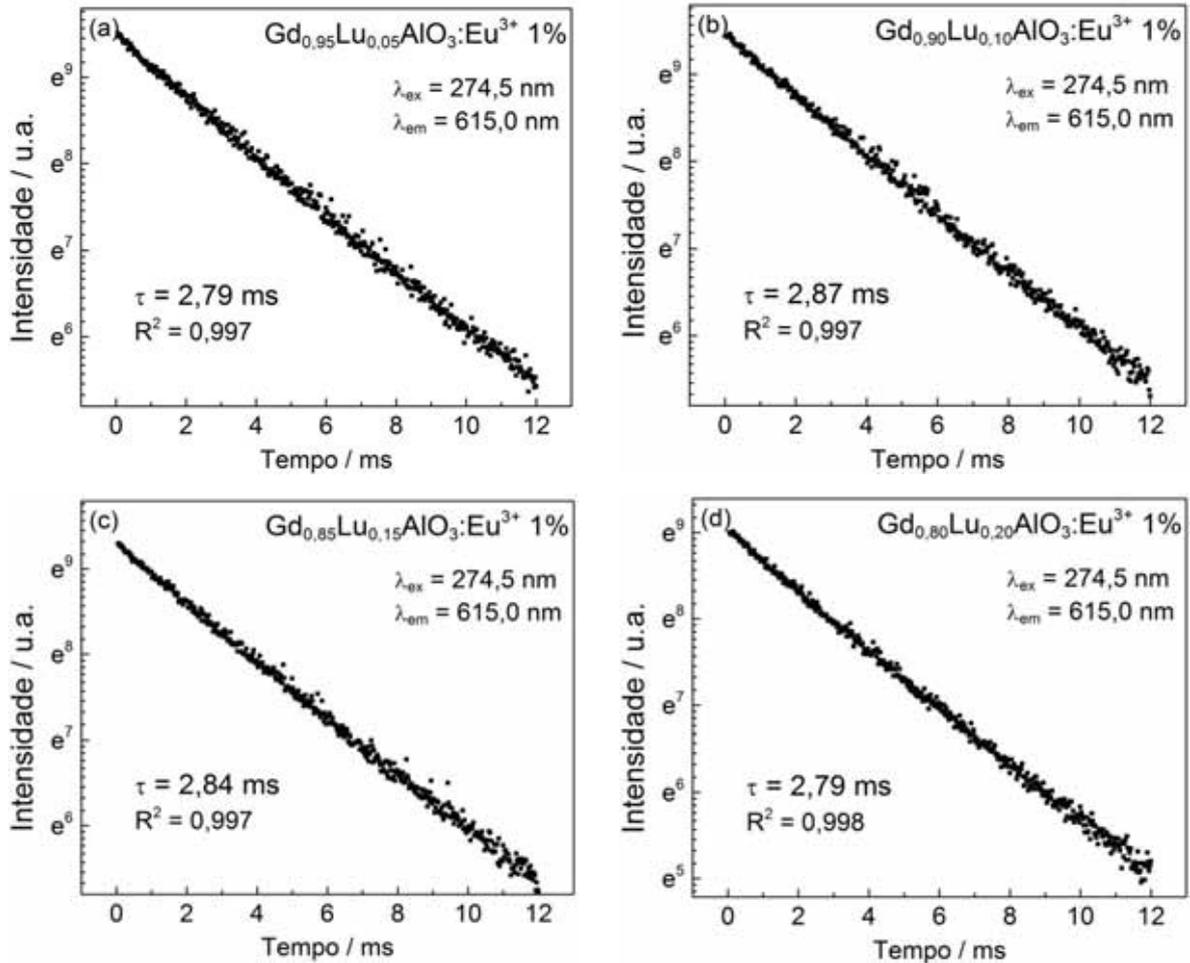


Figura 35. (a-d) Curvas de decaimento da emissão ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ($\lambda_{\text{ex}} = 274,5$ nm e $\lambda_{\text{em}} = 615,0$ nm, 298 K) das amostras de matriz mista $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ contendo 1,0%-mol de Eu^{3+} . O eixo da intensidade está em escala logarítmica de base neperiana.

4.3.3 $\text{GdAlO}_3:\text{Tb}^{3+}$

Na **Figura 36** está o espectro de excitação da amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 5,0%-mol, obtido fixando o comprimento de onda de emissão, λ_{em} , em 542 nm que corresponde à transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ do íon Tb^{3+} . Assim como nas amostras dopadas com Eu^{3+} , são observadas as bandas relativas às transições intraconfiguracionais $4f^7$ do íon Gd^{3+} em 274,5 nm (${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_J$), 307,0 e 312,5 nm (${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_J$), as quais aparecem nos espectros de excitação devido à transferência de energia $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$, provavelmente dos níveis 6I_J e 6P_J do Gd^{3+} para os níveis de alta energia $4f^7 5d$ ou $4f^8$ dos íons Tb^{3+} . As transições a partir do nível fundamental 7F_6 , observadas entre 330,0 e 390,0 nm são referentes às transições intraconfiguracionais $4f^8$ dos íons Tb^{3+} . O mesmo perfil espectral é observado nos espectros de excitação das amostras contendo 3,0 e 5,0%-mol de Tb^{3+} .

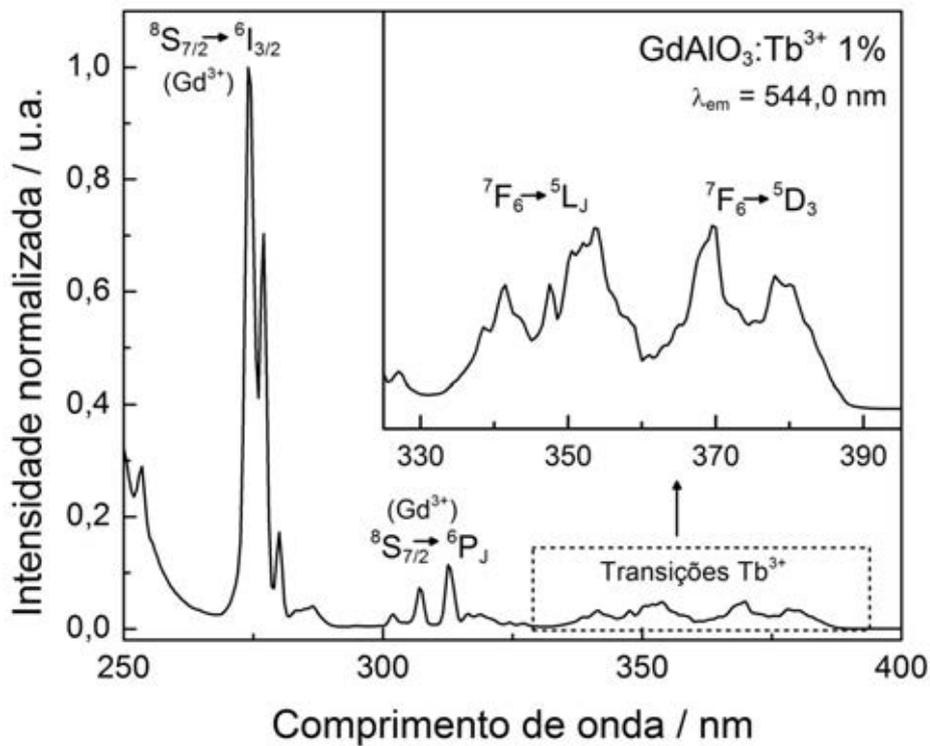


Figura 36. Espectro de excitação ($\lambda_{em} = 544,0$ nm, 298 K) da amostra de $GdAlO_3:Tb^{3+}$ 1,0%-mol.

A **Figura 37** mostra os espectros de emissão da amostra de $GdAlO_3:Tb^{3+}$ 1,0%-mol fixando a excitação em 274,5 nm (Gd^{3+} , $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$) e 369,5 nm (Tb^{3+} , $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$). É possível observar que não há diferenças significativas entre os perfis espectrais de emissão da amostra quando excitada na transição $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$ do íon Gd^{3+} ou diretamente nos íons Tb^{3+} , evidenciando a transferência de energia $Gd^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$.

Os espectros de emissão das amostras de $GdAlO_3$ contendo diferentes concentrações de Tb^{3+} são mostrados na **Figura 38**. Em todos os espectros são observadas as emissões características do íon Tb^{3+} , tanto na região azul (transições $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$) como na região verde (transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$) do espectro eletromagnético. É possível observar nitidamente que as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ são favorecidas com o aumento da concentração de Tb^{3+} na matriz. À medida que a concentração de Tb^{3+} aumenta na matriz, a proximidade entre os centros luminescentes favorece a ocorrência do fenômeno de relaxação cruzada.

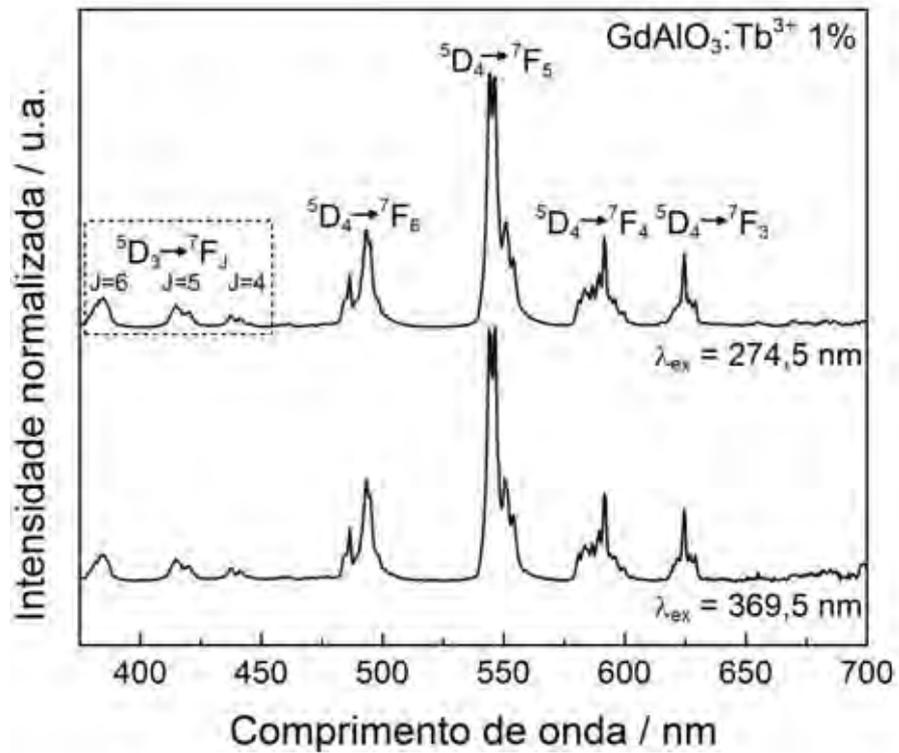


Figura 37. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 274,5$ e $369,5 \text{ nm}$, 298 K) da amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 1,0%-mol.

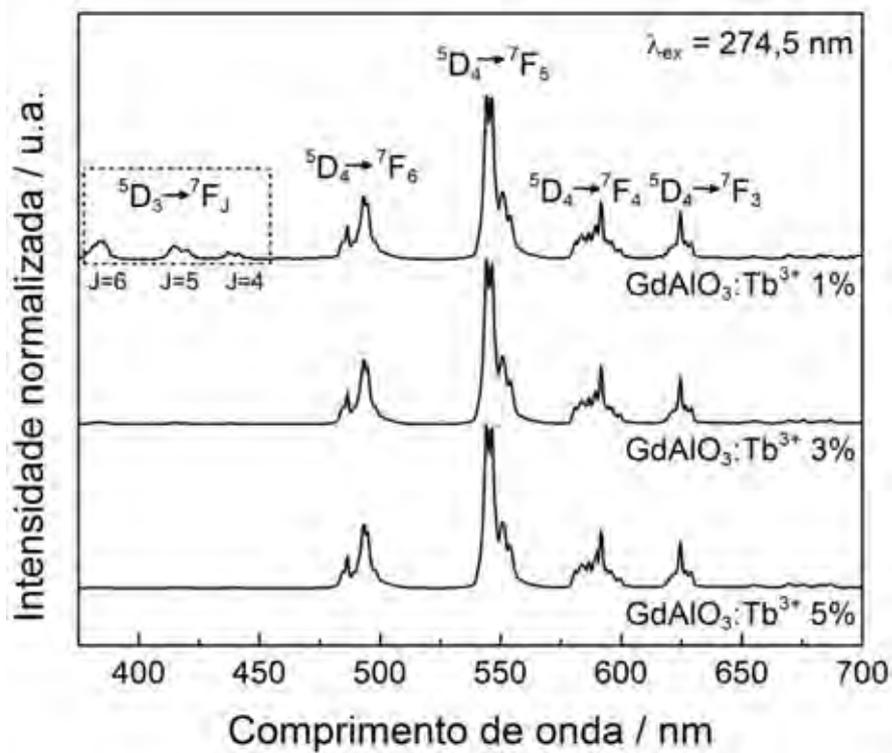


Figura 38. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 274,5 \text{ nm}$, 298 K) das amostras de GdAlO_3 contendo diferentes concentrações de Tb^{3+} .

No processo de relaxação cruzada, um íon Tb^{3+} (doador) sofre relaxação intraconfiguracional ${}^5D_3 \rightarrow {}^5D_4$ de forma não-radiativa, transferindo energia para outro íon Tb^{3+} próximo (receptor). Assim, nas amostras com maiores concentrações de Tb^{3+} , a emissão na região verde do espectro eletromagnético, ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$, é favorecida em detrimento da emissão na região azul, ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_3$. A energia proveniente da relaxação ${}^5D_3 \rightarrow {}^5D_4$ é transferida para o íon receptor e promove a transição ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_0$. Esse fenômeno (relaxação cruzada) pode ser representado pela equação abaixo e pelo esquema apresentado na **Figura 39** (BLASSE; GRABMAIER, 1994a).

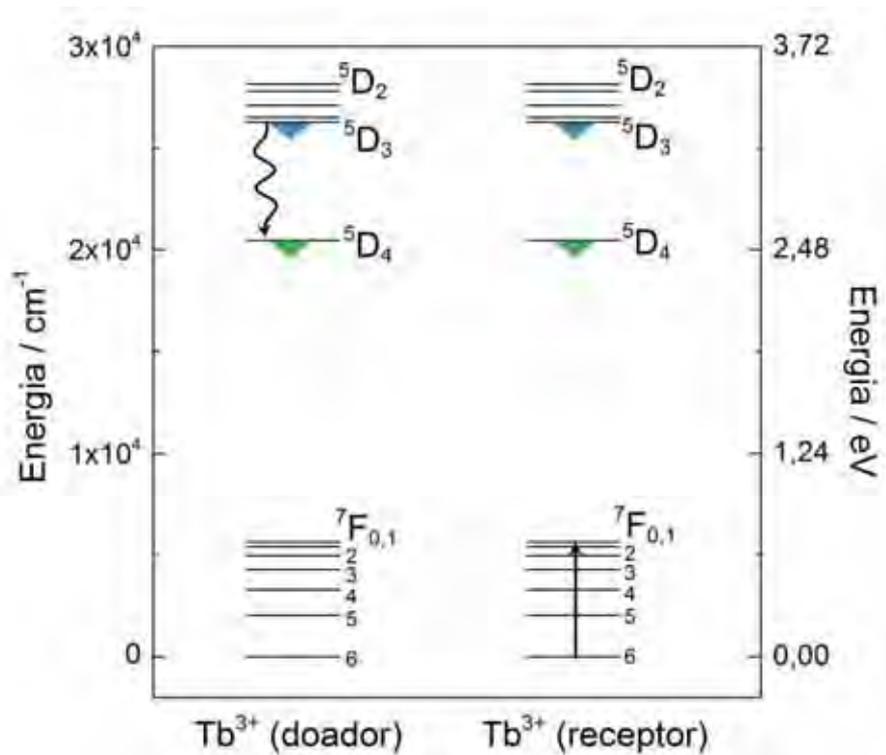
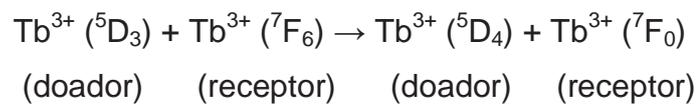


Figura 39. Representação do fenômeno de relaxação cruzada entre íons Tb^{3+} esquematizada no diagrama de níveis de energia.

Na **Figura 40(a-c)** são apresentadas as curvas de decaimento da emissão proveniente da transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (544,0 nm) das amostras contendo diferentes concentrações de Tb^{3+} . Assim como para as amostras dopadas com Eu^{3+} , as curvas ajustam-se a uma função de decaimento exponencial de primeira ordem (comportamento linear quando em escala logarítmica de base neperiana), a partir das quais se determinou o tempo de vida relacionado

aos processos radiativos, τ_{rad} ($\sim 2,7$ ms). Apesar de apresentarem tempos de vida longos (da ordem de milissegundos), amostras contendo Tb^{3+} possuem emissão intensa na região verde do espectro eletromagnético, propiciando aplicações na área da cintilação principalmente em radiografia planar de raios X, aplicação esta que não requer a obtenção de imagens sucessivas.

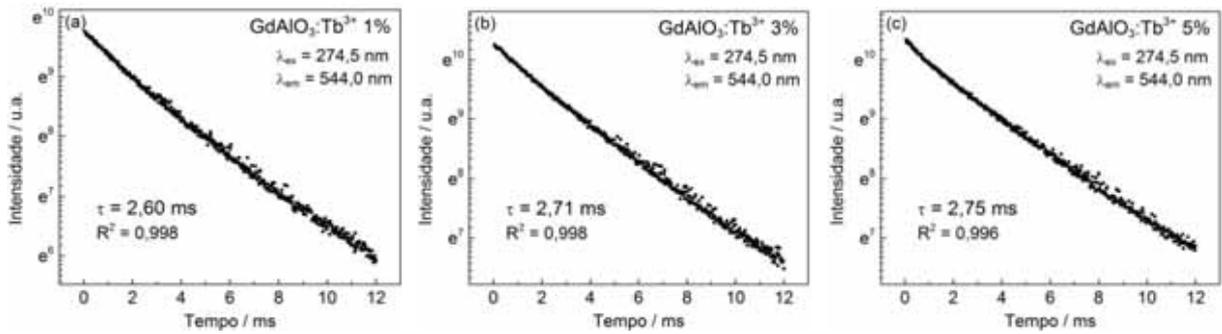


Figura 40. (a-c) Curvas de decaimento da emissão ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ($\lambda_{ex} = 274,5$ nm e $\lambda_{em} = 544,0$ nm, 298 K) das amostras de $GdAlO_3$ contendo diferentes concentrações de Tb^{3+} . O eixo da intensidade está em escala logarítmica de base neperiana.

4.3.4 $GdAlO_3:Pr^{3+}$

Na **Figura 41** são mostrados os espectros de excitação da amostra de $GdAlO_3:Pr^{3+}$ 0,5%-mol, obtidos monitorando três importantes transições do íon Pr^{3+} : ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ (489,5 nm), ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ (612,5 nm) e ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_1$ (727,5 nm). Os espectros de excitação obtidos fixando a emissão em 489,5 e 612,5 nm apresentam uma banda larga e intensa entre 275 e 320 nm (centrada em 293,5 nm) atribuída à transição $4f^2 \rightarrow 4f 5d$ do íon Pr^{3+} . Além disso, as bandas relativas às transições intraconfiguracionais $4f^7$ do íon Gd^{3+} também são observadas em 274,5 nm (${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_J$ e ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_J$), caracterizando a transferência de energia $Gd^{3+} \rightarrow Pr^{3+}$. Já o espectro de excitação obtido fixando a emissão em 727,5 nm mostra apenas as bandas atribuídas às transições intraconfiguracionais $4f^7$ do íon Gd^{3+} , indicando que a excitação direta dos íons Pr^{3+} em 293,5 nm não promove a emissão ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_1$. O mesmo perfil espectral é observado nos espectros de excitação das amostras contendo 1,0 e 3,0%-mol de Pr^{3+} .

A **Figura 42** mostra os espectros de emissão da amostra de $GdAlO_3:Pr^{3+}$ 0,5%-mol fixando a excitação em 274,5 nm (Gd^{3+} , ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_J$) e 293,5 nm (Pr^{3+} , $4f^2 \rightarrow 4f 5d$). Fica evidente que a excitação via transferência de energia $Gd^{3+} \rightarrow Pr^{3+}$ favorece a emissão proveniente da transição ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_1$, a qual é observada com baixa intensidade quando a amostra é excitada diretamente nos íons Pr^{3+} em 293,5 nm.

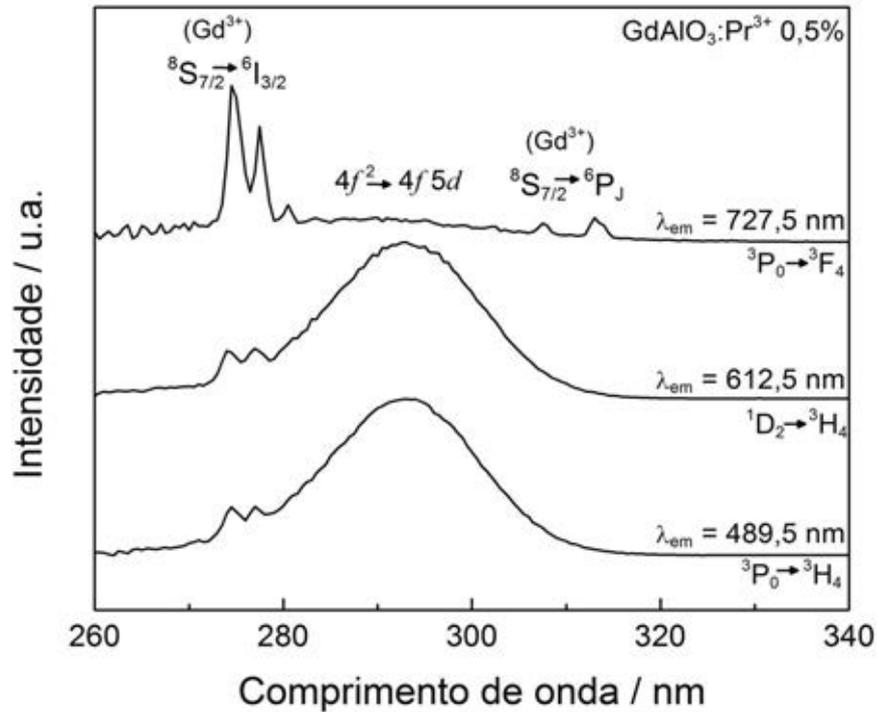


Figura 41. Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 489,5, 612,5$ e $727,5 \text{ nm}$, 298 K) da amostra de GdAlO₃:Pr³⁺ 0,5%-mol.

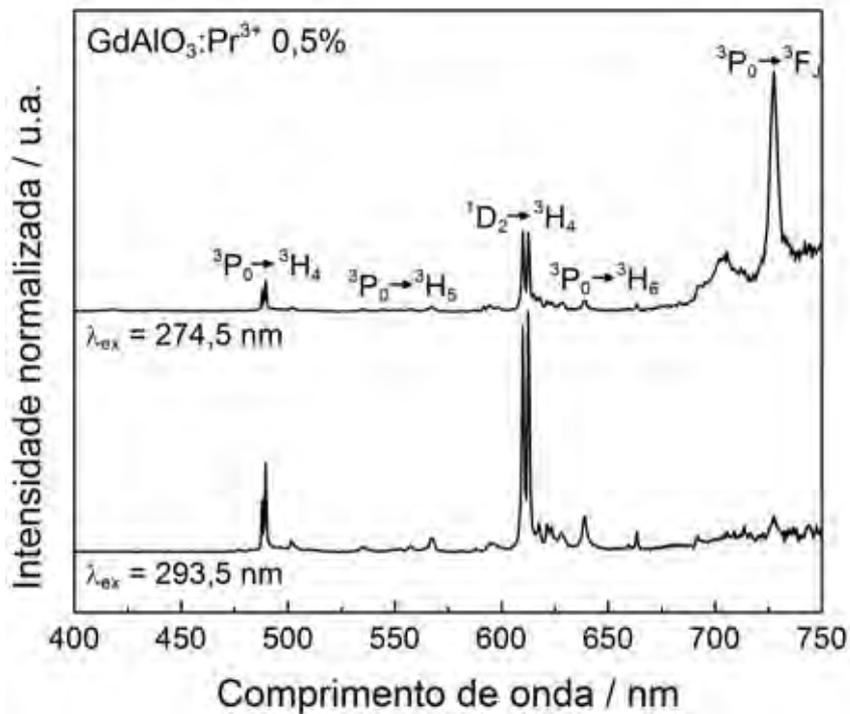


Figura 42. Espectros de emissão ($\lambda_{ex} = 274,5$ e $293,5 \text{ nm}$, 298 K) da amostra de GdAlO₃:Pr³⁺ 0,5%-mol.

Os espectros de emissão das amostras de GdAlO₃ contendo diferentes concentrações de Pr³⁺ são mostrados na **Figura 43**. Em todos os espectros são observadas as emissões

características do íon Pr^{3+} , tanto na região azul (transições ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$) como na região vermelha (transições ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$) do espectro eletromagnético. É possível observar que a relação de intensidades entre as transições ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ e ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ varia com a concentração de Pr^{3+} na matriz, sendo nítida a diminuição da intensidade da transição ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$.

Com o aumento da concentração de Pr^{3+} na matriz, a proximidade entre os centros luminescentes favorece a ocorrência do fenômeno de relaxação cruzada. Nesse caso, um íon Pr^{3+} (doador) sofre relaxação intraconfiguracional ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ de forma não-radiativa, transferindo energia para outro íon Pr^{3+} próximo (receptor). Assim, nas amostras com maiores concentrações de Pr^{3+} , a emissão na região azul do espectro eletromagnético, ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$, é favorecida em detrimento da emissão na região vermelha proveniente da transição ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$. A energia proveniente da relaxação ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ é transferida para o íon receptor e promove a transição ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{G}_4$. Esse fenômeno pode ser representado pela equação abaixo e pelo esquema apresentado na **Figura 44**.

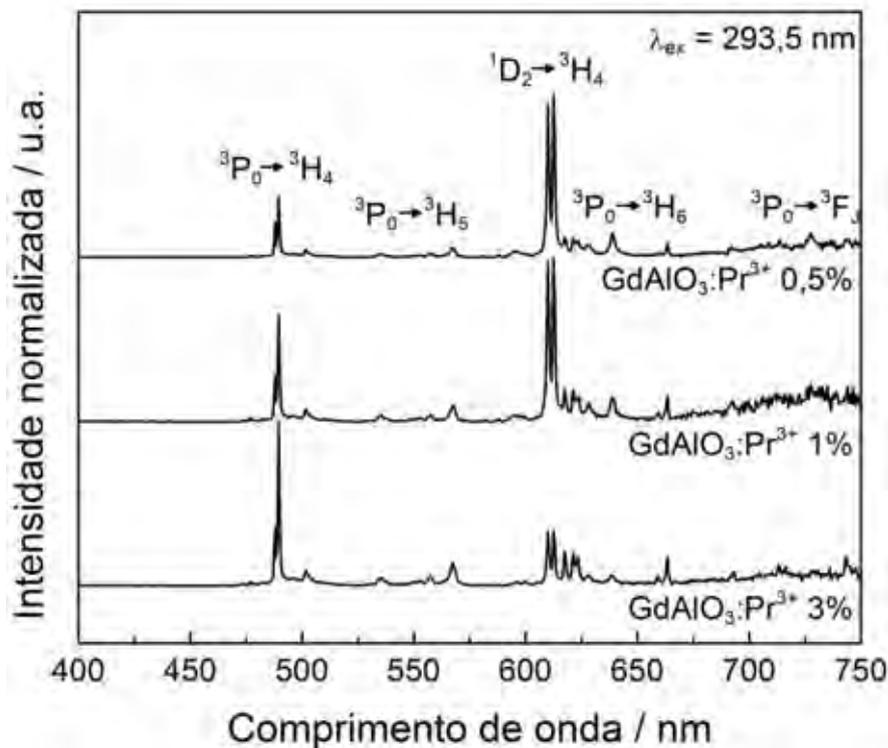
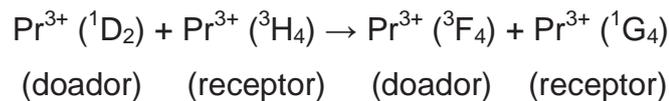


Figura 43. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 293,5 \text{ nm}$, 298 K) das amostras de GdAlO_3 contendo diferentes concentrações de Pr^{3+} . O mesmo fenômeno de relaxação envolvendo a transição ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ é observado quando as amostras são excitadas em 274,5 nm.

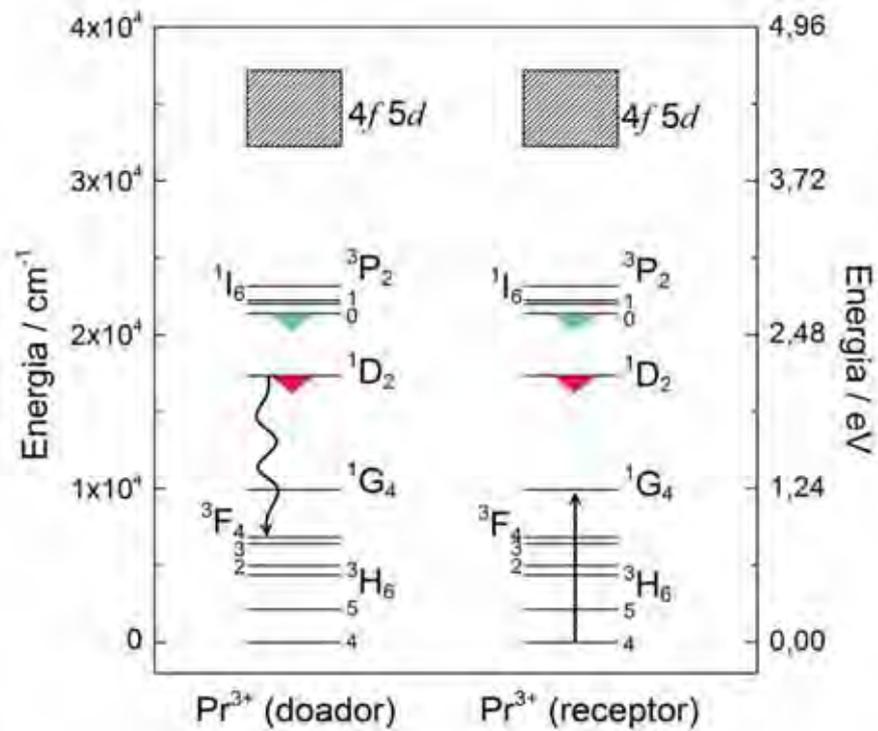


Figura 44. Representação do fenômeno de relaxação cruzada entre íons Pr^{3+} esquematizada no diagrama de níveis de energia.

Com relação ao tempo de vida, as transições dos íons Pr^{3+} geralmente apresentam tempo de vida menores que as transições dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , permitindo que amostras dopadas com Pr^{3+} sejam utilizadas na área de cintilação rápida, como em aplicações de tecnologia de imagem médica que requerem a obtenção de imagens sucessivas, por exemplo.

Nas **Figuras 45(a-c)** e **(d-f)** são mostradas, respectivamente, as curvas de decaimento das emissões provenientes das transições ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ (489,5 nm) e ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ (612,5 nm) das amostras contendo diferentes concentrações de Pr^{3+} . Em média, o tempo de vida observado para a transição ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ é menor que 8 μs , enquanto que o tempo de vida da transição ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ é superior a 60 μs . Isso porque a transição ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ é permitida pela regra de seleção de spin ($\Delta S = 0$) enquanto a transição ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ é proibida pela mesma regra. Por sua vez, a transição ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_J$, também permitida pelas regras de seleção de spin ($\Delta S = 0$), deve apresentar tempos de vida ainda menores, os quais não puderam ser monitorados com a instrumentação disponível.

Vale destacar que o tempo de vida da transição ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ diminui significativamente com o aumento da concentração de Pr^{3+} na matriz, variando de 180 μs até 60 μs quando a concentração aumenta de 0,5 para 3,0%-mol. O tempo de vida medido (relacionado aos processos radiativos), τ_{rad} , é resultante da relação entre o tempo de vida intrínseco da

transição (τ_{int}) e o tempo de vida dos processos não-radiativos (τ_{nrad}), pois há uma competição entre os processos de emissão e relaxação, como mostra a **Equação 6**.

$$\tau_{rad} = \tau_{int} - \tau_{nrad}$$

Equação 6

Assim, se os processos não-radiativos aumentam, o tempo de vida medido diminui. Como já discutido anteriormente, com o aumento da concentração de íons Pr^{3+} na matriz de GdAlO_3 , aumentam os processos não-radiativos relacionados ao fenômeno de relaxação cruzada envolvendo o nível 1D_2 . Dessa forma, o tempo de vida associado à transição $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ diminui à medida que a concentração de Pr^{3+} na matriz aumenta.

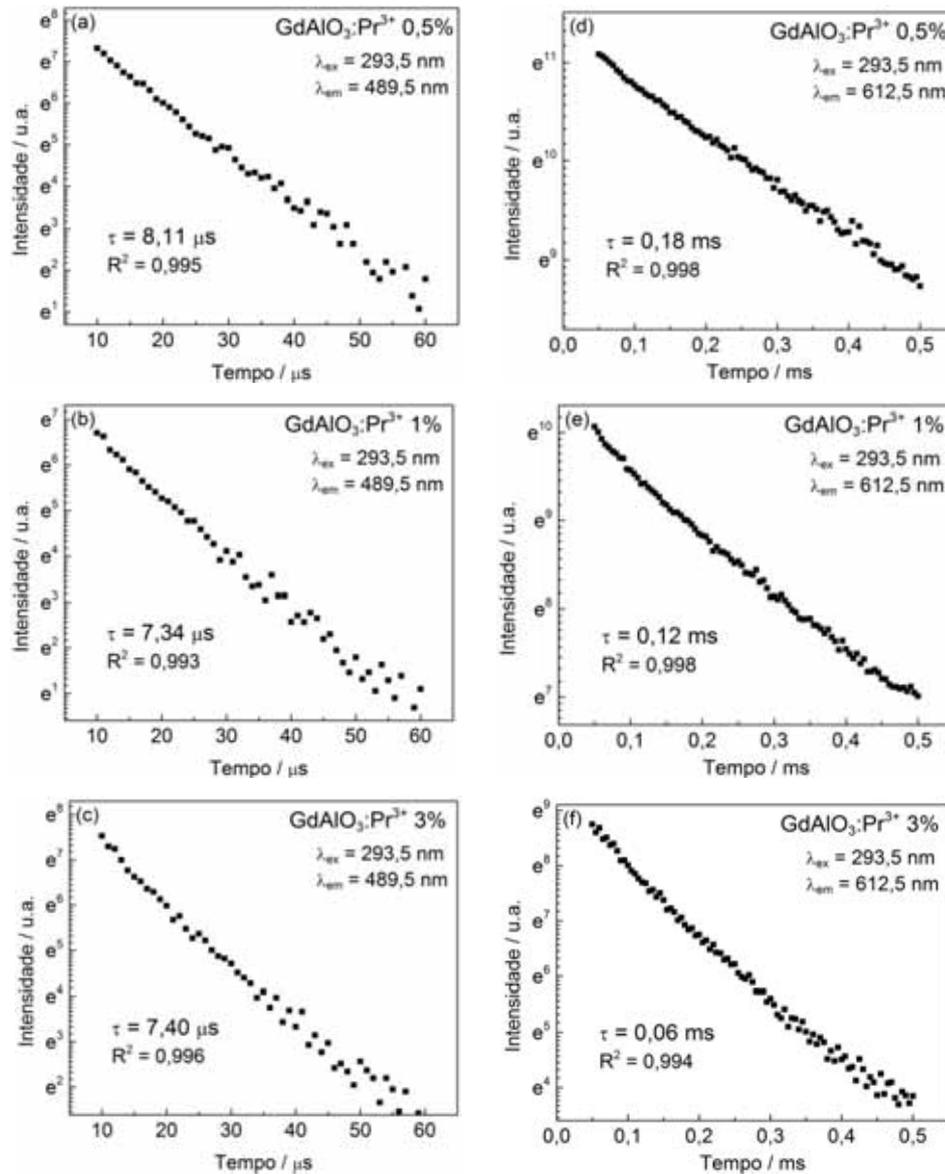


Figura 45. Curvas de decaimento da emissão **(a-c)** $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ ($\lambda_{ex} = 293,5$ nm e $\lambda_{em} = 489,5$ nm, 298 K) e **(d-f)** $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ ($\lambda_{ex} = 293,5$ nm e $\lambda_{em} = 612,5$ nm, 298 K) das amostras de GdAlO_3 contendo diferentes concentrações de Pr^{3+} . O eixo da intensidade está em escala logarítmica de base neperiana.

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

Para a realização de medidas de luminescência com excitação por raios X (*X-rays excited optical luminescence*, XEOL), as amostras foram excitadas por radiação X de cobre gerada em difratômetro de raios X (incluindo todo o espectro contínuo e as linhas características do elemento, K_{α} , K_{β} , etc.). A emissão foi coletada por fibra óptica em modo *front-face* ($22,5^{\circ}$) e detectada em espectrofotômetro acoplado a uma câmara CCD. Detalhes da instrumentação montada para realização de medidas de XEOL foram apresentados na **Seção 3.4**.

A **Figura 46** mostra os espectros de emissão da amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 3,0%-mol obtidos sob diferentes excitações: (i) excitação por raios X; (ii) excitação em 274,5 nm via transferência de energia $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ e (iii) excitação direta dos íons Eu^{3+} em 399,0 nm. As amostras, quando excitadas por raios X, apresentam elevada intensidade de emissão, cujo perfil espectral não difere daqueles observados sob excitação UV (274,5 e 399,0 nm). Em todos os espectros são observadas as emissões características do íon Eu^{3+} referentes às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, com $J = 0, 1, 2, 3$ e 4 e os desdobramentos $(2J+1)$ correspondentes ao campo cristalino.

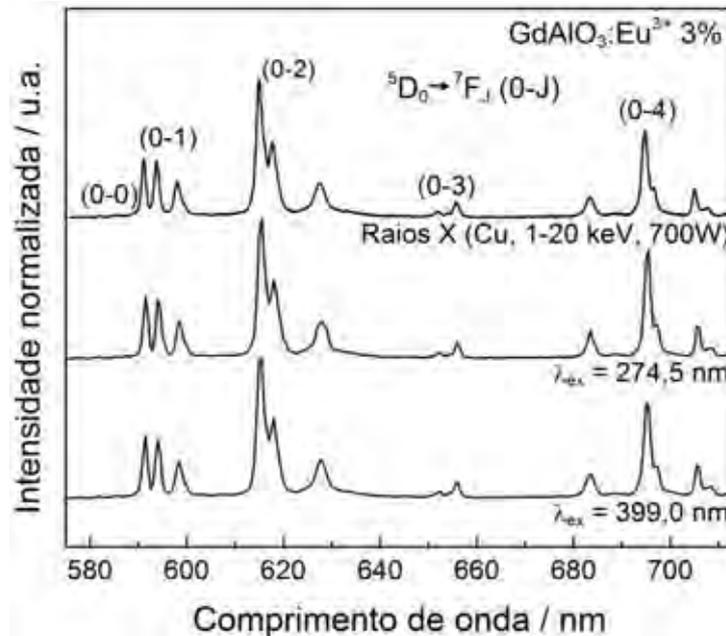


Figura 46. Espectros de emissão da amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 3,0%-mol obtidos sob diferentes excitações.

Na **Figura 47** são mostrados os espectros de emissão obtidos sob excitação por raios X das amostras de GdAlO_3 contendo diferentes concentrações de íons Eu^{3+} . A intensidade integrada da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ é mostrada na **Figura 48**. Observa-se que a amostra

contendo 1,0%-mol de Eu^{3+} apresenta a maior intensidade de emissão. Diferentemente do observado na fotoluminescência, onde a supressão por concentração ocorre em concentrações superiores a 3,0%-mol, a intensidade de emissão sob excitação por raios X já diminui a partir de 1,0%-mol. Isso provavelmente deve-se à interação da radiação ionizante com o material e à criação de defeitos que atuam como supressores da emissão.

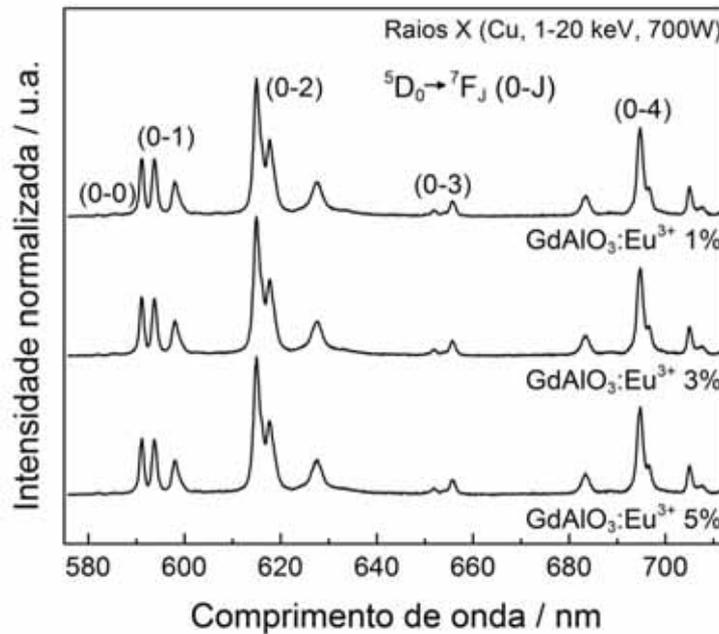


Figura 47. Espectros de emissão (excitação por raios X de Cu, 298 K) das amostras de GdAlO_3 contendo diferentes concentrações de Eu^{3+} .

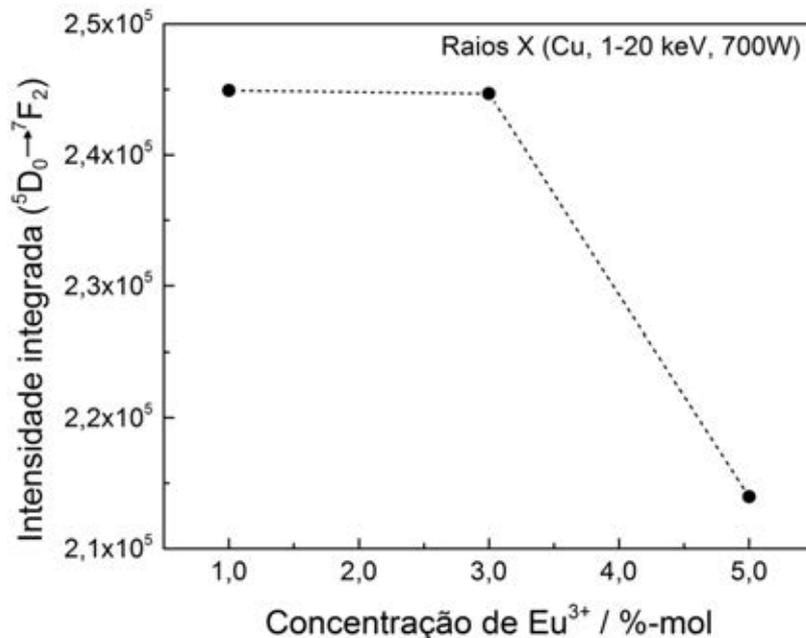


Figura 48. Intensidade de emissão integrada da banda atribuída à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em função da concentração de Eu^{3+} na matriz de GdAlO_3 (excitação por raios X de Cu, 298 K).

A **Figura 49** mostra os espectros de emissão da amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 1,0%-mol obtidos sob diferentes excitações: (i) excitação por raios X; (ii) excitação em 274,5 nm via transferência de energia $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ e (iii) excitação direta dos íons Tb^{3+} em 369,0 nm. Assim como no caso das amostras dopadas com Eu^{3+} , as amostras dopadas com Tb^{3+} , quando excitadas por raios X, apresentam elevada intensidade de emissão, cujo perfil espectral não difere daqueles observados sob excitação UV (274,5 e 369,0 nm), sendo possível observar em todos os espectros as emissões características do íon Tb^{3+} , tanto na região azul (transições $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$) como na região verde (transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$) do espectro eletromagnético.

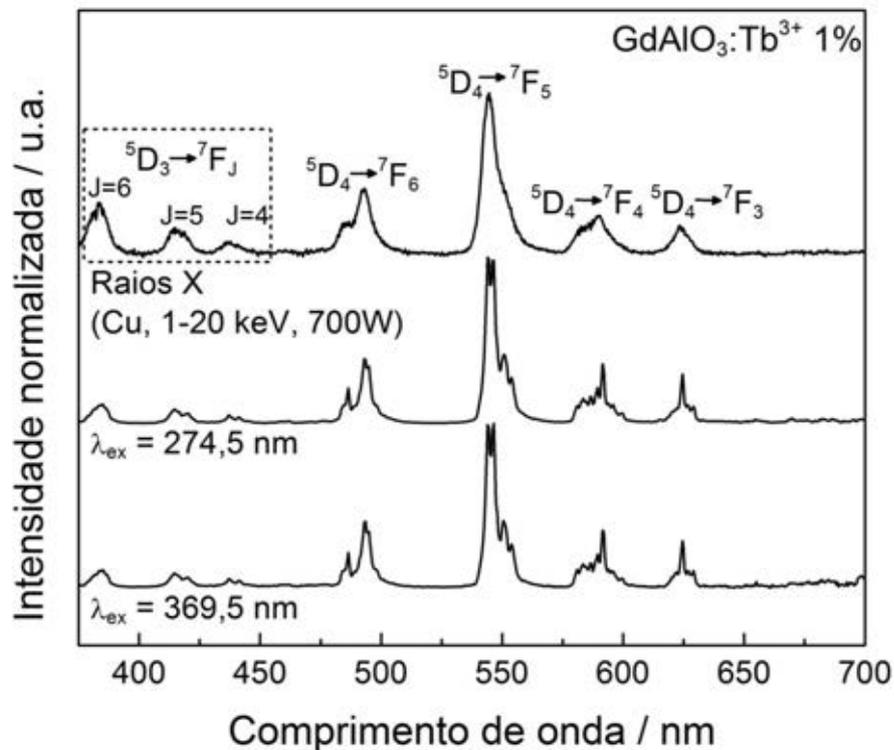
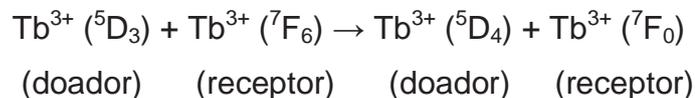


Figura 49. Espectros de emissão da amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 1,0%-mol obtidos sob diferentes excitações.

Com relação às diferentes concentrações de Tb^{3+} na matriz, analisando a **Figura 50**, é possível observar que a intensidade das transições a partir do nível $^5\text{D}_3$ diminui com o aumento da concentração de Tb^{3+} , devido ao fenômeno de relaxação cruzada já discutido na fotoluminescência e representado abaixo.



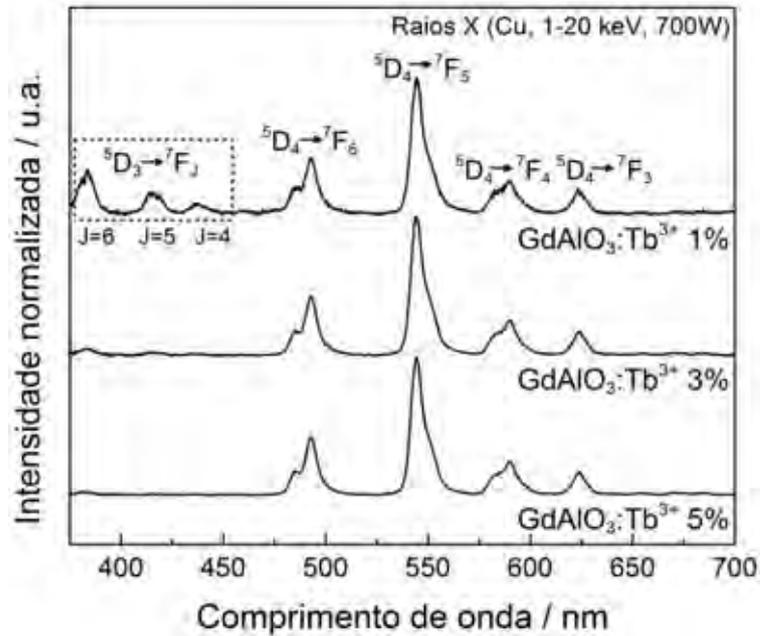


Figura 50. Espectros de emissão (excitação por raios X de Cu, 298 K) das amostras de GdAlO_3 contendo diferentes concentrações de Tb^{3+} .

A **Figura 51** mostra os espectros de emissão da amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 0,5%-mol obtidos sob diferentes excitações: (i) excitação por raios X; (ii) excitação em 274,5 nm via transferência de energia $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ e (iii) excitação direta dos íons Pr^{3+} em 293,5 nm. Em todos os espectros são observadas as emissões características do íon Pr^{3+} , tanto na região azul (transições $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$) como na região vermelha (transições $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$) do espectro eletromagnético. No caso das amostras dopadas com Pr^{3+} , como já discutido anteriormente, o perfil espectral de emissão difere quando a amostra é excitada em 274,5 nm (Gd^{3+} , $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$) e 293,5 nm (Pr^{3+} , $4f^2 \rightarrow 4f 5d$). Analisando a **Figura 51**, podemos observar que o perfil espectral de emissão sob excitação por raios X é semelhante àquele obtido com excitação via transferência de energia $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$, permitindo concluir que no processo de cintilação desses compostos, a excitação do íon dopante ocorre através da transferência de energia a partir dos íons Gd^{3+} .

Os íons Gd^{3+} , por constituírem a matriz e apresentarem elevado número atômico, são os principais responsáveis pelos elevados valores de coeficiente de atenuação de massa de raios X e pela alta densidade do material. Além disso, possuem uma borda de absorção de raios X (L_2) coincidente com a energia de excitação dos raios X $\text{K}\alpha$ do cobre, como mostrado na **Figura 52**. Assim, a maior probabilidade é de que grande parte da absorção de raios X e criação de pares e^-h^+ ocorra envolvendo os íons Gd^{3+} . Uma vez que a absorção de raios X se dá pela participação dos íons Gd^{3+} , é esperado que a emissão de radiação visível ocorra a

partir de mecanismos envolvendo a transferência de energia dos íons Gd^{3+} para os dopantes, minoritários no retículo.

Mesmo esperada, essa conclusão não pôde ser estabelecida anteriormente a partir dos espectros de emissão das amostras dopadas com Eu^{3+} ou Tb^{3+} , uma vez que o perfil de emissão com excitação UV mostrou-se idêntico independente da excitação via Gd^{3+} ou diretamente nos níveis de energia do dopante.

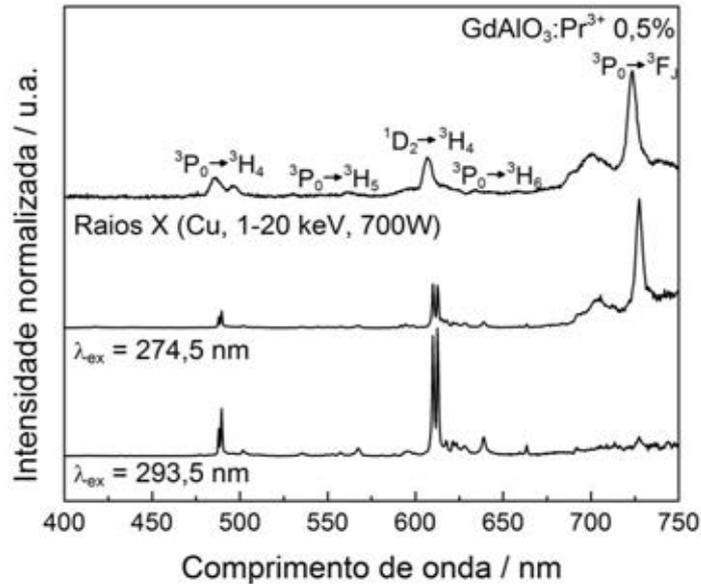


Figura 51. Espectros de emissão da amostra de $GdAlO_3:Pr^{3+}$ 0,5%-mol obtidos sob diferentes excitações.

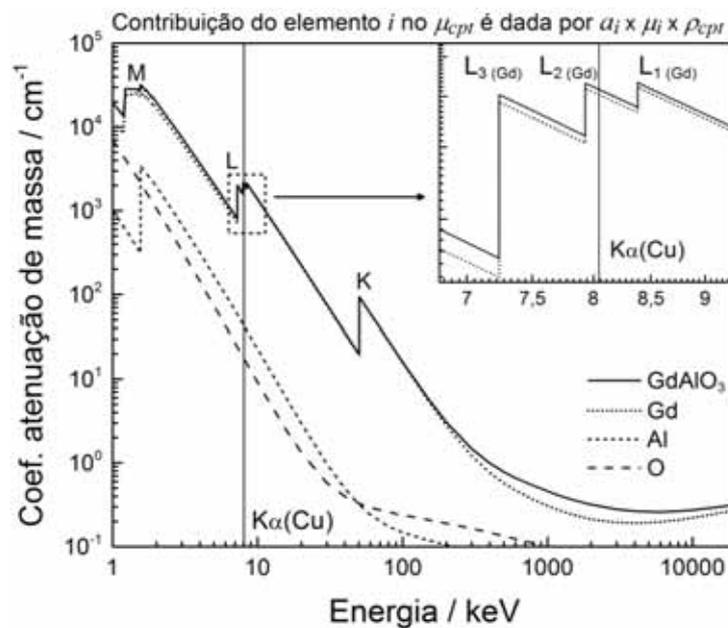


Figura 52. Coeficientes de atenuação de massa de raios X (μ_{cpt}) do material $GdAlO_3$ e a contribuição de cada elemento, dada pelo produto $a_i \times \mu_i \times \rho_{cpt}$, onde a_i e μ_i são, respectivamente, a fração em massa e o coeficiente de atenuação de massa do elemento i e ρ_{cpt} é a densidade do composto.

Com relação às diferentes concentrações de Pr^{3+} na matriz, analisando a **Figura 53**, é possível observar que a intensidade da transição a partir do nível $^1\text{D}_2$ diminui com o aumento da concentração de Pr^{3+} , devido ao fenômeno de relaxação cruzada já discutido na fotoluminescência e representado abaixo.

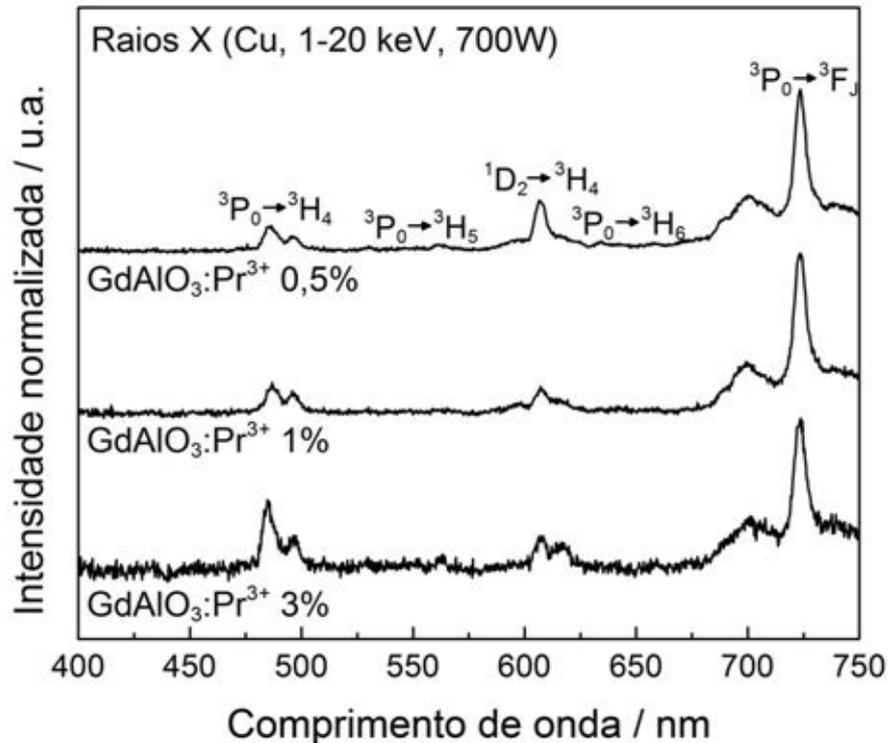
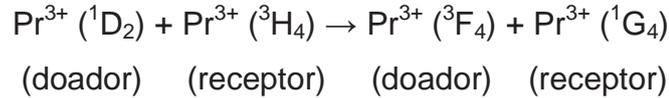


Figura 53. Espectros de emissão (excitação por raios X de Cu, 298 K) das amostras de GdAlO_3 contendo diferentes concentrações de Pr^{3+} .

A **Figura 54** mostra os espectros de emissão obtidos sob excitação por raios X das amostras de $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%-mol. Assim como discutido na fotoluminescência, são observadas as emissões características do íon Eu^{3+} referentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, com $J = 0, 1, 2, 3$ e 4 e a incorporação de lutécio na matriz favorece a separação das componentes $2J+1$ das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$.

Na **Figura 55** são mostradas as intensidades integradas das bandas referentes à transição (0-2) das amostras de $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%-mol em função da concentração de Lu^{3+} na matriz.

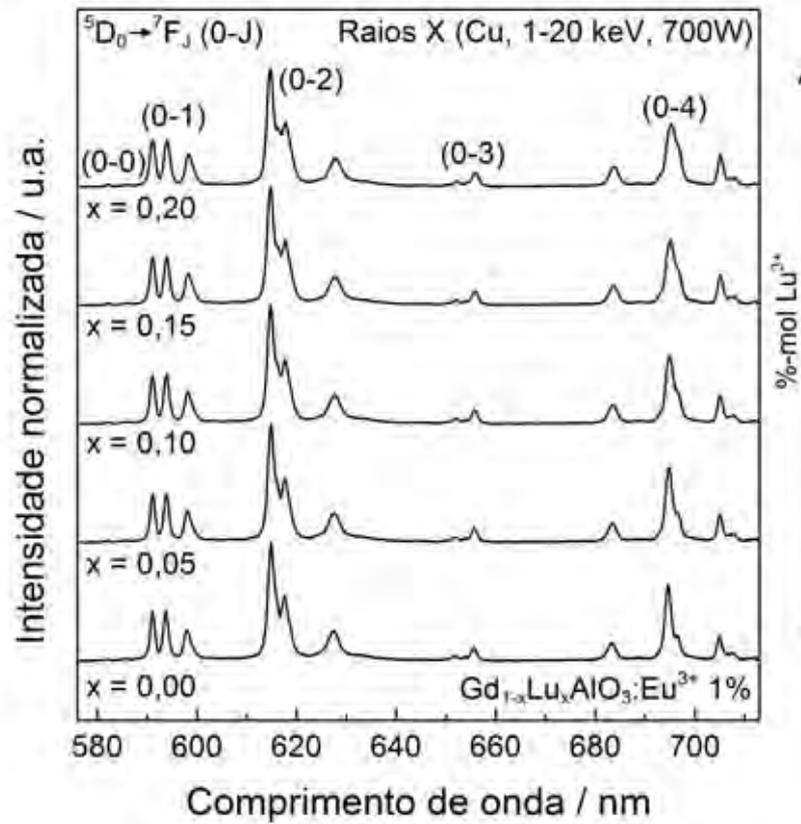


Figura 54. Espectros de emissão (excitação por raios X de Cu, 298 K) das amostras de $Gd_{1-x}Lu_xAlO_3$ contendo 1,0%-mol de Eu^{3+} .

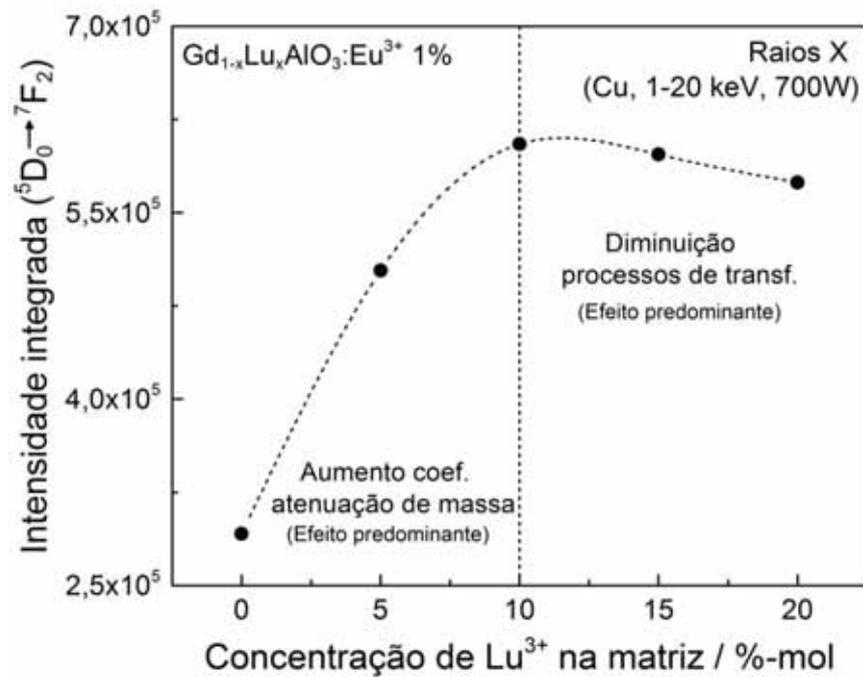


Figura 55. Intensidade de emissão integrada da banda atribuída à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em função da concentração de Lu^{3+} na matriz de $Gd_{1-x}Lu_xAlO_3$ dopada com Eu^{3+} 1,0%-mol (excitação por raios X de Cu, 298 K).

Analisando a **Figura 55**, é possível observar que, à medida que a concentração de Lu^{3+} na matriz torna-se maior, a intensidade de emissão das amostras sob excitação por raios X aumenta para concentrações de Lu^{3+} até 10%-mol e diminui em concentrações superiores a esta.

A incorporação de Lu^{3+} promove o aumento dos valores de coeficiente de atenuação de massa de raios X do material, o que contribui para aumentar a eficiência do processo de conversão raios X→luz. No entanto, foi observado que a transferência de energia a partir dos íons Gd^{3+} para os centros emissores é um processo importante no mecanismo de cintilação desses materiais, de tal forma que a substituição de Gd^{3+} por Lu^{3+} , o qual não apresenta transferência de energia para os íons dopantes, pode contribuir para o decréscimo da emissão.

Além disso, nas amostras contendo Lu^{3+} , os íons Eu^{3+} ocupam dois sítios distintos sem centro de inversão, sendo um deles de menor tamanho e de maior proximidade aos íons Lu^{3+} , como discutido na espectroscopia de fotoluminescência. Dessa forma, a incorporação de Lu^{3+} não só diminui a quantidade de íons Gd^{3+} na matriz como proporciona uma separação física entre os íons Gd^{3+} e uma determinada população de íons Eu^{3+} , dificultando processos de transferência de energia $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$.

Assim, existe um balanço entre o aumento da eficiência do processo de conversão raios X→luz em virtude da maior absorção de raios X proporcionada pela incorporação de Lu^{3+} e a diminuição da eficiência em virtude da diminuição dos processos de transferência de energia a partir dos íons Gd^{3+} devido à substituição desses íons por Lu^{3+} . Em concentrações inferiores a 10%-mol de Lu^{3+} , predomina o efeito do aumento da absorção de raios X, que resulta em maiores intensidades de emissão, enquanto que em concentrações superiores, passa a predominar a diminuição nos processos de transferência de energia, fenômeno que leva ao decréscimo da intensidade de emissão.

A **Figura 56** mostra o comportamento da intensidade de emissão em função da potência nominal do feixe de raios X. A potência nominal (P / W) do feixe de raios X pode ser controlada variando a corrente (i / mA) de elétrons que atinge o alvo de cobre e a diferença de potencial (ddp / kV) que acelera os elétrons em direção ao alvo e é dada pelo produto da corrente pela diferença de potencial ($P = i \times \text{ddp}$). Na **Tabela 8** são mostrados os valores de corrente e diferença de potencial utilizados para gerar feixes de raios X de potência nominal de 100 a 700 W. Foram utilizados dois conjuntos de valores: em um deles, a corrente foi mantida fixa e no outro, a diferença de potencial foi mantida fixa.

Tabela 8. Valores de corrente (i) e diferença de potencial (ddp) utilizados na geração de feixes de raios X com diferentes potências nominais.

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

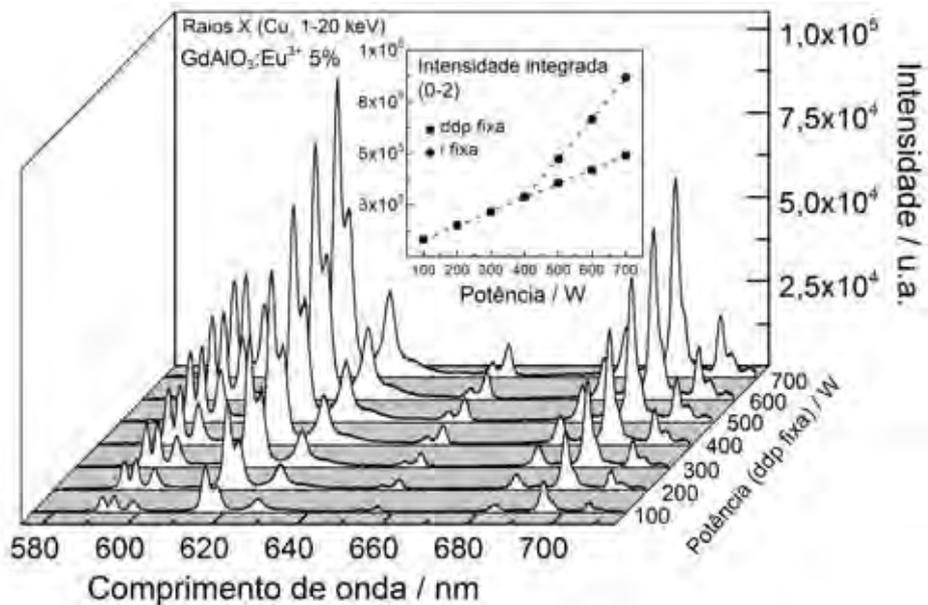


Figura 56. Variação da intensidade de emissão da amostra de GdAlO₃:Eu³⁺ 5,0%-mol em função da potência nominal do feixe de raios X (espectros registrados a 298 K).

Na **Figura 56** pode-se observar que a intensidade integrada da banda referente à transição (0-2) varia linearmente com a potência, uma vez mantida a corrente ou a diferença de potencial constante. No entanto, a inclinação das retas difere em cada caso. Por exemplo, para uma mesma potência nominal (700 W), a intensidade de emissão é maior para o produto 20 mA x 35 kV que para o produto 35 mA x 20 kV. Isso se deve à natureza do feixe de elétrons que colide com o alvo de Cu em cada caso e, conseqüentemente, à natureza do feixe de raios X produzido.

No primeiro caso (20 mA x 35 kV), tem-se uma corrente menor de elétrons com maior energia cinética, implicando na maior penetrabilidade do feixe de elétrons no alvo de

cobre. Como consequência, tem-se maior probabilidade de geração de raios X característicos e menor probabilidade de geração de espectro de raios X contínuo. Já no segundo caso (35 mA x 20 kV), tem-se uma maior corrente de elétrons com menor energia cinética, facilitando processos de frenagem eletrônica e geração de espectro de raios X contínuo. A razão entre a intensidade de radiação característica e a intensidade de radiação contínua é maior no primeiro caso. Assim, apesar da potência nominal ser a mesma em ambos os casos, a natureza do feixe de raios X produzido em cada um deles é diferente, resultando nas diferenças de intensidade observadas.

Todas as amostras, independente da matriz e dos íons dopantes, apresentam o mesmo comportamento linear observado na **Figura 56** com relação à variação da intensidade de emissão em função da potência nominal do feixe de raios X.

A intensidade de emissão das amostras também foi monitorada durante 4 horas sob incidência de raios X (700 W) para verificar o comportamento da cintilação sob exposição prolongada e a curva resultante é denominada curva de dano por radiação (*radiation damage*).

A curva de dano por radiação obtida monitorando a intensidade integrada da banda atribuída à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ da amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%-mol é mostrada na **Figura 57**. Durante a primeira hora de exposição (60 min), a intensidade de emissão diminui exponencialmente e após esse período permanece praticamente constante, aumentando sutil e linearmente. O comportamento observado é o mesmo para todas as amostras dopadas com íons Eu^{3+} , seja na matriz GdAlO_3 ou $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$.

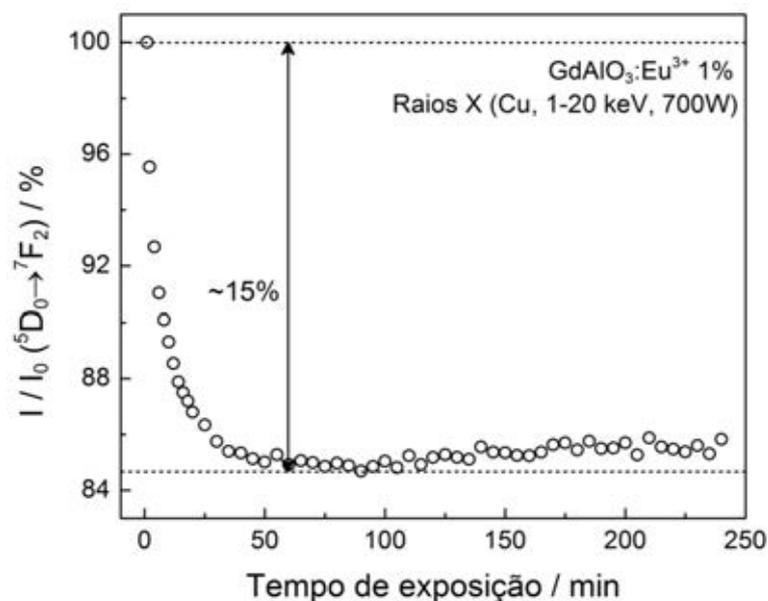


Figura 57. Curva de dano por radiação (excitação por raios X de Cu, 298 K) da amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%-mol.

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

Um possível mecanismo para a criação desses defeitos é representado pelas **Equações 7 e 8**. A incidência de fótons de radiação X promove a ionização dos íons Gd^{3+} , majoritários e principais responsáveis pela absorção de raios X nesses materiais. Instável no estado de oxidação (4+), os íons Gd^{4+} se reduzem a Gd^{3+} ao encontrarem um defeito D , intrínseco do material, promovendo a captura de um elétron e a consequente oxidação do defeito (D'), que pode então atuar como supressor da luminescência. No caso das amostras de matriz mista, os íons Lu^{3+} também podem participar dos processos representados pelas **Equações 7 e 8**. A velocidade de criação desses defeitos é definida pela constante de velocidade k_1 .



Uma vez oxidado, o defeito intrínseco D pode ser restituído através da redução do defeito supressor em um processo envolvendo um elétron livre, como mostrado na **Equação 9**. A velocidade com que esse processo de restituição ocorre é definida por k_2 e o elétron envolvido nessa etapa pode ser proveniente do processo representado na **Equação 7**, ou seja, da ionização do material.



Se o defeito intrínseco D é um íon dopante, o mecanismo proposto infere que, nos materiais estudados neste trabalho, o defeito supressor da luminescência D' pode ser representado pelas espécies oxidadas Eu^{4+} , Tb^{4+} ou Pr^{4+} , as quais de fato podem atuar como supressoras da luminescência. As espécies Eu^{3+} , Tb^{3+} ou Pr^{3+} são então restituídas pelo processo representado na **Equação 9**.

No caso particular das amostras de $GdAlO_3$ e $Gd_{1-x}Lu_xAlO_3$ dopadas com Eu^{3+} , k_1 apresenta valor próximo ao de k_2 , porém numericamente menor, permitindo que a intensidade aumente sutil e linearmente após a perda inicial de intensidade. É provável que a restituição do defeito representada pela **Equação 9**, ocorra na superfície do material. Assim, para ser restituído, o defeito D' deve migrar para a superfície da partícula. Portanto, a mudança do comportamento inicial deve ser observada após um intervalo de tempo proporcional ao coeficiente de difusão do defeito e ao tamanho da partícula.

A **Figura 58** mostra as curvas de dano por radiação das amostras de GdAlO_3 contendo diferentes concentrações de Eu^{3+} (obtidas monitorando a intensidade integrada da banda atribuída à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$). É possível observar que a amplitude da perda inicial de intensidade é de aproximadamente 15% para todas as amostras, mostrando-se pouco influenciada pela concentração do íon dopante.

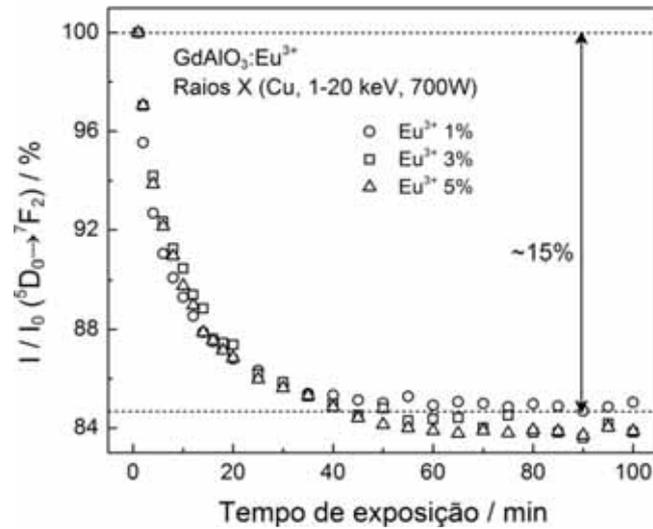


Figura 58. Curvas de dano por radiação (excitação por raios X de Cu, 298 K) das amostras de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ contendo diferentes concentrações de Eu^{3+} .

A **Figura 59(a)** mostra as curvas de dano por radiação das amostras de matriz mista $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%-mol (obtidas monitorando a intensidade integrada da banda atribuída à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) e a **Figura 59(b)** mostra a variação da amplitude da perda inicial de intensidade com a concentração de Lu^{3+} na matriz.

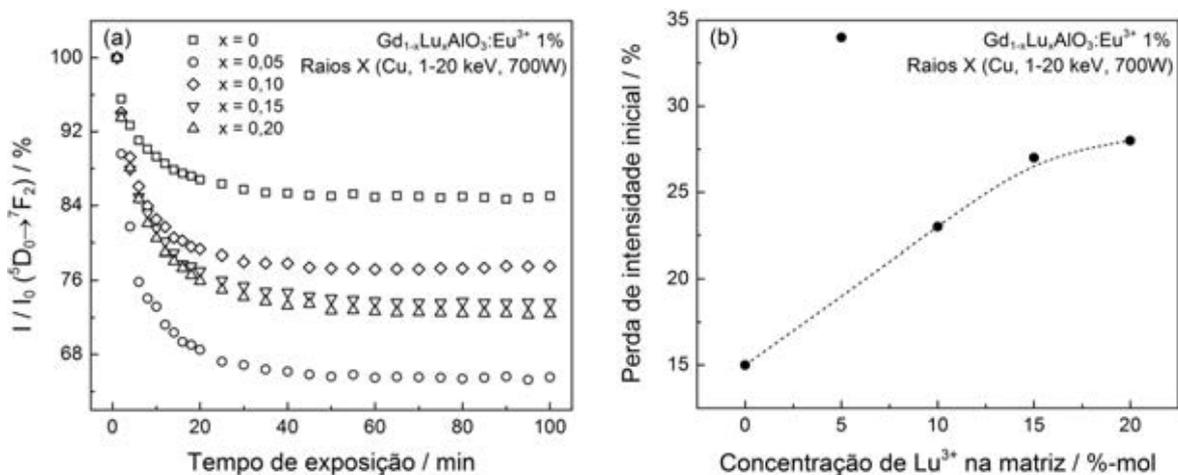


Figura 59. (a) Curvas de dano por radiação (excitação por raios X de Cu, 298 K) das amostras de matriz mista $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%-mol. (b) Variação da amplitude da perda inicial de intensidade com a concentração de Lu^{3+} na matriz.

Analisando a **Figura 59(b)**, é possível observar que a amplitude da perda inicial de intensidade aumenta à medida que a concentração de Lu^{3+} na matriz torna-se maior e tende a um valor máximo. A **Figura 60** e a **Tabela 9** mostram os potenciais de redução relacionados ao processo $\text{Ln}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ln}^{3+}$.

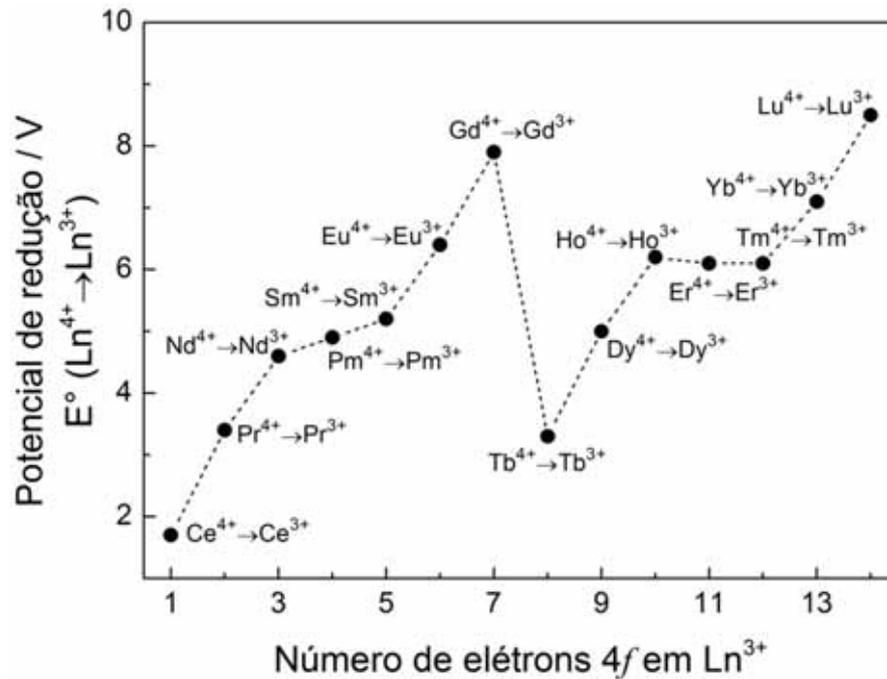


Figura 60. Potenciais de redução relacionados ao processo $\text{Ln}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ (COTTON, 2006).

Tabela 9. Potenciais de redução relacionados ao processo $\text{Ln}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ (COTTON, 2006).

Número de e^- 4f em Ln^{3+}	Ln	E° / V
1	Ce	1,7
2	Pr	3,4
3	Nd	4,6
4	Pm	4,9
5	Sm	5,2
6	Eu	6,4
7	Gd	7,9
8	Tb	3,3
9	Dy	5,0
10	Ho	6,2
11	Er	6,1
12	Tm	6,1
13	Yb	7,1
14	Lu	8,5

Observa-se que o potencial de redução dos íons Lu^{4+} (8,5 V) é maior que o dos íons Gd^{3+} (7,9 V). Assim, a constante k_1 relacionada à etapa descrita pela **Equação 8** (redução do lantanídeo e oxidação do defeito) deve ser maior quanto maior a quantidade de íons Lu^{3+} que participam do processo. Dessa forma, a perda inicial de intensidade (atribuída ao processo de criação de defeitos que atuam como supressores da luminescência, ou seja, à criação de ativadores oxidados) é mais acentuada em concentrações de Lu^{3+} maiores.

Na **Figura 61**, são mostradas as curvas de dano por radiação das amostras de GdAlO_3 dopadas com Eu^{3+} , Tb^{3+} e Pr^{3+} , obtidas monitorando as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (Eu^{3+}), ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ (Tb^{3+}) e ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ (Pr^{3+}). É possível observar que a amplitude da perda inicial de intensidade é maior para nas amostras dopadas com Tb^{3+} e Pr^{3+} , sendo a maior perda observada na curva da amostra dopada com Tb^{3+} .

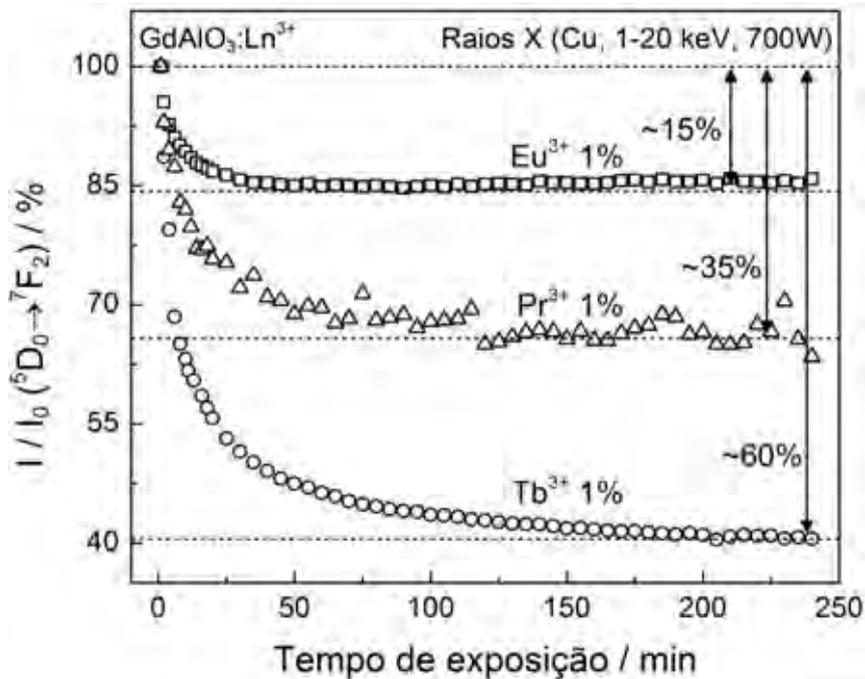


Figura 61. Curvas de dano por radiação (excitação por raios X de Cu, 298 K) das amostras de GdAlO_3 dopadas com Eu^{3+} , Tb^{3+} e Pr^{3+} .

Analisando a **Figura 60** e a **Tabela 9**, é possível observar que o potencial de redução associado ao processo $\text{Ln}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ é maior quando envolvendo os íons Eu^{3+} (6,4 V), Pr^{3+} (3,4 V) e Tb^{3+} (3,3 V), nessa ordem. Assim, a restituição dessas espécies segundo a **Equação 9** (redução o ativador) é menor no caso dos íons Pr^{3+} e Tb^{3+} quando comparada à restituição dos íons Eu^{3+} e conseqüentemente, a constante k_2 é menor para as amostras contendo Pr^{3+} e Tb^{3+} . Com o processo de restituição mais lento, a perda inicial de intensidade

é mais acentuada e se estende por um intervalo de tempo maior no caso das amostras contendo Pr^{3+} e Tb^{3+} .

O perfil das curvas de dano por radiação está relacionado com a natureza da matriz e do dopante e é definido pela relação entre as constantes de velocidade k_1 e k_2 atreladas, respectivamente, aos processos de criação de defeitos que atuam como supressores e de restituição dos defeitos intrínsecos.

Os perfis espectrais de emissão da amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%-mol sob excitação por raios X (700 W) registrados em diferentes temperaturas na faixa de -120 a 300°C são mostrados na **Figura 62(a)**. A intensidade integrada da banda atribuída à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ em função da temperatura constitui a curva de extinção térmica da luminescência e é mostrada na **Figura 62(b)**.

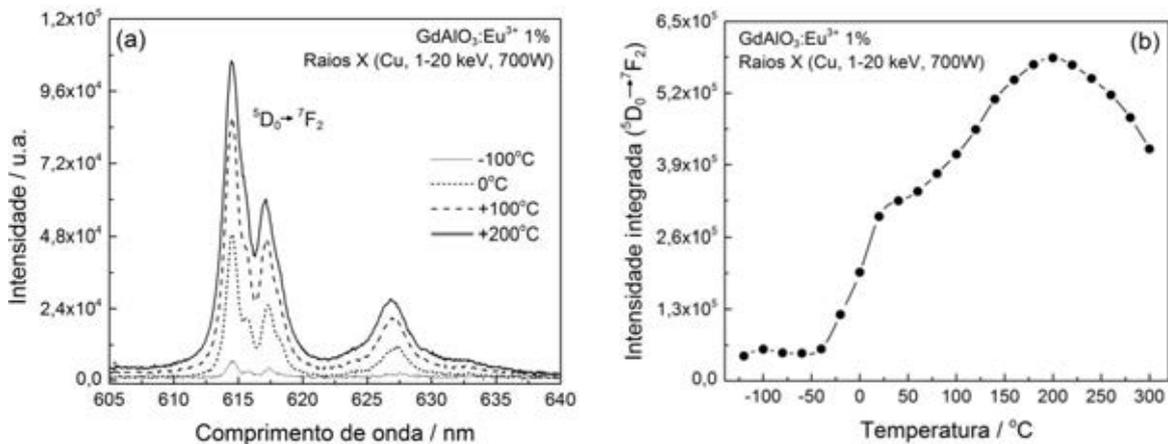


Figura 62. (a) Espectros de emissão da amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%-mol obtidos sob excitação por raios X em diferentes temperaturas. (b) Curva de extinção térmica da luminescência (excitação por raios X de Cu) da amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%-mol.

É possível observar que a intensidade máxima de emissão é registrada quando a temperatura é igual a 200°C . Acima dessa temperatura, a luminescência é suprimida devido ao maior acoplamento eletrônico-vibracional e processos multifônons. A intensidade de emissão não varia na faixa de temperatura de -120 a -40°C e aumenta a partir de -20°C até atingir seu valor máximo em 200°C . É possível que o processo de cintilação desse material seja termicamente estimulado, de tal forma que abaixo de -40°C a emissão é pouco intensa e entre -40 e 200°C observa-se um aumento na intensidade de emissão devido ao aumento do estímulo térmico.

5 CONCLUSÕES

O método dos precursores poliméricos, também conhecido por método Pechini, mostrou-se eficiente para a obtenção da fase de estrutura perovskita dos materiais de matriz GdAlO_3 e $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ nominalmente puros ou dopados com Eu^{3+} , Tb^{3+} e Pr^{3+} e o limite de incorporação de íons Lu^{3+} na matriz de GdAlO_3 é de aproximadamente 20%-mol. Acima dessa concentração, fases espúrias de aluminatos com estrutura granada e monoclinica são observadas.

Todos os materiais dopados com Eu^{3+} , Tb^{3+} e Pr^{3+} apresentaram emissão intensa e perfil espectral de emissão característico de cada dopante tanto quando excitados por radiação ultravioleta quanto por raios X. O fenômeno de relaxação cruzada foi observado nas amostras dopadas com Tb^{3+} e Pr^{3+} .

Nas amostras de GdAlO_3 dopadas com Eu^{3+} , quando em concentrações superiores a 1,0%-mol, os dopantes ocupam pelo menos dois sítios sem centro de simetria, provavelmente devido à distribuição não homogênea dos dopantes ao longo da estrutura do material. Nas amostras de $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ também foi evidenciada a ocupação de dois sítios distintos pelos íons Eu^{3+} mesmo mantendo a concentração destes em 1,0%-mol, provavelmente devido à distorção da estrutura cristalina causada pela incorporação de íons Lu^{3+} na matriz.

Processos de transferência de energia também foram investigados. A transferência de energia dos íons Gd^{3+} para os centros luminescentes foi evidenciada através da espectroscopia de fotoluminescência das amostras contendo Eu^{3+} , Tb^{3+} e Pr^{3+} e se mostrou um processo importante na emissão dos ativadores quando da excitação das amostras por raios X.

Nas amostras de $\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1%-mol, à medida que a concentração de Lu^{3+} na matriz torna-se maior, a intensidade de emissão das amostras sob excitação por raios X aumenta para concentrações de Lu^{3+} até 10%-mol e diminui em concentrações superiores a esta. Isso porque existe um balanço entre o aumento da eficiência do processo de conversão raios X→luz em virtude da maior absorção de raios X proporcionada pela incorporação de Lu^{3+} e a diminuição da eficiência em virtude da diminuição dos processos de transferência de energia a partir dos íons Gd^{3+} devido à substituição desses íons por Lu^{3+} .

A intensidade de emissão varia linearmente com a potência nominal do feixe de raios X e depende da natureza do feixe que incide sobre a amostra e independente da matriz e do íon dopante.

A variação da intensidade de emissão em função do tempo de exposição do material à radiação X é controlada, provavelmente, por parâmetros cinéticos e termodinâmicos relacionados à criação e restituição de defeitos que atuam como supressores da luminescência. Os processos que definem esses parâmetros cinéticos e termodinâmicos estão atrelados à natureza da matriz e dos íons ativadores que constituem o material.

A curva de extinção térmica da amostra de $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 1,0%-mol indica que o mecanismo de cintilação nesses materiais pode envolver processos termoestimulados e a intensidade de emissão máxima é observada na temperatura de 200°C . Destaca-se aqui a necessidade de estudar as curvas de extinção térmica da fotoluminescência e da luminescência excitada por raios X dos demais materiais estudados neste trabalho a fim de verificar tendências e entender melhor o mecanismo de cintilação desses compostos.

6 PERSPECTIVAS

O trabalho desenvolvido abre novas perspectivas de estudos atreladas, principalmente, às medidas de luminescência com excitação por raios X (XEOL, *X-ray excited optical luminescence*), à determinação dos parâmetros de eficiência de cintilação, ao estudo dos processos e defeitos decorrentes da incidência de radiação ionizante (dano por radiação) e ao efeito da temperatura nas propriedades luminescentes desses materiais (extinção térmica).

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

REFERÊNCIAS

- AHMED, S. N. Scintillation detectors and photodetectors. In:_____. **Physics and engineering of radiation detection**. San Diego: Academic Press, 2007. v. 1, cap. 6, p. 319-422.
- BEDDAR, A. S. Plastic scintillation dosimetry and its application to radiotherapy. **Radiation Measurements**, Oxford, v. 41, p. S124-S133, Dec. 2006. Suppl. 1.
- BELSKY, A. N.; KRUPA, J. C. Luminescence excitation mechanisms of rare earth doped phosphors in the VUV range. **Displays**, New York, v. 19, n. 4, p. 185-196, Feb. 1999.
- BELSKY, A. N. et al. Progress in the development of LuAlO₃-based scintillators. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, New York, v. 48, n. 4, p. 1095-1100, Aug. 2001.
- BLASSE, G. The luminescence efficiency of scintillators for several applications: state-of-the-art. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 60-61, n. 1, p. 930-935, Apr. 1994.
- BLASSE, G. Luminescent materials: is there still news? **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 225, n. 1-2, p. 529-533, July 1995.
- BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. Energy transfer. In:_____. **Luminescent Materials**. New York: Springer-Verlag Telos, 1994a. v. 1, cap. 5, p. 91-107.
- BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. Radiative return to the ground state: emission. In:_____. **Luminescent Materials**. New York: Springer-Verlag Telos, 1994b. v. 1, cap. 3, p. 33-70.
- CEBIM, M. A. **Parâmetros espectroscópicos teóricos e experimentais do cintilador Gd₂O₂S:Ce³⁺,Pr³⁺**. 2008. 256 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.
- COTTON, S. The lanthanides: principles and energetics. In:_____. **Lanthanide and actinide chemistry**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006. v. 1, cap. 2, p. 9-22.
- DERENZO, S. E. et al. The quest for the ideal inorganic scintillator. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment**, Amsterdam, v. 505, n. 1-2, p. 111-117, June 2003.

DORENBOS, P. The Eu^{3+} charge transfer energy and the relation with the band gap of compounds. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 111, n. 1-2, p. 89-104, Jan. 2005.

GAO, H.; WANG, Y. Preparation of $(\text{Gd,Y})\text{AlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ by citric-gel method and their photoluminescence under VUV excitation. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 122, p. 997-999, Jan./Apr. 2007. Special issue.

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

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

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

JÜSTEL, T. Phosphors for plasma display panels. In: RONDA, C. R. (Ed.). **Luminescence: from theory to applications**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2008. v. 1, cap. 3, p. 61-73.

KANKE, Y.; NAVROTSKY, A. A calorimetric study of the lanthanide aluminum oxides and the lanthanide gallium oxides: stability of the perovskites and the garnets. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 141, n. 2, p. 424-436, Dec. 1998.

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

KLIMM, D. The melting behavior of lutetium aluminum perovskite LuAlO_3 . **Journal of Crystal Growth**, Amsterdam, v. 312, n. 5, p. 730-733, Feb. 2010.

LECOQ, P. The high-energy physics demand for new generation of scintillators. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 60-61, n. 1, p. 948-955, Apr. 1994.

LECOQ, P. et al. Crystal engineering. In:_____. **Inorganic scintillators for detectors systems: physical principles and crystal engineering**. New York: Springer Verlag, 2006a. v. 1, cap. 5, p. 175-218.

LECOQ, P. et al. Scintillation and inorganic scintillators. In: _____. **Inorganic scintillators for detectors systems: physical principles and crystal engineering**. New York: Springer Verlag, 2006b. v. 1, cap. 1, p. 1-34.

LECOQ, P. et al. Scintillation mechanisms in inorganic scintillators. In: _____. **Inorganic scintillators for detectors systems: physical principles and crystal engineering**. New York: Springer Verlag, 2006c. v. 1, cap. 3, p. 81-122.

LI, X. X.; WANG, Y. H.; CHEN, Z. Photoluminescence properties of $\text{GdBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}:\text{Ln}^{3+}$ (Ln = Eu, Tb) under UV and VUV excitation. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 453, n. 1-2, p. 392-394, Apr. 2008.

LI, Y. C. et al. Luminescence and energy transfer properties of Gd^{3+} and Tb^{3+} in $\text{LaAlGe}_2\text{O}_7$. **Materials Science and Engineering B: Advanced Functional Solid-State Materials**, Lausanne, v. 146, n. 1-3, p. 225-230, Jan. 2008.

MARES, J. A. Spectroscopy and characterisation of Ce^{3+} -doped pure or mixed $\text{Lu}_x(\text{RE}^{3+})_{1-x}\text{AlO}_3$ scintillators. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 300-301, n. 1, p. 95-100, Apr. 2000.

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

MOSES, W. W. Scintillator requirements for medical imaging. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON INORGANIC SCINTILLATORS AND THEIR APPLICATIONS (SCINT99), 5th. 1999, Moscow. **Proceedings...** Berkeley: Lawrence Berkeley National Laboratory, 1999. Disponível em: <<http://escholarship.org/uc/item/5pc245ds>>. Acesso em: 10 mar. 2011.

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

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

PADUA, S. J. N.; NUNES, L. A. O.; CASTRO, J. C. Absorption and luminescence spectroscopy of $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 43, n. 6, p. 379-381, Aug. 1989.

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

ROSS, N. L.; ZHAO, J.; ANGEL, R. J. High-pressure structural behavior of GdAlO_3 and GdFeO_3 perovskites. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 177, n. 10, p. 3768-3775, Oct. 2004.

ROSS, N. L. et al. Equations of state of GdFeO_3 and GdAlO_3 perovskites. **Journal of Physics: Condensed Matter**, Bristol, v. 16, n. 32, p. 5721-5730, Aug. 2004.

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

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

SMIRNOVA, S. A. et al. Fast and heavy $\text{GdAlO}_3:\text{Ce}$ scintillators. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 60-61, n. 1, p. 960-962, Apr. 1994.

STANEK, C. R. et al. Defect behavior in rare earth REAlO_3 scintillators. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 99, n. 113518, p. 1-7, June 2006.

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

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

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