

EDUARDO RAPHAEL RODRIGUES

Síntese e caracterização de GdOCl:Eu^{3+} e $\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br:Eu}^{3+}$ a partir da decomposição térmica de precursores lamelares para a aplicação como detectores de radiação ionizante.

Dissertação apresentada a Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dra. Marian Rosaly Davolos

ARARAQUARA

2023

R696s Rodrigues, Eduardo Raphael

Síntese e caracterização de GdOCl:Eu³⁺ e Gd₃O₄Br:Eu³⁺ a partir da decomposição térmica de precursores lamelares para a aplicação como detectores de radiação ionizante / Eduardo Raphael Rodrigues. -- Araraquara, 2023

82 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara

Orientadora: Marian Rosaly Davolos

Coorientador: Marco Aurélio Cebim

1. Luminescência. 2. Cintiladores. 3. Radiação ionizante. 4. Raio X. 5. Európio. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Síntese e caracterização de GdOCl:Eu^{3+} e $\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br:Eu}^{3+}$ a partir da decomposição térmica de precursores lamelares para a aplicação como detectores de radiação ionizante."

AUTOR: EDUARDO RAPHAEL RODRIGUES

ORIENTADORA: MARIAN ROSALY DAVOLOS

COORIENTADOR: MARCO AURELIO CEBIM

COORIENTADOR: GUSTAVO PEREIRA SAITO

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



Prof. Dr. MARCO AURELIO CEBIM (Participação Virtual)

Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. JOÃO HENRIQUE SASKA ROMERO (Participação Virtual)

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo - IFSP - Matão

Prof. Dr. FERNANDO APARECIDO SIGOLI (Participação Virtual)

Departamento de Química Inorgânica / Instituto de Química - UNICAMP - Campinas

Araraquara, 28 de fevereiro de 2023

DADOS CURRICULARES

EDUARDO RAPHAEL RODRIGUES

I. DADOS PESSOAIS

Nascimento: 16/09/1996

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Botucatu-SP

Filiação

Pai: Francisco Rodrigues Neto

Mãe: Maria Cecília Franzolin Raphael

II. FORMAÇÃO ACADÊMICA

Graduação: Curso de Bacharel em Química, concluído em fevereiro de 2020 no Instituto de Química da UNESP, Campus de Araraquara.

Dedico esse trabalho à ciência e ao indomável
espírito humano.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a minha mãe por sempre exalar positividade e confiança mesmo em momentos difíceis, sendo um ombro de apoio no qual sem, não seria capaz de chegar onde cheguei.

Também agradeço ao Professor Marco Aurélio Cebim, pelo entusiasmo contagiante na ciência, paciência e pelo conhecimento valioso que eu adquiri através dele.

Agradeço aos membros do Laboratório de Materiais Luminescentes pelo dia a dia que passamos juntos, lições aprendidas e risadas compartilhadas. Em especial, agradeço a Sarah Almeida, uma amiga preciosa que tornou meus dias de mestrado mais leves.

Agradeço ao Instituto de Química de Araraquara e ao Departamento pela infraestrutura que me permitiu produzir esse trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Agradeço ao GFQM-IQ pelas medidas de Difração de Raios X.

RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese, caracterização estrutural e espectroscópica de oxicloreto de gadolínio e tetraoxibrometo de gadolínio nominalmente puros e dopados com európio - $\text{GdOCl}:\text{Eu}^{3+}$ (x%) e $\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br}:\text{Eu}^{3+}$ (x%), onde $x = 0, 0,5, 1, 2, 4, 8$ em mols. Para obter esses materiais, precursores lamelares do tipo hidróxido de gadolínio, $\text{Gd}(\text{OH})_3:\text{Eu}^{3+}$, foram preparados via síntese hidrotérmica. Posteriormente, os oxihaleto de gadolínio foram obtidos com sucesso por meio do tratamento térmico desses precursores a 900°C durante 4 horas na presença de sais de haleto de amônio e atmosfera de gás nitrogênio. A difração de raios X foi utilizada para confirmar a natureza lamelar dos precursores e as fases de interesse dos compostos sintetizados. A espectroscopia de fotoluminescência, a espectroscopia no infravermelho e a espectroscopia de reflectância difusa foram utilizadas para avaliar as propriedades ópticas dos compostos. As características estruturais dos compostos corroboram com a avaliação da intensidade das bandas de emissão referentes a transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $J = 0, 1, 2, 3, 4$, como a presença de um centro de inversão e geometria antiprismática quadrática de $\text{Gd}(\text{OH})_3$, dois sítios de simetria em $\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br}$ e a ausência de um centro de inversão em GdOCl . A banda de transferência de carga $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ também foi confirmada quando as excitações ocorreram no íon Gd^{3+} . Usando a luminescência de excitação de raios X, observou-se que os materiais apresentaram um perfil espectral semelhante aos espectros dos compostos excitados por UV. A concentração otimizada de íons dopantes também foi determinada em relação ao efeito de supressão da luminescência.

ABSTRACT

This work presents the synthesis, structural, and spectroscopic characterization of gadolinium oxychloride and gadolinium tetraoxybromide, nominally pure and europium-doped materials - $\text{GdOCl}:\text{Eu}^{3+}$ (x%) and $\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br}:\text{Eu}^{3+}$ (x%), where x = 0, 0.5, 1, 2, 4, 8 in moles. To obtain these materials, lamellar precursors of gadolinium hydroxide type, i.e., $\text{Gd}(\text{OH})_3:\text{Eu}^{3+}$, were prepared through hydrothermal synthesis. Subsequently, gadolinium oxyhalides were successfully obtained through the heat treatment of these precursors at 900°C for 4 hours in the presence of ammonium halide salts and nitrogen gas atmosphere. X-ray diffraction was used to confirm the lamellar nature of the precursors and the phases of interest of the synthesized compounds. Photoluminescence spectroscopy, infrared spectroscopy, and diffuse reflectance spectroscopy were used to evaluate the optical properties of the compounds. The compound's structural characteristics corresponded to the evaluation of the emission bands' intensity regarding intraconfigurational transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, J = 0, 1, 2, 3, 4, such as the presence of an inversion center and quadratic antiprism geometry of $\text{Gd}(\text{OH})_3$, two symmetry sites on $\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br}$, and the absence of an inversion center on GdOCl . The $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ charge transfer band was also confirmed when excitations occurred on the Gd^{3+} ion. Using x-ray excited optical luminescence, it was observed that the materials showed a similar spectral profile to UV-excited spectra. The optimal concentration of dopant ions was also determined with regards to the luminescence quenching effect.

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Número de fótons emitidos no processo de cintilação	23
Equação 2: Eficiência luminosa de um cintilador	23
Equação 3: Reação química da formação dos cloretos de gadolínio e cloreto de európio	32
Equação 4: Função de Kubelka-Munk	34
Equação 5: Expressão baseada na aproximação de Reisfeld que correlaciona a intensidade de emissão luminescente (I) com a concentração do ativador (x) presente na amostra.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais parâmetros de materiais cintiladores, suas definições e requerimentos para a maioria das aplicações.	22
Tabela 2: Características de principais cintiladores utilizados em imageamento médico. Fonte: Adaptado de LECOQ, P. Development of new scintillators for medical applications. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, v. 809, p. 130-139, 2015. [33].	27
Tabela 3: Reagentes utilizados.	32
Tabela 4: Índices de Miller, distâncias interplanares, angulações e intensidades das difrações obtidas para o $\text{Gd}(\text{OH})_3$ preparado via síntese hidrotérmica por 12h. Distâncias marcadas com 8 significa correspondem às distâncias lamelares.	39
Tabela 5: Índices de Miller, distâncias interplanares, angulações e intensidades referentes as difrações de raios X das distâncias interlamelares para o precursor $\text{Gd}(\text{OH})_2\text{Cl} \cdot \text{Eu}^{3+}$ (0,5%) preparado via síntese hidrotérmica por 12h.	41
Tabela 6: Atribuição das bandas observadas no espectro de absorção na região do infravermelho para o $\text{Gd}(\text{OH})_3$ nominalmente puro e dopado com Eu^{3+} (8%). Fonte: Obra do Autor.	44
Tabela 7: Atribuição das bandas observadas no espectro de absorção na região do infravermelho para o GdOCl nominalmente puro e dopado com Eu^{3+} (8%). Fonte: Obra do Autor.	58
Tabela 8: Atribuição das bandas observadas no espectro de absorção na região do infravermelho para o $\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br}$ nominalmente puro e dopado com Eu^{3+} (4, 8%). Fonte: Obra do Autor.	60
Tabela 9: Intensidades relativas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) do Eu^{3+} para os compostos sintetizados. Fonte: Obra do autor.	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Distribuição de probabilidades radial para os orbitais hidrogenóides 4f, 5s, 5p, 5d e 6s do gadolínio ($Z = 64$), utilizando as regras de Slater para o cálculo Z_{ef} de cada orbital. Fonte: Obra do autor.	17
Figura 2: Níveis de energia para os íons trivalentes livres dos elementos lantanídeos de cério a itérbio. Fonte: ENDE, Brian M.; AARTS, Linda; MEIJERINK, Andries. Lanthanide ions as spectral converters for solar cells. <i>Physical Chemistry Chemical Physics</i> . 2009. [6].	18
Figura 3: Esquema do mecanismo de transferência de energia $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Fonte: KRAUSER, M. O. <i>Avaliação das propriedades luminescentes de cintiladores baseados em oxihalatos de gadolínio $\text{GdOX}:\text{Eu}^{3+}$</i> . Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara [8].	20
Figura 4: Representação das três etapas do mecanismo de cintilação em materiais inorgânicos. Fonte: Adaptado de BIZARRI, G. Scintillation mechanisms of inorganic materials: From crystal characteristics to scintillation properties. <i>Journal of Crystal Growth</i> . v. 312, p. 1213-1215, 2010 [17].	24
Figura 5: Detector de radiação ionizante composto de um material cintilador acoplado a um tubo fotomultiplicador e a um anodo. Fonte: Adaptado de http://web.stanford.edu/group/scintillators/scintillators.html [20].	25
Figura 6: Sensor intraoral composto por filme compósito de um material cintilador acoplado à uma câmera CCD e um circuito integrado para imageamento odontológico. Fonte: Obra do Autor.	26
Figura 7: Difração de raios X das amostras $\text{Gd}(\text{OH})_3:\text{Eu}^{3+}$ (x%), $x = 0, 1, 2, 4, 8$, obtidas via síntese hidrotérmica com duração de 12h. Fonte: Obra do autor.	38
Figura 8: Difração de raios X das amostras $\text{Gd}(\text{OH})_3:\text{Eu}^{3+}$ (x%), $x = 0, 0,5, 1, 2, 4, 8$, obtidas via síntese hidrotérmica com duração de 24h. Fonte: Obra do autor.	38
Figura 9: Representação esquemática da célula unitária com estrutura hexagonal do $\text{Gd}(\text{OH})_3$. Fonte: de Almeida, Godinho. [57]	40
Figura 10: Difração de raios X da amostra $\text{Gd}(\text{OH})_3:\text{Eu}^{3+}$ (0,5%), obtida via síntese hidrotérmica com duração de 12h. Fonte: Obra do autor.	40
Figura 11: Representação esquemática da estrutura lamelar e esfera de coordenação do íon gadolínio (III) em $\text{Gd}(\text{OH})_2\text{Cl}$. Fonte: adaptado de Zehnder, Clark, Scott, Donohoe, Palmer, Runde e Hobart [58].	41
Figura 12: Espectros de reflectância difusa dos precursores $\text{Gd}(\text{OH})_3:\text{Eu}^{3+}$ (0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 %) obtidos pelo método hidrotérmico. Fonte: Obra do autor.	42
Figura 13: Espectros vibracionais na região do infravermelho (FT-IR) para o $\text{Gd}(\text{OH})_3$ nominalmente puro e dopado com Eu^{3+} (8%). Fonte: Obra do Autor.	43
Figura 14: Espectro de excitação das amostras $\text{Gd}(\text{OH})_3:\text{Eu}^{3+}$ (4%), monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ com λ_{EM} situado em 698 nm. Fonte: obra do autor.	45
Figura 15: Espectros de emissão das amostras $\text{Gd}(\text{OH})_3:\text{Eu}^{3+}$ (x%), monitorando a transição $^4\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ com λ_{ex} em 312,5 nm. Fonte: obra do autor.	46
Figura 16: Fotomicrografia de varredura com aplicação de 10.000 vezes da amostra $\text{Gd}(\text{OH})_3$, obtida via síntese hidrotérmica. Fonte: Obra do autor.	47
Figura 17: Fotomicrografia de varredura com aplicação de 25.000 vezes da amostra $\text{Gd}(\text{OH})_3$, obtida via síntese hidrotérmica. Fonte: Obra do autor.	47
Figura 18: Fotomicrografia de varredura com aplicação de 80.000 vezes da amostra $\text{Gd}(\text{OH})_3$, obtida via síntese hidrotérmica. Fonte: Obra do autor.	48
Figura 19: Fotomicrografia de varredura com aplicação de 80.000 vezes da amostra $\text{Gd}(\text{OH})_3$, obtida via síntese hidrotérmica. Fonte: Obra do autor.	48

Figura 20: Fotomicrografia de varredura com ampliação de 80.000 vezes da amostra $\text{Gd}(\text{OH})_3: \text{Eu}^{3+}$ (8%), obtida via síntese hidrotérmica. Fonte: Obra do autor.	49
Figura 21: Difração de raios X das amostras $\text{GdOCl}: \text{Eu}^{3+}$ (x%), $x = 0, 0,5, 1, 2, 4, 8$, obtidas via tratamento térmico 900°C durante 4h com atmosfera de NH_4Cl dos precursores lamelares preparados via síntese hidrotérmica a 12h. Fonte: Obra do autor.	50
Figura 22: Célula unitária e esfera de coordenação dos íons Gd^{3+} presentes na estrutura GdOCl . Fonte: Adaptado Meyer & Schleid.	51
Figura 23: Difração de raios X das amostras $\text{Gd}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ (x%), $x = 0, 0,5, 1, 2, 4, 8$, obtidas via tratamento térmico 900°C durante 4h com atmosfera de NH_4Cl dos precursores lamelares preparados via síntese hidrotérmica a 24h. Fonte: Obra do autor.	52
Figura 24: Difração de raios X das amostras $\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br}: \text{Eu}^{3+}$ (0,5, 1 e 4%), obtidas via tratamento térmico 900°C durante 4h com atmosfera de NH_4Br dos precursores preparados via síntese hidrotérmica a 12h. Fonte: Obra do autor.	53
Figura 25: Difração de raios X das amostras $\text{Gd}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ (2 e 8%), obtidas via tratamento térmico 900°C durante 4h com atmosfera de NH_4Br dos precursores preparados via síntese hidrotérmica a 12h. Fonte: Obra do autor. .	54
Figura 26: Célula unitária do $\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br}$, onde os íons gadolínio (III) estão presentes em dois tipos de sítios diferentes, sítio A, com simetria C_s e sítio B, com simetria C_{2v} . Fonte: adaptado de Es-Sakhi, Guillen, Garcia, Fouassier e Hagenmuller.	54
Figura 27: Espectros de reflectância difusa dos compostos $\text{GdOCl}: \text{Eu}^{3+}$ (0,5; 2,0 e 8,0 %). Fonte: Obra do Autor.	55
Figura 28: Espectros vibracionais na região do infravermelho (FT-IR) para o GdOCl nominalmente puro e dopado com Eu^{3+} (8%). Fonte: Obra do Autor.	56
Figura 29: Espectros vibracionais na região do infravermelho (FT-IR) para diferentes dopagens com Eu^{3+} do GdOCl . Fonte: Obra do Autor.	57
Figura 30: Espectros vibracionais na região do infravermelho (FT-IR) para o $\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br}$ nominalmente puro e dopado com Eu^{3+} (8%). Fonte: Obra do Autor.	58
Figura 31: Espectros vibracionais na região do infravermelho (FT-IR) para diferentes dopagens com Eu^{3+} do $\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br}$. Fonte: Obra do Autor.	59
Figura 32: Espectros de excitação das amostras $\text{GdOCl}: \text{Eu}^{3+}$ (x%), monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com λ_{EM} situado em 623 nm. Fonte: obra do autor.	60
Figura 33: Espectro de emissão das amostras $\text{GdOCl}: \text{Eu}^{3+}$ (x%), monitorando as transições $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_j$ com λ_{ex} em 280 nm. Fonte: Obra do autor.	62
Figura 34: Espectro de emissão das amostras $\text{GdOCl}: \text{Eu}^{3+}$ (x%), monitorando as transições $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_j$ com λ_{ex} em 312,5 nm. Fonte: obra do autor.	62
Figura 35: Espectros de emissão das amostras $\text{GdOCl}: \text{Eu}^{3+}$ (8%), destacando as principais transições interconfiguracionais de emissão do Eu^{3+} . Fonte: obra do autor.	63
Figura 36: Espectros de excitação das amostras $\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br}: \text{Eu}^{3+}$ (x%), monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com λ_{EM} situado em 614 nm. Fonte: obra do autor.	64
Figura 37: Espectros de emissão das amostras $\text{GdOCl}: \text{Eu}^{3+}$ (x%), monitorando a transição $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_j$ com λ_{ex} em 274 nm. Fonte: obra do autor.	65
Figura 38: Espectros de emissão das amostras $\text{Gd}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ (x%), monitorando a transição $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_j$ com λ_{ex} em 274 nm. Fonte: obra do autor.	66

Figura 39: Fotomicrografia de varredura com aplicação de 10.000 vezes da amostra GdOCl, obtida via tratamento térmico dos compostos precursores. Fonte: Obra do autor.	67
Figura 40: Fotomicrografia de varredura com aplicação de 25.000 vezes da amostra GdOCl, obtida via tratamento térmico dos compostos precursores. Fonte: Obra do autor.	67
Figura 41: Fotomicrografia de varredura com aplicação de 80.000 vezes da amostra GdOCl, obtida via tratamento térmico dos compostos precursores. Fonte: Obra do autor.	68
Figura 42: Fotomicrografia de varredura com aplicação de 10.000 vezes da amostra GdOCl:Eu ³⁺ , obtida via tratamento térmico dos compostos precursores. Fonte: Obra do autor.	69
Figura 43: Fotomicrografia de varredura com aplicação de 10.000 vezes da amostra Gd ₃ O ₄ Br: Eu ³⁺ (8%), obtida via tratamento térmico dos compostos precursores. Fonte: Obra do autor.	70
Figura 44: Espectros de emissão das amostras de GdOCl: Eu ³⁺ (0,5, 1, 2, 4, 8%) por excitação de raios X. Fonte: Obra do Autor.	71
Figura 45: Espectros de emissão das amostras de GdOCl: Eu ³⁺ (2, 8%) por excitação de raios X. Fonte: Obra do Autor.	72
Figura 46: Curvas de supressão da luminescência para a emissão integrada do XEOL e luminescência com excitação UV das amostras de GdOCl: Eu ³⁺ . Fonte: Obra do autor.	73
Figura 47: Curvas de supressão da luminescência linearizadas. Fonte: Obra do autor.	74

SÚMARIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 Lantanídeos	16
1.2 Propriedades espectroscópicas do íon Eu^{3+}	19
1.3 Cintiladores	21
1.3.1 Mecanismo de cintilação	22
1.3.2 Detecção de radiação ionizante	25
1.3.3 Materiais cintiladores	26
1.4 Síntese hidrotérmica.....	29
2. OBJETIVOS	31
3.2 Objetivo Geral.....	31
2.2 Objetivos específicos.....	31
3. EXPERIMENTAL	32
3.1 Materiais.....	32
3.2 Preparação dos cloretos de terras-raras.....	32
3.3 Síntese dos precursores lamelares.....	33
3.4 Obtenção dos oxihaleto de gadolínio	34
3.5 Caracterizações.....	34
3.5.1 Difração de Raios X	34
3.5.2 Espectroscopia eletrônica por reflectância difusa (RD) na região do UV-Visível..	34
3.5.3 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR).....	35
3.5.4 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FIB).....	35
3.5.5 Espectroscopia de Fotoluminescência (PLS)	35
3.5.6 Luminescência com excitação de raios X (XEOL)	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
4.1 Precursores lamelares	37
4.1.1 Difração de Raios X (DRX)	37
4.1.2 Espectroscopia eletrônica por reflectância difusa (RD) na região do UV-VIS.....	42
4.1.3 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR).....	43
4.1.4 Espectroscopia de Fotoluminescência (PLS)	44
4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	46
4.2 Oxihaleto de Gadolínio	50
4.2.1 Difração de Raios X (DRX)	50
4.2.2 Espectroscopia eletrônica por reflectância difusa (RD) na região do UV-VIS.....	55
4.2.3 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR).....	56
4.2.4 Espectroscopia de Fotoluminescência (PLS)	60

4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	66
4.2.6 Luminescência com excitação em raios X (XEOL)	71
CONCLUSÃO	75
PERSPECTIVAS	76
REFERÊNCIAS	77

1. INTRODUÇÃO

1.1 Lantanídeos

São designados “lantanídeos” os elementos da tabela periódica com número atômico entre 57 (lantânio) e 71 (lutécio), totalizando quinze elementos que fazem parte de uma classificação mais geral de elementos designados “terras-raras”, que contém os lantanídeos mais os elementos ítrio e escândio. Os lantanídeos possuem características químicas, espectroscópicas e magnéticas muito similares provenientes da grande proximidade de raios iônicos, mesma tendência de formação de íons trivalentes e nas peculiaridades das suas configurações eletrônicas, sendo encontrados na natureza na forma de óxidos, muitas vezes contendo mais de um elemento terra-rara. Por conta dessas similaridades, existe uma grande dificuldade nos processos de separação desses elementos em minérios, mas em contraponto, o processo de dopagem em síntese de compostos sólidos de lantanídeos com outros elementos do mesmo grupo não tem por consequência baixa cristalinidade dos materiais produzidos [1].

As distribuições eletrônicas dos lantanídeos no estado fundamental possuem a forma $[Xe]4f^n 5d^0 6s^2$, com exceção do lantânio, cério, gadolínio e lutécio, que possuem distribuição $[Xe]4f^{n-1} 5d^1 6s^2$. Para o La e Ce, esse desvio da regra de Madelung – na qual prevê o preenchimento das subcamadas eletrônicas na ordem crescente de $n + l$ [2] – se deve ao fato dos orbitais 4f possuírem uma média radial maior, tendo energia próxima aos orbitais 5d. Para o Gd, a promoção de um elétron para o subnível 5d se torna energeticamente favorável ao deixar o subnível 4f semipreenchido ($4f^7$). Já para o Lu, sua distribuição é $[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$, sendo o único lantanídeo que não pertence ao bloco f.

Em consequência da média radial dos orbitais 4f ser mais próxima do núcleo atômico em comparação com orbitais menos energéticos como 5s, 5p e 6s, uma das características mais marcantes desse grupo de elementos é a baixa interferência de campos ligantes nos orbitais de valência, o que os caracteriza como elementos de transição interna, em contraste a metais de transição, onde os orbitais d semipreenchidos são muito mais significantes, sendo normalmente chamados de elementos de transição externa [3]. Na Figura 1, é possível observar as funções de distribuição de probabilidade radial para os orbitais hidrogenóides do gadolínio, onde os orbitais de valência se encontram protegidos por orbitais mais externos.

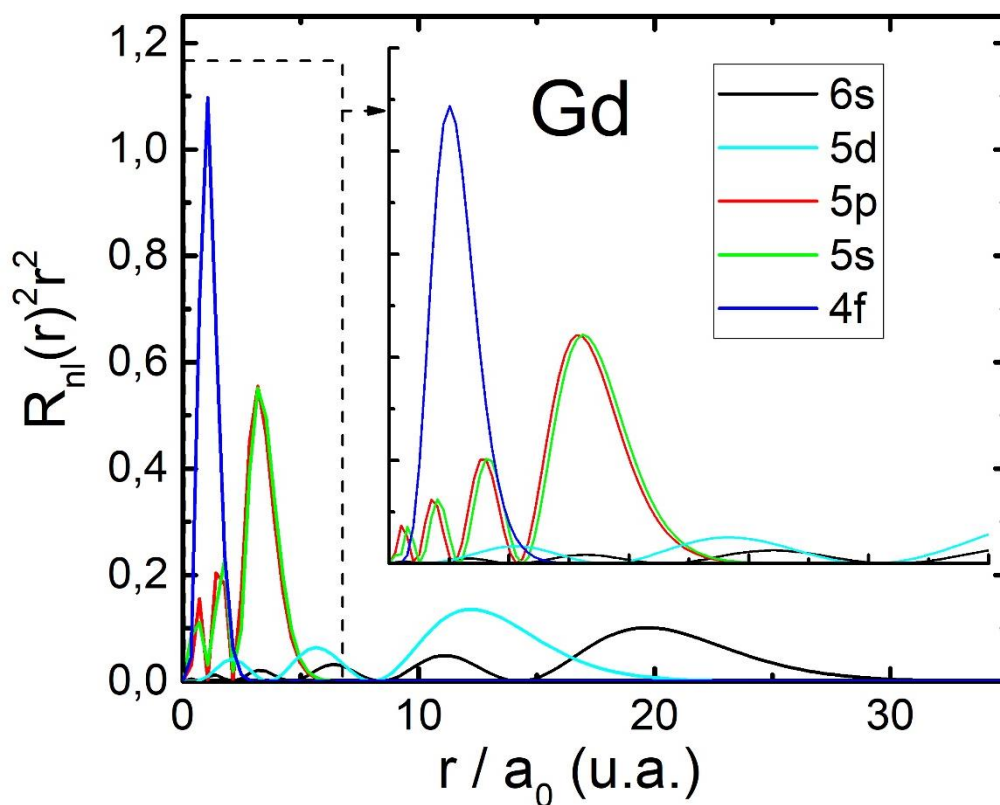


Figura 1: Distribuição de probabilidades radial para os orbitais hidrogenóides 4f, 5s, 5p, 5d e 6s do gadolínio ($Z = 64$), utilizando as regras de Slater para o cálculo Z_{ef} de cada orbital. Fonte: Obra do autor.

Por conta dessa peculiaridade, os íons lantanídeos tendem a sofrer poucos desdobramentos do campo ligante ou do ambiente químico que ele está inserido, normalmente mantendo propriedades espectroscópicas similares as do íon isolado. Uma outra consequência dessa característica é a raridade da formação de ligações covalentes, visto que os orbitais de valência estão relativamente distantes dos ligantes [4].

Os orbitais 4f possuem uma quantidade elevada de microestados – dependendo do número de elétrons preenchidos – que dão origem a vários estados energéticos – muitos deles não-degenerados – designados de termos espectroscópicos, definidos pela multiplicidade de spin ($2S + 1$, onde S é o número quântico total de spin) e pelo número quântico total de momento angular (L). Os termos são posteriormente degenerados pelo acoplamento spin-orbital, também conhecido como acoplamento Russell–Saunders, onde o número quântico total de acoplamento spin-orbital ($J = L + S, \dots |L - S|$) define o número de estados para cada termo espectroscópico [5]. A Figura 2 mostra os níveis de energia para os principais íons trivalentes livres de lantanídeos.

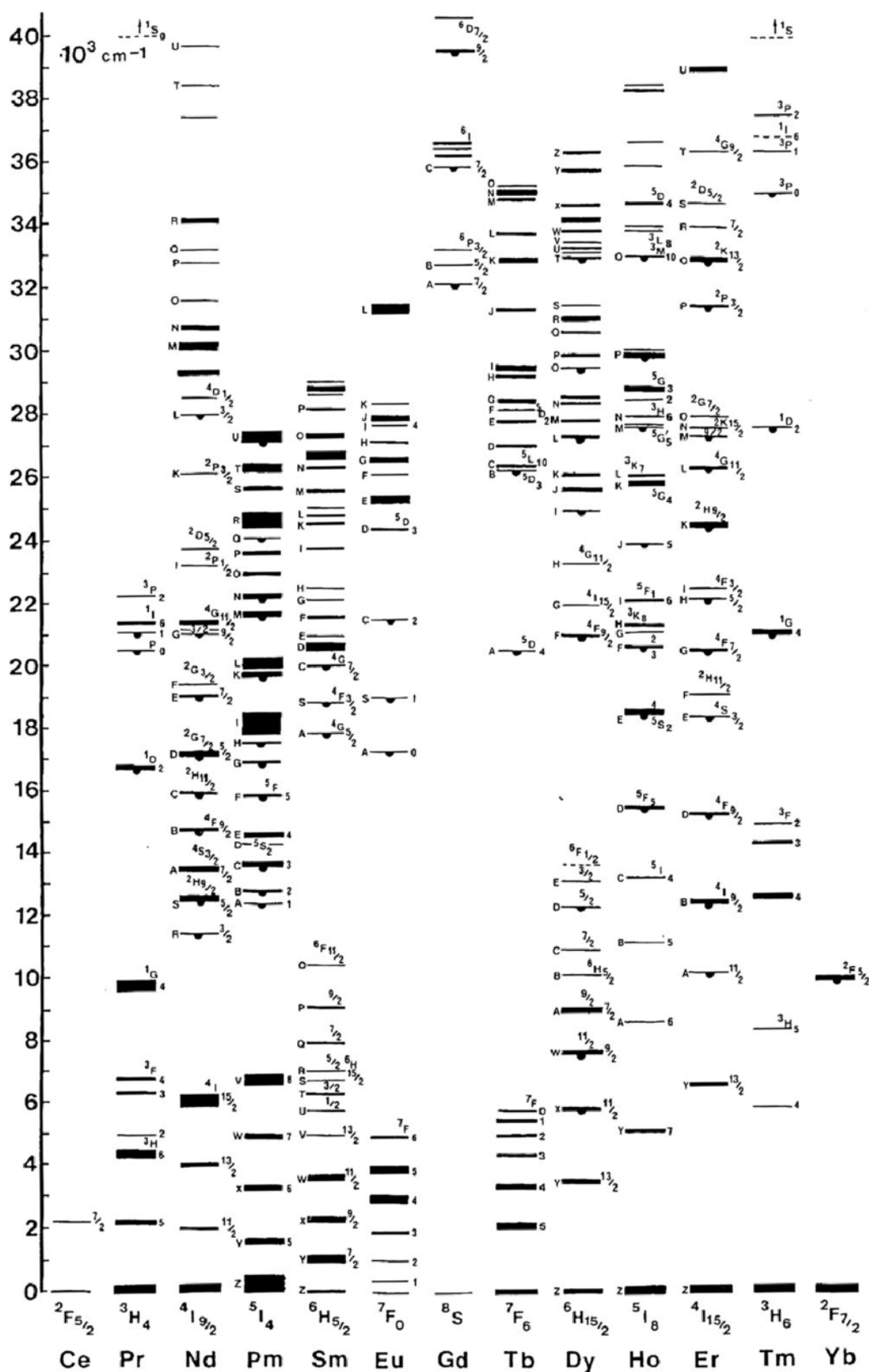


Figura 2: Níveis de energia para os íons trivalentes livres dos elementos lantanídeos de cério a ítrbio. Fonte: ENDE, Brian M.; AARTS, Linda; MEIJERINK, Andries. Lanthanide ions as spectral converters for solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009. [6].

O decaimento radiativo entre os níveis de energia dos íons trivalentes de lantanídeos provoca a emissão de radiação eletromagnética com comprimento de onda na região UV-VIS-NIR, o que os torna ideais para o desenvolvimento de materiais luminescentes que podem ser aplicados nas áreas de iluminação, termometria, sensores luminescentes e detecção de radiação ionizante.

As transições f-f são proibidas pelas regras de seleção de Laporte e de spin, e só ocorrem com processos de relaxação destas, portanto, a absorvidade molar é baixa se comparada a transições permitidas nos mesmos compostos, assim, normalmente é necessário que existam processos de intensificação da luminescência como transferência de energia entre a matriz inorgânica, ligantes ou íons sensibilizadores para o íon lantanídeo responsável pela emissão desejada, como exemplificado na Figura 3. Além disso, estudos preliminares em materiais promissores devem ser feitos para determinar a concentração de íons dopantes otimizada para a aplicação desejada e para a investigação da simetria local do dopante. Esse tipo de investigação normalmente é realizada com o uso do íon Eu^{3+} , pois as suas principais transições eletrônicas de emissão são dependentes da simetria onde ele está inserido, além de ser um lantanídeo com custo relativamente baixo e de fácil manuseio [7].

1.2 Propriedades espectroscópicas do íon Eu^{3+}

Nos materiais dopados com o íon Eu^{3+} , é observado que o decaimento radiativo dos estados excitados se dá principalmente através das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $J = 0, 1, 2, 3, 4$. A observação de cada uma dessas transições pode fornecer informações importantes sobre o ambiente químico inorgânico da matriz, por conta disso, materiais inorgânicos que tem aplicações em luminescência, utilizam do íon Eu^{3+} como sonda espectroscópica.

A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ é proibida em três regras de seleção (Laporte, spin e pelas regras da teoria de Judd–Ofelt [9]) e é a transição f-f com menor largura de banda observada. As condições para a relaxação das regras de seleção só ocorrem se o íon Eu^{3+} estiver presente em um sítio com simetrias C_{nv} , C_n ou C_s , simetrias que não possuem centro de inversão [10].

A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ocorre via mecanismo de dipolo magnético e sua intensidade é pouco influenciada pelo ambiente externo, portanto, sua intensidade integrada é utilizada como calibração para comparação entre diferentes espectros de emissão do Eu^{3+} , visto que ela independe do ambiente químico. Apesar da intensidade ser constante, essa transição pode se desdobrar dependendo do sistema cristalino onde o Eu^{3+} está inserido, por exemplo, em sistemas cúbicos e icosaédricos, não é observada nenhum desdobramento. Já em sistemas

hexagonais, tetragonais e trigonais, é observado um desdobramento em um nível não-degenerado e em dois níveis degenerados [10].

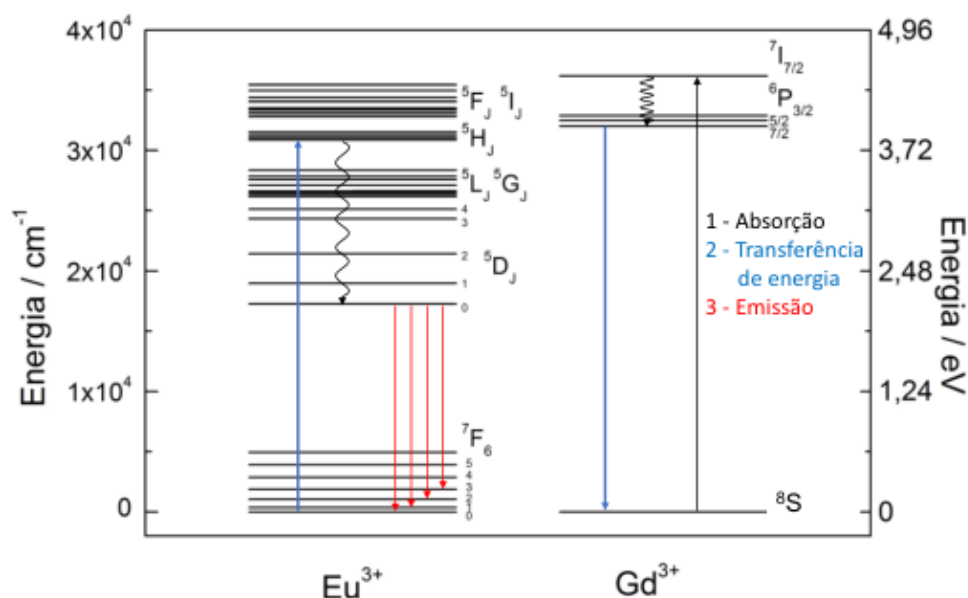


Figura 3: Esquema do mecanismo de transferência de energia $Gd^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$. Fonte: KRAUSER, M. O. **Avaliação das propriedades luminescentes de cintiladores baseados em oxihalatos de gadolínio $GdOX:Eu^{3+}$** . Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara [8].

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é chamada de transição hipersensível, o que significa que ela é muito influenciada – relativa às outras transições principais – pela simetria local e pela natureza dos ligantes. A presença do íon Eu^{3+} em uma simetria local com centro de inversão diminui significativamente a intensidade integrada da transição [10]. Porém, com a ausência de um centro de inversão, ela costuma ser a transição mais intensa do Eu^{3+} , sendo responsável pela característica de emissão na região do vermelho (~623 nm), dando ao Eu^{3+} aplicabilidade em materiais luminóforos vermelhos para a confecção de LEDs brancos, por exemplo [11].

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ costuma ter intensidade baixa por ser proibida de acordo com a teoria de Judd-Ofelt, tendo maior intensidade apenas com grandes perturbações do campo cristalino que ocasionam a relaxação das regras de seleção. Essa transição é utilizada, portanto, para avaliar a magnitude da perturbação do campo cristalino. Em compostos onde o Eu^{3+} não é utilizado como sonda espectroscópica, essa transição normalmente não possui grande relevância [10].

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ necessita ser avaliada com cautela, visto que sua emissão ocorre na região próxima a 700 nm, perto do limite de detecção da maioria dos espectrofluorímetros, normalmente requerendo uma correção do espectro de luminescência. Sem a correção,

obteremos uma transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ com menor intensidade. A transição é muito intensa e domina o espectro de emissão quando o Eu^{3+} está em uma simetria D_{4d} , como é o caso de uma geometria antiprisma quadrado. Compostos com simetrias mais baixas, mas com geometrias que se aproximam de um antiprisma quadrado também tem a tendência de apresentar alta intensidade na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ [9, 12]. Além disso, é observado diferença na intensidade dessa transição para compostos com a mesma simetria e diferentes composições químicas da matriz inorgânica, o que nos leva a concluir que o ambiente químico do Eu^{3+} tem influência nessa transição [10, 13].

1.3 Cintiladores

Materiais cintiladores são aqueles que tem a capacidade de absorver radiação eletromagnética de alta energia (radiação ionizante) como raios X e raios γ e converte-la em radiação na faixa do UV-VIS-NIR [14]. A aplicabilidade desses materiais é vasta, visto que são utilizados para fins medicinais (diagnósticos por imageamento médico/odontológico e medicina nuclear), como dosímetros utilizados em inspeções de segurança, na área de física de alta energia, entre outras aplicações [15, 16].

Cintiladores de alta qualidade são aqueles que possuem alta eficiência luminosa, baixa resolução de energia e resposta rápida [17]. Um material com alta densidade também é desejado, visto que isso aumenta a probabilidade de uma interação do material com raios γ [18]. Uma característica dos cintiladores é apresentar o “*afterglow*”, ou persistência, que é uma emissão residual após a emissão primária, que têm influência negativa nas medidas espectroscópicas, pois a resolução de energia pode ser deteriorada [19]. Além disso, outros fatores devem ser levados em conta ao se comparar diferentes materiais cintiladores, como o custo, a facilidade de síntese/produção, a estabilidade química do composto, o seu impacto ambiental e sua versatilidade. A Tabela 1 mostra os principais parâmetros dos cintiladores, suas definições e os requerimentos mínimos para a maioria das aplicações [20].

Para o desenvolvimento de novos materiais cintiladores com essas características, é necessário um entendimento mais aprofundado do mecanismo de cintilação e dos métodos de síntese desses materiais.

Tabela 2: Principais parâmetros de materiais cintiladores, suas definições e requerimentos para a maioria das aplicações.

Parâmetro	Definição	Requerimentos
Eficiência luminosa (η) (fótons/MeV)	Número de fótons emitidos pela radiação absorvida.	>40.000 fótons/MeV
Resolução de energia (%)	Capacidade do material de distinguir entre duas radiações com energias levemente diferentes.	<3%
Tempo de resposta (s)	Medida do tempo em que ocorre a emissão radiativa.	<100 ns
Persistência ("Afterglow")	Luz residual que é emitida após a emissão primária nos centros luminescentes.	<1% (após 3 ms)
Densidade (g cm^{-3})	Medida da massa pelo volume.	>6 g cm^{-3}

1.3.1 Mecanismo de cintilação

O mecanismo de cintilação em sólidos inorgânicos é um processo que pode ser descrito de forma simplificada em três etapas consecutivas [17].

Na primeira etapa, chamada de *absorção/multiplicação*, temos o processo de absorção de um fóton de alta energia pela matriz do composto ou por íons sensibilizadores, provocando a ionização via efeito fotoelétrico [21] e criando um buraco nas camadas mais internas dos átomos do material. Uma série de processos de decaimentos radiativos é ocasionada por conta dessa ionização. Tais decaimentos – que ocorrem via mecanismos radiativos (raios X secundários), não-radiativos (processos de Auger) e via espalhamentos elétron-elétron – são responsáveis pela multiplicação desses elétrons e buracos e ocorrem até que a energia dos elétrons seja menor do que a energia limiar de ionização, aonde os elétrons e buracos são termalizados na borda inferior da banda de condução e na borda superior da banda de valência respectivamente. Essa etapa apresenta intervalo de tempo de 10^{-18} a 10^{-12} segundos [8]. A partir desse ponto, os pares elétron-buraco podem se manter livres ou se combinar para a formação de éxcitons.

Na segunda etapa, chamada de *migração dos portadores de carga*, é onde os pares e^-/h^+ são transportados para os centros de emissão luminescente, visto que usualmente os locais de

absorção não coincidem com os centros de emissão. Durante o processo de migração, é possível que aconteça o aprisionamento desses portadores de carga em defeitos intrínsecos (éxcitons auto aprisionados, STE) ou extrínsecos (éxcitons aprisionados em impurezas, ITE) do material, o que pode causar uma perda na eficiência luminosa do processo de cintilação. Assim, a eficiência dessa etapa está relacionada às propriedades dos portadores de carga e à cristalinidade do material (quantidade de defeitos).

A última etapa, chamada de *relaxação/emissão*, descreve a transferência de energia entre os portadores de carga e os centros luminescentes. Essa transferência pode ocorrer pela captura de pares e^-/h^+ da matriz ou pelo processo de transferência de energia entre sensibilizadores na estrutura do composto. Ao ser excitado, o íon luminescente volta ao estado fundamental através de processos não-radiativos ou pela emissão de um fóton, completando assim o processo de cintilação do material [17, 22, 23].

O número de fotos emitidos pelo material cintilador (N_{ph}) é dependente de três parâmetros envolvidos no mecanismo de cintilação, a quantidade de pares elétron/buraco criados durante a etapa de multiplicação ($N_{e/h}$), a eficiência da excitação dos centros luminescentes pelos portadores de carga (S) e a eficiência quântica do centro luminescente (Q).

$$N_{ph} = N_{e/h}SQ = \frac{E_{incidente}}{E_{e/h}}SQ = \frac{E_{incidente}}{\beta E_g}SQ$$

Equação 1

$$\eta = \frac{N_{ph}}{E_{incidente}} = \frac{1}{E_{e/h}}SQ$$

Equação 2

Onde $E_{incidente}$ se refere a energia da radiação ionizante incidida e $E_{e/h}$ a energia necessária para a formação de um par elétron/buraco, que é estimada de ser proporcional ao bang gap do material por uma constante de proporcionalidade β que tem valor entre 2 e 3.

Estratégias para a confecção de cintiladores com melhores eficiências luminosas (η) envolvem maximizar a eficiência desses três parâmetros.

O parâmetro Q é naturalmente dependente da natureza do centro luminescente e dos fatores que ditam a preferência por emissões radiativas no lugar de relaxações não-radiativas como temperatura, energia de fônon da matriz, regras de seleção que regem a transição eletrônica, concentração do íon dopante (supressão da luminescência), morfologia etc. Para

além disso, é importante que o estado excitado do centro luminescente seja menos energético que a banda de condução e que o estado fundamental seja mais energético do que a banda de valência para que não existam níveis intermediários que favoreceriam transições não-radiativas [17, 23, 24, 25].

O parâmetro S é fortemente influenciado pela quantidade de defeitos presentes na estrutura do material, que podem aprisionar os portadores de carga, diminuindo significativamente ou atrasando o processo da cintilação. Assim, a cristalinidade do material tem influência direta nessa etapa do mecanismo e consequentemente na eficiência luminescente da cintilação, como mencionado anteriormente. Uma proximidade entre os estados excitados e fundamentais do centro luminescente e da banda de condução e valência do material também exerce influência na eficiência do processo, visto que essas transferências envolvem perdas de energia não-radiativas [17, 23, 24, 25].

A Figura 4 mostra uma esquematização do mecanismo envolvido na cintilação em materiais inorgânicos.

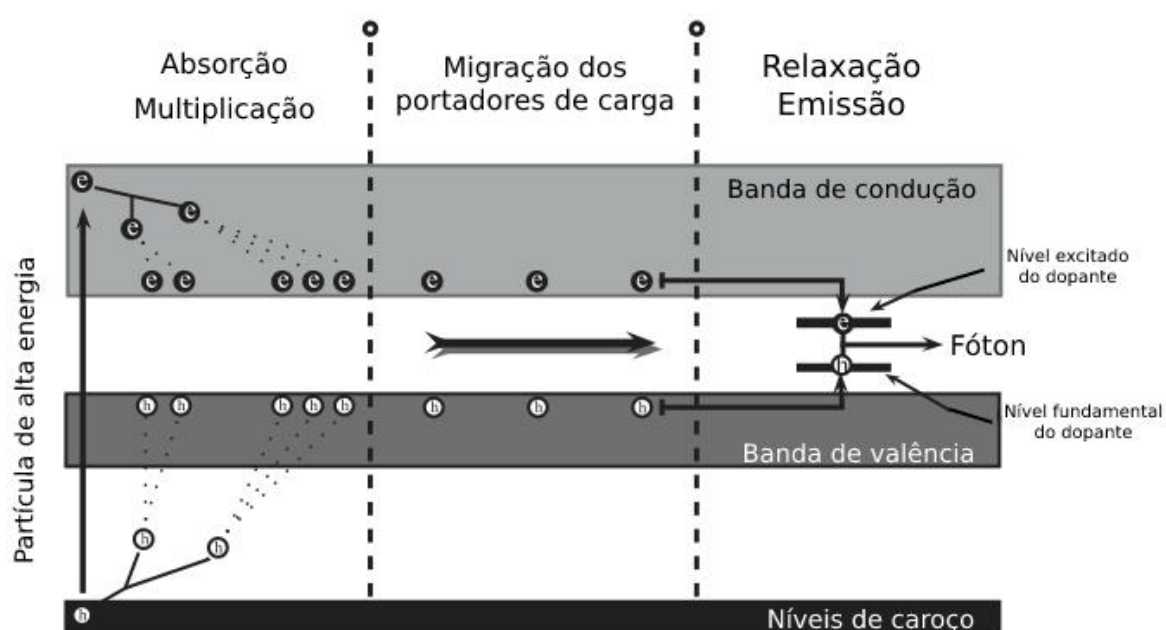


Figura 4: Representação das três etapas do mecanismo de cintilação em materiais inorgânicos. Fonte: Adaptado de BIZARRI, G. Scintillation mechanisms of inorganic materials: From crystal characteristics to scintillation properties. *Journal of Crystal Growth*. v. 312, p. 1213-1215, 2010 [17].

1.3.2 Detecção de radiação ionizante

Seres humanos são expostos à radiação ionizante diariamente por vias naturais e artificiais, e apesar da dosagem anual ser altamente dependente de fatores como altitude, localização e práticas individuais, o cuidado com essa exposição é necessário, gerando demanda para o desenvolvimento de novas tecnologias que utilizam menores intensidades de radiação para a mesma eficiência, além de detectores precisos [26].

Na Figura 5 está representada o diagrama esquemático de um tipo de detector de radiação ionizante que utiliza cintiladores como mecanismo para conversão da radiação em luz visível. Os cintiladores então são acoplados a um fotocátodo que converte a radiação emitida em elétrons. Esses elétrons são ampliados em um fotomultiplicador e a corrente resultante pode ser relacionada com a intensidade da radiação ionizante que foi emitida no dispositivo [27].

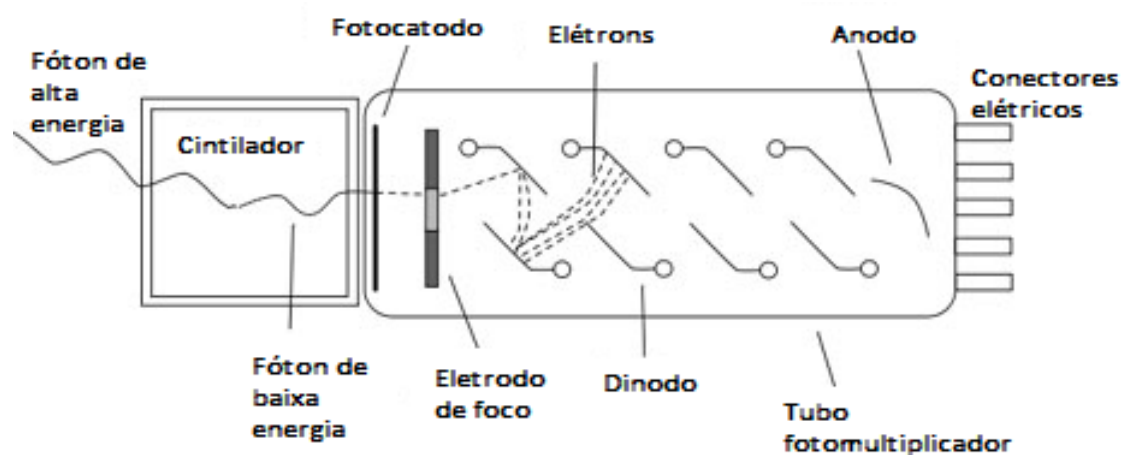


Figura 5: Detector de radiação ionizante composto de um material cintilador acoplado a um tubo fotomultiplicador e a um anodo. Fonte: Adaptado de <http://web.stanford.edu/group/scintillators/scintillators.html> [20].

Também é possível construir dispositivos detectores com filmes compósitos de materiais cintiladores depositados sobre câmeras CCD, nos quais há interação da radiação ionizante com o cintilador, ocasionando a emissão de luz visível que é detectada pela câmera. O resultado é a produção de uma imagem bidimensional digital que depende da intensidade da radiação emitida. Esse tipo de detector é usado majoritariamente na detecção de raios X para a produção de imagem de estruturas ósseas [28]. A Figura 6 mostra o diagrama esquemático de um sensor intraoral usado para mapeamento ósseo odontológico.

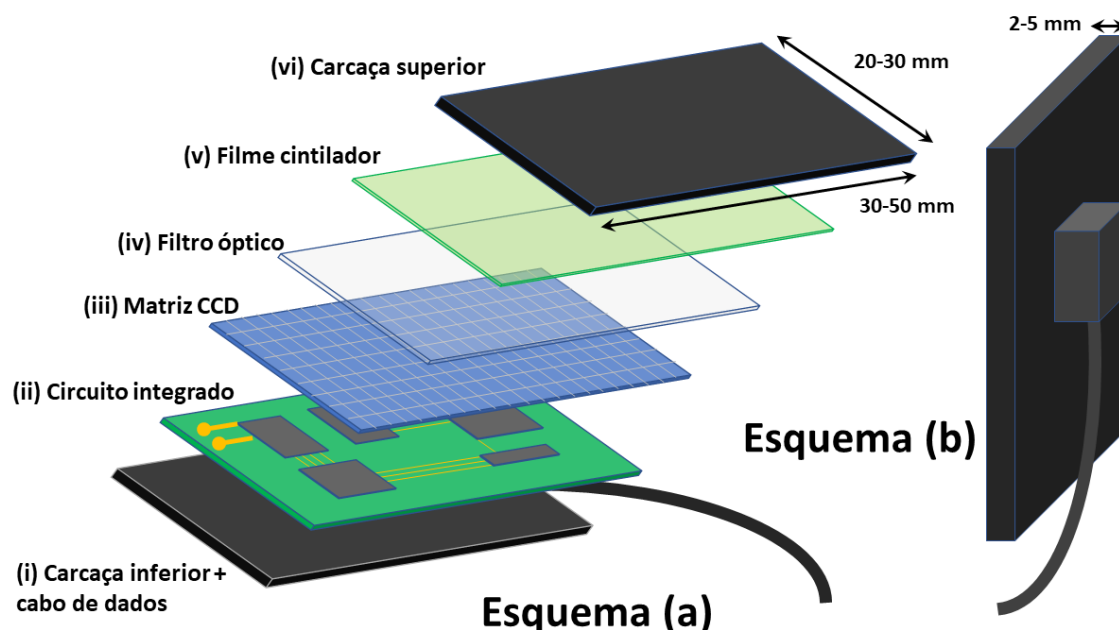


Figura 6: Sensor intraoral composto por filme composto de um material cintilador acoplado à uma câmera CCD e um circuito integrado para imageamento odontológico. Fonte: Obra do Autor.

O desenvolvimento de detectores compactos e para uso individual tem sido grande prioridade nas últimas décadas por conta do aumento do número de acidentes envolvendo vazamento de radiação [29]. Novas tecnologias envolvem detectores a base de gases [30], semicondutores [31] e até o uso de câmeras de smartphones [32].

1.3.3 Materiais cintiladores

Como discutido anteriormente, os estudos que visam a confecção de cintiladores de alto desempenho focam seus esforços em procurar novos materiais inorgânicos com potencial de cintilação, além da otimização de características físico-químicas e estruturais que interferem no mecanismo de emissão. Métodos de síntese alternativos, diferentes dopantes com diferentes concentrações e o ajuste das condições iniciais são algumas metodologias aplicadas na produção laboratorial desses materiais a fim de melhorar suas características [34].

A Tabela 2 mostra uma lista de alguns materiais inorgânicos cintiladores importantes e suas aplicações respectivas em tecnologia de imageamento médico. Diferentes características são desejadas com maior prioridade para a aplicação específica, como por exemplo, a aplicação em tomografia computadorizada de raios X exige uma resposta luminosa alta, já SPECT (single-photon emission computerized tomography) necessita de baixa persistência do material [33].

Tabela 2: Características de principais cintiladores utilizados em imageamento médico. Fonte: Adaptado de LECOQ, P. Development of new scintillators for medical applications. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, v. 809, p. 130-139, 2015. [33].

Cintilador	Aplicação	Densidade (g.cm ³)	Resposta luminosa (Fótons/MeV)	λ de emissão máximo (nm)	Tempo de vida	Persistência (% após 3 ms)
CsI: Tl	TC Raios X, SPECT	4,51	54.000	550	1 μ s	0,5
NaI: Tl	TC Raios X, SPECT	3,67	38.000	415	230 ns	-
CdWO ₄ (CWO)	TC Raios X	7,90	28.000	495	2 μ s	0,05
(Y,Gd) ₂ O ₃ : Eu ³⁺ , Pr ³⁺ , Tb ³⁺ (YGO)	TC Raios X	5,90	42.000	610	1000 μ s	5
Gd ₂ O ₂ S: Tb ³⁺	Raios X planares	7,34	50.000	550	2,4 μ s	< 0,1
Gd ₂ O ₂ S: Pr ³⁺ , Ce ³⁺ , F ⁻	TC Raios X	7,34	50.000	520	600 μ s	0,6
LaOBr: Tb ³⁺	Raios X planares	6,30	67.000	425	-	-
YAG: Ce ³⁺	-	4,56	30.000	458	100 ns	-
GGAG: Ce ³⁺	-	6,20	58.000	445	170 ns	-

1.3.3.1 Oxihaleto de gadolínio.

Compostos do tipo LnOX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{F}, \text{I}$) são uma classe de materiais luminescentes que tem atraído muita atenção devido à algumas propriedades peculiares que os tornam bons candidatos para aplicação em detecção de radiação ionizante. Uma capacidade eficiente de transferência de energia da matriz inorgânica para os centros luminescentes, alta estabilidade físico-química e baixa energia de fônons de rede são algumas dessas propriedades [35].

O oxiclreto de gadolínio (GdOCl) se destaca dentre esses compostos por apresentar alta intensidade de emissão na região do vermelho quando o material é dopado com o íon Eu^{3+} , por conta da transição intraconfiguracional $f-f$ $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Como discutido anteriormente, essa transição tem a característica peculiar de a sua intensidade de emissão ser influenciada pelo ambiente químico do centro luminescente, logo, uma alta intensidade é consequência de uma estrutura química favorável. Para além do íon Eu^{3+} , é conhecido na literatura o uso de diversos centros luminescentes como Yb^{3+} , Sb^{3+} , Pr^{3+} e Tb^{3+} [36, 37, 38, 39]. Para além da aplicação como luminóforo, existe também a possibilidade de ser utilizado como emissor em lâmpadas livres de mercúrio e displays de plasma por conta da absorção da matriz na região de 179 nm, seguida pela transferência de energia $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ [40]. Sua estrutura cristalina é tetragonal e lamelar [41] e sua obtenção pode ser realizada por diversas metodologias de síntese diferentes como síntese de estado sólido, síntese hidrotérmica, sol-gel e combustão [35, 42, 43].

O oxibrometo de gadolínio (GdOBr) são outra classe de materiais que atraem muito interesse devido as propriedades citadas dos LnOX . O composto também possui estrutura cristalina tetragonal e lamelar do GdOCl , porém, existe uma alteração no número de coordenação do íon Ln^{3+} quando o composto é dopado devido à diferença do raio iônico entre Cl^- e Br^- [44]. Diferenças notáveis em suas propriedades óticas são a presença de uma banda de transferência de carga com máximo em 300 nm referente a $\text{Br}^- \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ e a maior intensidade da transição intraconfiguracional $f-f$ $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ quando o composto é dopado com íons Eu^{3+} . Essa emissão apresenta máximo em 700 nm, o que prejudica a aplicação do composto como luminóforo vermelho.

Porém, o tetraoxibrometo de gadolínio dopado com európio ($\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br}:\text{Eu}^{3+}$) possui uma razão muito maior entre a intensidade da emissão $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, o que privilegia o uso deles como emissores [45].

Para além desses, o oxifluoreto de gadolínio (GdOF) e oxiiodeto de gadolínio (GdOI), assim como os compostos discutidos, também possuem propriedades relevantes e potencial como materiais luminescentes de alta eficiência [46].

No que diz respeito às propriedades de cintilação desses materiais, as investigações na literatura são escassas. Estudos nos oxifluoretos de gadolínio e oxicloreto de gadolínio são feitos majoritariamente utilizando o íon Ce^{3+} como centro luminescente [47]. Só nos oxibrometos de gadolínio é que temos investigações das propriedades cintiladores usando o íon Eu^{3+} como dopante, além do uso do Ce^{3+} como nos outros dois [47, 48]. O Laboratório de Materiais Luminescentes tem explorado o potencial desses materiais como cintiladores em estudos feitos com o objetivo de avaliar suas propriedades óticas e estruturais. Futuros estudos que ampliem essas avaliações ao pensar novas variações de métodos de síntese, concentração de dopante, íons escolhidos para ser o centro luminescente, entre outras características importantes que influenciarão na performance dos materiais como cintiladores são importantes para o avanço nessa área da tecnologia com muitas aplicações essenciais.

1.4 Síntese hidrotérmica

Tendo em vista a grande relação entre tamanho e morfologia de cristais inorgânicos e propriedades únicas que estes apresentam, métodos alternativos de síntese que permitem um maior controle desses fatores estão sendo cada vez mais procurados [49, 50, 51]. Dentre eles, o método hidrotérmico se destaca por ser um processo capaz de produzir materiais com alta cristalinidade como óxidos metálicos e materiais lamelares utilizando de temperaturas relativamente baixas (no geral entre 100°C – 200°C) [49].

A síntese se baseia na cristalização dos sais metálicos em níveis de alta pressão e temperatura, onde propriedades como a constante dielétrica, constantes de solubilidade e densidade do solvente podem ser manipuladas com a temperatura e pressão do reator. A modificação dessas propriedades por consequência também modifica a taxa de velocidade e as diversas constantes de equilíbrio das reações de dissolução dos óxidos e hidróxidos no reator, assim, torna-se possível atingir diversos produtos ao controlar as condições de síntese (temperatura, tempo de síntese, pH e quantidade relativa soluto/solvente). Além disso, estas mesmas condições de síntese possibilitam formação de partículas nanométricas com morfologia controlável [50]. Foram descritas na literatura a formação de cristais de óxidos metálicos com

formatos bidimensionais [51], com geometria de “pods” [52], fios [53], “whiskers” [54], entre outras. Para aplicação em tecnologias espectroscópicas e óticas, se destaca a geometria de “pods” por conta do aumento da eficácia do material com esse formato em comparação a outras geometrias, principalmente nas aplicações de detecção de radiação ionizante (cintilação) [55, 56].

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este projeto de pesquisa tem como objetivo geral a síntese e caracterização de oxicloreto de gadolínio nominalmente puros e dopados com Eu^{3+} obtidos a partir da decomposição térmica de precursores lamelares, enfatizando a caracterização espectroscópica destes materiais de modo a investigar o seu potencial como detectores de radiação ionizante.

2.2 Objetivos específicos

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

- I. Preparação dos precursores lamelares – $\text{Gd}(\text{OH})_3$ – via síntese hidrotérmica, variando-se a concentração do íon dopante (Eu^{3+});
- II. Obtenção dos oxicloreto – GdOCl e $\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br}$ – através da decomposição térmica das matrizes lamelares precursoras;
- III. Caracterização estrutural e espectroscópica dos materiais obtidos por difração de raios X (DRX), espectroscopia vibracional de absorção na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR); espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-VIS por reflectância difusa (RD), microscopia eletrônica de varredura de alta resolução, espectroscopia eletrônica de fotoluminescência (PLS) e luminescência com excitação de raios X (XEOL).
- IV. O estudo das propriedades luminescentes dos materiais obtidos com excitação por radiação ultravioleta e por raios X.

3. EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

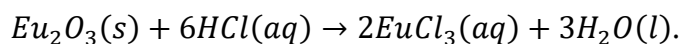
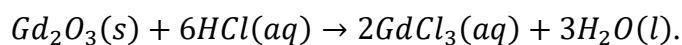
Tabela 3: Reagentes utilizados

Reagentes	Marca	Pureza/Concentração (v/v)	Massa molecular (g/mol)
Gd ₂ O ₃	Sigma-Aldrich	99,9%	362,5
Eu ₂ O ₃	Sigma-Aldrich	99,9%	351,9
NH ₄ OH	NEON	30%	35,0
NH ₄ Cl	Sigma-Aldrich	99,5%	53,5
NH ₄ Br	Sigma-Aldrich	99,0%	97,9
HCl	NEON	37%	36,5
HBr	Sigma-Aldrich	48%	80,9

3.2 Preparação dos haletos de lantanídeos

A dissolução dos óxidos de gadolínio e európio consiste na adição lenta de uma quantidade estequiométrica de ácido clorídrico concentrado no óxido em água mili-Q[®] sob agitação e aquecimento a 100° C. Para se facilitar o processo de dissolução, os óxidos foram previamente aquecidos em uma estufa a 120° C.

As reações químicas das dissoluções são:



Equação 3

Mantém-se as soluções resultantes sob agitação durante 3h para depois de filtradas a vácuo. O sobrenadante é transferido para um balão volumétrico e completado com água mili-Q[®]. O precipitado é lavado com água mili-Q[®] e guardado para ser reutilizado em futuras dissoluções.

As concentrações são determinadas por meio de titulação complexométrica com solução padrão de EDTA 0,01 mol L⁻¹, indicador alaranjado de xilenol (*Xilenol Orange*) e tampão ácido acético/acetato de sódio pH = 5. As soluções são armazenadas em recipientes de vidro devidamente vedados.

Através do mesmo procedimento, foram preparadas soluções de GdBr₃ e EuBr₃ com a utilização de ácido bromídrico e equipamentos de proteção específicos para esses reagentes químicos.

3.3 Síntese dos precursores lamelares

Os precursores lamelares são preparados em duas etapas de síntese.

Na primeira etapa, foram misturadas as soluções de cloreto/brometo de gadolínio e cloreto/brometo de európio em proporções estequiométricas para a concentração do íon dopante desejada (0,5%, 1%, 2%, 4% e 8%) em mols, respeitando uma quantidade total de 1,602 mmol de íons lantanídeos. As soluções resultantes foram levadas em aquecimento a 100°C e saturadas com gás nitrogênio durante 5 minutos para a eliminação de gás carbônico dissolvido na solução, evitando sua possível incorporação na matriz inorgânica.

Em seguida, ainda com a presença de gás nitrogênio, foi adicionado lentamente às soluções gotas de hidróxido de amônio concentrado sob agitação rigorosa, até que elas atinjam pH = 9,0. Nesse processo ocorre a precipitação de um sólido branco. As soluções permanecem em agitação durante 3h e o pH é novamente ajustado a 9,0.

A segunda etapa da preparação envolve a síntese hidrotérmica, onde as soluções preparadas previamente são colocadas em um reator hidrotérmico com água Mili-Q aquecida e tratada com gás nitrogênio até o preenchimento de 80% do volume do reator. O reator então é colocado na estufa a 180° C durante 12h e 24h. A dispersão resultante é filtrada a vácuo, no qual o precipitado é lavado 3 vezes com água mili-Q, seco em dessecador por 24h. Após esse período, o precipitado é triturado em almofariz de ágata e devidamente armazenado em um tubo eppendorf.

3.4 Obtenção dos oxihalatos de gadolínio

A obtenção dos oxicloretos e oxibrometos de gadolínio nominalmente puro e dopados com Eu^{3+} foi realizada através do tratamento térmico dos precursores lamelares em um forno tubular a 900°C durante 4h, com rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

A atmosfera conteve a presença de vapores de cloreto/brometo de amônio pela adição gradual de $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{Br}$ sólido no tubo, e o gás de arraste utilizado foi gás nitrogênio, utilizando um fluxo baixo.

3.5 Caracterizações

3.5.1 Difração de Raios X

A difração de raios X foi realizada com velocidade de varredura de $0,02^\circ/2\theta$, no intervalo 2θ de 5° a 70° em um difratômetro Rigaku modelo Rint 2000 com ânodo de cobre utilizando radiação $\text{K}\alpha_1/\text{K}\alpha_2$.

A análise estrutural baseada na difração de raios X (DRX) foi utilizada para evidenciar a formação dos materiais de interesse, assim como a pureza de fase destes e a sua organização estrutural em função dos métodos e/ou parâmetros de síntese utilizados.

3.5.2 Espectroscopia eletrônica por reflectância difusa (RD) na região do UV-Visível

Para a obtenção dos espectros eletrônicos de RD na região do UV-Vis foi utilizado o espectrofotômetro Cary 5000 UV-Vis-NIR, operando na faixa espectral de 200 a 800 nm, no modo de reflectância difusa. Os espectros de absorção dos sólidos foram obtidos a partir dos dados coletados experimentalmente e da aplicação da função de Kubelka-Munk,

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{4R_\infty} = \frac{k}{s}.$$

Equação 4

Em que k é o coeficiente de absorção, s é o coeficiente de espalhamento e R_∞ é a razão entre a reflectância difusa das amostras pelo padrão, que nesse caso é óxido de magnésio (MgO).

Na equação acima, k é o coeficiente de absorção, s é o coeficiente de espalhamento e R_∞ é a razão entre a reflectância difusa das amostras pelo padrão, que nesse caso é óxido de magnésio (MgO).

Para estas medidas foi utilizado o acessório para obtenção do espectro por reflectância total atenuada (RTA).

A espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-VIS por reflectância difusa (RD) possibilitou investigar as propriedades ópticas dos materiais obtidos, no que se refere, a absorção e o espalhamento da radiação UV-VIS. Além disso, possibilitou o entendimento de interações dos íons dopantes nas matrizes inorgânicas, bem como o estabelecimento de correlações com as propriedades luminescentes dos materiais.

3.5.3 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR)

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro FTIR – VERTEX 70 / BRUKER e detector DLaTGS. Foi utilizada a faixa de leitura de 4000 a 370 cm^{-1} , com resolução espectral de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

A espectroscopia vibracional na região do IV permitiu a análise de interações e a identificação de ligações e características dos materiais obtidos evidenciando a formação dos precursores lamelares e dos oxicloreto de gadolínio de interesse.

3.5.4 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FIB)

A microscopia eletrônica de feixe duplo foi feita utilizando um microscópio eletrônico de varredura marca FEI modelo Helios Nanolab 600I. Esta técnica de caracterização forneceu informações sobre a morfologia dos cristalitos e das partículas dos materiais obtidos.

3.5.5 Espectroscopia de Fotoluminescência (PLS)

Os espectros de emissão e excitação das amostras, na região do UV-Vis foram registrados em um espectrofluorímetro Fluorolog Horiba Jobin Yvon, modelo número: FL3-122, com lâmpada contínua de Xenônio, ozone free. Os espectros dos oxihaleto foram registrados a temperatura ambiente, enquanto os espectros dos precursores lamelares foram registrados a temperatura de nitrogênio líquido.

3.5.6 Luminescência com excitação de raios X (XEOL)

A espectroscopia de luminescência com excitação por raios X foi realizada em fonte raios X aberta adaptada de um difratômetro de raios X Rigaku com ânodo de molibdênio estático, utilizando uma faixa de energia que compreende todo o espectro de radiação X do molibdênio. Os parâmetros de aquisição serão variados entre 10 e 40 kV, 5 e 20 mA na fonte

de raios X e a aquisição otimizada frente ao tempo de aquisição, número de espectros acumulados. A emissão é coletada por fibra óptica em modo front face ($22,5^\circ$) e detectada com auxílio de um espectrofotômetro Andor Shamrock 303i acoplado a uma câmara CCD DU 940 N – BV, Newton USB *Camera*, 2048x512 pixels.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para melhor organização e maior clareza da discussão, primeiramente será apresentado todos os resultados obtidos nas caracterizações estruturais e espectroscópicas referentes aos precursores lamelares sintetizados via síntese hidrotérmica e dos produtos intermediários formados na precipitação em pH constante. Posteriormente, serão apresentados os resultados referentes aos oxicloreto e oxibrometo de gadolínio.

4.1 Precursores lamelares

4.1.1 Difração de Raios X (DRX)

Nas Figuras 7 e 8 estão mostradas respectivamente as difrações de raios X do hidróxido de gadolínio, $\text{Gd}(\text{OH})_3 \cdot \text{Eu}^{3+}$ (x%), preparado via síntese hidrotérmica com duração de 12h e 24h, além da ficha cristalográfica referente a esse mesmo composto, PDF 83-2037, com sistema cristalino hexagonal e grupo espacial $P 63/m$.

A razão entre as intensidades das difrações presentes em $2\theta = 16,2^\circ$ e $2\theta = 28,2^\circ$ e $29,5^\circ$ dos compostos obtidos se apresenta ligeiramente diferente da mostrada na ficha cristalográfica do composto, com a intensidade da difração $2\theta = 16,2^\circ$ diminuindo conforme o aumento da concentração do íon dopante (Eu^{3+}), o que pode evidenciar a perda de cristalinidade pela inserção desse íon na matriz. Já para o composto nominalmente puro, essa diferença da razão entre as difrações pode ser explicada pela grande concentração de íons Cl^- presentes no ambiente reacional, formando – em baixa magnitude – fases como $\text{Gd}(\text{OH})_2\text{Cl}$, $\text{Gd}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e/ou $\text{Gd}_4(\text{OH})_9\text{OCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Porém, as difrações estão, de modo geral, evidenciam a formação com alta cristalinidade da fase sólida de $\text{Gd}(\text{OH})_3$. Essa formação se deve a grande proximidade de raio iônico entre Gd^{3+} (93,8 pm) e Eu^{3+} (94,7 pm) e ao método de síntese, que envolve a mistura homogênea entre os dois íons.

A natureza lamelar do precursor pode ser confirmada ao analisarmos as distâncias interplanares das difrações. A Tabela 4 mostra os valores das principais distâncias interplanares relacionadas com os respectivos ângulos de difração e índices de Miller.

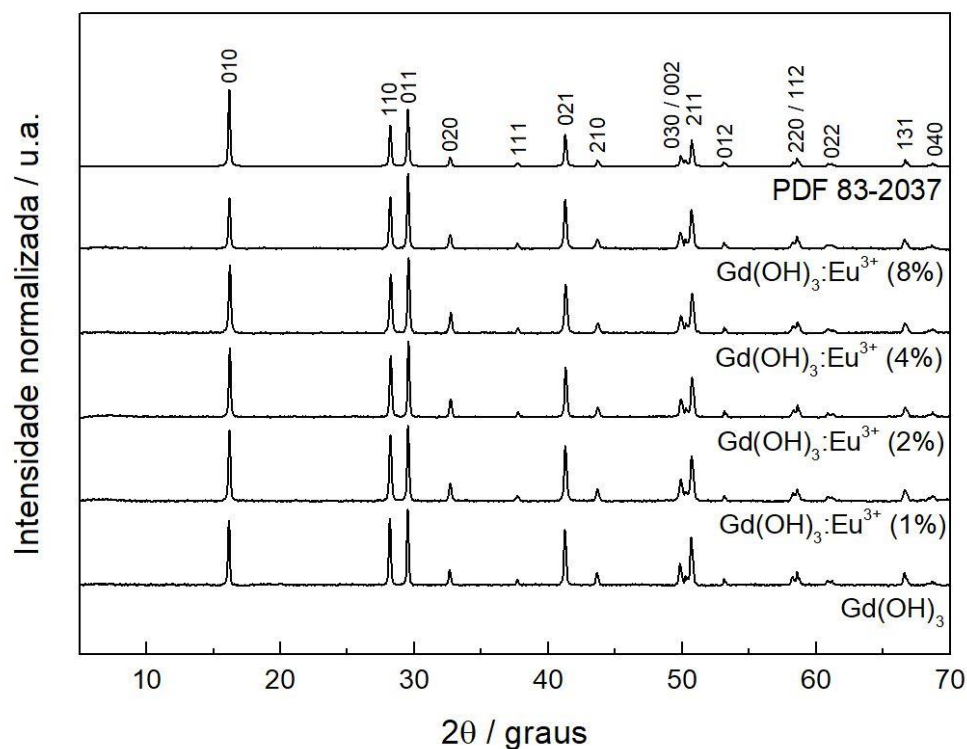


Figura 7: Difração de raios X das amostras $\text{Gd(OH)}_3:\text{Eu}^{3+}$ (x%), $x = 0, 1, 2, 4, 8$, obtidas via síntese hidrotérmica com duração de 12h. Fonte: Obra do autor.

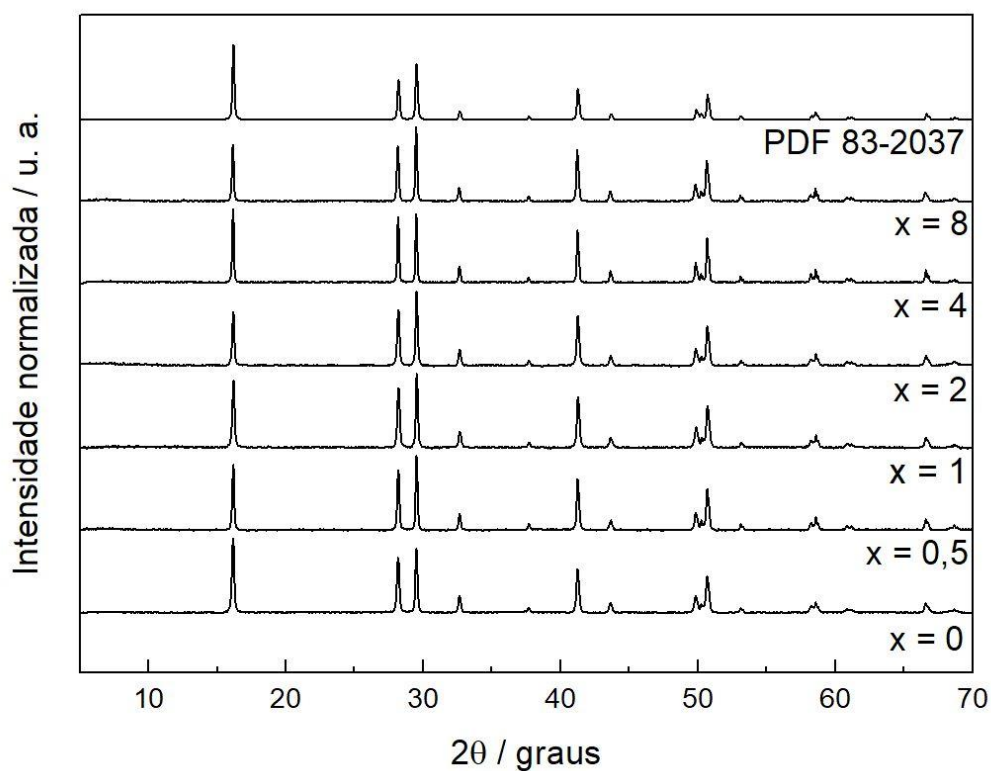


Figura 8: Difração de raios X das amostras $\text{Gd(OH)}_3:\text{Eu}^{3+}$ (x%), $x = 0, 0,5, 1, 2, 4, 8$, obtidas via síntese hidrotérmica com duração de 24h. Fonte: Obra do autor.

A primeira difração, em $2\theta = 16,2^\circ$, possui uma distância interplanar de 5,48 Å e índices de Miller 010. Se dividirmos a distância interplanar por 2, temos um valor equivalente a 2,74 Å, exatamente a distância interplanar da quarta difração, em $2\theta = 32,6^\circ$ e índices de Miller 020. O mesmo padrão se repete ao dividirmos a distância da primeira difração por qualquer número inteiro. Podemos perceber, ao compararmos essas difrações, que existem planos paralelos na estrutura da matriz inorgânica, e que essas difrações estão relacionadas às distâncias entre esses planos. Assim, podemos evidenciar a formação de uma estrutura lamelar.

Na Figura 10, está representada a difração de raios X do hidroxicloreto de gadolínio, $\text{Gd}(\text{OH})_2\text{Cl} \cdot \text{Eu}^{3+}$ (0,5%) preparado via síntese hidrotérmica com duração de 12h, além da ficha cristalográfica referente à esse mesmo composto, PDF 72-2213, com sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P 1 21/m 1$. A formação desse precursor pode ser explicada por procedimentos experimentais alterados, como um mau fechamento da autoclave na preparação da síntese, alterando as condições de temperatura e pressão dentro do reator.

Tabela 4: Índices de Miller, distâncias interplanares, angulações e intensidades das difrações obtidas para o $\text{Gd}(\text{OH})_3$ preparado via síntese hidrotérmica por 12h. Distâncias marcadas com asterisco correspondem às distâncias lamelares.

Nº da difração	Índice de Miller	d [Å]	$2\theta / ^\circ$	Intensidade [%]
1	010	5,48*	16,2	100,0
2	110	3,16	28,2	70,2
3	011	3,03	29,5	100,0
4	020	2,74*	32,6	17,4
5	111	2,39	37,8	6,0
6	021	2,19	41,2	72,1
7	210	2,07	43,7	11,7
8	030	1,83*	49,9	25,4
9	002	1,82	50,2	11,6
10	211	1,80	50,7	36,2
11	012	1,72	53,1	8,9
12	220	1,58	58,3	10,4
13	112	1,57	58,6	18,8
14	022	1,51	61,2	5,3
15	131	1,40	66,6	10,9
16	040	1,37*	68,4	2,9

Tabela 5: Índices de Miller, distâncias interplanares, angulações e intensidades referentes as difrações de raios X das distâncias interlamelares para o precursor $\text{Gd}(\text{OH})_2\text{Cl} \cdot \text{Eu}^{3+}$ (0,5%) preparado via síntese hidrotérmica por 12h.

Nº da difração	Índice de Miller	d [Å]	2θ / °	Intensidade [%]
1	001	6,24	14,2	100,0
2	002	3,12	28,6	1,2
3	003	2,08	43,5	13,9
4	004	1,56	59,2	7,0

Assim como para o $\text{Gd}(\text{OH})_3$, podemos confirmar a existência de uma estrutura lamelar ao observarmos difrações com distâncias interplanares que são frações inteiras de outras difrações e com índices de Miller proporcionais. A Tabela 5 mostra as difrações que representam as distâncias interlamelares para a amostra $\text{Gd}(\text{OH})_2\text{Cl} \cdot \text{Eu}^{3+}$ (0,5%).

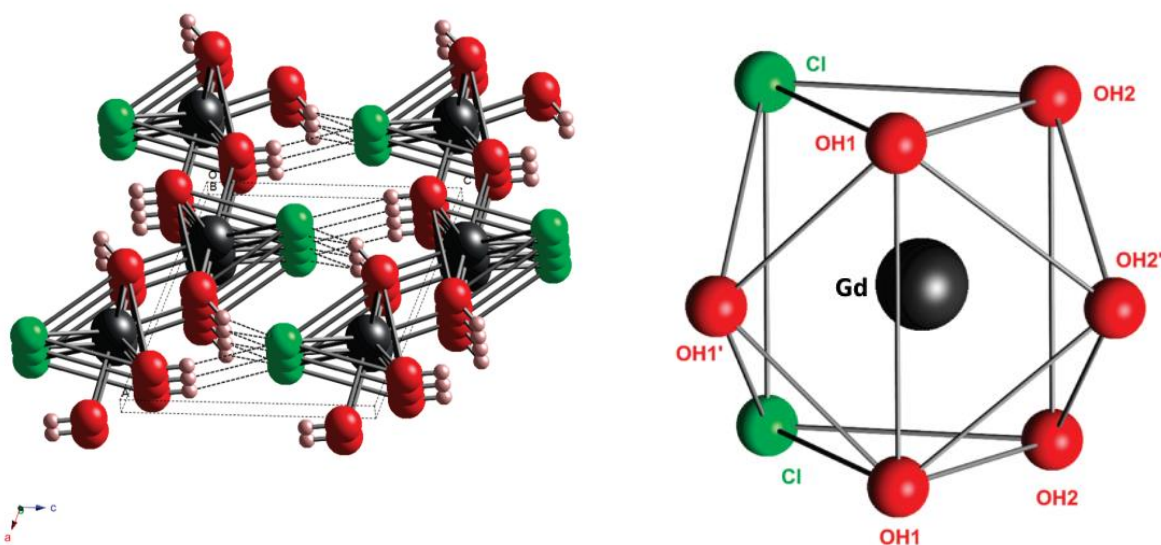


Figura 11: Representação esquemática da estrutura lamelar monoclínica e esfera de coordenação do íon gadolínio (III) em $\text{Gd}(\text{OH})_2\text{Cl}$. Fonte: adaptado de Zehnder, Clark, Scott, Donohoe, Palmer, Runde e Hobart [58].

4.1.2 Espectroscopia eletrônica por reflectância difusa (RD) na região do UV-VIS.

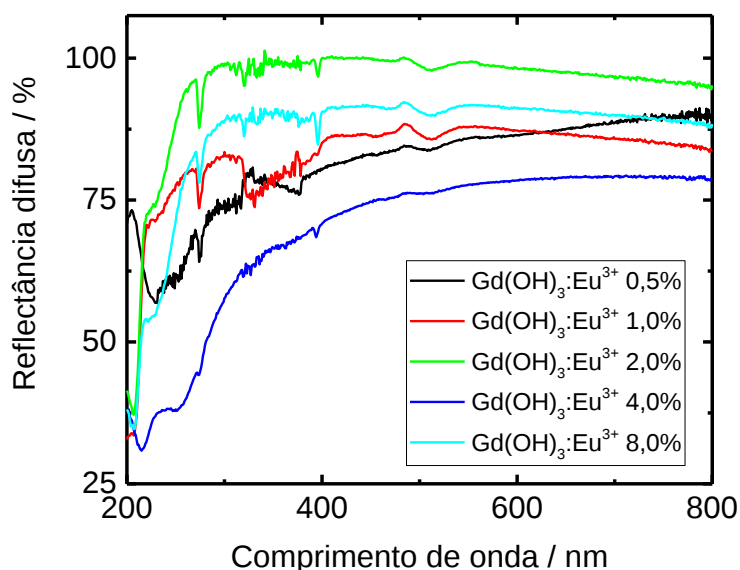


Figura 12: Espectros de reflectância difusa dos precursores $\text{Gd(OH)}_3:\text{Eu}^{3+}$ (0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 %) obtidos pelo método hidrotérmico. Fonte: Obra do autor.

Os espectros de reflectância difusa dos precursores $\text{Gd(OH)}_3:\text{Eu}^{3+}$ estão apresentados na Figura 12. Percebe-se pelo perfil espectral que todas as amostras apresentam um perfil semelhante de espalhamento de luz, já que as linhas base dos espectros na região de baixa absorção (500-800 nm) são praticamente paralelas exceto pela amostra dopada com 0,5 % de Eu^{3+} . As diferenças de magnitude da linha base (reflectância difusa média) provavelmente se deve as diferentes formações de agregados de partículas, já que os materiais são constituídos por partículas com tamanhos médios diferentes devido as diferentes concentrações de Eu^{3+} nas amostras. Não há uma correlação linear entre o espalhamento observado (sugerido pela reflectância difusa média da linha de base na região espectral de 500-800 nm) e a porcentagem de dopante utilizada. As absorções observadas são devidas principalmente a transição de transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ distribuindo-se numa ampla faixa de comprimentos de onda (250-400 nm) e a transição $\text{BV} \rightarrow \text{BC}$ da matriz que provavelmente está centrada em baixo comprimento de onda (< 220 nm; $\sim 5,8$ eV). Em duas amostras ocorre uma intensa sobreposição das bandas de absorção destas duas transições, isto é, nas amostras com 0,5 e 4,0 % de Eu^{3+} . Nestes dois casos a uma franca interferência na determinação do band gap pelo método de Wood-Tauc, no qual considera-se a transição $\text{BV} \rightarrow \text{BC}$ como indireta permitida, resultando em um menor valor de band gap de 5,3 eV (233 nm). Ademais, são observadas as transições

intraconfiguracionais do Eu^{3+} , bem como a forte absorção relativa ao Gd^{3+} (275 nm), associada a transição $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$.

4.1.3 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR)

A Figura 13 mostra os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho (FT-IR) para os compostos precursores $\text{Gd}(\text{OH})_3$ nominalmente puro e dopado com o íon Eu^{3+} (2%) em mols. As bandas presentes na região entre 3750 e 3000 cm^{-1} são referentes aos estiramentos O-H presente nos hidróxidos. É possível também notar bandas mais afinadas que estão sobrepostas à banda alargada, indicando possível presença de H_2O coordenado ao composto. As bandas em 2350 e 1400 cm^{-1} indicam a presença de CO_2 , provavelmente adsorvidos na superfície do material. Finalmente, as bandas abaixo de 750 cm^{-1} são referentes à ligação M-O. A tabela X apresenta a listagem das principais bandas observadas nos espectros.

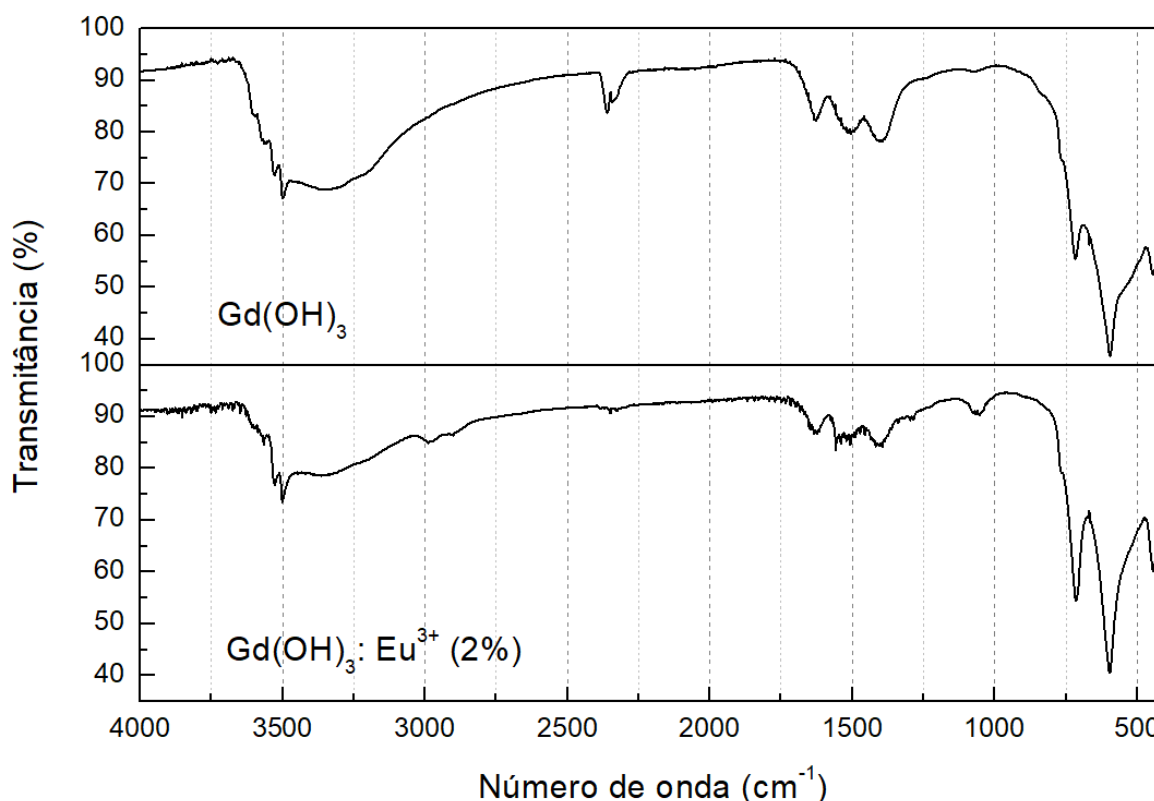


Figura 13: Espectros vibracionais na região do infravermelho (FT-IR) para o $\text{Gd}(\text{OH})_3$ nominalmente puro e dopado com Eu^{3+} (2%) em mols. Fonte: Obra do Autor.

4.1.4 Espectroscopia de Fotoluminescência (PLS)

A Figura 15 mostra o espectro de excitação do $\text{Gd}(\text{OH})_3: \text{Eu}^{3+}$ (4%) com comprimento de onda de emissão monitorado em 698 nm, referente a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ do Eu^{3+} . Podemos observar que todas as bandas presentes no espectro são finas, provenientes de transições intraconfiguracionais f-f do Gd^{3+} e Eu^{3+} , não contendo bandas largas de transferência de energia nessa região, que se encontra em regiões mais energéticas, devido à leve rampa que o espectro apresenta abaixo de 300 nm.

Abaixo de 350 nm, das transições mais energéticas para as menos energéticas, temos um conjunto de bandas entre 270-290 nm e outro entre 300-325 nm, onde as atribuímos respectivamente as transições $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_j$ e $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_j$. Podemos assumir que abaixo de 250 nm há outras bandas referentes a transições mais energéticas do Gd^{3+} . A existência dessas bandas evidencia o processo de transferência de energia entre os íons Gd^{3+} e Eu^{3+} .

Acima de 350 nm, podemos atribuir as bandas às transições f-f do Eu^{3+} . A baixa intensidade na transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ e nos componentes referentes às transições $^7\text{F}_{0,1} \rightarrow ^5\text{G}_2$ evidenciam que o Eu^{3+} está em um sítio com centro de inversão, o que proíbe transições com mecanismos de dipolo elétrico forçado, diminuindo consideravelmente suas intensidades [x].

Na Figura 16, temos o espectro de emissão do $\text{Gd}(\text{OH})_3: \text{Eu}^{3+}$ (x%), $x = 0, 1, 2, 4, 8$ com comprimento de onda de excitação monitorado em 396,5 nm, referente a transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$. Podemos observar algumas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 1, 2, 3, 4$).

O mais notável de se observar é a baixa intensidade relativa da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Como dito anteriormente, a proibição dos mecanismos de dipolo elétrico forçado por conta do centro de inversão ocasiona a perda de intensidade de transições hipersensíveis, como é o caso da $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Outro ponto interessante é a predominância da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, que possui intensidade alta devido à proximidade da geometria molecular nona-coordenada desse composto com uma geometria antiprisma quadrada de simetria D_{4d} , na qual possui predominância da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$. A intensidade dessa transição corrobora com os resultados obtidos na difração de raios X.

A ausência da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ era esperada, dada a simetria do sítio e a presença do centro de inversão, enquanto a intensidade e a presença da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ são praticamente independentes do campo ligante.

A maior intensidade de emissão foi na amostra com a concentração de dopagem a 8%. Uma possível explicação para isso é uma baixa supressão da luminescência por concentração devido à menor densidade do material em comparação aos oxicloretos.

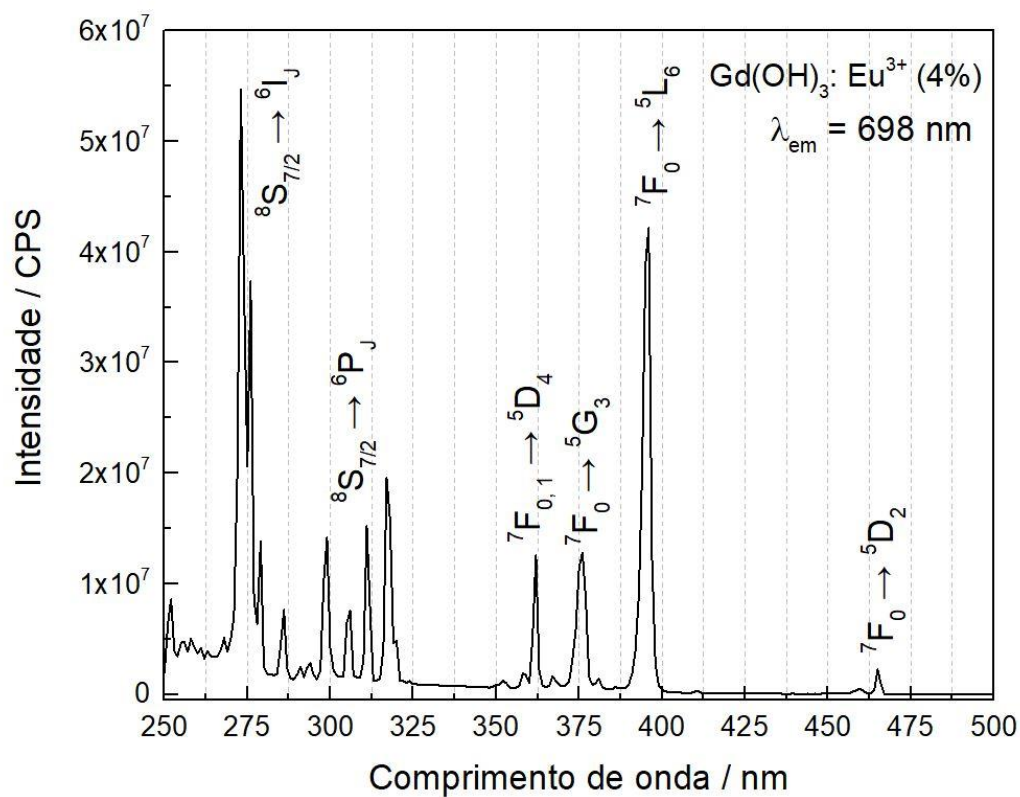


Figura 14: Espectro de excitação da amostra $Gd(OH)_3: Eu^{3+} (4\%)$, monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ com λ_{EM} situado em 698 nm. Fonte: obra do autor.

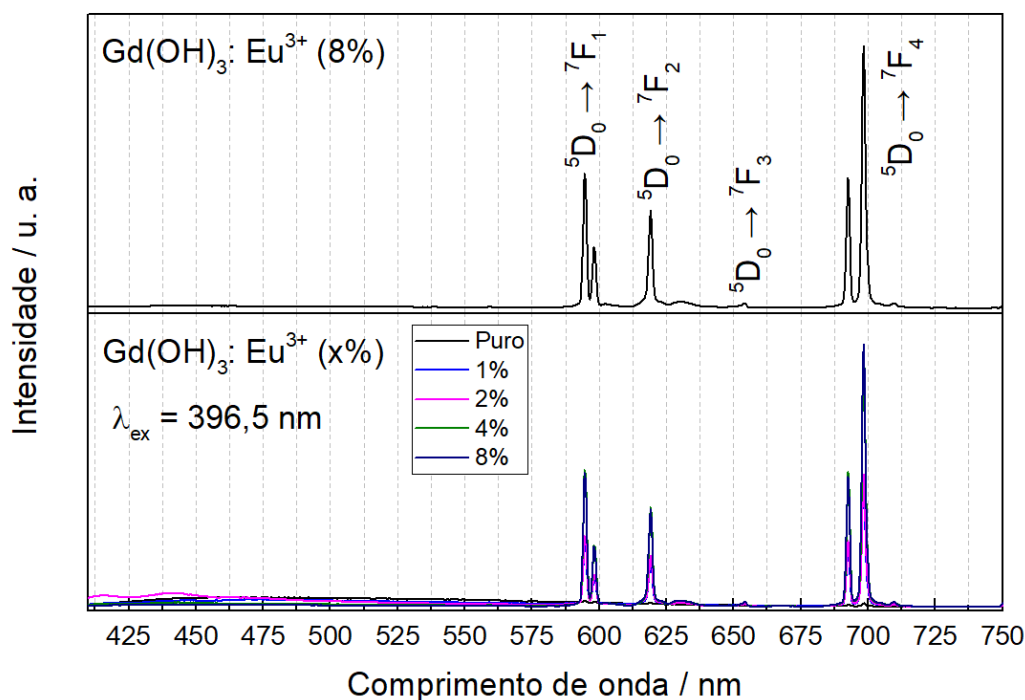


Figura 15: Espectros de emissão das amostras $\text{Gd}(\text{OH})_3: \text{Eu}^{3+}$ (x%), monitorando a transição $^4\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ com λ_{ex} em 312,5 nm. Fonte: obra do autor.

4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 17, 18 e 19 apresentam as fotomicrografias do precursor lamelar $\text{Gd}(\text{OH})_3$ nominalmente puro preparado via síntese hidrotérmica com ampliação de 10.000 vezes, 25.000 vezes e 80.000 vezes respectivamente. Se nota um bom grau de dispersão das partículas, sem formação notável de grandes aglomerados, devido a quantidade de material utilizado na preparação da amostra.

As partículas apresentam morfologias predominantemente unidimensionais do tipo “nanobastões” – ou *nanorods* – com sessões transversais hexagonais e diferentes dimensões. É possível reparar na Figura 19 partículas com comprimentos de 1 μm até partículas menores com 200 nm de comprimento. Já a largura dos tubos varia de 300 nm até 50 nm. A formação dessas morfologias peculiares com diferenças de tamanho está associada às condições de síntese hidrotérmica iniciais escolhidas para a preparação do material, como pH, temperatura e tempo de síntese.

A geometria hexagonal da sessão transversal é compatível com o sistema cristalino associado ao grupo espacial desse composto.

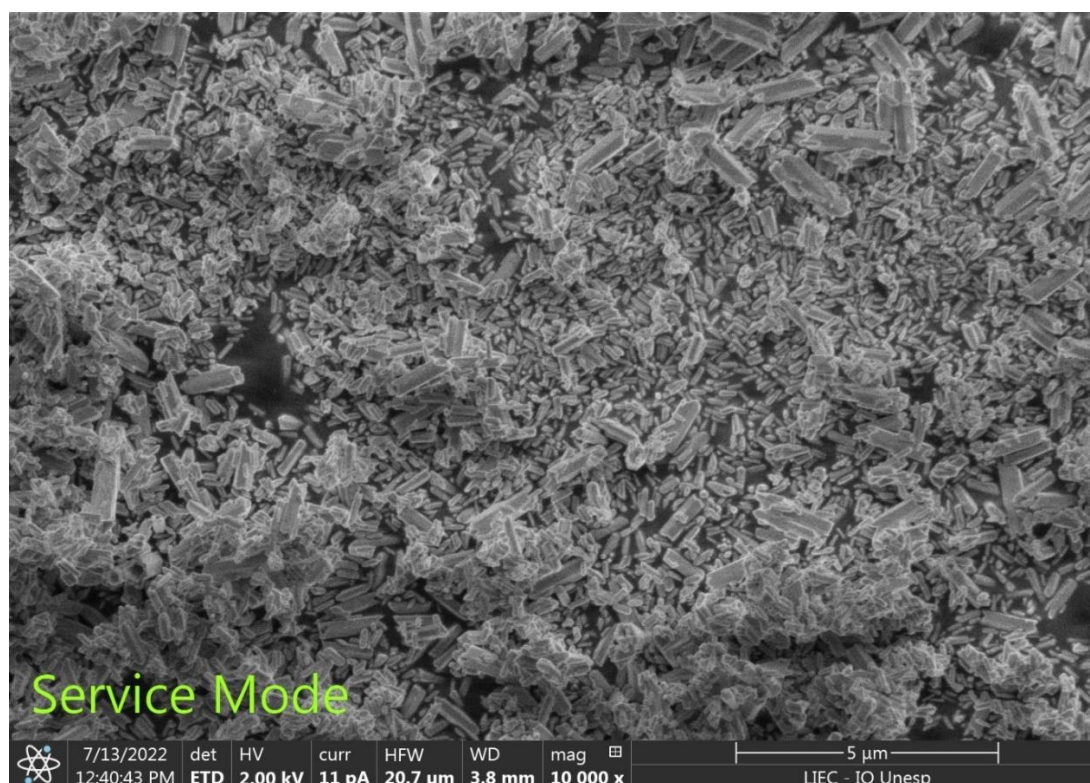


Figura 16: Fotomicrografia de varredura com ampliação de 10.000 vezes da amostra $\text{Gd}(\text{OH})_3$, obtida via síntese hidrotérmica. Fonte: Obra do autor.

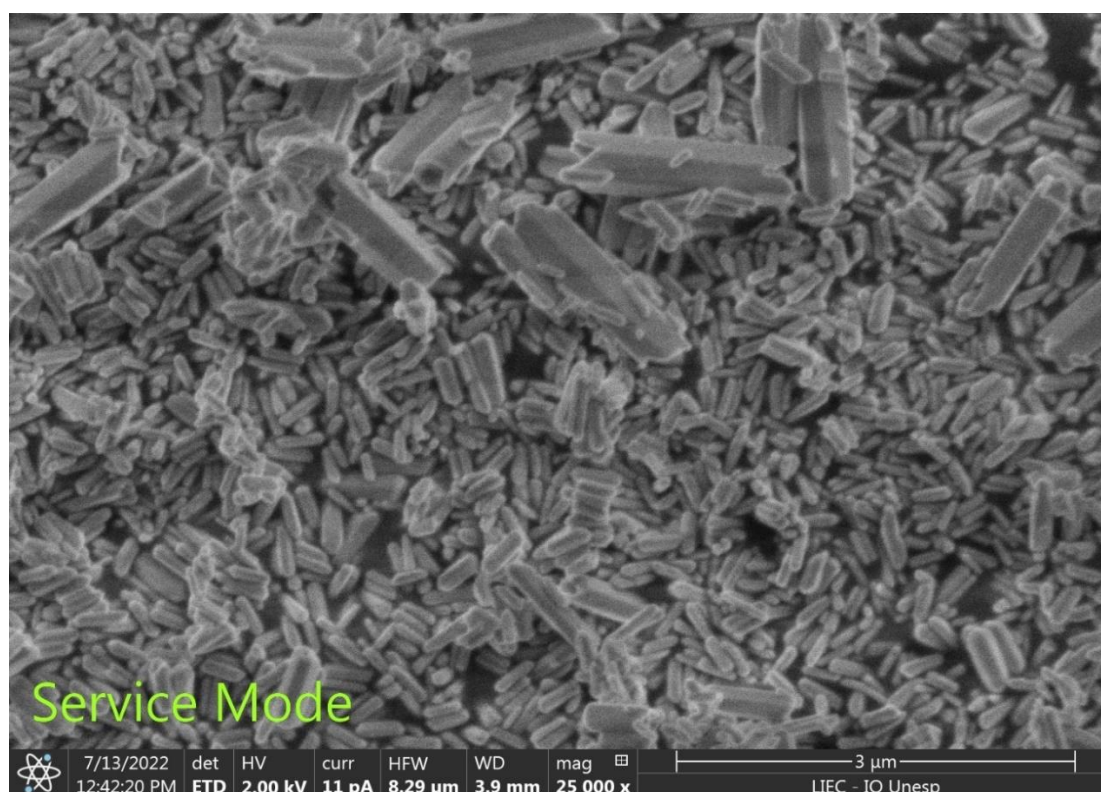


Figura 17: Fotomicrografia de varredura com ampliação de 25.000 vezes da amostra $\text{Gd}(\text{OH})_3$, obtida via síntese hidrotérmica. Fonte: Obra do autor.

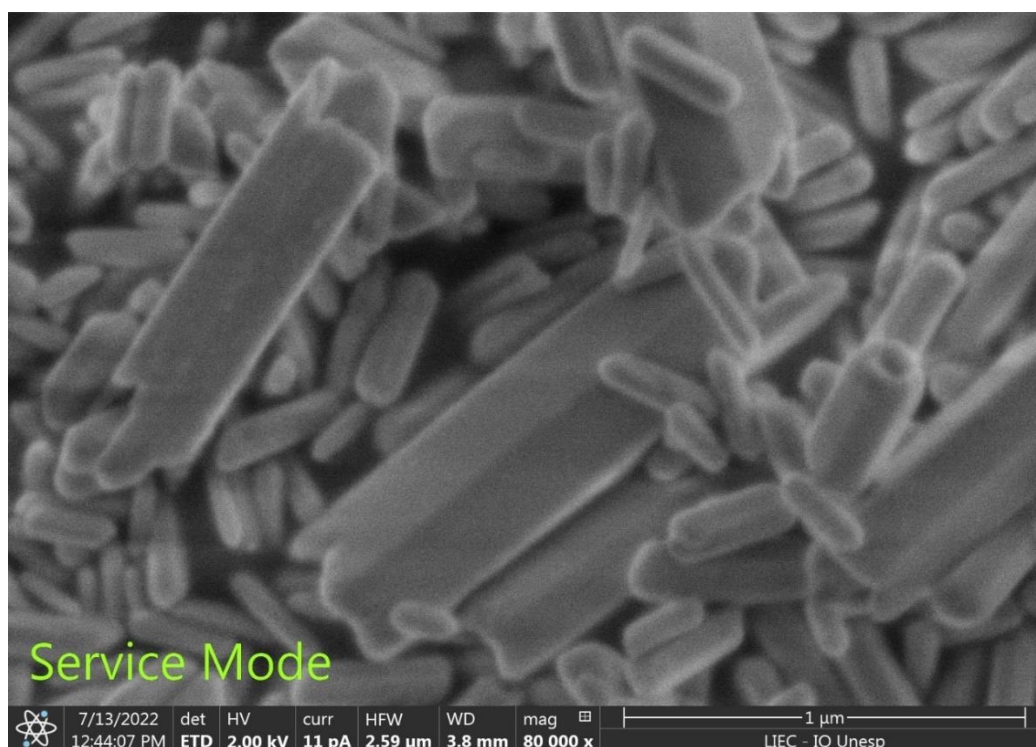


Figura 18: Fotomicrografia de varredura com ampliação de 80.000 vezes da amostra $\text{Gd}(\text{OH})_3$, obtida via síntese hidrotérmica. Fonte: Obra do autor.

Na Figura 20, é possível observar com clareza a existência dos tubos com seção transversal hexagonais.

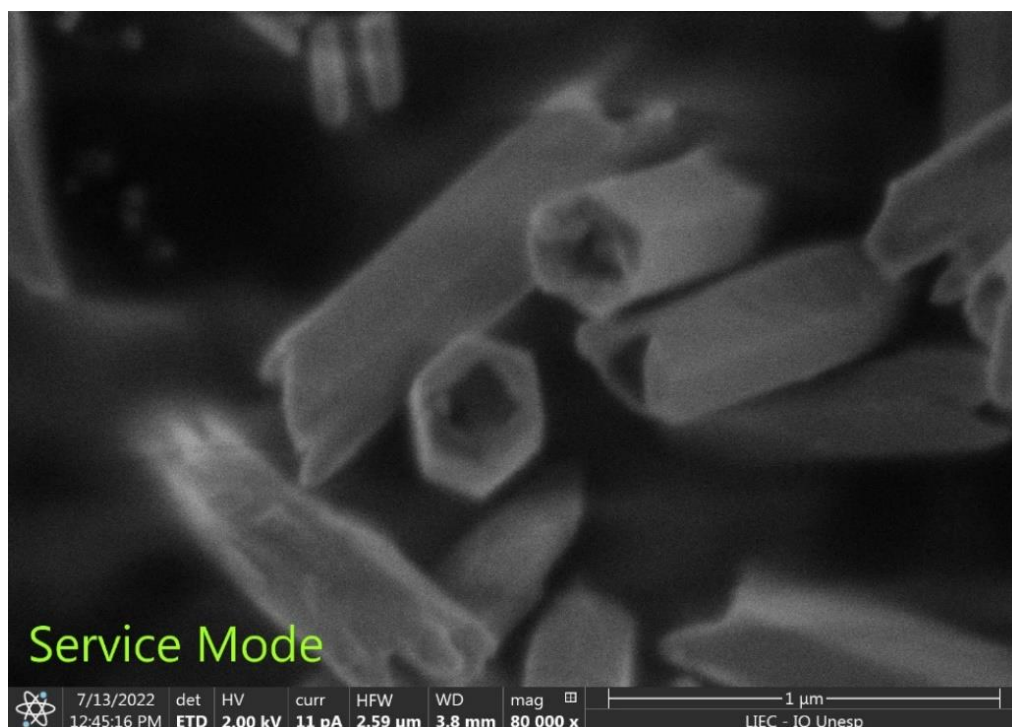


Figura 19: Fotomicrografia de varredura com ampliação de 80.000 vezes da amostra $\text{Gd}(\text{OH})_3$, obtida via síntese hidrotérmica. Fonte: Obra do autor.

A Figura 21 apresenta a fotomicrografia do precursor lamelar $\text{Gd}(\text{OH})_3: \text{Eu}^{3+}$ (8%) preparado via síntese hidrotérmica com ampliação de 80.000 vezes. A morfologia das partículas é similar ao composto nominalmente puro, com a diferença da ausência das partículas maiores com 1 μm de comprimento. Uma possível explicação para isso é de que a maior concentração de dopagem inibiu o crescimento unidimensional dos cristais.

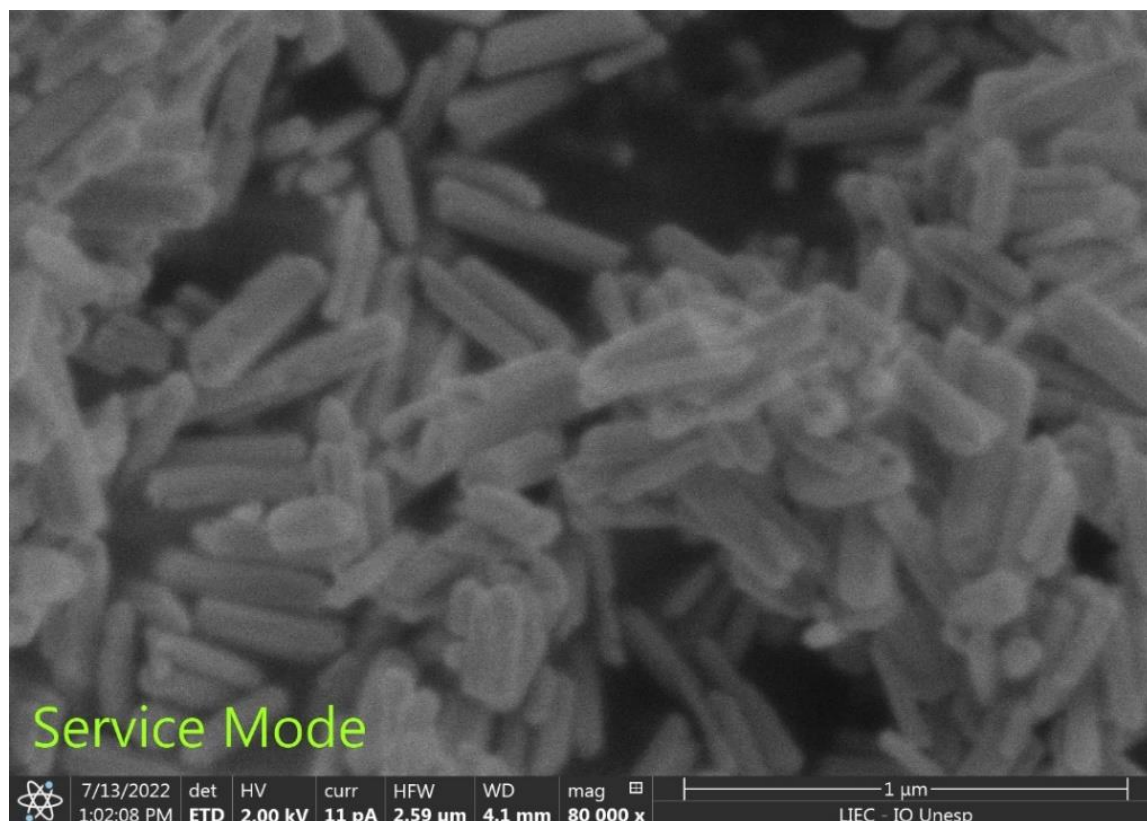


Figura 20: Fotomicrografia de varredura com ampliação de 80.000 vezes da amostra $\text{Gd}(\text{OH})_3: \text{Eu}^{3+}$ (8%), obtida via síntese hidrotérmica. Fonte: Obra do autor.

4.2 Oxihaleto de Gadolínio

4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

4.2.1.1 Oxidocloreto de gadolínio, $\text{GdOCl} \cdot \text{Eu}^{3+}$

Na Figura 22 estão apresentadas as difrações de raios X do oxidocloreto de gadolínio, $\text{GdOCl} \cdot \text{Eu}^{3+}$ (x%), preparados a partir do tratamento térmico a 900°C e duração de 4h com atmosfera de NH_4Cl e N_2 como gás de arraste dos precursores produzidos via síntese hidrotérmica com duração de 12h, além da ficha cristalográfica referente a esse mesmo composto, PDF 85-1199, com sistema cristalino tetragonal e grupo espacial $P4/nmm$.

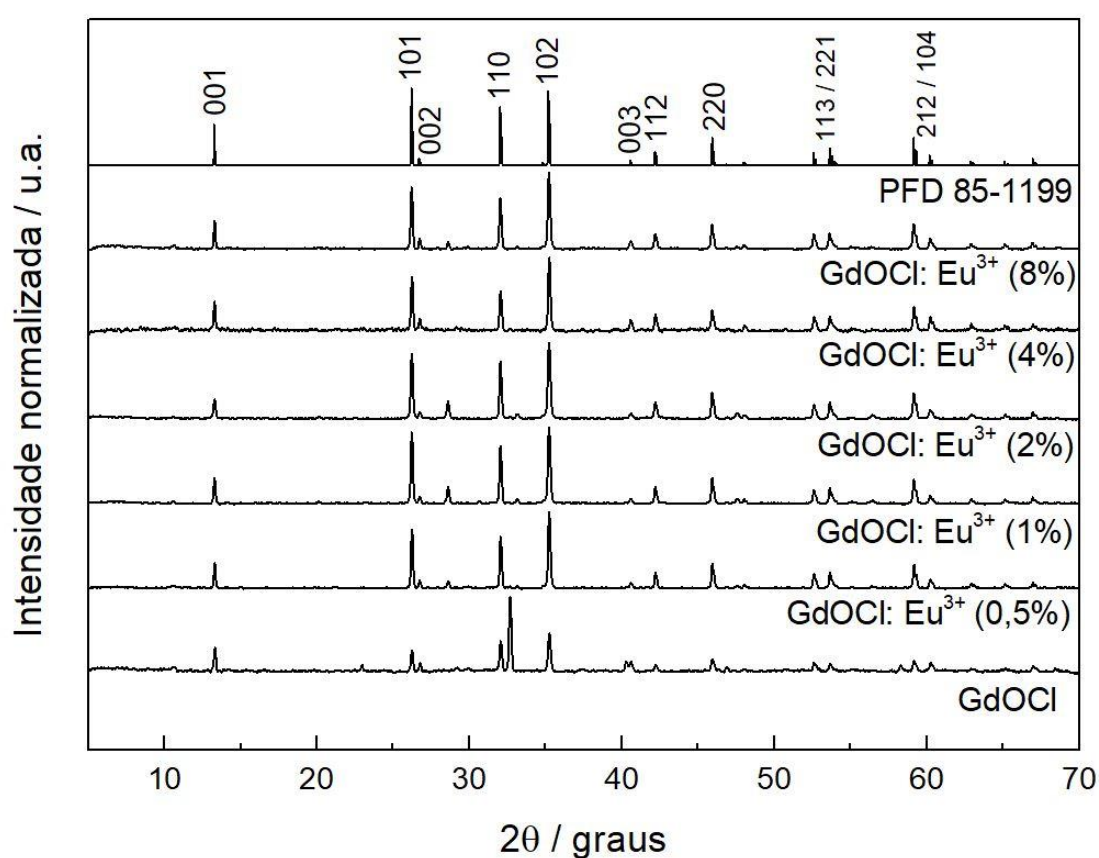


Figura 21: Difração de raios X das amostras $\text{GdOCl} \cdot \text{Eu}^{3+}$ (x%), $x = 0, 0,5, 1, 2, 4, 8$, obtidas via tratamento térmico 900°C durante 4h com atmosfera de NH_4Cl dos precursores lamelares preparados via síntese hidrotérmica a 12h. Fonte: Obra do autor.

Com exceção do composto nominalmente puro, todos apresentam boa cristalinidade ao serem comparados à ficha cristalográfica, baseado nas intensidades dos picos mais importantes, bem como na alta razão sinal-ruído, o que indica o sucesso do tratamento térmico na decomposição dos hidróxidos. A Figura 23 mostra uma representação esquemática da célula unitária e esfera de coordenação da estrutura do GdOCl.

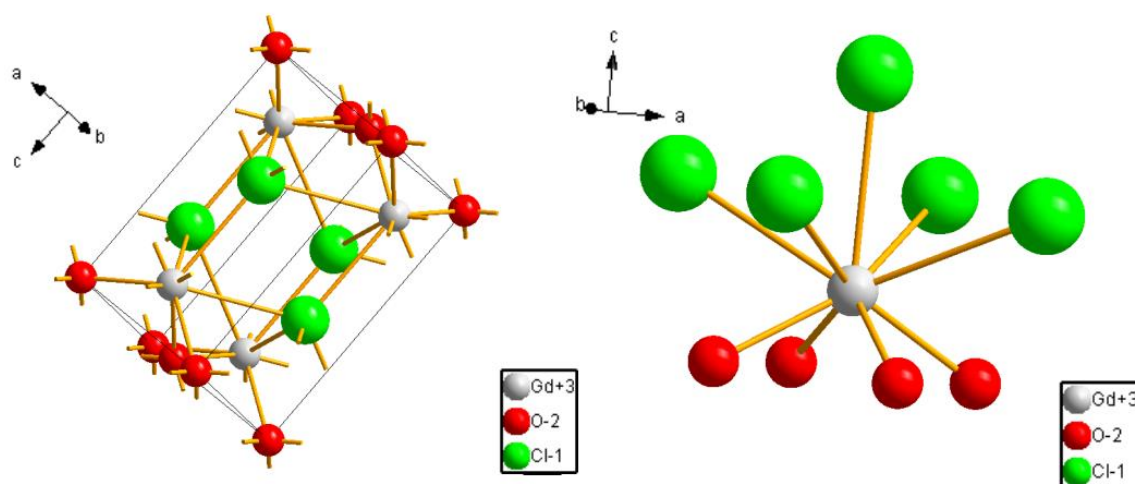


Figura 22: Célula unitária e esfera de coordenação dos íons Gd^{3+} presentes na estrutura GdOCl. Fonte: Adaptado Meyer & Schleid.

Na Figura 24 temos as difrações de raios X do óxido de gadolínio, $\text{Gd}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+} (\text{x}\%)$, preparados a partir do tratamento térmico a 900°C e duração de 4h com atmosfera de NH_4Cl e N_2 como gás de arraste dos precursores produzidos via síntese hidrotérmica com duração de 24h, além da ficha cristalográfica referente a esse mesmo composto, PDF 86-2477, com sistema cristalino cúbico e grupo espacial $Ia-3$.

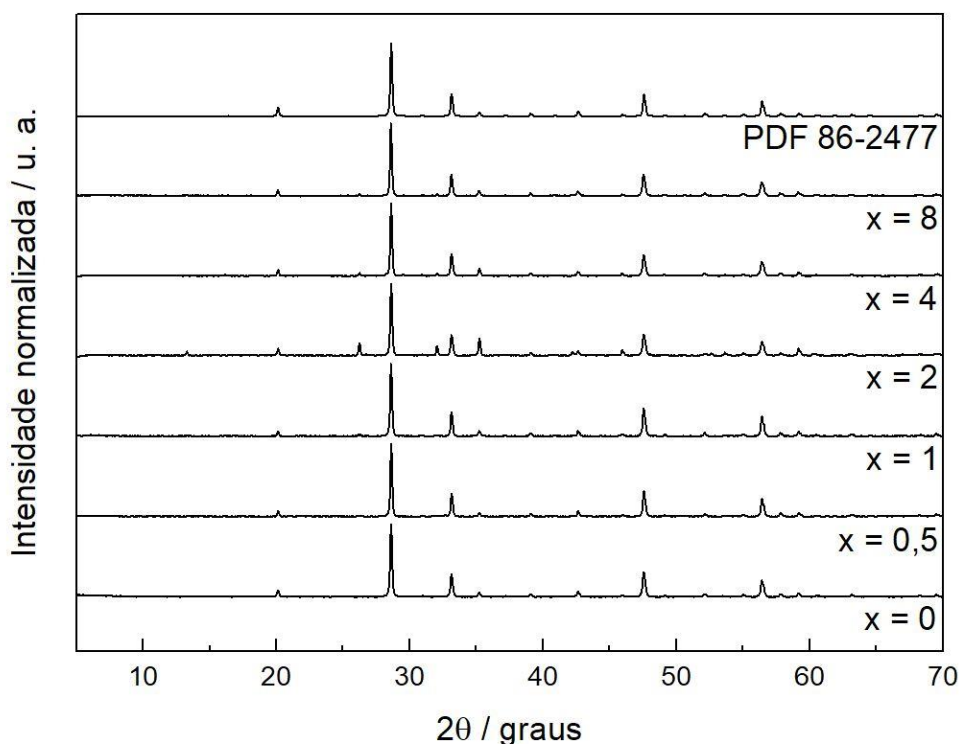


Figura 23: Difração de raios X das amostras $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ($x\%$), $x = 0, 0,5, 1, 2, 4, 8$, obtidas via tratamento térmico 900°C durante 4h com atmosfera de NH_4Cl dos precursores lamelares preparados via síntese hidrotérmica a 24h. Fonte: Obra do autor.

Todos os compostos, com exceção do $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (4%), foram obtidos com excelente cristalinidade ao serem comparados à ficha cristalográfica, o que mostra o sucesso da decomposição dos hidróxidos, mas não na obtenção do oxicloreto de gadolínio. Mesmo com atmosfera rica em íons cloreto, a incorporação do mesmo não foi evidenciada.

A única variável que difere dos compostos em que foi obtido GdOCl foi o tempo de síntese de 24h, em contraste a 12h. Uma possível explicação é a formação de uma morfologia mais “fechada” dos precursores lamelares com tempo de síntese maior, ou seja, menor concentração de defeitos pontuais, maior tamanho de partículas e menor porosidade, o que dificultaria a entrada dos íons cloreto durante o processo de decomposição.

O composto dopado com 4% de Eu^{3+} apresenta uma difração em $2\theta = 26,24^\circ$, o que possivelmente evidencia a formação parcial de GdOCl , associada à difração $hkl = 101$ localizada em $2\theta = 26,14^\circ$.

4.2.1.2 Tetraoxibrometo de gadolínio, $\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br}:\text{Eu}^{3+}$

Na Figura 25 estão apresentadas as difrações de raios X do tetraoxibrometo de gadolínio, $\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br}:\text{Eu}^{3+}$ (0,5, 1 e 4%), preparados a partir do tratamento térmico a 900°C e

duração de 4h com atmosfera de NH_4Br e N_2 como gás de arraste dos precursores produzidos via síntese hidrotérmica com duração de 12h, além da ficha cristalográfica referente a esse mesmo composto, PDF 41-48, com sistema cristalino ortorrômbico e grupo espacial *Bbmm*. A Figura 27 mostra a célula unitária do $\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br}$, com o gadolínio presente em dois sítios diferentes.

A formação do tetraoxibrometo de gadolínio no lugar do oxibrometo de gadolínio – GdOBr – pode ser explicada devido a diferença de raio iônico entre o íon brometo (185 pm) e íon cloreto (175 pm) em comparação ao raio iônico do O^{2-} (140 pm), privilegiando uma estrutura cristalina mais “aberta”, com célula unitária maior.

Para os compostos com dopagem de $\text{Eu}^{3+} = 2\%$ e 8% , a decomposição térmica resultou na formação de Gd_2O_3 . Com as mesmas condições de síntese dos precursores e mesmas condições de tratamento térmico, uma possível explicação para essa formação é diferença dos reatores hidrotérmicos usados na fabricação dos precursores, o que pode ter influenciado nas condições hidrotérmicas de síntese. Na Figura 26, temos as difrações de raios X do óxido de gadolínio para essas amostras, tendo as mesmas características estruturais descritas anteriormente.

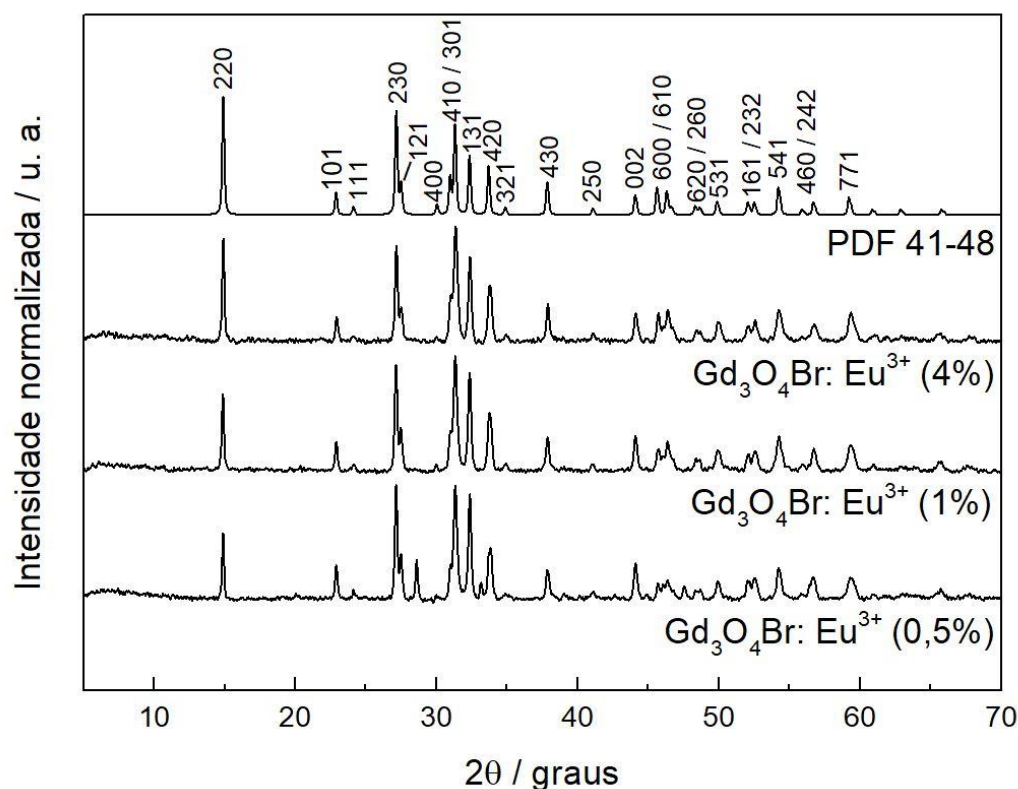


Figura 24: Difração de raios X das amostras $\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br}:\text{Eu}^{3+}$ (0,5, 1 e 4%), obtidas via tratamento térmico 900°C durante 4h com atmosfera de NH_4Br dos precursores preparados via síntese hidrotérmica a 12h. Fonte: Obra do autor.

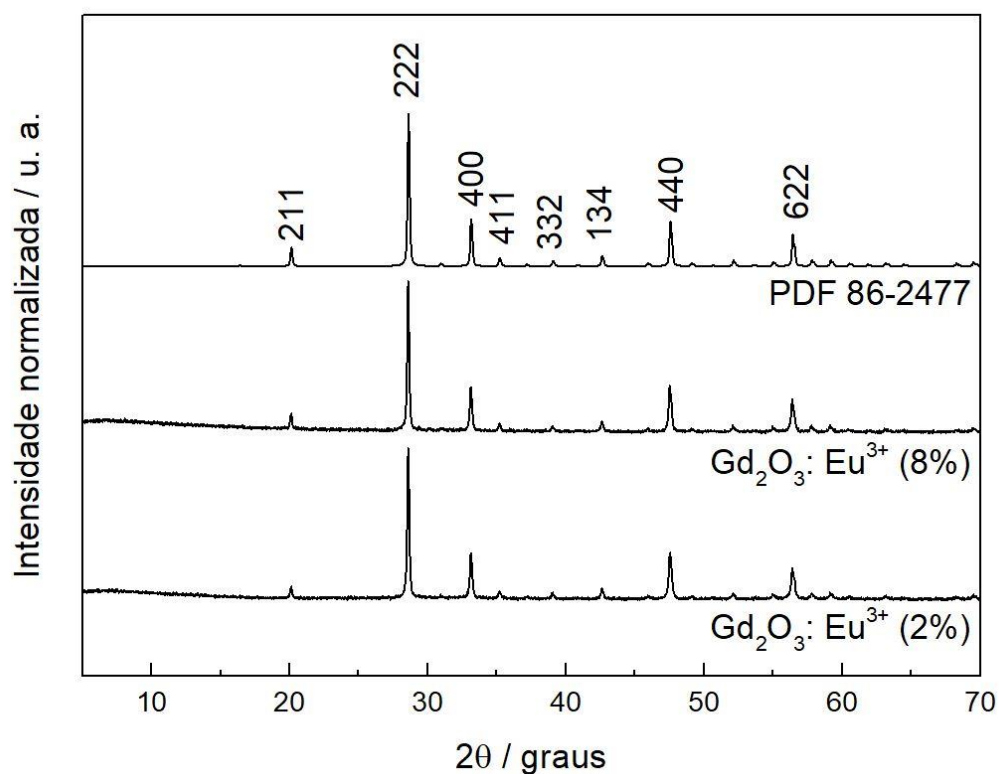


Figura 25: Difração de raios X das amostras $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (2 e 8%), obtidas via tratamento térmico 900°C durante 4h com atmosfera de NH_4Br dos precursores preparados via síntese hidrotérmica a 12h. Fonte: Obra do autor.

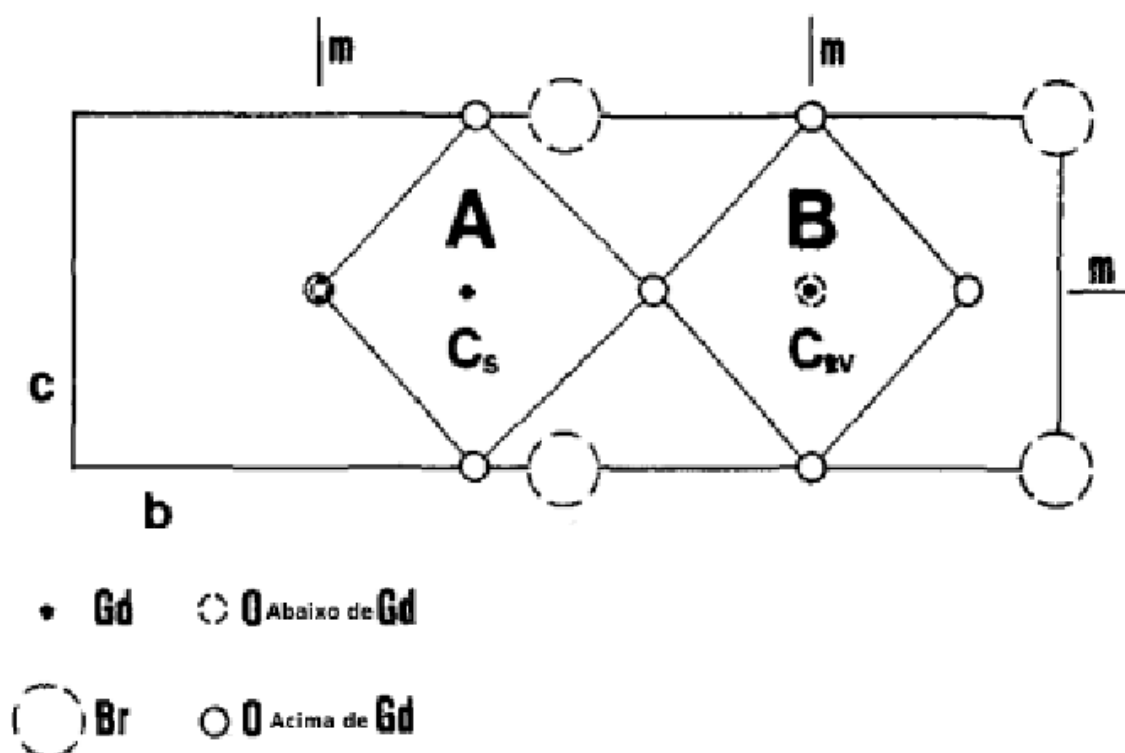


Figura 26: Célula unitária do $\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br}$, onde os íons gadolínio (III) estão presentes em dois tipos de sítios diferentes, sítio A, com simetria C_s e sítio B, com simetria C_{2v} . Fonte: adaptado de Es-Sakhi, Guillen, Garcia, Fouassier e Hagenmuller.

4.2.2 Espectroscopia eletrônica por reflectância difusa (RD) na região do UV-VIS

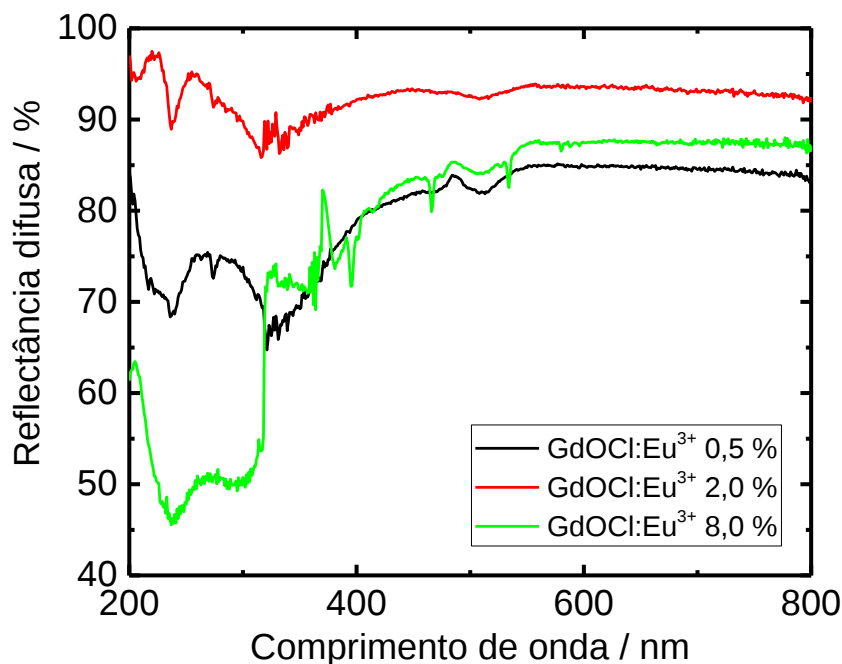


Figura 27: Espectros de reflectância difusa dos compostos GdOCl:Eu³⁺ (0,5; 2,0 e 8,0 %). Fonte: Obra do Autor.

Os espectros de reflectância difusa das amostras de GdOCl:Eu³⁺ para concentrações de Eu³⁺ de 0,5; 2,0 e 8,0 % estão representadas na Figura 28. As amostras apresentam perfis semelhantes de espalhamento de luz na região de baixa absorção (500-800 nm), no qual os espectros apresentam-se praticamente como linhas constantes e paralelas. Há diferenças de intensidade da linha base, as quais podem estar associadas aos diferentes tamanhos de partículas e agregados formados nas amostras. As absorções observadas nas amostras de menor concentração do dopante Eu³⁺ são a transição de transferência de carga, a absorção associada a transição BV → BC, além da absorção localizada no íon Gd³⁺ $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$. A amostra que contém 8,0% de Eu³⁺ apresentam além destas absorções supracitadas linhas relativas as transições intraconfiguracionais do Eu³⁺. Também vale destacar a sobreposição entre as bandas de absorção das transições BV → BC e a transição de transferência de carga O²⁻ → Eu³⁺. Como no caso dos precursores, há certa interferência na determinação do band gap pelo método de Wood-Tauc (a transição BV → BC foi considerada como direta permitida [59]). Nas amostras com menor concentração de Eu³⁺, isto é, 0,5 e 2,0 %, os valores obtidos de band gap são de 4,9 e 5,1 eV, enquanto para maior concentração de Eu³⁺ o valor obtido é relativamente menor, 4,3 eV.

4.2.3 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR)

4.2.3.1 Oxidocloreto de gadolínio, GdOCl: Eu³⁺

A Figura 29 mostra os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho (FT-IR) para as amostras de GdOCl nominalmente puro e dopado com íon Eu³⁺ (8%). Em ambos os espectros temos a presença de bandas em 3610-3530 cm⁻¹ referentes ao estiramento da ligação O-H, indicando a possível presença de água coordenada na estrutura. Para o composto dopado com íon Eu³⁺, pode-se notar uma pequena banda em 1400 cm⁻¹, referente ao estiramento da ligação CO₂. A presença de CO₂ na estrutura pode estar relacionada a carbonatação superficial proveniente do tratamento térmico a 900° C. Finalmente, temos os estiramentos em >750 cm⁻¹ referentes as ligações M-O. Nota-se que os perfis são diferentes para o composto nominalmente puro e para o composto dopado, devido a presença da ligação Eu-O além da ligação Gd-O. A tabela X apresenta a listagem das principais bandas observadas nos espectros.

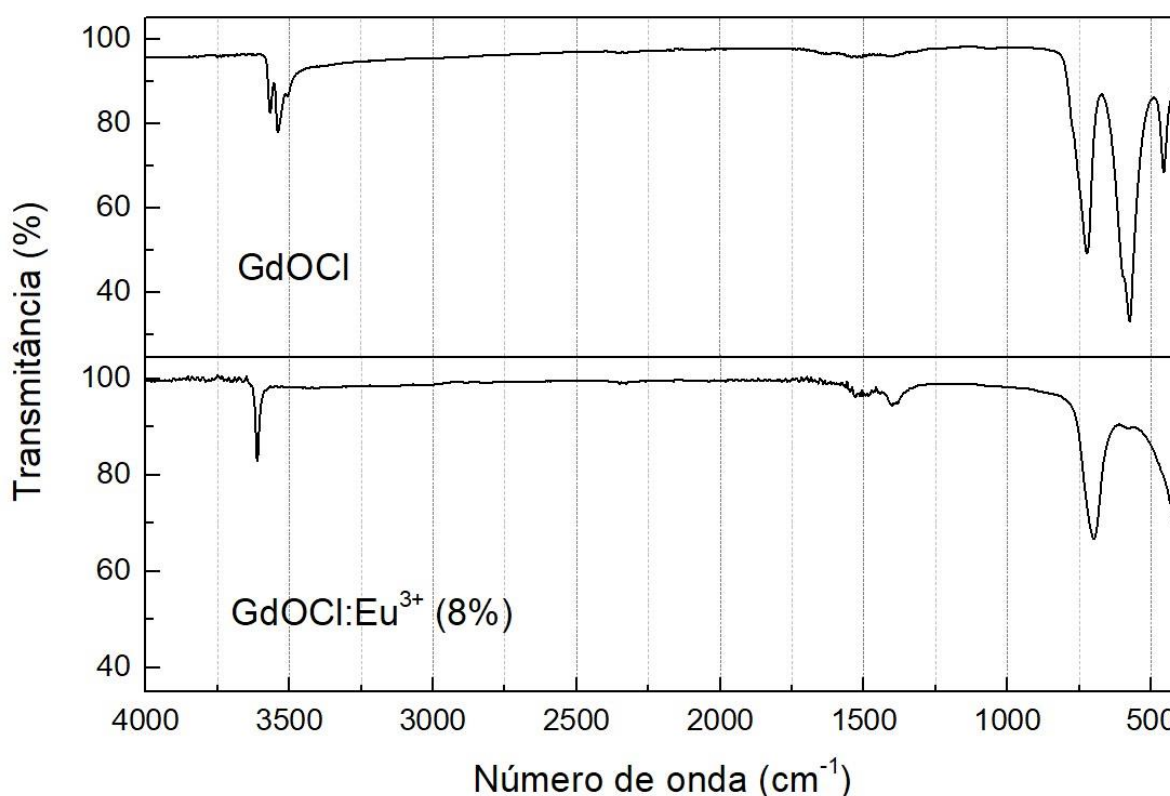


Figura 28: Espectros vibracionais na região do infravermelho (FT-IR) para o GdOCl nominalmente puro e dopado com Eu³⁺ (8%). Fonte: Obra do Autor.

Já na Figura 30, pode-se analisar os espectros vibracionais dentre todas as concentrações de dopagem. Nota-se uma semelhança grande entre todos os compostos com presença do íon dopante na presença dos estiramentos referentes à ligação O-H e na presença de CO₂, além do mesmo perfil nos estiramentos M-O. Já para o composto nominalmente puro, o estiramento da ligação O-H mostra uma maior concentração de água, pelo alargamento e deslocamento à direita, e como mencionado anteriormente, o perfil dos estiramentos M-O se mostra diferente, devido a ausência da ligação Eu-O. A baixa cristalinidade relativa reportada na difração de raios X também corrobora com as diferenças citadas.

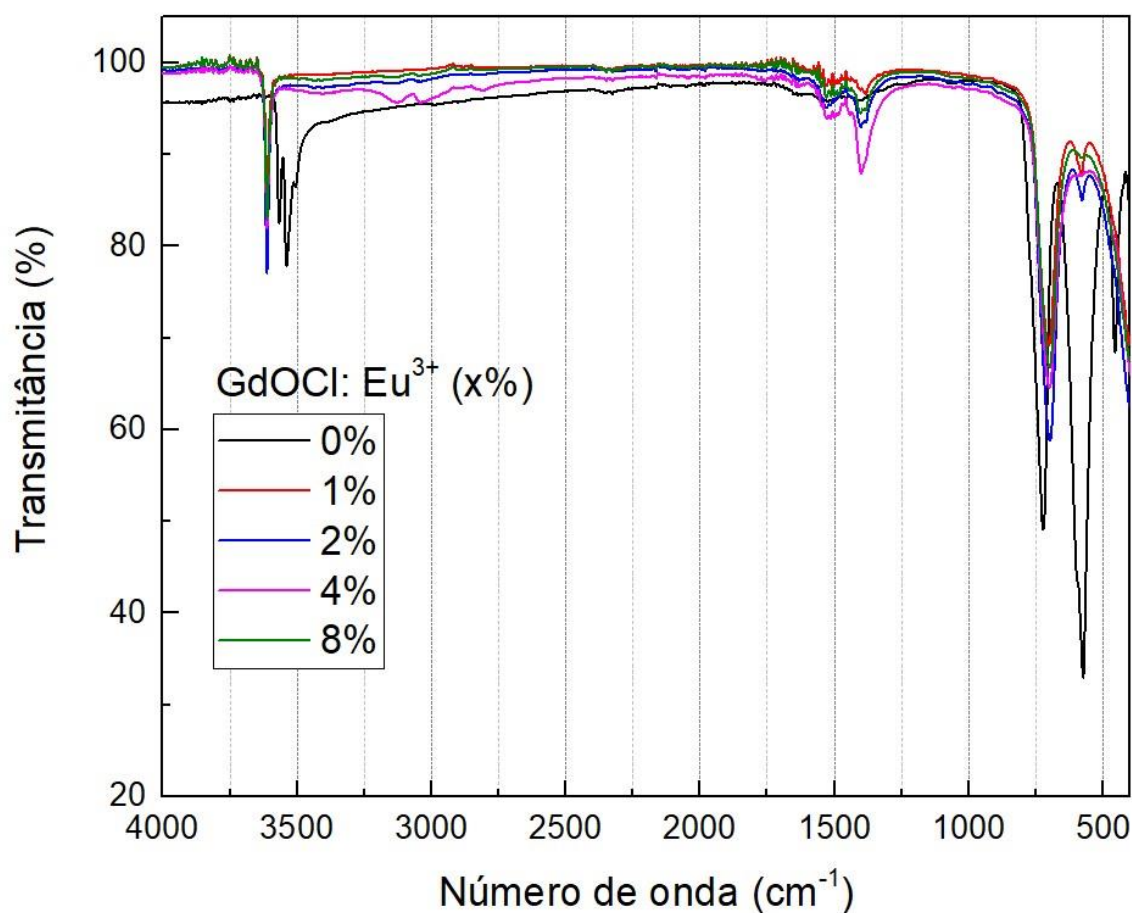


Figura 29: Espectros vibracionais na região do infravermelho (FT-IR) para diferentes dopagens com Eu³⁺ do GdOCl. Fonte: Obra do Autor.

Tabela 6: Atribuição das bandas observadas no espectro de absorção na região do infravermelho para o GdOCl nominalmente puro e dopado com Eu³⁺ (8%). Fonte: Obra do Autor.

Atribuição / cm ⁻¹	ν_{OH}	ν_{CO_2}	M-O
GdOCl	3540	-	>750
GdOCl: Eu ³⁺ (8%)	3600	1390	>750

4.2.4.1 Tetraoxibrometo de gadolínio, $\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br}:\text{Eu}^{3+}$

A Figura 31 mostra os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho (FT-IR) para as amostras de $\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br}$ nominalmente puro e dopado com íon Eu^{3+} (8%). Nota-se a ausência da banda referente à ligação O-H nos dois espectros, indicando a completa remoção de água no tratamento térmico. Em ambos os espectros se têm bandas em 2350 e 1500 cm^{-1} indicando a presença de CO_2 na estrutura. Da mesma forma que no GdOCl , isso é proveniente a carbonatação superficial ocorrida no tratamento térmico, além de uma possível e pequena incorporação de CO_2 dissolvido no solvente durante a etapa da síntese. Abaixo de 750 cm^{-1} se observa as bandas referentes à ligação M-O. Na difração de raios X não se observou diferença entre o composto nominalmente puro e os compostos dopados, o que corrobora com o mesmo perfil espectral no IR-FT. A Tabela 8 apresenta a listagem das principais bandas observadas nos espectros.

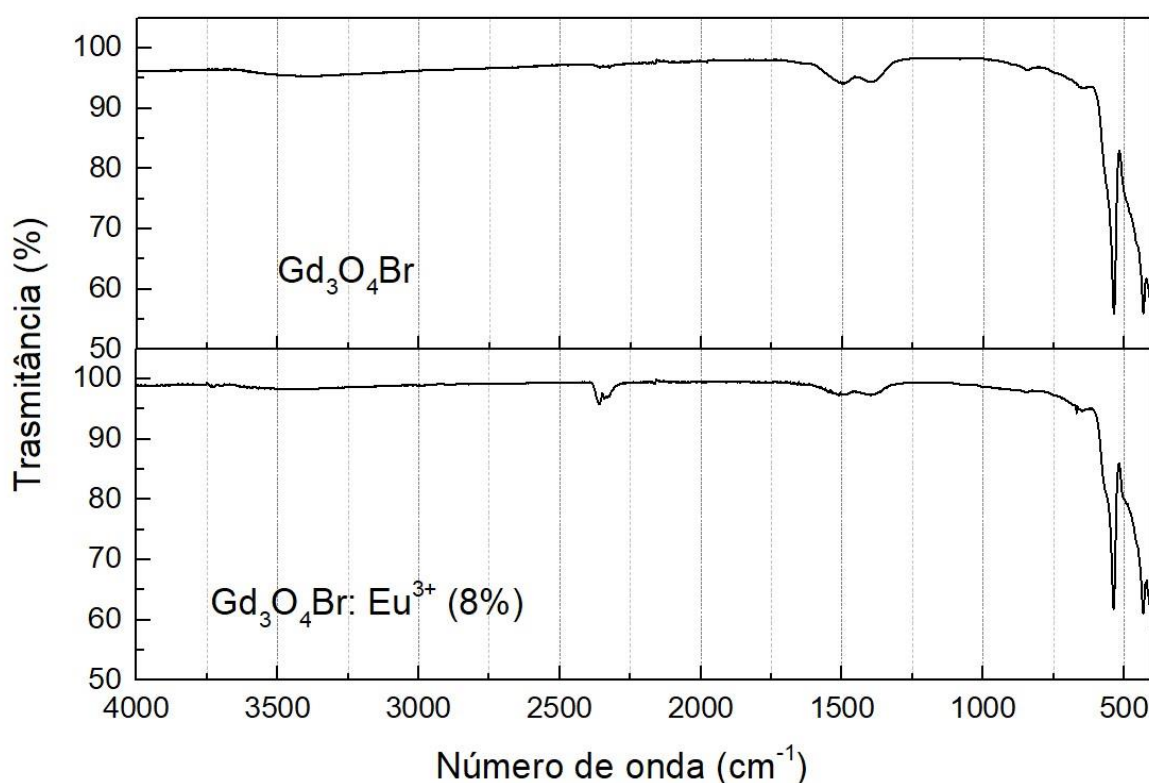


Figura 30: Espectros vibracionais na região do infravermelho (FT-IR) para o $\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br}$ nominalmente puro e dopado com Eu^{3+} (8%). Fonte: Obra do Autor.

Na Figura 32 temos os espectros vibracionais dentre todas as concentrações de íon dopante. Nota-se um perfil espectral semelhante dentre todos os compostos, com pequenas diferenças de intensidade. Para os compostos com 1, 0,5 e 4% de Eu^{3+} , é possível notar a presença de bandas alargadas na região de 3500 cm^{-1} , indicando a presença de água, provavelmente devido à sutis diferenças no processo de tratamento térmico e de secagem das amostras. Os estiramentos referêntes ao CO_2 estão presentes em todas as amostras.

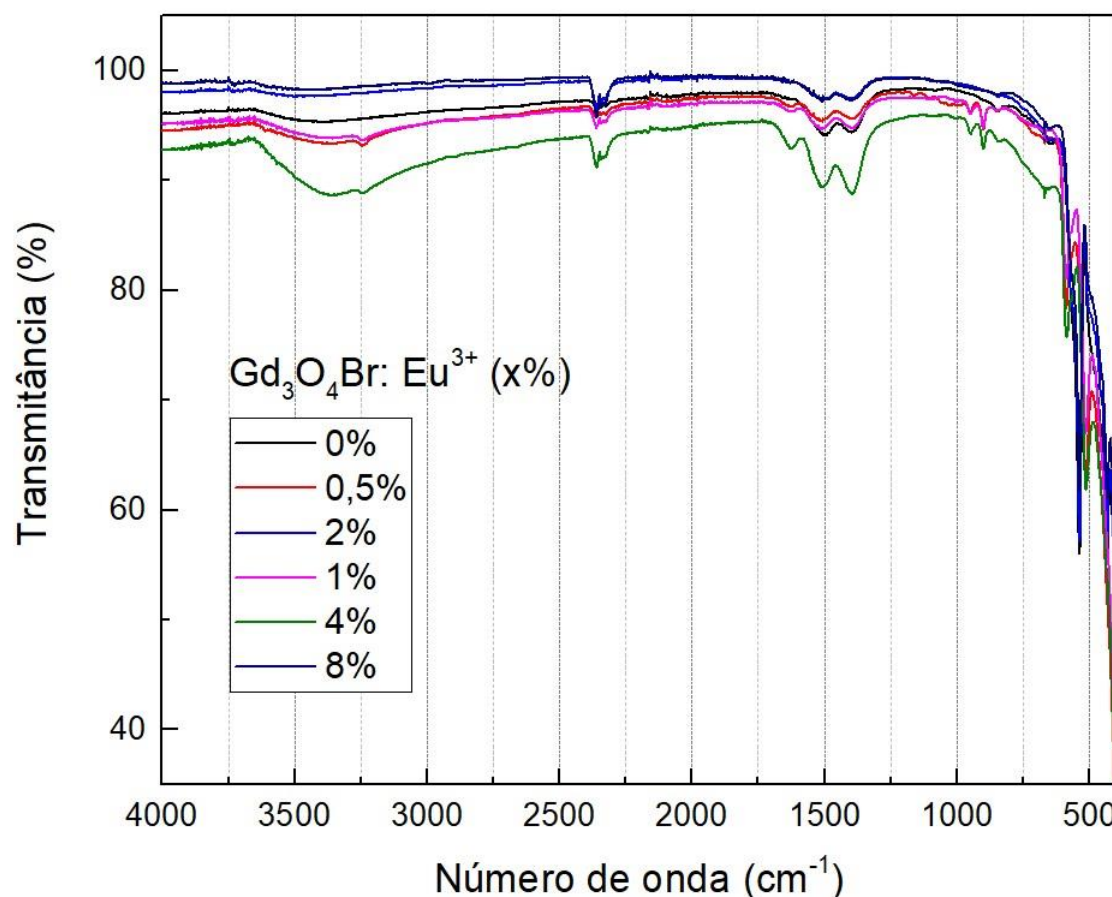


Figura 31: Espectros vibracionais na região do infravermelho (FT-IR) para diferentes dopagens com Eu^{3+} do $\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br}$. Fonte: Obra do Autor.

Tabela 7: Atribuição das bandas observadas no espectro de absorção na região do infravermelho para o $\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br}$ nominalmente puro e dopado com Eu^{3+} (4, 8%). Fonte: Obra do Autor.

Atribuição/ cm^{-1}	ν_{OH}	ν_{CO_2}	M-O
$\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br}$	-	2350/1500	>750
$\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br: Eu}^{3+}$ (4%)	3500	2350/1500	>750
$\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br: Eu}^{3+}$ (8%)	-	2350/1500	>750

4.2.4 Espectroscopia de Fotoluminescência (PLS)

4.2.4.1 Oxidocloreto de gadolínio, GdOCl: Eu³⁺

A Figura 33 apresenta os espectros de excitação das amostras GdOCl: Eu³⁺ (x%) que foram realizados monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com comprimento de onda situado em 623 nm. A banda com alta intensidade abaixo de 350 nm no espectro representa a transferência de carga (CT) entre Eu–O, além de excitações do íon Gd³⁺ em 280 nm e 312,5 nm, representando respectivamente as transições $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_j$ e $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_j$. Todas essas excitações de alta energia sugerem transferências de energia entre os ligantes e íons Gd³⁺ para os íons Eu³⁺. Acima de 350 nm temos transições intraconfiguracionais características do Eu³⁺, sendo as principais: $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ em 533 nm, $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ em 465 nm, $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ em 396 nm, $^7F_{0,1} \rightarrow ^5G_{2,3}$ em ~380 nm e $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$ em 362 nm.

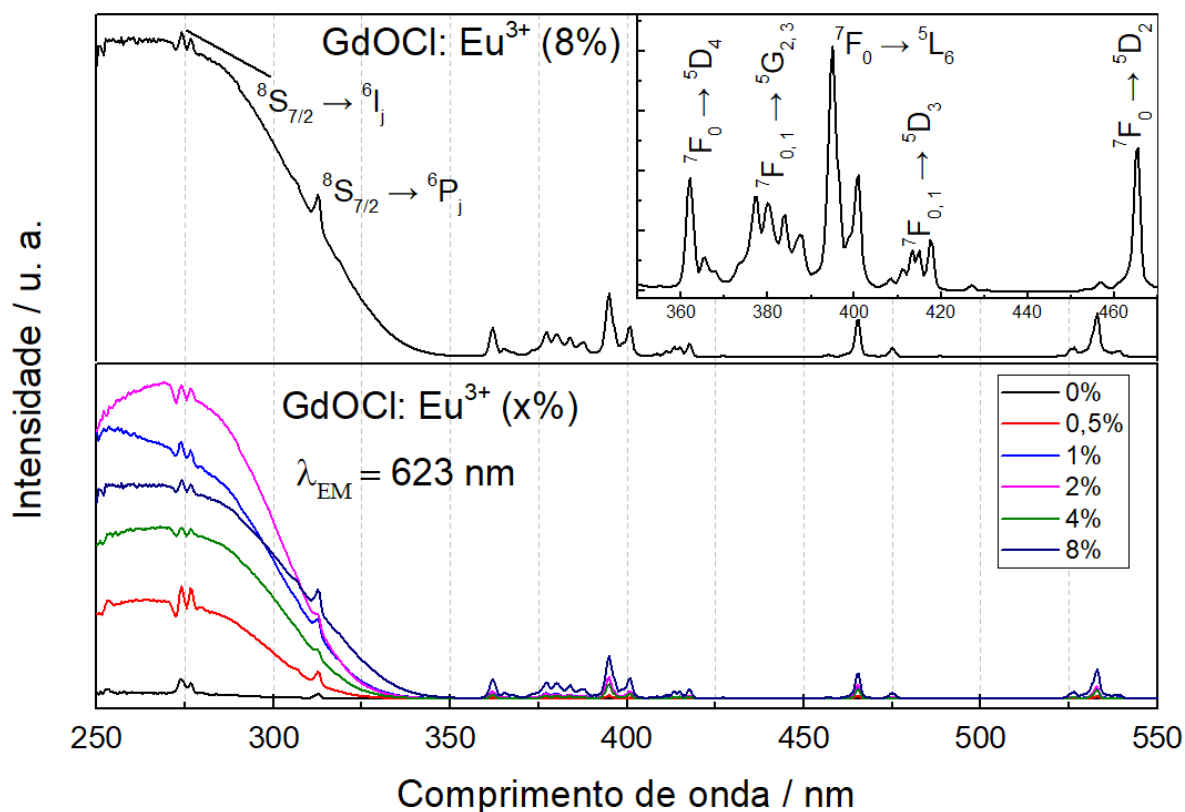


Figura 32: Espectros de excitação das amostras GdOCl: Eu³⁺ (x%), monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com λ_{EM} situado em 623 nm. Fonte: obra do autor.

Ao comparar as concentrações de dopagens, podemos ver diferenças na intensidade de excitação, principalmente na banda de transferência de carga e nas transições intraconfiguracionais do íon Gd^{3+} . Essas diferenças são atribuídas a eficiência da transferência de energia entre o O^{2-} e o Gd^{3+} para os íons dopantes, onde uma baixa concentração de dopantes implica em maior distância média entre os doadores e o Eu^{3+} , ocasionando em uma maior dificuldade de processamento de transferência de energia para os centros de emissão, porém, uma concentração muito alta de dopantes tem como consequência o efeito de supressão da luminescência por concentração (*concentration quenching*), onde transferências de energia entre os centros de emissão ocasionam decaimentos não-radiativos.

Já as excitações nas bandas características das transições intraconfiguracionais do Eu^{3+} apresentam intensidade, que aumenta proporcionalmente com a concentração de dopagem, visto que o mecanismo de excitação não envolve processos de transferência de energia e depende apenas da quantidade de íons dopantes na matriz.

O composto nominalmente puro apresenta bandas de baixa intensidade devido a pequenas contaminações com Eu^{3+} durante o processo de síntese.

Nas Figuras 34 e 35, estão presentes os espectros de emissão das amostras $\text{GdOCl}:\text{Eu}^{3+}$ (x%) que foram excitados monitorando as transições intraconfiguracionais do Gd^{3+} : $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_j$ e $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_j$, localizadas em 280 nm e 312,5 nm respectivamente. Essas bandas estão sobrepostas à banda de transferência de carga O–Eu. O espectro com excitação em 280 nm tem a amostra com concentração de 2% de Eu^{3+} com bandas mais intensas, o que é coerente com o espectro de excitação que apresenta maior intensidade nessa transição. Já para o espectro com excitação em 312,5 nm, a amostra com 8% de Eu^{3+} foi a mais intensa, refletindo sua maior intensidade de excitação nesse comprimento de onda. Ao comparar os dois espectros de excitação, pode-se notar que em 312,5 nm foi obtido uma intensidade absoluta maior para todos os compostos. Uma possível explicação para esse fenômeno é uma maior eficiência do processo de transferência de energia do estado menos energético $^6\text{P}_j$ do Gd^{3+} para os estados excitados do íon dopante em relação à excitação no nível $^6\text{I}_j$.

Os espectros isolados de emissão para o $\text{GdOCl}:\text{Eu}^{3+}$ (8%) nos dois comprimentos de onda de excitação estão presentes na Figura 36. Ambos apresentam perfis semelhantes, exceto

pela intensidade, onde podemos ver emissões características do Eu^{3+} referentes as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ com $J = 0, 1, 2, 3$ e 4.

As bandas de emissão da amostra nominalmente pura são consequência de pequenas contaminações com Eu^{3+} na síntese hidrotérmica e/ou no tratamento térmico dos precursores.

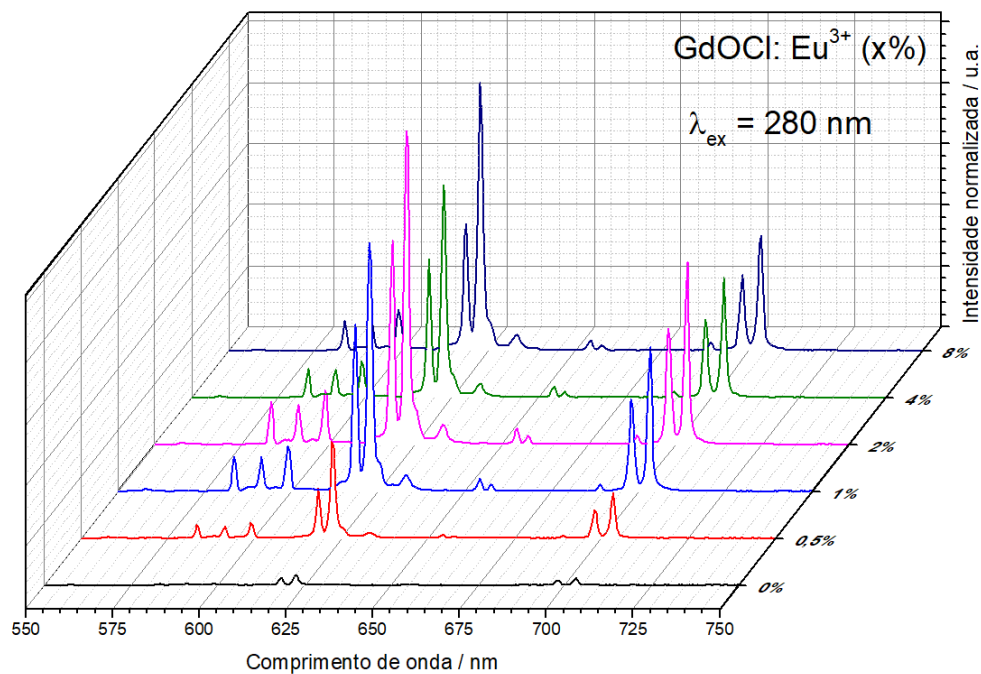


Figura 33: Espectro de emissão das amostras GdOCl:Eu^{3+} (x%), monitorando as transições $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$ com λ_{ex} em 280 nm. Fonte: Obra do autor.

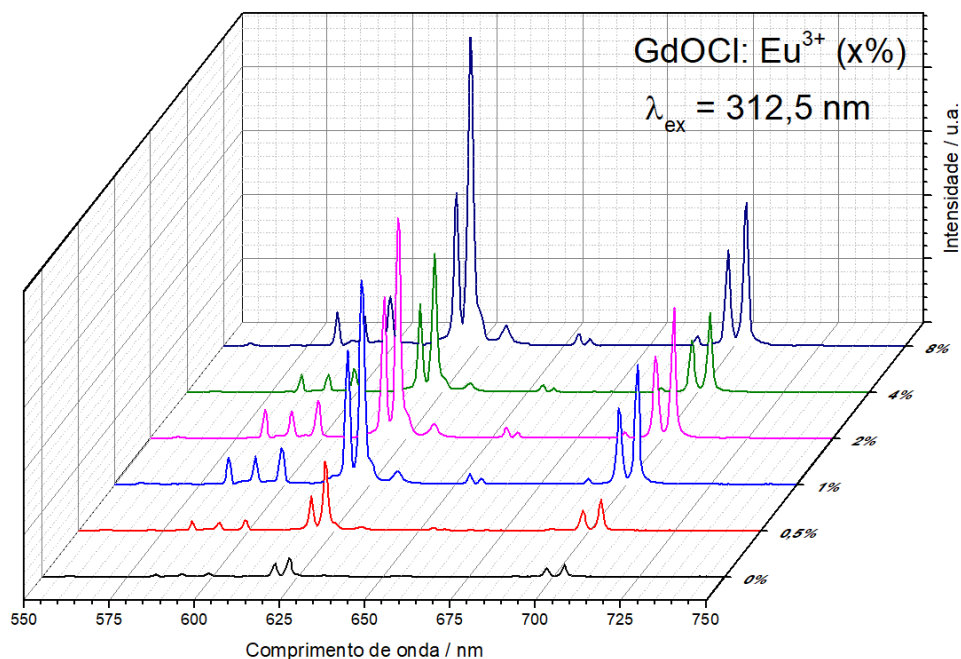


Figura 34: Espectro de emissão das amostras GdOCl:Eu^{3+} (x%), monitorando as transições $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_J$ com λ_{ex} em 312,5 nm. Fonte: obra do autor.

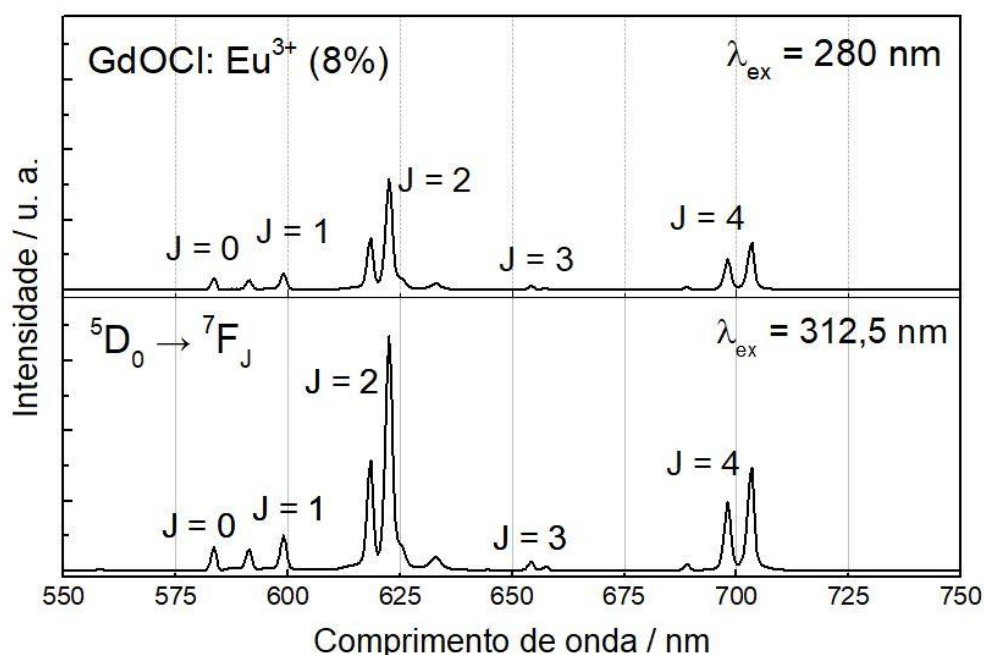


Figura 35: Espectros de emissão das amostras GdOCl: Eu³⁺ (8%), destacando as principais transições intraconfiguracionais de emissão do Eu³⁺. Fonte: obra do autor.

4.2.4.1 Tetraoxibrometo de gadolínio, Gd₃O₄Br:Eu³⁺

Na Figura 37 temos o espectro de excitação do Gd₃O₄Br: Eu³⁺ (x%), x = 0,5, 1 e 4 com comprimento de onda de emissão monitorado em 614 nm, referente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. De forma semelhante ao GdOCl:Eu³⁺, podemos observar a banda de transferência de carga Eu–O e as transições intraconfiguracionais do Gd³⁺ abaixo de 350 nm. Na região entre 350 e 500 nm temos as principais transições do Eu³⁺. Nota-se que a intensidade da banda de transferência de carga é muito alta em comparação às do Eu³⁺, evidenciando uma transferência de energia eficiente para o íon dopante.

O espectro com a maior intensidade na região do ultravioleta foi referente à amostra com concentração de 0,5% de Eu³⁺, já para as transições acima de 350 nm, a amostra com 4% apresentou maior intensidade. Uma possível explicação é a formação parcial de Gd₂O₃: Eu³⁺ na amostra com dopagem de 0,5%, devido ao pico na difração de raios X em $2\theta = 28,6^\circ$, que é característico desse composto e pela formação desse óxido para a dopagem de 2% e 8%. Já para as excitações do Eu³⁺, suas intensidades estão diretamente ligadas à quantidade de íon dopante, sem sinal de supressão da luminescência nessas concentrações.

Na Figura 38 temos o espectro de emissão do $\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br: Eu}^{3+}$ com comprimento de onda de excitação monitorado em 274 nm, referente ao conjunto de transições $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_j$. Um dos pontos importantes de se observar nesse espectro é a presença de vários componentes dentro das principais transições do Eu^{3+} , o que evidencia a presença do íon em dois sítios diferentes, confirmando as caracterizações por difração de raios X. A predominância da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e a presença de duas transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ mostram também a ausência de um centro de inversão para ambos os sítios do Eu^{3+} .

Na Tabela 9 estão apresentadas as intensidades relativas das principais transições de emissão do Eu^{3+} para os diferentes compostos sintetizados. Podemos reparar a dominância da intensidade relativa na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ para todos os óxidos, especialmente para o Gd_2O_3 e $\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br}$, o que os caracterizam bons compostos para aplicação em iluminação como luminóforos que emitem na região do vermelho, no qual o último se destaca pela largura de banda acentuada na região de 610 a 640 nm, consequência das múltiplas emissões dos íons Eu^{3+} em diferentes sítios.

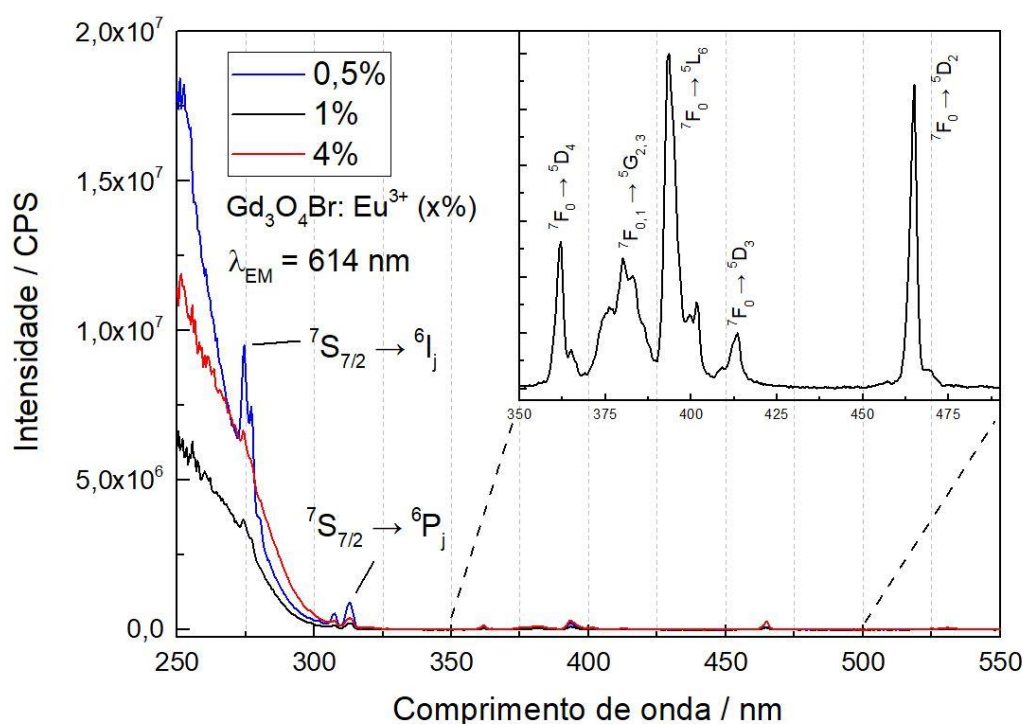


Figura 36: Espectros de excitação das amostras $\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br: Eu}^{3+}$ (x%), monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com λ_{EM} situado em 614 nm. Fonte: obra do autor.

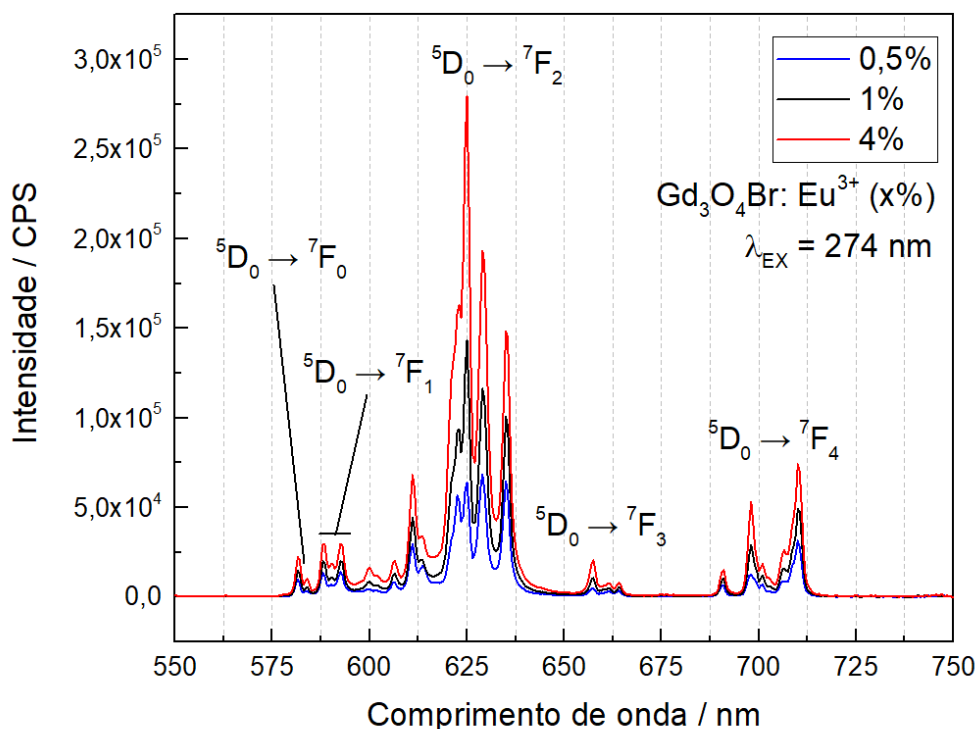


Figura 37: Espectros de emissão das amostras $\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br:Eu}^{3+}$ (x%), monitorando a transição $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_j$ com λ_{ex} em 274 nm. Fonte: obra do autor.

Tabela 8: Intensidades relativas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$) do Eu^{3+} para os compostos sintetizados. Fonte: Obra do autor.

Transição	$\text{Gd}(\text{OH})_3$	GdOCl	$\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br}$	Gd_3O_2
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	-	3	1	1
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	27	4	2	2
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	20	28	13	32
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	1	1	1	1
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	53	12	4	3

Na figura 39, estão os espectros de emissão do $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ (x%), $x = 2, 8$, provenientes do tratamento térmico dos precursores lamelares $\text{Gd}(\text{OH})_3$ sintetizados com GdBr_3 . O comprimento de onda de excitação foi de 274 nm, monitorando a transição $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_j$. O espectro de emissão é característico desse material, sendo compatível com amplos estudos sobre suas propriedades óticas.

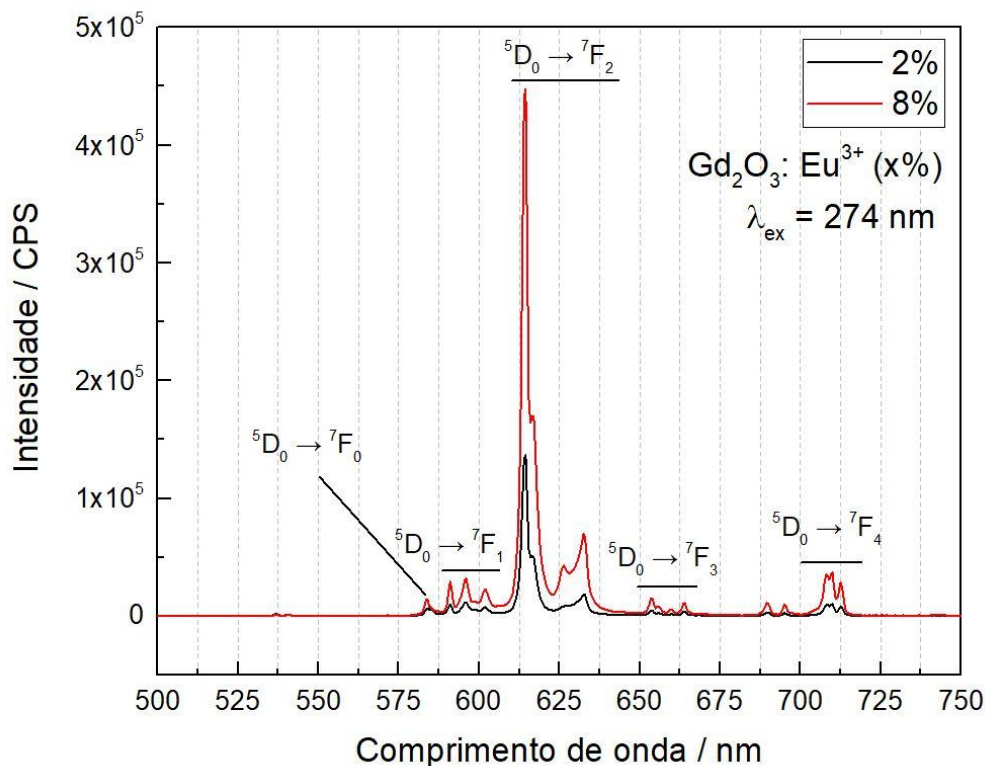


Figura 38: Espectros de emissão das amostras $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (x%), monitorando a transição ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_j$ com λ_{ex} em 274 nm. Fonte: obra do autor.

4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

4.2.5.1 Oxicloreto de gadolínio, $\text{GdOCl}:\text{Eu}^{3+}$

As Figuras 40, 41 e 42 apresentam as fotomicrografias do GdOCl nominalmente puro preparado pelo tratamento térmico dos precursores lamelares com ampliação de 10.000 vezes, 25.000 vezes e 80.000 vezes respectivamente. Do mesmo jeito que os precursores, pode-se notar uma boa dispersão das partículas sem formação notável de grandes aglomerados. As partículas se apresentam com formatos relativamente esféricos, com dimensões que variam aproximadamente entre 100 nm e 400 nm de diâmetro.

Como foi obtido divergência entre a morfologia dos precursores lamelares – que se apresentam como nanobastões unidimensionais – pode-se dizer que o processo de queima não se mostrou topostático, falhando em manter as formas peculiares características da síntese hidrotérmica. Isso pode estar associado às condições específicas de queima dos precursores, visto que para atingir a fase desejada – com a inserção do haleto, evitando o decaimento para Gd_2O_3 – foi necessário um tempo e uma temperatura altos.

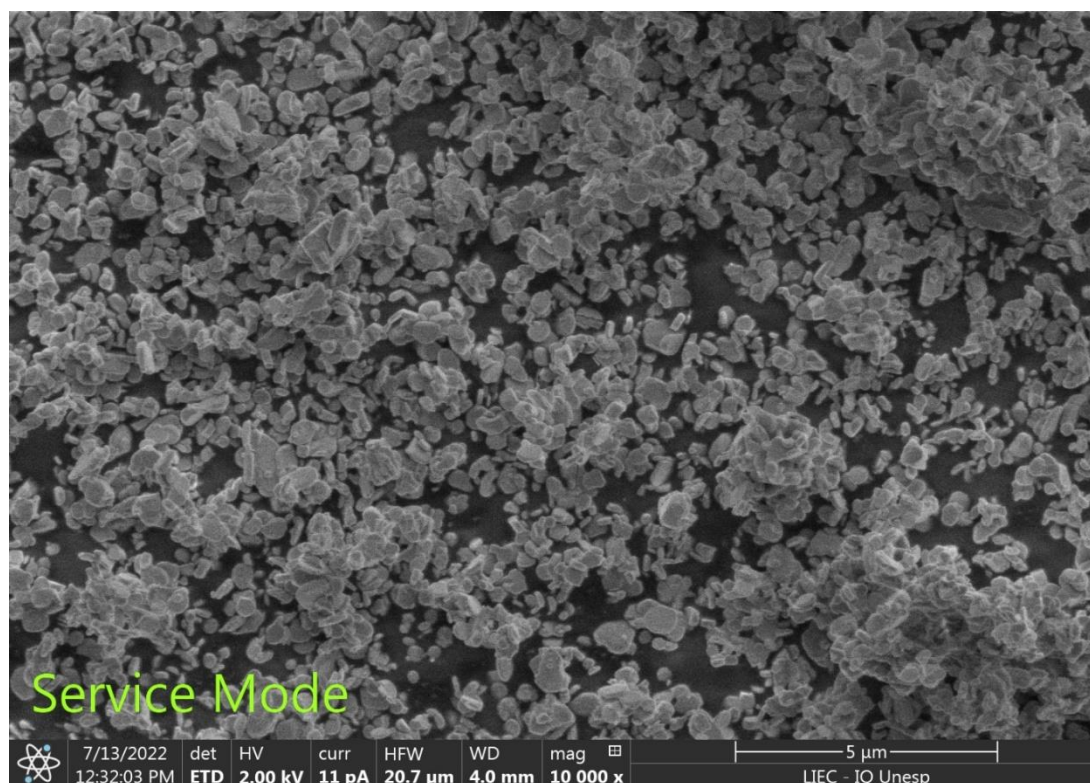


Figura 39: Fotomicrografia de varredura com ampliação de 10.000 vezes da amostra GdOCl, obtida via tratamento térmico dos compostos precursores. Fonte: Obra do autor.

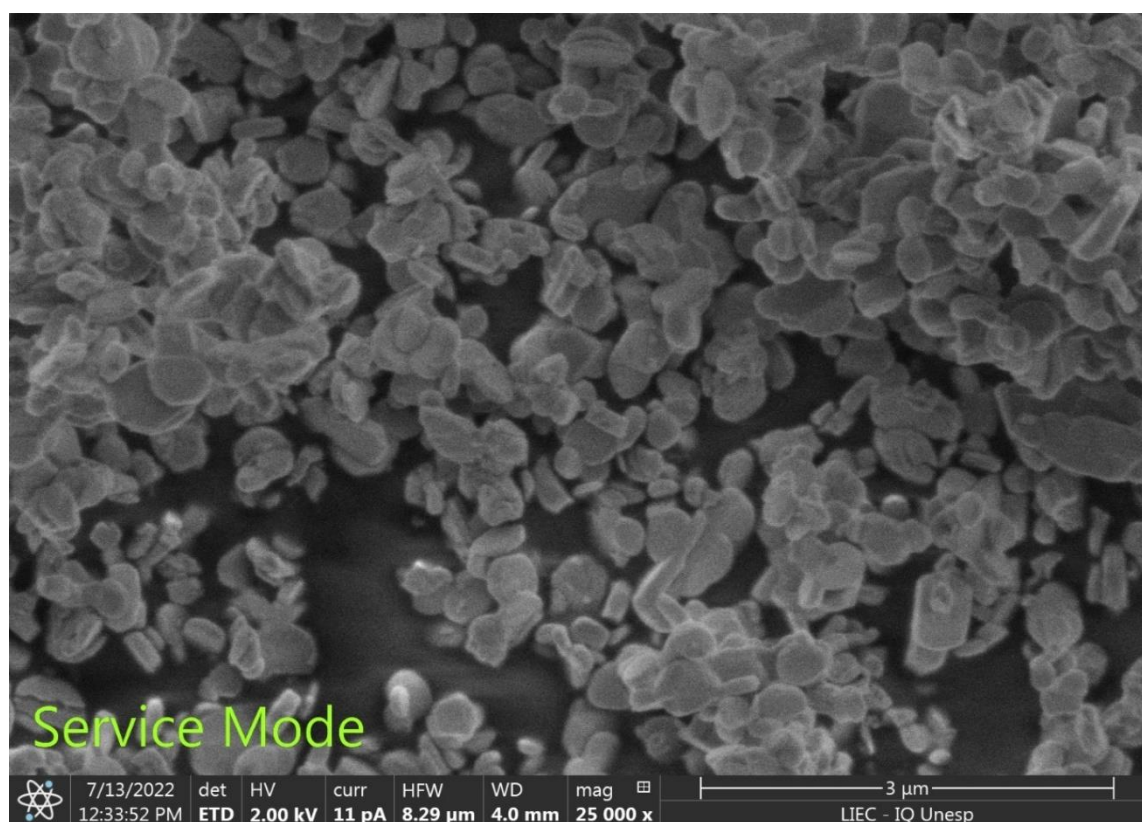


Figura 40: Fotomicrografia de varredura com ampliação de 25.000 vezes da amostra GdOCl, obtida via tratamento térmico dos compostos precursores. Fonte: Obra do autor.

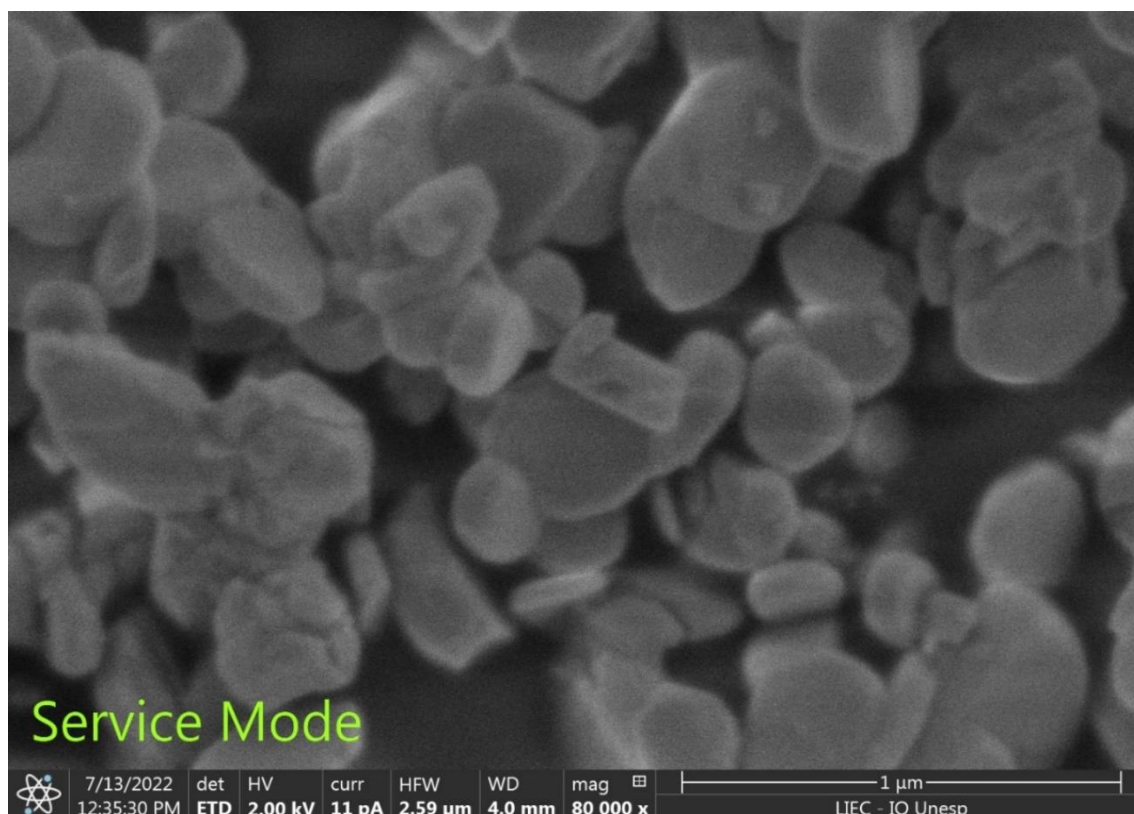


Figura 41: Fotomicrografia de varredura com ampliação de 80.000 vezes da amostra GdOCl, obtida via tratamento térmico dos compostos precursores. Fonte: Obra do autor.

A Figura 43 apresenta a fotomicrografia do GdOCl: Eu³⁺ (8%) preparado via queima dos precursores lamelares com ampliação de 10.000 vezes. Diferentemente dos precursores e do GdOCl nominalmente puro, foram formados aglomerados de partículas com tamanhos significativamente maiores (~3 a 5 µm) com formatos irregulares. Uma possível explicação para essa divergência na morfologia está na inibição de crescimento unidimensional nos precursores ocasionada pela maior concentração de dopagem, como já foi mencionado, e somado ao fato de que o tratamento térmico se mostrou não sucedido em ocasionar uma transformação topostática, têm-se uma maior dificuldade de controle morfológico e de tamanho das partículas.

Novas condições de queima e a caracterização por microscopia eletrônica de diferentes concentrações de dopagem serão necessárias para o desenvolvimento de metodologias a fim de ter mais controle sobre a morfologia dos óxidos cintiladores.

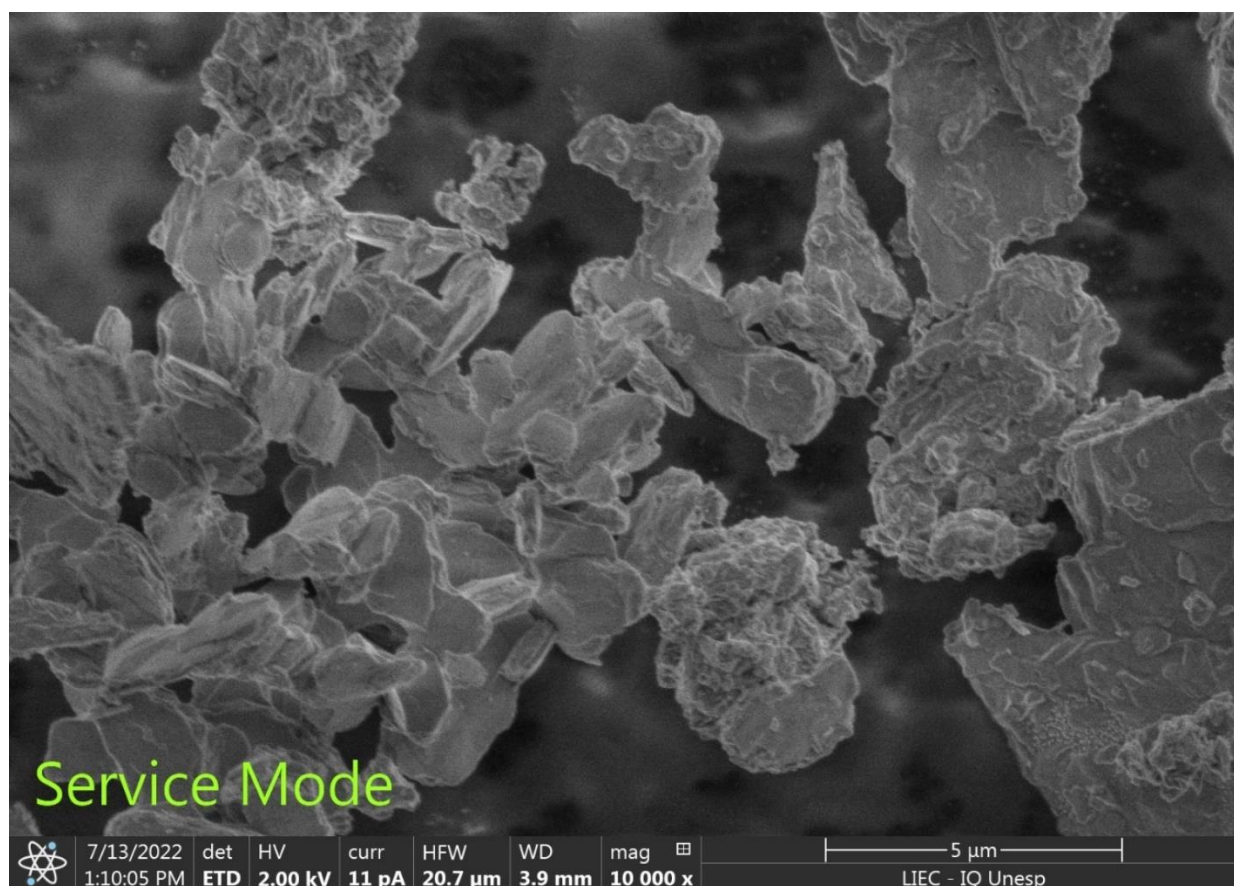


Figura 42: Fotomicrografia de varredura com ampliação de 10.000 vezes da amostra GdOCl:Eu³⁺, obtida via tratamento térmico dos compostos precursores. Fonte: Obra do autor.

4.2.5.2 Tetraoxibrometo de gadolínio, $\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br}:\text{Eu}^{3+}$

A Figura 44 apresenta a fotomicrografia do $\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br}:\text{Eu}^{3+}$ (8%) preparado via queima dos precursores lamelares com ampliação de 10.000 vezes. De forma muito semelhante ao $\text{GdOCl}:\text{Eu}^{3+}$ (8%), foram obtidas partículas maiores com tamanhos variando entre 3 e 5 μm , com algumas partículas menores aglomeradas na superfície dessas. Como a caracterização não foi realizada para os precursores dos tetraoxibrometos, não é possível investigar a ocorrência ou não de uma transformação topotática, porém, as conclusões para a obtenção de maior controle morfológico dadas para o $\text{GdOCl}:\text{Eu}^{3+}$ (8%) também se aplicam nesse caso.

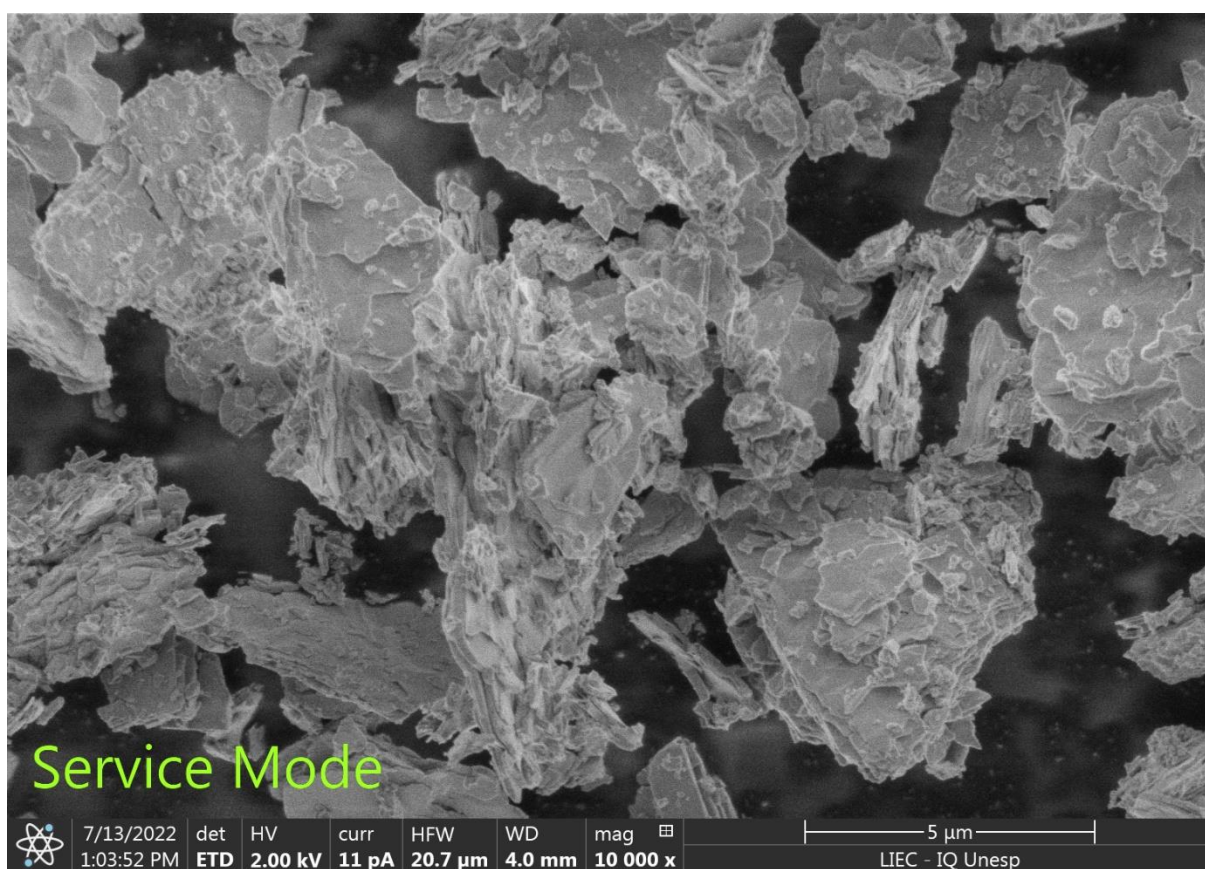


Figura 43: Fotomicrografia de varredura com ampliação de 10.000 vezes da amostra $\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br}:\text{Eu}^{3+}$ (8%), obtida via tratamento térmico dos compostos precursores. Fonte: Obra do autor.

4.2.6 Luminescência com excitação em raios X (XEOL)

4.2.6.1 Oxicloreto de gadolínio, GdOCl: Eu³⁺

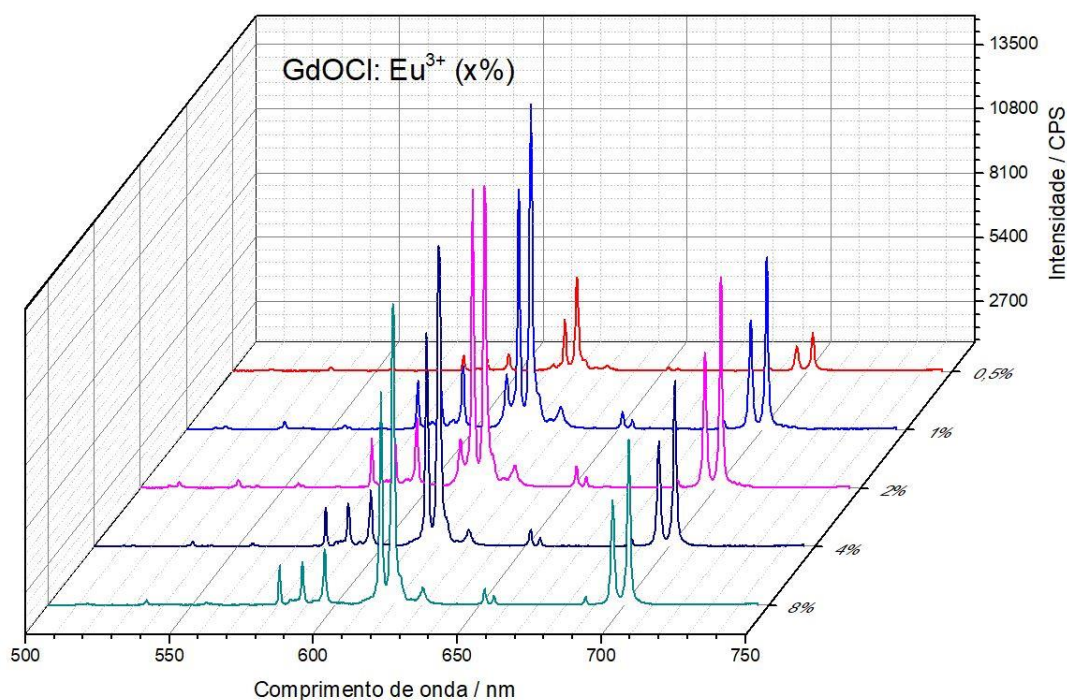


Figura 44: Espectros de emissão das amostras de GdOCl: Eu³⁺ (0,5, 1, 2, 4, 8%) por excitação de raios X. Fonte: Obra do Autor.

Os espectros de luminescência com excitação por raios X (XEOL) das amostras de GdOCl:Eu³⁺ x% (x = 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0) estão representados na Figura 45. Pode ser notado um perfil espectral semelhante ao obtido nas medidas de luminescência com excitação no UV-Vis, particularmente às medidas que possuem excitação em 275 nm, ou seja, excitação na transição $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_j$ do Gd³⁺. Deve ressaltar o importante papel da transferência de energia Gd³⁺ → Eu³⁺ nas medidas de XEOL, sendo observadas as transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (J = 0,1,2,3,4) situadas entre 575 e 720 nm. Todos os compostos apresentam uma transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ com apenas um componente, centrado em 580 nm, o que indica a presença de um único centro luminescentes de Eu³⁺ ocupando um sítio de baixa simetria. As linhas associadas a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ apresentam dois componentes, no entanto, a transição mais intensa $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ apresenta um componente a mais (centrado em 611,46 nm) nos compostos de baixa concentração de Eu³⁺ (x = 0,5; 1,0; 2,0) em relação aos compostos de maior concentração de Eu³⁺. Pela posição e natureza dos métodos de preparação utilizados, pode-se

inferir a presença de fases espúrias nestes compostos como por exemplo o óxido de gadolínio (Gd_2O_3), ou então a presença de maiores concentrações de íons Eu^{3+} sítios de mais baixa simetria localizados na superfície das partículas obtidos. Em ambos os casos se ressalta a versatilidade da técnica como uma caracterização analítico- estrutural de caracterização de materiais luminescentes. As diferenças entre os espectros de luminescência com excitação por raios X das amostras de $GdOCl:Eu^{3+}$ com 2,0 e 8,0 % de dopante estão representadas na Figura 45.

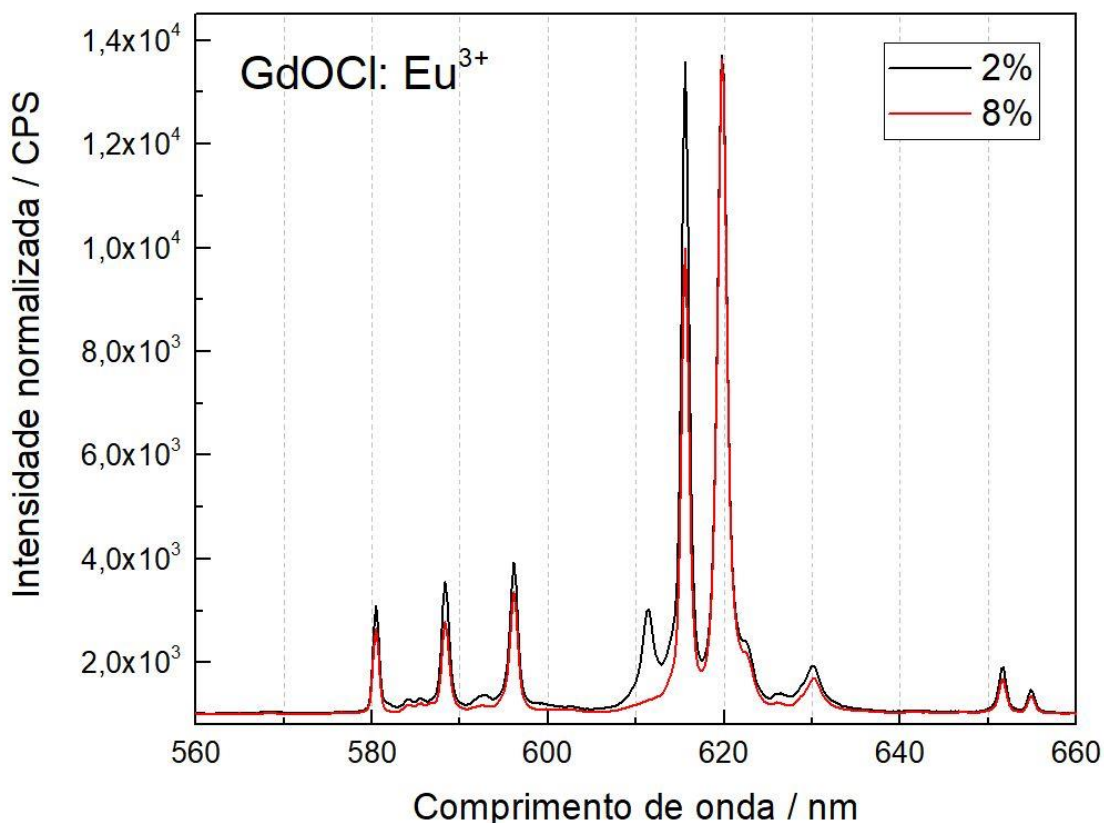


Figura 45: Espectros de emissão das amostras de $GdOCl:Eu^{3+}$ (2, 8%) por excitação de raios X. Fonte: Obra do Autor.

Baseado na expressão para a transferência de energia de Dexter para interações multipolares, a partir da aproximação de Reisfeld [60-62] é possível obter uma expressão que correlaciona a intensidade de emissão luminescente (I) com a concentração do ativador (x) presente na amostra, isto é,

$$\frac{I}{x} \propto \frac{\beta}{x^{\theta/3}}$$

Equação 5

na qual β é uma constante arbitrária e θ define o tipo de interação multipolar responsável pela transferência de energia, isto é, para $\theta = 6$ a interação é do tipo dipolo-dipolo; para $\theta = 8$ a interação é do tipo dipolo-quadrupolo e para $\theta = 10$ a interação é do tipo quadrupolar-quadrupolar. Tanto nas medidas de luminescência com excitação UV (275 nm), quanto nas medidas de luminescência com excitação por raios X, a supressão por concentração ocorre em 2% de Eu^{3+} . As curvas de supressão da luminescência, considerando-se a emissão integrada dos espectros de XEOL e luminescência com excitação UV estão na Figura 47. Os valores obtidos para a intensidade integrada foram normalizados em relação ao ponto de maior intensidade (2% de Eu^{3+}) para fins de comparação.

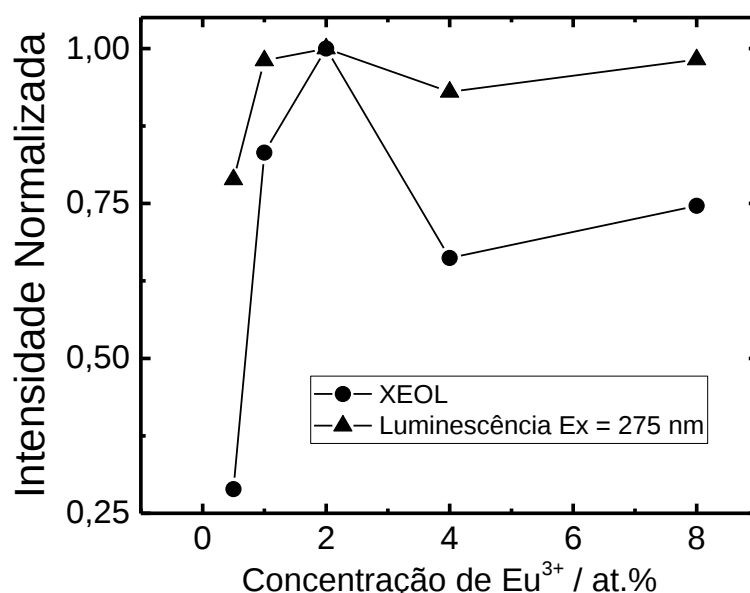


Figura 46: Curvas de supressão da luminescência para a emissão integrada do XEOL e luminescência com excitação UV das amostras de $\text{GdOCl}:\text{Eu}^{3+}$. Fonte: Obra do autor.

As curvas de supressão da luminescência com a concentração podem ser linearizadas pela aplicação da função logaritmo em ambos os lados da **Equação 5**, na qual o coeficiente angular é igual a $-\theta/3$, determinando o mecanismo de transferência de energia nos compostos obtidos tanto nas medidas de luminescência com excitação UV, quanto no XEOL. Em ambos os casos as correlações obtidas são excelentes (0,978 para a luminescência com excitação UV e 0,999 para o XEOL). Os coeficientes angulares obtidos, no entanto, são relativamente pequenos, sendo -1,10663 e -1,00975 respectivamente. Estes coeficientes levam a determinação de $\theta = 3,3$ e $\theta = 3,0$. Pelas características do sistema em estudo e pela aproximação realizada

considera-se para as duas energias de excitação $\theta \sim 6$, o que está de acordo com um mecanismo do tipo dipolo-dipolo para a transferência de energia entre os íons Eu^{3+} .

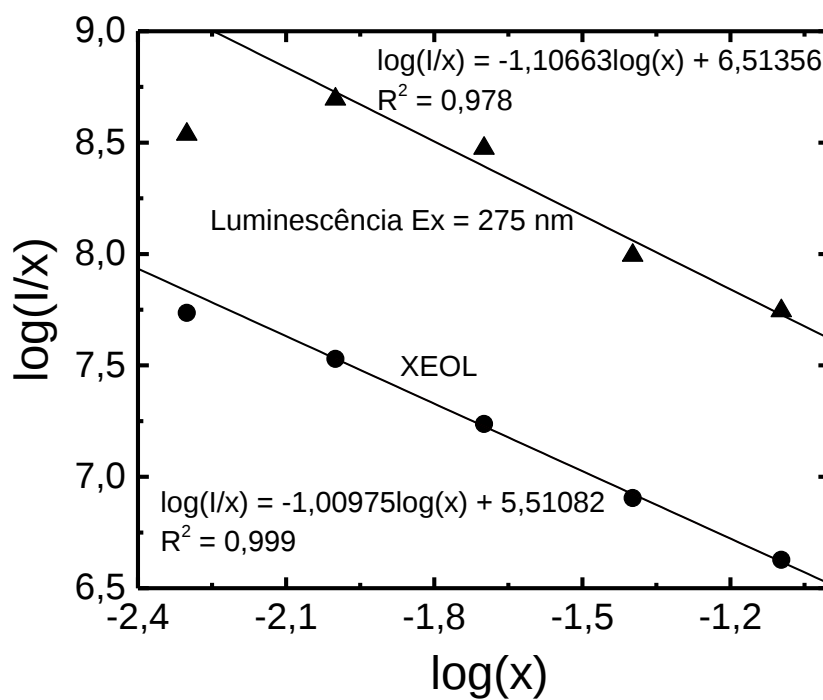


Figura 47: Curvas de supressão da luminescência linearizadas. Fonte: Obra do autor.

CONCLUSÃO

Nesse trabalho obteve-se a partir da decomposição térmica de precursores lamelares via síntese hidrotérmica os compostos cintiladores GdOCl: Eu^{3+} e $\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br: Eu}^{3+}$ (0, 0,5, 1, 2, 4, 8%). Tais compostos foram devidamente caracterizados estrutural e espectroscopicamente, e pôde se avaliar suas propriedades como luminóforos e cintiladores.

Os precursores apresentaram tamanhos de partículas na casa dos 200 nm, com morfologia de nanobastões característica metodologia via síntese hidrotérmica. Após o tratamento térmico de 900 C por um período de 4 horas as amostras obtidas apresentaram partículas de tamanhos micrométricos (3 a 5 micrômetros) com morfologia diversa.

Estruturalmente, os compostos apresentaram estrutura cristalina adequada sem a presença de fases indesejadas, porém, as partículas não mantiveram a morfologia de nanobastões obtida nos precursores (transformação topotática), provavelmente por conta das condições de tratamento térmico. A presença de água coordenada e adsorvida, além de CO_2 , como mostrado na espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR), também está relacionada com a metodologia.

A espectroscopia eletrônica por reflectância difusa (RD) apresentou perfis semelhantes de espalhamento de luz na região de baixa absorção, com diferenças de intensidade da linha base, as quais provavelmente estão associadas aos diferentes tamanhos de partículas e agregados formados nas amostras. As absorções observadas nas amostras são a transição de transferência de carga, a absorção associada a transição $\text{BV} \rightarrow \text{BC}$, além da absorção localizada no íon $\text{Gd}^{3+} {}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_j$.

Com a espectroscopia de fotoluminescência (PLS) foi possível avaliar as propriedades luminescentes desses materiais, fazendo colocações sobre o ambiente químico e a simetria local do íon Eu^{3+} através das intensidades das suas principais transições.

Com a luminescência com excitação em raios X foi possível avaliar as propriedades cintiladores dos materiais, além de investigar o efeito de supressão da luminescência correlacionado à concentração de dopante nas amostras.

PERSPECTIVAS

Para melhor compreensão dos materiais sintetizados, eis algumas perspectivas para trabalhos futuros:

- Síntese e caracterização de GdOCl e $\text{Gd}_3\text{O}_4\text{Br}$ dopados com outros lantanídeos como centros luminescentes (Pr^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} , Ce^{3+}).
- Obtenção de hidróxidos lamelares de terras-raras via síntese hidrotérmica para a obtenção dos compostos.
- Variar parâmetros de tratamento térmico para obtenção de uma transformação topotática dos precursores nos óxidos.
- Avaliação do efeito dos defeitos estruturais do material na luminescência de excitação por raios X.

REFERÊNCIAS

- 1 PERRELA, Rafael V.; FILHO, Paulo Cesar. Introdução à química das terras raras. In: FILHO, Paulo Cesar de Sousa ; JUNIOR, Airton Germano Bispo; SIGOLI, Fernando Aparecido (orgs.). **Lantanídeos: química, luminescência e aplicações**. Campinas: Editora Átomo, 2022.
- 2 MIESSLER, L. Gary; TARR, A. Donald. **Inorganic Chemistry**. Prentice Hall, 1999.
- 3 JUNIOR, Airton Germano Bispo; MONTEIRO, Jorge Henrique Santos Klier; FILHO, Paulo Cesar de Sousa; SIGOLI, Fernando Aparecido. Propriedades espectroscópicas de Ln. In: FILHO, Paulo Cesar de Sousa ; JUNIOR, Airton Germano Bispo; SIGOLI, Fernando Aparecido (orgs.). **Lantanídeos: química, luminescência e aplicações**. Campinas: Editora Átomo, 2022.
- 4 COTTON, S. Lanthanide and Actinide Chemistry. John Wiley & Sons Ltd, 2006.
- 5 BETTENCOURT-DIAS, Ana. The Electronic Structure of the Lanthanides. In: ATWOOD, David (editor). **The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications**. Lexington: EBIC Books, 2012.
- 6 ENDE, Brian M.; AARTS, Linda; MEIJERINK, Andries. Lanthanide ions as spectral converters for solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 11, p. 11081-11095, setembro de 2009.
- 7 JUNIOR, Airton Germano Bispo; FILHO, Paulo Cesar de Sousa; SIGOLI, Fernando Aparecido. Aspectos gerais da luminescência. In: FILHO, Paulo Cesar de Sousa ; JUNIOR, Airton Germano Bispo; SIGOLI, Fernando Aparecido (orgs.). **Lantanídeos: química, luminescência e aplicações**. Campinas: Editora Átomo, 2022.
- 8 KRAUSER, M. O. **Avaliação das propriedades luminescentes de cintiladores baseados em oxihaletos de gadolínio GdOX:Eu³⁺**. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.
- 9 WALSH, Brian M. Judd-Ofelt theory: principles and practices. **Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing**, Dordrecht, p 403–433, 2006.
- 10 BINNEMANS, Koen. **Interpretation of europium(III) spectra**. Heverlee: Coordination Chemistry Reviews, 2015.

- 11 JUNIOR, Airton Germano Bispo; FILHO, Paulo Cesar de Sousa; SIGOLI, Fernando Aparecido. Luminóforos baseados em Ln aplicados em diodos emissores de luz. In: FILHO, Paulo Cesar de Sousa ; JUNIOR, Airton Germano Bispo; SIGOLI, Fernando Aparecido (orgs.). **Lantanídeos: química, luminescência e aplicações**. Campinas: Editora Átomo, 2022.
- 12 BLASSE, George; DRIKSEN, Gradus J.. The luminescence of some lanthanide decatungstates and other polytungstates. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**. Volume 43, n. 11, p. 2847-2853, 1981.
- 13 BOYER, L.; PIRIOU, B.; CARPENA, J.; LACOUT, L. Study of sites occupation and chemical environment of Eu³⁺ in phosphate-silicates oxyapatites by luminescence. **Journal of Alloys and Compounds**. V. 331, n. 2, p. 143-152, 2000.
- 14 BLASSE, G. Scintillator materials. **Chemistry of Materials**, v. 6, n. 9, p. 1465-1475, 1994.
- 15 PEURRUNG, A. Materials science for nuclear detection. **Materials Today**, v. 11, n. 3, p. 50-54, 2008.
- 16 NIKL, M. Scintillation detectors for x-rays. **Measurement Science and Technology**, v. 17, n. 4, p. R37, 2006.
- 17 BIZARRI, G. Scintillation mechanisms of inorganic materials: From crystal characteristics to scintillation properties. **Journal of Crystal Growth**. v. 312, p. 1213-1215, 2010.
- 18 SCINTILLATION Crystals. **Saint-Gobain**. Disponível em: <https://www.crystals.saint-gobain.com/radiation-detection-scintillators/crystal-scintillators>. Acesso em 16/11/2022.
- 19 VIERERBL, L.; KOLROS, A.; VRATISLAVSKÁ, H. A. Long Term Afterglow of Solid Scintillators. **Radiation Protection Dosimetry**. v. 198, n. 9-11, p. 666-669, 22 de Agosto de 2022.
- 20 WHAT are scintillator materials? **Scintillator Materials Group**. Disponível em: <http://web.stanford.edu/group/scintillators/scintillators.html>. Acesso em: 16/11/2022.
- 21 BRITANNICA. "photoelectric effect". **Encyclopedia Britannica**, 11 Nov. 2022, <https://www.britannica.com/science/photoelectric-effect>. Acesso em 17/ 11/2022.
- 22 DERENZO, S. E.; WEBER, M. J.; BOURRET-COURCHESNE, E.; KLINTENBERG, M. K. The quest for the ideal inorganic scintillator. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 505, n. 1-2, p. 111-117, 2003.

- 23 BELSKY, A. N.; KRUPA, J. C. Luminescence excitation mechanisms of rare earth doped phosphors in the VUV range. **Displays**, v. 19, n. 4, p. 185-196, 1999.
- 24 LECOQ, P. Scintillation Mechanisms in Inorganic Scintillators. In: (Ed.). **Inorganic Scintillators for Detector Systems: Physical Principles and Crystal Engineering**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006. p.81-122.
- 25 AHMED, S. N. Scintillation detectors and photodetectors. In: (Ed.). **Physics and engineering of radiation detection**. San Diego: Academic Press, 2007. cap. 6, p. 319-422.
- 26 UNSCEAR. Report 2008. **United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation**. 2008 Report to the general assembly.
- 27 ROCHA, J. G.; LANCEROS-MENDEZ, S. Review on X-ray Detectors Based on Scintillators and CMOS Technology. **Recent Patents on Electrical Engineering**. v. 4, p. 16-41, 2011.
- 28 ZHAO, W.; SAKURAI, K. CCD camera as feasible large-area-size x-ray detector for x-ray fluorescence spectroscopy and imaging. **Review of Scientific Instruments**. v. 88, 2017.
- 29 AHMAD, M.I.; AB. RAHIM, M.H; NORDIN, R.; MOHAMED, F.; ABU-SAMAH, A.; ADBULLAH, N.F.; Ionizing Radiation Monitoring Technology at the Verge of Internet of Things. **Sensors**. V. 21, p. 7629, 2021.
- 30 SAHA, G.B. Gas-Filled Detectors. **Physics and Radiobiology of Nuclear Medicine**. p. 71-80. 2006.
- 31 NAKAYAMA, K.; NAKAMURA, T. X-Ray Fluorescence Spectroscopy for Geochemistry. **In Treatise on Geochemistry; Elsevier BV**. p. 181–194, 2013.
- 32 JOHARY, Y. H.; TRAPP, J.; AAMRY, A.; AAMRI, H.; TAMAN, N.; SULIEMAN, A. The suitability of smartphone camera sensors for detecting radiation. **Scientific Reports**. v. 11, 2021.
- 33 LECOQ, P. Development of new scintillators for medical applications. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 809, p. 130-139, 2015.
- 34 22 WEBER, M. J. Inorganic Scintillators: today and tomorrow. **Journal of Luminescence**, v. 100, p. 35-45, 2002.
- 35 DHANANJAYA, N.; SHIVAKUMARA, C.; SARAF, R.; BEHERA, S.; NAGABHUSHANA, H. Comparative study of Eu^{3+} -activated LnOCl ($\text{Ln}=\text{La}$ and Gd) phosphors and their Judd-Ofelt analysis. **Journal of Rare Earths**, v. 33, n. 9, p. 946-953, 2015.

- 36 GUAN, M.; MEI, L.; HUANG, Z.; YANG, C.; GUO, Q.; XIA, Z. Synthesis and near-infrared luminescence properties of $\text{LaOCl:Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. **Infrared Physics & Technology**, v. 60, p. 98-102, 2013.
- 37 RAMBABU, U.; MATHUR, A.; BUDDHUDU, S. Fluorescence spectra of Eu^{3+} and Tb^{3+} -doped lanthanide oxychloride powder phosphors. **Material Chemistry and Physics**, v. 61, p. 156-162, 1999.
- 38 RAMBABU, U.; REDDY, K. R.; ANNAPURNA, K.; BALAJI, T.; SATYANARAYANA, J. V.; BUDDHUDU, S. Fluorescence spectra of Sm^{3+} -doped lanthanide oxychloride powder phosphors. **Materials Letters**, v. 27, n. 1, p. 59-63, 1996.
- 39 LEE, S.-S.; PARK, H.-I.; JOH, C.-H.; BYEON, S.-H. Morphology-dependent photoluminescence property of red-emitting LnOCl:Eu ($\text{Ln}=\text{La}$ and Gd). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, n. 12, p. 3529-3534, 2007.
- 40 LI, Y.; PAN, Y.; CHEN, H.; TAO, Y. VUV–UV luminescence of Ce^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} , and Dy^{3+} doped GdOCl . **Optical Materials**, v. 50, p. 184-187, 2015.
- 41 ORT, K. R.; BANERJEE, S. Shape-controlled synthesis of well-defined matlockite LnOCl ($\text{Ln: La, Ce, Gd, Dy}$) nanocrystals by a novel non-hydrolytic approach. **Inorg Chem**, v. 50, n. 12, p. 5539-44, 2011.
- 42 KHORSAND ZAK, A.; ABD. MAJID, W. H.; DARROUDI, M. Facile synthesis and characterization of lanthanum (III) oxychloride nanoparticles using a natural polymeric matrix. **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, n. 2-3, p. 705-709, 2012.
- 43 WEI, Z.-X.; WANG, Y.; ZHANG, X.-J.; HU, C.-W. Combustion synthesis and effect of LaMnO_3 and LaOCl powder mixture on HMX thermal decomposition. **Thermochimica Acta**, v. 499, n. 1, p. 111-116, 2010.
- 44 HÖLSÄ, J.; KOSKI, K.; MAKKONEN, S.; SÄILYNOJA, E.; RAHIALA, H. X-ray powder diffraction and vibrational spectroscopic investigation of the $\text{LaO}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)$ solid solutions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 249, p. 217-220, 1997.
- 45 ES-SAKHI, B.; GUILLEN, F.; GARCIA, A.; FOUASSIER, C.; HAGENMULLER, P. Luminescence Properties of Eu^{3+} and Tb^{3+} in $\text{Ln}_3\text{O}_4\text{X}$ Oxyhalides ($\text{Ln-X: Y-Cl, Y-Br, Gd-Br}$). **ChemInform**, v. 19, n. 47, 1988.
- 46 GRZYB, T.; WĘCŁAWIAK, M.; PĘDZIŃSKI, T.; LIS, S. Synthesis, spectroscopic and structural studies on YOF , LaOF and GdOF nanocrystals doped with Eu^{3+} , synthesized via stearic acid method. **Optical Materials**, v. 35, n. 12, p. 2226- 2233, 2013.

- 47 EAGLEMAN, Y. D.; BOURRET-COURCHESNE, E.; DERENZO, S. E. Room-temperature scintillation properties of cerium-doped REOX (RE=Y, La, Gd, and Lu; X=F, Cl, Br, and I). **Journal of Luminescence**, v. 131, n. 4, p. 669-675, 2011.
- 48 BLAIR, M. W.; FASOLI, M.; TORNGA, S. C.; VEDDA, A.; SMITH, N. A.; BENNETT, B. L.; HEHLEN, M. P.; MUENCHHAUSEN, R. E. Nanophosphor GdOBr:Ce via combustion synthesis: luminescence results. **physica status solidi (c)**, v. 10, n. 2, p. 227-231, 2013.
- 49 ARIZAGA, G. G. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. **Solid State Ionics**. v. 178, p. 1143–1162, 2007.
- 50 MIYA. S, S.; ROY, R. Hydrothermal synthesis of fine oxide powders. **Bulletin of Materials Science**. v. 23, p. 453-460, 2000.
- 51 ZHANG. D.; XIE, Q.; CHEN. A.; WANG, M.; ZHANG, X.; LI, S.; YING, A.; HAN, G.; XU, G.; TONG, Z. Fabrication and characterisation of MnOOH and β -MnO₂ nanorods with rectangular cross-sections. **Journal of Experimental Nanoscience**. vol. 8, p. 77- 83, 2013.
- 52 CHEN, Z. Z. et al. Growth of hex-pod-like Cu₂O whisker under hydrothermal conditions. **Journal of Crystal Growth**, v. 249, n. 1-2, p. 249-300, 2003.
- 53 FOLCH, B.; LARIONOVA, J.; GUARI, Y.; GUÉRIN, C.; REIBEL, C.; Synthesis of MnOOH nanorods by cluster growth route from [Mn₁₂O₁₂(RCOO)₁₆(H₂O)_n] (R=CH₃, C₂H₅). Rational conversion of MnOOH into Mn₃O₄ or MnO₂ Nanorods. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 178, p. 2368-2375, 2005.
- 54 ZHIGADLO, N. D. Growth of whisker-like and bulk single crystals of PrFeAs(O,F) under high pressure. **Journal of Crystal Growth**. v. 382, p. 75-79, 2013.
- 55 HILL, R. et al. Advances in kilovoltage x-ray beam dosimetry. **Physics in Medicine and Biology**, v. 59, n. 6, p. R183-R231, 2014.
- 56 AUFFRAY, E. et al. A Comprehensive & Systematic Study of Coincidence TimeResolution and Light Yield Using Scintillators of Different Size and Wrapping. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, v. 60, n. 5, p. 3163-3171, 2013.
- 57 **Materials Research-Ibero-American Journal Of Materials**. Sao Carlos, v. 19, n. 5, p. 1155-1161, 2016.

- 58 ZEHNDER, R. A.; CLARK, D. L.; SCOTT, B. L.; DONOHOE, R. J.; PALMER, P. D.; RINDER, W. H.; HOBART, D. E. Investigation of the structural properties of an extended series of lanthanide bis-hydroxychlorides $\text{Ln}(\text{OH})_2\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{Nd-Lu}$, except Pm and Sm). **Inorg Chem.** 2010 Jun 7;49(11):4781-90.
- 59 DHANANJAYA, N.; SHIVAKUMARA, C.; SARAF, R.; BEHERA, S.; NAGABHUSHANA, H. Comparative study of Eu^{3+} -activated LnOCl ($\text{Ln}=\text{La}$ and Gd) phosphors and their Judd-Ofelt analysis. **Journal of Rare Earths**. v. 33, n. 9, p. 946-953. 2015.
- 60 TAN, YI-WEI; SHI, CHUNSHAN. $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ energy transfer in BaLiF_3 phosphor. **Journal of Physics and Chemistry of solids**, v. 60, n. 11, p. 1805-1810, 1999.
- 61 BLASSE, G. Energy transfer in oxidic phosphors. **Philips Research Reports**, v. 24, n. 2, p. 131-&, 1969.
- 62 DEXTER, D.; SCHULMAN, J. H. Theory of concentration quenching in inorganic phosphors. **The Journal of Chemical Physics**, v. 22, n. 6, p. 1063-1070, 1954.