



Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**Síntese e caracterização de compostos de
Terras Raras com potencial aplicação na
detecção de radiação ionizante**

Simone Aparecida Cicillini

orientador: Osvaldo Antonio Serra

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das
exigências para a obtenção do título de Doutor
em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO – SP

2006



Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**Síntese e caracterização de compostos de
Terras Raras com potencial aplicação na
detecção de radiação ionizante**

Simone Aparecida Cicillini

orientador: Osvaldo Antonio Serra

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das
exigências para a obtenção do título de Doutor
em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO – SP

2006

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca Central do Campus Administrativo
de Ribeirão Preto / USP.

Cicillini, Simone Aparecida

Síntese e caracterização de luminóforos de Terras Raras
com potencial aplicação na detecção de radiação ionizante
122 p. : il. ; 30 cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto / USP - Depto
de Química.

Orientador: Serra, Osvaldo Antonio

1. Luminóforos de Terras Raras. 2. Detecção de raios X.

Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Folha de Aprovação

Membros da Comissão Julgadora da Tese de Doutorado de Simone Aparecida Cicillini,
apresentada ao Departamento de Química, da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras
de Ribeirão Preto, ___/___/___.

Comissão Julgadora:

(Nome/Instituição)

(Nome/Instituição)

(Nome/Instituição)

(Nome/Instituição)

(Nome/Instituição)

"Já sei olhar o rio por onde a vida passa
Sem me precipitar, e nem perder a hora
Escuto no silêncio que há em mim e basta
Outro tempo começou pra mim agora....."

Agradeço:

Aos meus pais, por confiarem que eu poderia ir além e pelo esforço para que isso acontecesse....

A você Marco, pela cumplicidade, pelo carinho, pelo amor...

Ao meu irmão Nê e a minha cunha, Luciane, pela nossa grande amizade e pela grande família Lemos que nos acolheu com muito carinho.

A minha tia Graça, por sempre se empenhar incentivando novas conquistas.

A Vida, por tudo de bom que tem me proporcionado. Que Deus continue iluminando meu caminho!

Agradeço:

Ao Prof. Serra, não só pela sua orientação neste e em outros trabalhos, mas, sobretudo pela sua amizade e paciência durante estes anos.

Ao Prof Luis Carlos (Universidade de Aveiro, Portugal) pelas análises de emissão sob excitação de raios X.

Ao Prof. Amando Ito (Depto. De Física e Matemática FFCLRP-USP) pelas análises de tempo de vida.

Ao Carlão pelas análises de raios X.

Ao Rorivaldo (LIEC-UFSCar) pela paciência e bondade durante os longos períodos de realização de MEV.

A todos os professores e funcionários do Depto. de Química e da FFCLRP-USP que contribuíram para a minha formação e para a realização deste trabalho.

Aos amigos dos laboratórios de Bioinorgânica e Terras Raras: Anderson, Aninha, Caco, Cínara, Cláudio, Chris, Emanuel, Fernanda, Janaína, Juliana, Lívia, Luciana Baggini, Luciano, Maria Sílvia, Maria Elisa, Marquinho, Paula, PC, Pitião, Priscila, Tati, Vinícius e Yassuko.

A Aninha que muito me ajudou durante a realização desse trabalho, pela amizade, apoio, incentivo, orientação e pelas discussões.

As minhas amigas e companheiras: Má, Ci e Lu pelos ótimos momentos de bate papo, compras, alegrias, enfim, companhia nas coisas boas e nos momentos difíceis também.

A todos os meus verdadeiros amigos, que me acompanharam e me ajudaram todo esse tempo.

A FAPESP pela bolsa concedida.

Enfim, a todos que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização desse trabalho.

RESUMO

Luminóforos inorgânicos contendo Terras Raras (TR) apresentam um papel importante como detectores de radiação ionizante, aplicados em diagnósticos médicos por imagem, como radiologia e tomografia. A função dos luminóforos é transformar os fótons da radiação de alta energia absorvidos (raios X ou γ) em fótons de luz visível, promovendo melhor qualidade de imagem e, conseqüentemente menor tempo de exposição do paciente à radiação.

Os luminóforos de TR consistem de uma matriz hospedeira onde estão presentes íons de TR como Lu, La, Y ou Gd e de um íon ativador (que emite luz na região visível do espectro) como Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} ou Ce^{3+} , por exemplo. Luminóforos contendo íons Ce^{3+} como ativador são alvo de várias pesquisas relacionadas com detecção de radiação ionizante, devido às rápidas transições $5d - 4f$ (tempo de resposta de ~ 10 a 100 ns) e emissão de luz na região do azul ou verde, requisitos esperados para um eficiente luminóforo para tal aplicação.

Este trabalho apresenta a preparação de luminóforos de TR, dopados com Ce^{3+} ou Tm^{3+} , na forma de pó, por diferentes métodos de síntese, como os métodos de combustão e Pechini e também por processo sol-gel. Aluminatos de TR ($\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) dopados com cério ou túlio foram obtidos pela reação de combustão entre precursores nitrato com uréia ou glicina sob aquecimento, ou pela síntese de polímeros de ácido cítrico com etilenoglicol contendo íons TR e alumínio (método Pechini). Em ambos os métodos os compostos foram obtidos por calcinação a temperaturas baixas quando comparadas às dos métodos convencionais.

Silicatos de TR (Gd_2SiO_5 , Lu_2SiO_5 e Y_2SiO_5) dopados com cério ou túlio foram preparados pelo método sol-gel convencional, por reação entre tetraetóxisilano (TEOS), etanol, água e nitratos metálicos, sob catálise básica, e por um método sol-gel modificado utilizando um polímero precursor. Neste último procedimento, TEOS, etanol e água reagiram juntamente com um sal orgânico de TR, álcool polivinílico (PVA) e uréia como combustível, produzindo um gel. Posterior calcinação levou à formação do silicato.

A caracterização dos compostos foi realizada por análises de difratometria de raios X pelo método do pó (DRX), microscopia de eletrônica de varredura (MEV) ou de transmissão (MET), EDX, excitação e emissão no UV-Vis e tempo de vida de luminescência. Para os aluminatos dopados com cério foram ainda realizados espectros de emissão sob excitação por raios X.

Os métodos de síntese utilizados se mostraram eficientes para obtenção de luminóforos na forma de pó nanométrico, com exceção do método sol-gel modificado, pois para algumas amostras observou-se a formação de mistura de fases. Os compostos dopados com cério apresentaram excitação e emissão características desse íon na região do verde ou azul do espectro visível, dependendo da matriz, com tempos de vida menores que 100 ns. Já aqueles dopados com túlio apresentaram emissão característica do íon, na região do azul, porém com tempos de vida da ordem de microssegundos.

ABSTRACT

Rare Earth (RE) inorganic phosphors play an important role as ionizing radiation detectors when applied to medical imaging techniques like radiology and tomography. These phosphors is to convert the high energy radiation absorbed photons (X or γ -rays) into visible photons, leading to better quality images and reducing the time the patient is exposed to radiation.

RE phosphors consist of a host lattice where RE ions such as Lu, La, Y, or Gd are present, as well as activator ions (which emit light in the visible range of the spectrum) such as Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} , or Ce^{3+} . Cerium-doped phosphors have been the target of several researches related with ionizing radiation detection due to their 5d - 4 f fast transitions (decay time in the ~ 10 to 100 ns range) and due to the fact that they emit light in the blue or green region of the spectrum, which is required for to the efficient phosphors to be applied in the detection of X or γ -rays.

This work presents the synthesis of RE phosphor powders doped with Ce^{3+} or Tm^{3+} , through different synthetic methods: combustion, Pechini, and sol-gel. RE aluminates ($\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) doped with Ce or Tm were prepared by combustion reaction between nitrate precursors and urea or glycine under heating. They were also obtained via the synthesis of polymers using citric acid, ethileneglycol, RE^{3+} and Al^{3+} ions (Pechini method). In both cases, the compounds were obtained by calcination at lower temperatures than those used inconventional methods.

RE silicates (Gd_2SiO_5 , Lu_2SiO_5 e Y_2SiO_5) doped with Ce or Tm were synthesized by the conventional sol-gel method using tetraethoxisylane (TEOS), ethanol and water, under basic catalysis, and also by a modified sol-

gel route that uses a polymeric precursor. In the latter one, TEOS, ethanol and water were reacted with an organic RE salt, polyvinyl alcohol (PVA), and urea was used as fuel, thus yielding a gel. After calcination, we observed silicate formation.

Characterization of the compounds was performed by X-ray diffractometry (XRD – powder method), scanning or transmission electron microscopy (SEM or TEM), energy dispersive X-ray (EDX), luminescence spectroscopy in the UV-Vis range and lifetime analyses. For the cerium doped aluminates, emission spectra under X-ray excitation were also obtained.

The synthetic methods used here showed to be efficient for the preparation of nanometric phosphor powders except for the modified sol-gel route, because in this case formation of a mixture of phases was observed for some samples. The Ce-doped compounds exhibited excitation and emission features of this ion in either the green or blue region of the visible spectrum, depending on the matrix, with lifetime values lower than 100 ns. However, the Tm-doped compounds displayed the blue emission typical of Tm ions, but the lifetime values were in the range of microseconds.

Índice

1. Introdução	1
1.1. Terras Raras	1
1.2. Luminóforos de Terras Raras e suas propriedades	4
1.3. Tempo de vida da luminescência.....	9
1.4. Diagnósticos médicos por imagem	10
1.5. Luminóforos Inorgânicos para detecção de radiações de alta energia	14
1.6. Métodos de síntese de luminóforos.....	18
1.6.1. Método Pechini.....	19
1.6.2. Método de Combustão	21
1.6.3. Método Sol-Gel.....	23
2. Objetivo	26
3. Parte Experimental	27
3.1. Reagentes e Soluções	27
3.2. Síntese dos compostos $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopados com Ce^{3+} ou Tm^{3+}	29
3.2.1. Pelo método Pechini.....	29
3.2.2. Pelo método de combustão	31
3.3. Síntese dos compostos Gd_2SiO_5 , Lu_2SiO_5 e Y_2SiO_5 dopados com Ce^{3+} ou Tm^{3+}	33
3.3.1. Pelo método Sol-Gel convencional	33
3.3.2. Pelo método sol-gel modificado, usando PVA como polímero precursor	35

3.4. Caracterização dos compostos	37
3.4.1. Difração de raios X pelo método do pó	37
3.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	38
3.4.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e EDX	38
3.4.4. Espectros de luminescência e tempo de vida.....	39
3.4.5. Espectros de emissão sob excitação de raios X	40
4. Resultados e Discussão	41
4.1. Amostras $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopadas com Ce^{3+} ou Tm^{3+}	41
4.1.1. Análise dos difratogramas de raios X pelo método do pó	41
4.1.2. Análise das microscopias eletrônicas: MEV e MET	48
4.1.3. Análise dos espectros de Luminescência e Tempo de Vida	55
4.2. Amostras Gd_2SiO_5 , Lu_2SiO_5 e Y_2SiO_5 dopadas	74
4.2.1. Análise dos difratogramas de raios X pelo método do pó	74
4.2.2. Análises de EDX.....	86
4.2.3. Análises das microscopias eletrônicas de transmissão (MET)	89
4.2.4. Análise dos espectros de Luminescência e Tempo de Vida	96
4.2.5. Análise dos espectros de emissão sob excitação de raios X das amostras $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$	113
5. Considerações Finais	115
6. Referências Bibliográficas	117
Apêndice	123

1. Introdução

1.1. Terras Raras

A Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) recomenda usar a expressão “metais de terras raras” para os elementos Sc, Y e La a Lu, inclusive. O termo “série do lantânio” é reservado para os elementos La a Lu, e o termo “lantanídeos” é ainda mais restrito, pela exclusão do lantânio, incluindo-se os elementos Ce a Lu [1; 2].

O termo Terras Raras (TR) se deve a descoberta por Gadolin, num minério proveniente de Yterby na Suécia em 1794, às dificuldades iniciais na sua separação e, ao fato de sua ocorrência em óxidos ou “terras” na nomenclatura arcaica, na verdade mistura de óxidos. Hoje sabe-se que não são raros, e a abundância na litosfera é relativamente alta. Atualmente tem-se encontrado, com relativa facilidade, novas jazidas de minerais contendo TR. O elemento mais raro, túlio, está presente no mesmo nível que a prata, e o mais abundante, cério, é tão comum quanto o zinco e o estanho [3]. Na Figura 1 são apresentados valores de abundância relativa dos elementos químicos na crosta continental da Terra [4]. Abundância, no entanto, não significa disponibilidade industrial, necessariamente. A monazita e a bastnazita, são os minérios mais importantes processados industrialmente, dentre os mais de 150 minerais catalogados como contendo Terras Raras. O consumo anual dos elementos de Terras Raras no mundo é de aproximadamente 45.000 toneladas, sendo a China o principal produtor [3] e o Japão principal consumidor [5].

Os íons de TR apresentam-se, em geral, no estado de oxidação três, o que dá origem a íons relativamente grandes, com raios de aproximadamente 1Å. Números de coordenação variam de 6 a 12, sendo predominante o número oito [2].

O universo de aplicações das TR é muito abrangente, sendo utilizadas como catalisadores no tratamento de emissões automotivas e no craqueamento do petróleo, na fabricação de lasers, como materiais luminescentes na fabricação de lâmpadas e tubos de raios catódicos, em metalurgia, magnetos, nas indústrias de cerâmica e vidro e em sistemas biológicos [2; 3]. Os elegantes diagramas (Figura 2) apresentados por Porcher et al. [5] demonstram que os materiais com propriedades ópticas representam 40% do valor agregado, apesar de utilizarem apenas 3% do consumo total.

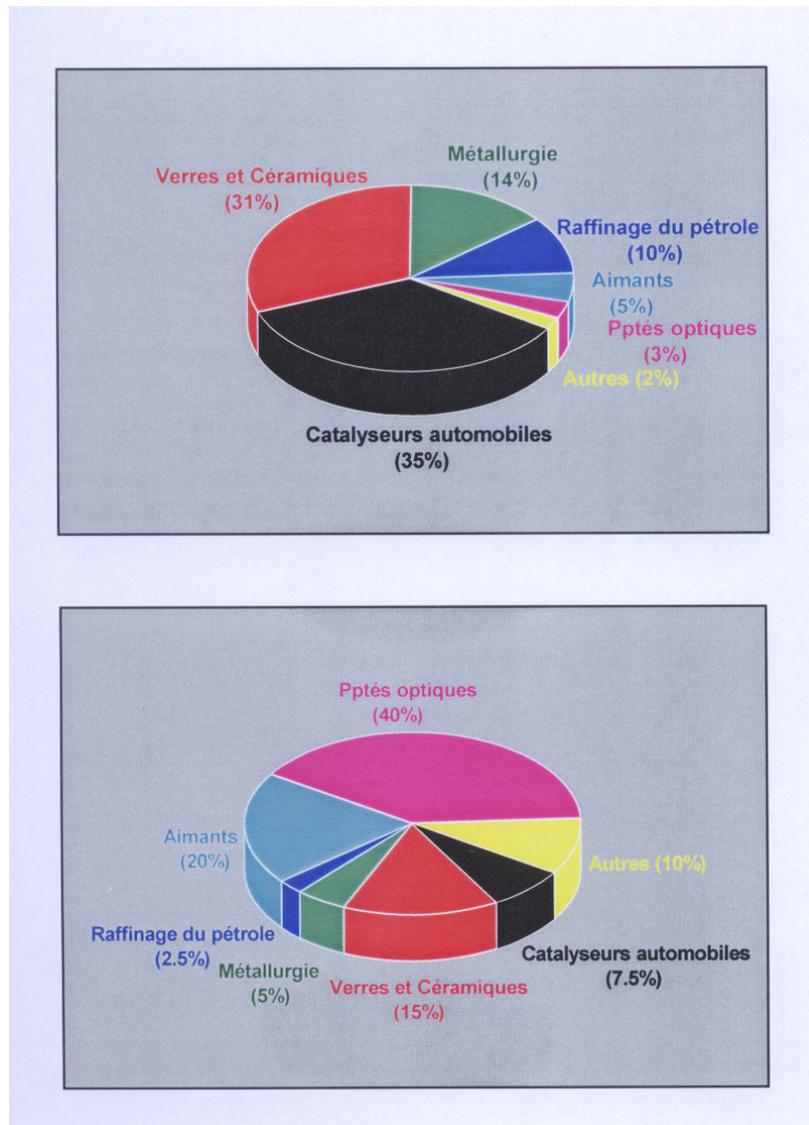


Figura 2: Diagramas de representação da utilização das Terras Raras por setor de atividade e por valor de mercado [5].

1.2. Luminóforos de Terras Raras e suas propriedades espectroscópicas

Luminóforos são materiais que emitem luz como resultado de uma absorção de energia. São, na maioria, sólidos inorgânicos que consistem de uma matriz hospedeira dopada com íons ativadores. Luminescência é o nome dado a emissão de luz. A energia de excitação (energia absorvida) pode ser

proveniente de diferentes fontes. Se fótons de luz ultra-violeta ou visível são usados para excitação, a emissão é chamada de fotoluminescência. Se excitado por energia elétrica, o luminóforo é chamado de eletroluminescente e o aquecimento do luminóforo resulta numa emissão chamada de termoluminescência [6].

Estes materiais luminescentes são amplamente usados para produzir luz visível. São aplicados em lâmpadas fluorescentes, nas quais eles convertem a radiação ultravioleta, gerada nas descargas elétricas no Hg, em luz visível. São também utilizados em diversos tipos de dispositivos conversores de luz e em tubos de raios catódicos, nos quais são excitados pela alta energia de um campo de elétrons (catodoluminescência). Alguns sistemas detectores de raios X e gama utilizam também materiais luminescentes [7; 8]. A absorção de radiação de alta energia com conseqüente emissão de luz é um exemplo de radioluminescência, chamado de cintilação [9].

Um material fotoluminescente requer uma matriz de estrutura cristalina contendo um íon ativador, que é geralmente um metal de transição ou um íon de Terra Rara. Este íon ativador, por substituição de outro, cria um defeito na estrutura da matriz e a luminescência observada é promovida por ele. A energia de excitação pode ser absorvida diretamente pelo íon ativador (o que é menos freqüente) ou ser transferida da matriz para ele. Os níveis de energia do ativador estão associados aos níveis de energia da matriz e podem ser modificados por estes em diferentes graus, dependendo da natureza da matriz (efeito de campo cristalino) [6].

Para entender o processo de luminescência em um luminóforo inorgânico é usado o diagrama de coordenadas configuracionais (Figura 3). O

ativador é excitado do seu estado fundamental (A) para um nível de mais alta energia (B). Parte dessa energia é perdida para a matriz na forma de calor, e o íon ativador relaxa para um estado de mais baixa energia (C). Em seguida ele retorna ao estado fundamental (A), emitindo sua energia na forma de luz. A diminuição de energia que é emitida (ou aumento no comprimento de onda) é chamada de deslocamento Stokes [6].



Figura 3: Diagrama de coordenadas configuracionais: representação qualitativa da luminescência de um luminóforo [6].

Nas últimas décadas, um grande número de luminóforos que apresentam íons de terras raras (TR) vem sendo desenvolvido [8]. Seu uso é essencialmente baseado nas intensas e quase monocromáticas emissões por parte desses elementos quando estão diluídos em redes hospedeiras apropriadas. Estes hospedeiros são, muito frequentemente, compostos simples de TR que possuem zero, sete ou quatorze elétrons no orbital 4f, o que

compreende, respectivamente, ao ítrio e lantânio, gadolínio e lutécio. A emissão pode ser conseguida dependendo da natureza do elemento empregado e da posição dos estados energéticos excitado e fundamental [3].

Todos os íons trivalentes de TR têm a configuração $\{Xe\}4f^n$ no estado fundamental. As configurações eletrônicas dos lantanídeos são representadas pelo número quântico de momento angular orbital L (0, 1, 2, 3,... correspondendo a S, P, D, F,...), o número quântico de momento angular de spin total S e o número quântico de momento angular total J , resultando nos termos espectroscópicos $^{2S+1}L_J$, com degenerescência $2J+1$. A posição dos níveis resulta da repulsão intereletrônica, interação spin-órbita e do ambiente de coordenação do campo ligante [10; 11].

As transições intraconfiguracionais $4f^n \rightarrow 4f^n$ são, principalmente, de dois tipos [12]:

a) Dipolo elétrico - obedecem as seguintes regras de seleção:

$$\Delta S = 0$$

$$|\Delta L| \leq 6$$

$$|\Delta J| \leq 6$$

$$|\Delta J| = 2, 4, 6 \text{ se } J \text{ ou } J' = 0 \text{ (exceto para } 0 \leftrightarrow 0)$$

b) Dipolo magnético - obedecem as seguintes regras de seleção:

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ (exceto para } 0 \leftrightarrow 0)$$

Essas transições são, em princípio, proibidas (regra de Laporte) pelo mecanismo de dipolo elétrico, visto que não ocorrem mudanças na paridade da função de onda dos elétrons; podem ocorrer, porém, segundo um mecanismo de dipolo magnético, quadrupolo elétrico ou dipolo elétrico induzido. Muitas das transições 4f são também, proibidas por spin, visto que as transições entre estados de multiplicidade diferente não são permitidas para radiações tipo dipolo magnético. Porém, estas transições ocorrem devido a misturas de estados [12].

A importância da luminescência dos íons de TR está relacionada com suas características peculiares como bandas estreitas de emissão e absorção, estados excitados de longa duração e grandes deslocamentos Stokes [13]. Tais características derivam da sua estrutura eletrônica, e na maioria dos casos, a emissão dos íons de TR é devida à transições dentro dos subníveis f parcialmente preenchidos - Tb^{3+} ($4f^8$), Gd^{3+} ($4f^7$) e Eu^{3+} ($4f^6$) - e protegidos do ambiente pelos elétrons 5s e 5p externos [14]. Deste modo, variações no ambiente dos íons são, em geral, refletidas como pequenas variações nos níveis de energia e nas intensidades de suas finas linhas espectrais [3].

Para alguns íons de TR, entretanto, bandas largas de emissão também são obtidas. Exemplos notáveis são Eu^{2+} ($4f^7$) e Ce^{3+} ($4f^1$), Nestes casos, a emissão é devido a transições ópticas 5d – 4f. Como os elétrons d participam de ligações químicas, os espectros de emissão consistem de bandas largas. Além disso, as transições ópticas d – f são permitidas e muito rápidas, da ordem de μs ou menor. A Figura 4 mostra os níveis de energia de alguns íons de TR [14].

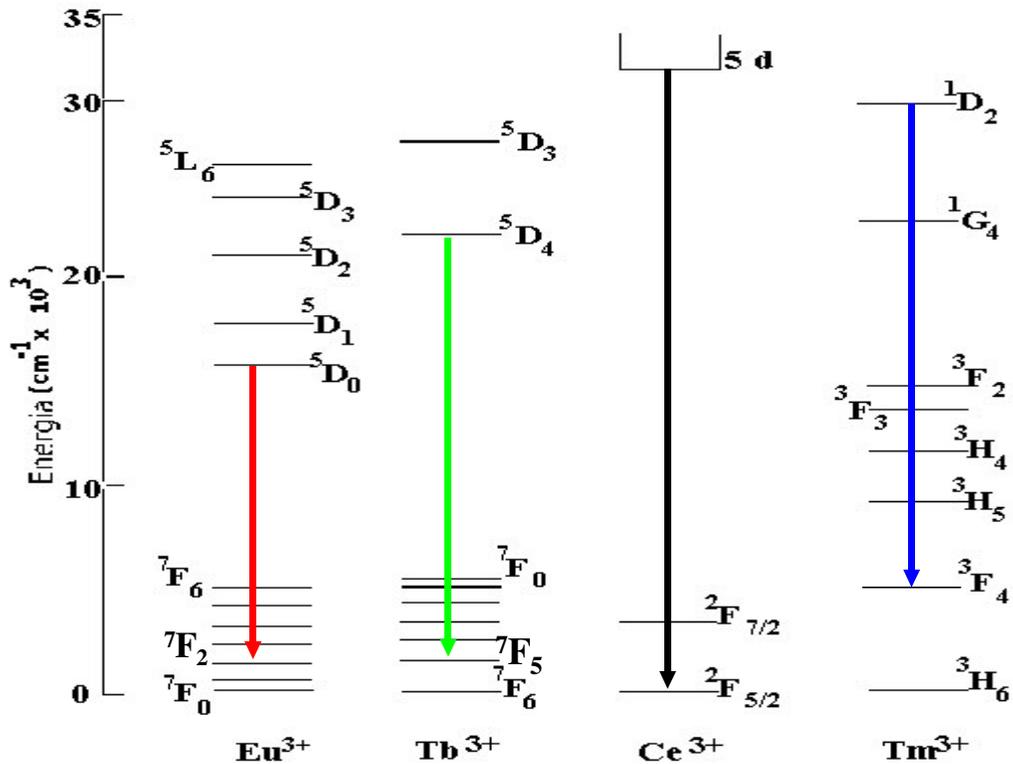


Figura 4: Representação esquemática dos níveis de energia dos íons Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} e Tm^{3+} [14].

1.3. Tempo de vida da luminescência

Todo estado excitado, uma vez populado, tende a relaxar ao estado fundamental através de decaimentos radiativos (emissão de fótons) e não-radiativos (como, relaxação multifônon, cruzamento intersistema ou conversão interna, transferência de energia). Os decaimentos radiativos obedecem, em princípio, a um comportamento cinético de primeira ordem ou pseudo-primeira ordem, já que a intensidade de decaimento só depende da população inicial do estado [15, 16]. Desta forma a taxa com que ocorre o decaimento da intensidade de emissão é dada pela seguinte equação:

$$\frac{dI}{dt} = -k_1 I \quad \text{ou} \quad \frac{dI}{I} = -k_1 dt \quad (1)$$

onde k_1 é a constante de velocidade e I é a intensidade num tempo t .

Integrando-se ambos os termos da equação, temos:

$$I = I_0 e^{-kt} \quad (2)$$

onde I_0 é a intensidade num tempo $t = 0$, evidenciando assim que o decaimento evolui exponencialmente com o tempo. Por definição, o recíproco do somatório das constantes de velocidade, que podem ser tomadas como probabilidade de transição, é chamado de tempo de vida médio ($\tau = 1/k_1$), onde τ representa o tempo para a população de um estado excitado decair a $1/e$ da população inicial [15; 16].

O tempo de vida da luminescência dos íons lantanídeos é muito utilizado para estudos de compostos contendo estes íons. O número de moléculas de água coordenadas ao íon lantanídeo num complexo, por exemplo, pode ser determinado através do tempo de vida da luminescência correspondente [17].

1.4. Diagnósticos médicos por imagem

A primeira imagem médica realizada foi a imagem de raios X que Röntgen tirou da mão de sua esposa em 1895. Röntgen usou filme fotográfico para converter os raios X em uma forma observável pelo olho humano. Entretanto, num prazo de um ano, luminóforos na forma de pó, como CaWO_4 , substituíram filmes fotográficos como materiais para conversão dos raios X e,

têm sido uma parte integral de dispositivos de imagem médica desde então [18].

Todas as modalidades de imagens médicas que requerem a detecção de fótons de alta energia (raios X ou γ) utilizam luminóforos para sua detecção. Essas modalidades incluem imagem plana de raios X, tomografia computadorizada de raios X (X-ray CT: X-ray computerized tomography), tomografia computadorizada com emissão de único fóton (SPECT: single photon emission computerized tomography) e tomografia de emissão de pósitron (PET: positron emission tomography), sendo que as duas últimas utilizam raios γ [18]. Em telas de imagem plana de raios X os luminóforos são encontrados na forma de pó, enquanto que nas demais modalidades estes estão na forma de um único cristal ou são materiais cerâmicos [19].

Em imagem plana de raios X, a radiação com energia de 15-200 keV penetra no corpo e o fluxo de raios X emergente é medido para formar a imagem. Um típico sistema de detecção é mostrado na Figura 5. A radiação penetra o paciente, passa através de uma lâmina de filme fotográfico e se choca com uma tela contendo o luminóforo. Os fótons de luz emitidos pelo luminóforo, que é separado mecanicamente do filme fotográfico, atingem o filme, que é removido e tratado quimicamente para formar a imagem. O esquema à esquerda na Figura 5 representa uma montagem otimizada para uma resolução espacial tal qual é usada em mamografia. Já a montagem à direita é encontrada em sistemas para realização de raios X de tórax, o qual é mais eficiente para formar imagens em sistemas de mais alta energia (~150 keV) [18; 20].

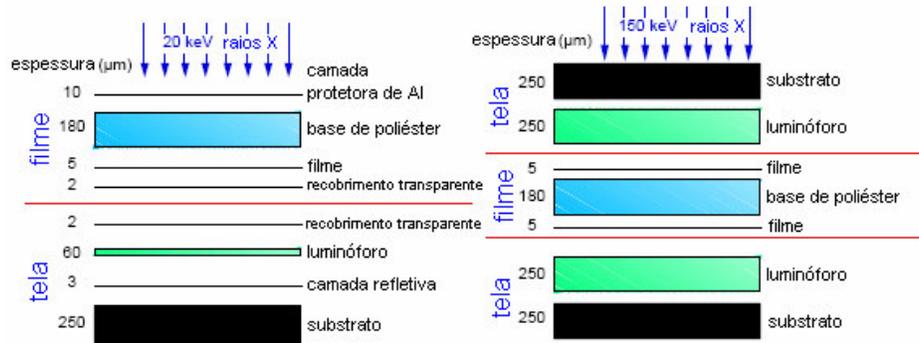


Figura 5: Sistemas combinando filme/tela utilizados na modalidade imagem plana de raios X. Arranjos para realização de imagens em exames de mamografia (à esquerda) e de raios X de tórax (à direita) [18].

Para tomografia computadorizada de raios X, o sistema consiste de uma fonte de raios X e um arco de detectores individuais que monitoram o fluxo de raios X transmitido (Figura 6). O arranjo rotaciona ao redor do paciente (com período de $\sim 2s$), movimentando continuamente mas adquirindo dados em intervalos de ~ 1 ms. Os detectores consistem de elementos cristalinos ou cerâmicos acoplados a fotodiodos. A corrente produzida no fotodiodo é digitalizada, ocorrendo a conversão destes dados de imagens seccionadas em uma imagem tridimensional [18].

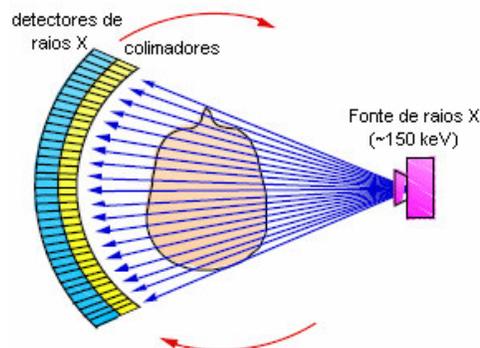


Figura 6: Sistema para tomografia computadorizada de raios X [18].

Com tomografia computadorizada com emissão de único fóton (SPECT), um composto biologicamente ativo (uma droga) é introduzido no corpo do paciente e o padrão de suas subseqüentes emissões radioativas é usado para estimar a distribuição do radioisótopo. Estes radioisótopos usados em SPECT são emissores de raios gama com emissões monocromáticas entre 60 e 511 keV, sendo ^{99m}Tc o composto mais comumente aplicado, com emissões de 140 keV de energia. A radiação emitida é detectada por detectores sensíveis a posições bidimensionais. Os raios são direcionados por um colimador colocado entre o detector e o paciente (Figura 7). A combinação entre colimador e detector é conhecida como a “cabeça” da câmara gama. Uma placa de material luminóforo na forma de um cristal é opticamente acoplada a muitos tubos de fotomultiplicadoras. Quando os raios γ interagem com o cristal, os fótons resultantes da emissão do luminóforo são detectados pelas várias fotomultiplicadoras. A somatória dos sinais produzidos pelas fotomultiplicadoras levará a formação da imagem [18; 20].

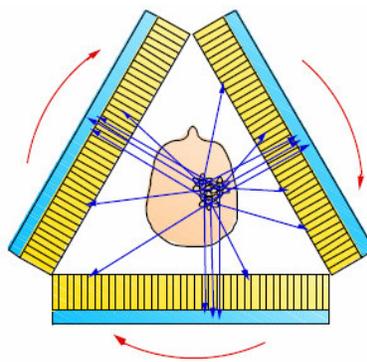


Figura 7: Câmara esquemática de SPECT. O arranjo rotaciona ao redor do paciente para promover muitas projeções necessárias para esse tipo de tomografia [18].

Assim como em SPECT, na tomografia de emissão de pósitron (PET) uma droga radioativamente marcada é utilizada para obtenção das imagens, porém a técnica emprega radioisótopos que emitem pósitrons. O pósitron emitido rapidamente termaliza no tecido do paciente, atrai um elétron e aniquila para formar fótons de 511 keV de energia. A câmara de PET (Figura 8) consiste de um anel planar de pequenos detectores de fótons que são colocados de tal maneira a coincidir com outro detector individual do outro lado do anel. Quando o par de detectores simultaneamente detecta os fótons de 511 keV, um pósitron foi aniquilado em algum lugar na linha de conexão entre o par. O método é muito mais eficiente que a colimação mecânica usada em SPECT. Um bloco de cristal do luminóforo é visto como um grupo de cristais quase independentes que são opticamente acoplados a quatro fotomultiplicadoras, que recebem os fótons emitidos produzindo sinais que formaram a imagem [18; 20].

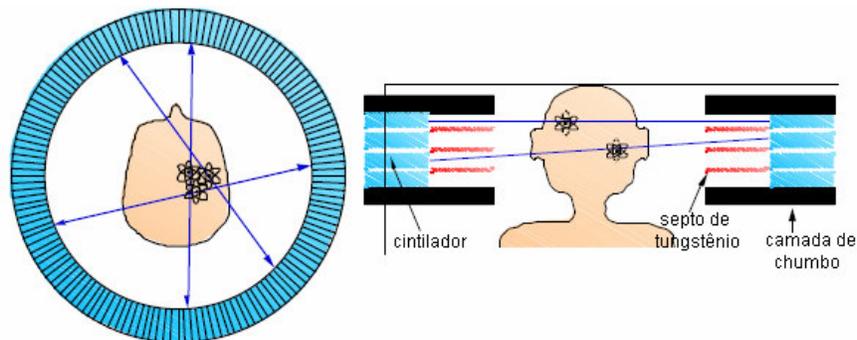


Figura 8: Câmara esquemática de PET. Pares de detectores são identificados por coincidência temporal [18].

1.5. Luminóforos Inorgânicos para detecção de radiações de alta energia

Luminóforos inorgânicos têm um papel importante na detecção de radiação em muitos setores de pesquisa em quase todas as modalidades de

diagnósticos médicos por imagem que usam raios X ou radiação gama, e em sistemas de medidas industrial [21].

Um luminóforo utilizado para detecção de raios X (também chamado de cintilador) é um material que emite radiação eletromagnética na região visível do espectro quando estimulado por fótons eletromagnéticos de alta energia como raios X ou γ , também podendo ser estimulado por fontes com menor energia como elétrons ou fótons de radiação ultra-violeta [22]. Em medicina, nas imagens obtidas por raios X, estes luminóforos são empregados em telas (ecran), utilizadas para melhorar a qualidade de imagem sobre o “filme de raios X” (um filme fino contendo haleto de prata), e ainda usados como detectores em sistemas eletrônicos como radiologia ou tomografia computadorizadas, fluoroscopia e em detectores CCD (charge coupled device) [6; 20; 23].

Imagens de raios X ou γ por técnicas digitais oferecem numerosas vantagens com relação às técnicas convencionais, como a obtenção de imagem em tempo real [23]. A sensibilidade do detector pode ser significativamente melhorada pelo uso de luminóforos. A maior parte da radiação é absorvida por eles, que intensificam a imagem convertendo cada fóton de raios X absorvido em centenas ou milhares de fótons ultra-violeta ou visível que produzem a imagem. Com isso, o papel do luminóforo é o de melhorar a qualidade de imagem e reduzir o tempo de exposição do paciente aos raios X [23].

Dependendo do tipo de aplicação, os luminóforos devem apresentar determinados requisitos. Na maioria dos casos, os requisitos básicos de um luminóforo comercial são [24-26]:

- apresentar uma boa capacidade de absorção dos raios X (energia de 15-100 keV em radiologia médica) ou gama (60- 511 keV);
- ser um composto de alta densidade ρ , contendo elementos com alto número atômico Z ;
- apresentar um rápido tempo de resposta (10 a 100 ns);
- ter uma boa eficiência, ou velocidade de conversão dos fótons de radiação de alta energia em luz (≥ 25.000 fótons, UV-Vis, por MeV absorvido);
- emissão na região do U.V. próximo ao verde (400 a 550 nm);
- tamanho adequado e forma de cristalito, quando o luminóforo está na forma de pó, em telas;
- resistência ao ar e umidade;
- fácil produção em larga escala;
- eficiência de luminescência ordem de 5 – 20% [6].

Próximo aos anos 70, foi introduzido o uso dos luminóforos de Terras Raras, o que abriu novas possibilidades na síntese de compostos com maior densidade, melhor poder de absorção e mais alta eficiência de conversão [6].

As transições permitidas $5d - 4f$ nos íons lantanídeos, particularmente nos íons Ce^{3+} , oferecem uma possibilidade atrativa para criar novos materiais luminescentes com rápida resposta. A idéia básica é que o íon de TR seja colocado numa matriz hospedeira, onde a diferença de energia entre os níveis $4f$ e $5d$ do cério encontra-se entre as bandas de valência e de condução da matriz hospedeira [9; 21]. A interação da radiação com o luminóforo resulta num grande número de pares elétron/buraco, que se movimentam independentes ou como um par atingindo o centro emissor. É também possível

que a transferência de energia ocorra de um outro centro emissor na matriz. Em ambos os casos o resultado é um estado $5d$ excitado e subsequente emissão de um fóton de luz [9]. A emissão dos íons Ce^{3+} , no entanto, pode ser suprimida em várias matrizes como Y_2O_3 , La_2O_3 , La_2O_2S e Lu_2O_3 , pois os estados excitados do Ce^{3+} encontram-se muito próximos da banda de condução da matriz, o que provoca uma baixa eficiência de emissão ou, até mesmo, completa supressão da luminescência [27; 28].

Nas últimas décadas tem ocorrido um crescimento das pesquisas sobre compostos contendo Lu na matriz hospedeira, devido ao grande interesse das indústrias por novos detectores de radiação ionizante. O íon Lu^{3+} com seu grande volume e alto número atômico apresenta um alto poder de absorção de todos os tipos de radiação ionizante, condições que têm permitido utilizar finas camadas de luminóforo [27; 29]. A luminescência de compostos como aluminatos, silicatos e óxidos de Lu dopados com íons Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} e Dy^{3+} vêm sendo estudados [27]. Compostos como Lu_2SiO_5 e $LuAlO_3$ dopados com Ce^{3+} são de grande interesse para uso em câmaras PET. Um composto de menor densidade que também vem sendo bastante aplicado, mas em câmaras gama de baixa energia (para exames de mamografia) é o $YAlO_3:Ce^{3+}$ [21].

A Tabela 1 apresenta exemplos de alguns materiais utilizados como detectores nas diversas modalidades de diagnósticos médicos por imagem e algumas das propriedades relevantes para cada um deles, de acordo com a sua aplicação [18].

Tabela 1: Materiais usados nas diferentes modalidades de diagnóstico por imagem e suas principais propriedades [18; 20].

Aplicação	Material	Luminosidade (fótons/MeV)	Densidade (g/cm ³)	λ (nm)	Decaimento (ns)
Imagem plana de raios X	Gd ₂ O ₂ S:Tb	70.000	7,3	545	1x10 ⁶
	LaOBr:Tb	67.000	6,3	425	—
	Y ₂ O ₂ S:Tb	60.000	4,9	545	—
X-ray CT	CdWO ₄	14.000	7,9	420	2x10 ⁴
	(Y,Gd) ₂ O ₃ :Eu,Pr	19.000	5,9	610	1x10 ⁶
	Gd ₂ O ₂ S:Pr,Ce,F	21.000	7,3	510	3x10 ³
SPECT	NaI:Tl	38.000	3,7	415	230
	CsI:Tl	60.000	4,5	545	1000
PET	Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂	8.000	7,1	480	300
	Lu ₂ SiO ₅ :Ce	25.000	7,4	420	40

1.6. Métodos de síntese de luminóforos

Sínteses de luminóforos em geral, na forma de óxidos, têm sido realizadas por uma variedade de rotas: reações de estado sólido [19], técnicas sol-gel, precipitações de hidróxidos e sínteses por combustão. Reações de estado sólido necessitam de altas temperaturas (~1600 °C) devido à natureza refratária dos óxidos precursores. Para composições com múltiplos elementos, uma reação incompleta pode ocorrer, levando à obtenção de compostos indesejáveis no produto final. Para os métodos sol-gel e precipitação de hidróxidos, soluções diluídas de organometálicos ou sais de metais reagem e são condensadas numa massa amorfa ou pouco cristalina. A vantagem desses

métodos é que pó atômicamente misto é obtido nas condições de síntese e problemas associados com reações incompletas são evitados. O material também tem que ser aquecido para cristalizar a fase desejada, porém a temperatura é bem inferior a da síntese de estado sólido [30].

O método sol-gel tem sido muito utilizado para síntese de cintiladores, uma vez que permite o controle da morfologia e textura do pó, além da produção de filmes finos de alta pureza [27; 31]. A maioria dos luminóforos, comercialmente produzidos na forma de cristais, é obtida pelo método Czochralski [19]. Novas técnicas experimentais vêm sendo desenvolvidas tanto para crescimento de cristais, como para a obtenção de materiais cerâmicos. Isto significa maior eficiência (podendo, ainda, ser menor custo também) na produção e desenvolvimento de materiais cintiladores [19].

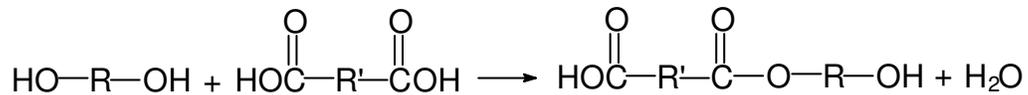
1.6.1. Método Pechini

O método Pechini [32] foi popularizado pelo Prof. H. Anderson (University of Missouri-Rolla), que aplicou o método para fabricação de perovskita para a obtenção de eletrodos magnetohidrodinâmicos (1970), e utilizado por Eror e Anderson para síntese de mais de 100 compostos diferentes de óxidos mistos [33]; posteriormente, foi utilizado para síntese de uma grande variedade de outras composições eletrocerâmicas incluindo fibras supercondutoras [34].

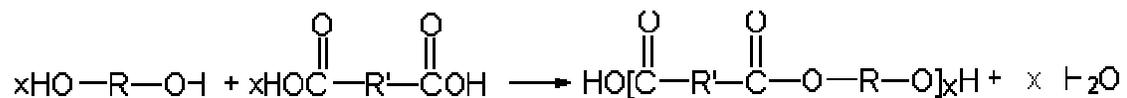
O objetivo do método Pechini é a formação de materiais dielétricos altamente puros, de composição precisamente controlada e na forma de filmes finos. O processo consiste numa reação de esterificação entre ácidos α -hidroxicarboxílicos (como ácido cítrico), que pode formar quelatos com

metais, e um polihidroxi álcool (como etilenoglicol), e polimerização a temperaturas mais elevadas formando uma resina intermediária [32; 35].

Um exemplo de reação de esterificação entre um ácido dicarboxílico e um diol pode ser representada da seguinte maneira:



O oligômero obtido contém um grupo terminal hidroxílico do álcool e outro agrupamento carbonila do ácido carboxílico. Estas terminações podem reagir novamente com outras moléculas de ácido e álcool, respectivamente, conduzindo à formação de uma molécula polimérica, como representado.



A calcinação da resina polimérica a temperaturas relativamente baixas ($\sim 600^\circ\text{C}$), remove o material orgânico e leva à formação de composições selecionadas de misturas de óxidos, quimicamente combinados, puros, uniformes e finamente divididos. A resina intermediária, sendo de natureza polimérica, pode ser depositada como um filme em um substrato condutor; com calcinação subsequente, forma-se uma camada fina e aderente de composição bem determinada [32].

Diversos trabalhos na área de síntese de materiais cerâmicos [36], na obtenção de luminóforos inorgânicos aplicados em tubos de raios catódicos,

lâmpadas fluorescentes, marcadores luminescentes [37-39], bem como na síntese de compostos utilizados como protetores solar [40] vêm utilizando o método Pechini, ou modificações deste [41].

1.6.2. Método de Combustão

A síntese pelo método de combustão é uma rota muito atrativa para produção de complexas composições de materiais cerâmicos e luminescentes. Envolve reações exotérmicas, redox, entre nitratos metálicos e um combustível orgânico (como glicina ou uréia). É um processo extremamente eficiente, produzindo materiais com dopantes uniformemente distribuídos, propriedade importante para um luminóforo [27; 29]. Este método também vem sendo utilizado para síntese de nanopartículas [42].

A reação é iniciada numa mufla ou em chapa de aquecimento. A mistura precursora (água, nitratos metálicos e um combustível) desidrata e rompe em chama depois de 3-5 minutos [30]. A reação é exotérmica e muito vigorosa, às vezes explosiva, e gera um pó com ultrafinas (nanopartículas de ~10nm) [29]. Durante a reação, o aquecimento leva a produção de gases como CO₂, N₂, NO₂ e H₂O [42]. A energia química liberada desta reação pode rapidamente aquecer o sistema a altas temperaturas (> 1600°C), sem um aquecimento externo. O mecanismo desta reação de combustão é muito complexo. Os parâmetros que influenciam a reação incluem: tipo de combustível usado, razão combustível/oxidante, uso de excesso de oxidante, temperatura de ignição e a água contida na mistura precursora. Em geral, um bom combustível não deve reagir violentamente, produzir gases não tóxicos e agir como um complexante para os cátions metálicos. Complexos aumentam a solubilidade

dos cátions, prevenindo a cristalização conforme a água evapora da solução precursora [30].

Este método apresenta um histórico de produzir luminóforos com baixa emissão, porém, o composto $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$, promissor detector de raios X, foi sintetizado pelo método de combustão. Uma melhora significativa na sua eficiência foi observada quando o composto foi submetido a um posterior aquecimento a temperaturas maiores [29]. Um luminóforo com emissão azul (SrCeO_4) foi sintetizado pelo nosso grupo utilizando-se este método [43], no entanto o tempo de vida da emissão é demasiado longo para a finalidade desejada.

A quantidade adequada (ou estequiométrica) de combustível com relação aos nitratos (oxidantes) é a razão onde combustível e nitratos (mistura redox) reagem completamente, de maneira a se obter a liberação máxima de energia para a reação [44]. A determinação dessa razão pode ser baseada no cálculo das valências oxidantes e redutoras total dos componentes da mistura [45; 46]. De acordo com a química de propelentes, os produtos usuais de uma reação de combustão são CO_2 , H_2O e N_2 . Portanto, os elementos C e H são considerados elementos redutores com as valências correspondentes a +4 e +1; oxigênio é considerado um elemento oxidante com valência -2, e nitrogênio é considerado com valência zero. A extrapolação deste conceito para síntese por combustão de óxidos cerâmicos significa que metais como Ca, Al e Zr ou outros, são também considerados como elementos redutores com valências (+2, +3 e +4), respectivamente [46]. Baseado nas valências dos elementos, nitratos de metais trivalentes (como $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{TR}(\text{NO}_3)_3$) apresentam valência total igual a -15. Combustíveis como uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) e glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$)

apresentam valências igual a +6 e +9, respectivamente [46]. Estes combustíveis diferem no seu poder redutor e na quantidade de gases que eles geram. Isto obviamente afeta as características do produto de reação, pois quanto maior a quantidade de gases dissipada, maior o calor dissipado, prevenindo a sinterização dos óxidos. Além do efeito de sinterização, reações a altas temperaturas podem resultar num produto microporoso e menos cristalino. A uréia é o combustível mais barato, dentre os citados anteriormente, e o que gera a mais alta temperatura no meio reacional [46].

1.6.3. Método Sol-Gel

O processo sol-gel tem sido definido como uma maneira de sintetizar óxidos [47] inorgânicos através da preparação do sol (dispersão de partículas coloidais em um líquido), gelação do sol (formação do gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas do sol, formando de uma estrutura rígida que imobiliza a fase líquida nos seus poros), remoção do solvente (o líquido remanescente evapora e é removido por difusão do seu vapor para a superfície). O tempo no qual a solução parece solidificar é chamado de ponto de gel. Uma importância tecnológica deste processo é que a solução pode ser colocada em um molde antes da gelação, resultando na formação de géis com uma forma definida. Se a maior dimensão do gel é maior que alguns milímetros, o gel é chamado monolítico [47; 48].

O processo sol - gel está sendo utilizado nas ultimas décadas como alternativa para obtenção de óxidos inorgânicos devido à simplicidade metodológica, alta pureza, baixas temperaturas, versatilidade, aplicabilidade e homogeneidade química deste processo, que atribui ao óxido final uma

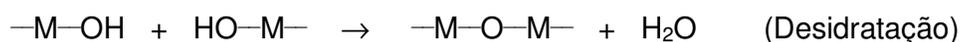
composição homogênea também. Isto é crucial para o desenvolvimento de soluções de precursores adequadas para a formação de um gel multicomponente homogêneo, sem nenhuma segregação de fase durante a transição sol – gel [48].

Uma das metodologias da química de sol – gel que vem sendo utilizada na preparação de óxidos é o método de hidrólise e condensação de alcóxidos metálicos [47]. A matriz de óxido é usualmente formada pela hidrólise de um precursor inorgânico (cloretos, nitratos) ou metal alcóxido (de fórmula geral $M(OR)_n$, onde M é um metal e R é um grupo alquil, como $Si(OR)_4$, $RSi(OR)_3$, $Al(OR)_3$ e $Ti(OR)_4$), seguido de reações de condensação e policondensação para produzir um gel com uma estrutura inorgânica contínua [47]. Um exemplo particular de um processo sol-gel envolve o sistema tetraetoxisilano (TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$), etanol e água. A hidrólise é realizada sob condições controladas de pH, relação molar água/alcóxido, solvente utilizado, ocorrendo como representado abaixo [49]:

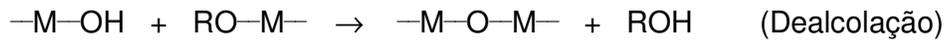


Mudanças nesses parâmetros causam alterações nas velocidades de hidrólise produzindo sólidos com diferentes morfologias (tamanho de poros, área superficial, ramificações na rede, densidade) [50].

A reação de hidrólise é seguida de condensações para formar ligações $-M-O-M-$ através dos seguintes processos:



ou:



No preparo de óxidos metálicos, os cátions são inseridos no meio reacional na forma de nitratos ou complexados com ligantes que apresentem grupos funcionais que permitam sua participação no processo de policondensação. Temperaturas relativamente baixas, comparadas à dos métodos convencionais, entre 400 e 800⁰C são usadas para conversão gel→óxido, o que promove uma melhora na homogeneidade do material obtido [47].

Métodos de síntese de luminóforos por autopropagação em altas temperaturas são amplamente conhecidos pela obtenção de aglomerados de partículas de tamanho micrométrico. Quando estes métodos são empregados utilizando um polímero orgânico, que serve como combustível para a formação de nanocristais e como meio dispersante, limitando a aglomeração, é possível preparar materiais nanométricos bem dispersos. Com base neste fato, Dhanaraj et al. relataram o uso de um método sol-gel modificado na preparação de luminóforos nanométricos com partículas mais dispersas. O método consiste em utilizar um polímero como álcool polivinílico (PVA) ou poliacrilamida (PAM) e um combustível como uréia juntamente, no meio reacional, com TEOS, etanol, água e nitratos metálicos [51].

2. Objetivo

Com base nas características de luminescência dos íons de TR e na alta densidade e número atômico de alguns desses íons, o objetivo desse trabalho consistiu em sintetizar luminóforos de TR, na forma de pó, com potencial aplicação como detectores de raios X, caracterizá-los (estrutural e morfologicamente) e estudar suas propriedades espectroscópicas. Estes luminóforos consistem em matrizes de aluminatos e silicatos de lutécio, ítrio ou gadolínio dopados com ativadores como Ce^{3+} ou Tm^{3+} :

- $Lu_3Al_5O_{12}:Ce$, $Y_3Al_5O_{12}:Ce$, $Lu_3Al_5O_{12}:Tm$ e $Y_3Al_5O_{12}:Tm$: sintetizados pelos métodos Pechini e combustão.
- $Gd_2SiO_5:Ce$, $Lu_2SiO_5:Ce$, $Y_2SiO_5:Ce$, $Gd_2SiO_5:Tm$, $Lu_2SiO_5:Tm$ e $Y_2SiO_5:Tm$: sintetizados pelo método sol-gel.

3. Parte Experimental

3.1. Reagentes e Soluções

- óxidos de lutécio, ítrio, cério, túlio (> 99,99%) - Aldrich
- óxido de gadolínio (99,99%) -Strem Chemicals
- nitrato de alumínio nona hidratado - Merck
- ácido cítrico anidro P.A. – Synth
- etilenoglicol – Química Especializada Erich Ltda.
- uréia P.A. – Synth
- glicina –Riedel de Hæen
- tetraetoxisilano (TEOS) – ACROS ORGANICS
- ácido salicílico – Baker & Adamson (General Chemical Division)
- álcool polivinílico, PVA, (98-99% hidrolisado; M.W. 124.000-186.000) –
Aldrich
- álcool etílico anidro – Synth
- álcool isopropílico – Synth
- indicador xilenol orange - Merck
- peróxido de hidrogênio 100 volumes -Vetec
- nitrato de amônio - Synth
- ácido nítrico - Synth
- ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) - Reagen

Soluções de nitratos de TR³⁺

Os óxidos de lutécio, ítrio, cério, túlio e óxido de gadolínio foram dissolvidos em HNO₃ 63% sob aquecimento. No caso do óxido de cério houve a necessidade de adição de peróxido de hidrogênio 100 volumes para ajudar na dissolução. As soluções foram evaporadas até quase a secura na chapa de aquecimento; adicionou-se água e evaporou-se até quase secura por mais quatro vezes (cuidando para não ocorrer secura completa, a fim de evitar a formação de composto insolúvel) para eliminar o excesso de ácido. As soluções foram transferidas para balões volumétricos de 100,0 mL, e completou-se o volume com água destilada. O pH das soluções finais foi aproximadamente 5.

Solução de nitrato de alumínio

Nitrato de alumínio nona hidratado (Al(NO₃)₃.9H₂O), previamente seco em dessecador sob vácuo, foi dissolvido em água destilada suficiente para preparar 100,0 mL de solução 0,1 mol.L⁻¹.

Padronização das soluções de nitrato de cério e de túlio

As soluções de nitrato de cério e de túlio foram padronizadas através de titulação complexométrica com solução de EDTA. Três amostras de cada uma dessas soluções (1 mL da solução de Ce³⁺ e 200 µL de Tm³⁺) foram pipetadas e adicionadas num erlenmeyer juntamente com 15 mL de água destilada. Ajustou-se o pH da mistura em 5,8 utilizando-se soluções de NH₄OH e HNO₃ 0,1 mol.L⁻¹; adicionou-se 3 mL de tampão acetato/ácido acético (pH=5,8),

indicador xilenol orange e titulou-se com EDTA 0,01 mol.L⁻¹. As concentrações determinadas foram 8,9x10⁻³ mol.L⁻¹ de Ce³⁺ e 8,7x10⁻³ mol.L⁻¹ de Tm³⁺.

3.2. Síntese dos compostos Lu₃Al₅O₁₂ e Y₃Al₅O₁₂ dopados com Ce³⁺ ou Tm³⁺:

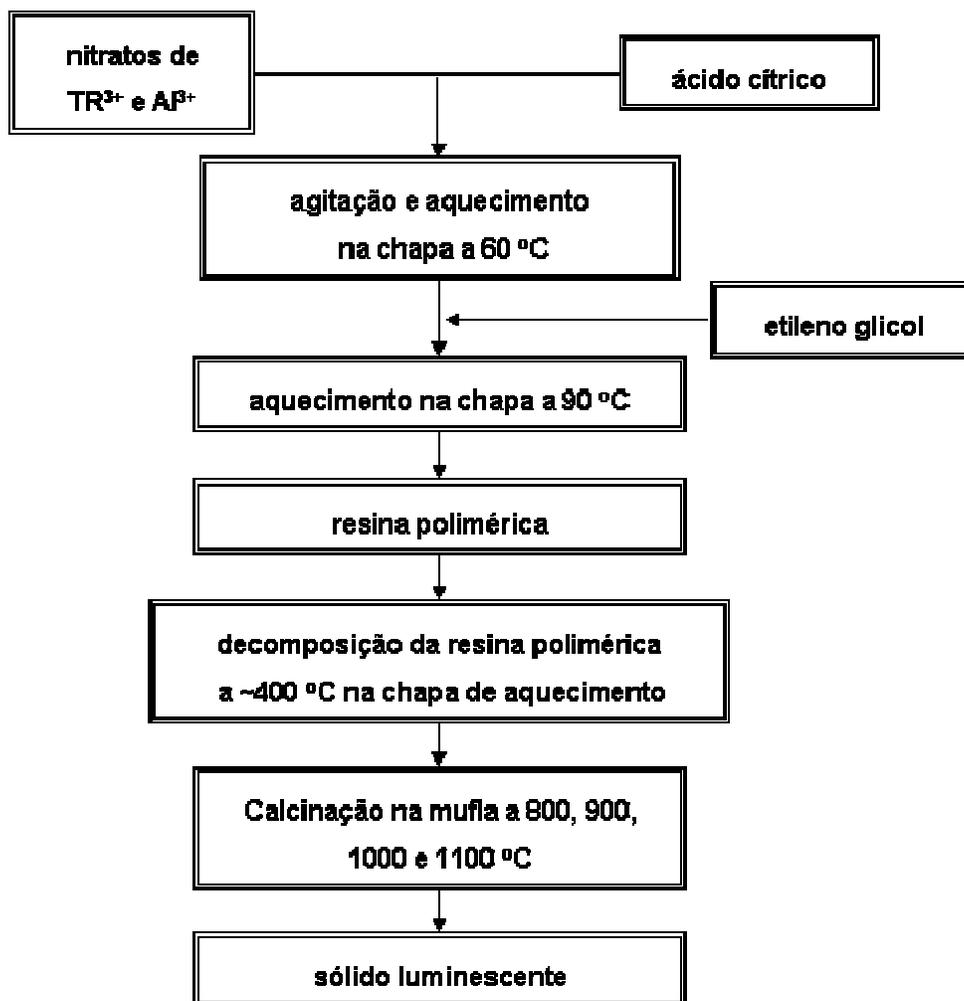
- **3.2.1. Pelo método Pechini [32]:**

Na síntese dos aluminatos (Lu₃Al₅O₁₂:Ce, Y₃Al₅O₁₂:Ce, Lu₃Al₅O₁₂:Tm e Y₃Al₅O₁₂:Tm), adicionou-se, à cápsulas de porcelanas, sob agitação e aquecimento, soluções aquosas dos nitratos de lutécio ou ítrio, de alumínio e do íon ativador Ce³⁺ ou Tm³⁺ (em quantidades estequiométricas) e ácido cítrico. Foram preparados aluminatos com 0,25, 0,5 e 1,0% de íon ativador (% em mol com relação a Lu ou Y). Em seguida, ainda sob agitação, adicionou-se etilenoglicol e aqueceu-se a mistura a 90°C na chapa de aquecimento para a obtenção de uma resina polimérica [52; 53].

A resina continuou sendo aquecida até aproximadamente 480°C observando-se a decomposição que quase toda parte orgânica. As amostras foram inicialmente calcinadas na mufla, em ar, a 700°C, sendo que o sólido obtido não apresentou luminescência na lâmpada UV (365 nm). Em seguida, calcinou-se as amostras por quatro horas nas temperaturas de 800, 900, 1000 e 1100°C, podendo-se observar emissão e cristalinidade nos sólidos assim obtidos. Na Tabela 2 são apresentadas as proporções dos reagentes nos compostos e a Figura 9 mostra um diagrama esquemático da síntese descrita para os aluminatos.

Tabela 2: Relações de massa ou mol dos reagentes nos compostos.

Relações	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ou $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopados com Ce ou Tm ³⁺
AC:EG (massa:massa)	1:1
Lu ou Y: AC (massa:massa)	1:20
Lu ou Y: AL (mol:mol)	3:5
Ce ou Tm : Lu ou Y (mol:mol)	0,25:100 0,5:100 1:100

**Figura 9:** Diagrama esquemático da preparação dos aluminatos de lutécio ou ítrio dopados com cério ou túlio pelo método Pechini.

- **3.2.2. Pelo método de combustão** [29; 42]:

Os compostos $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}$ também foram preparados pela combustão de misturas apropriadas de soluções aquosas de nitratos de lutécio ou ítrio, de alumínio e dos íons ativadores, Ce^{3+} ou Tm^{3+} , com uréia ou glicina. A proporção estequiométrica de combustível com relação aos nitratos foi determinada baseada no cálculo das valências oxidantes e redutoras totais dos componentes da mistura [45; 46]. Baseado nas valências dos elementos, nitratos de metais trivalentes (como $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{TR}(\text{NO}_3)_3$) apresentam valência total igual a -15 . Combustíveis como uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) e glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$) apresentam valências iguais a $+6$ e $+9$, respectivamente. Então, a composição estequiométrica da mistura para síntese do $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ por combustão com uréia, onde nitratos de lutécio e alumínio são misturados numa proporção molar de $3 : 5$ é calculada da seguinte maneira [21; 54]:

$$3 \times (-15) + 5 \times (-15) + 6n = 0 \quad n = 20 \text{ mols de uréia.}$$

Portanto, Lu : Al : uréia = $3 : 5 : 20$ mol.

Ou para combustão com glicina:

$$3 \times (-15) + 5 \times (-15) + 9n = 0 \quad n = 13,3 \text{ mol de glicina.}$$

Portanto, Lu : Al : glic = $3 : 5 : 13,3$ mol.

As proporções entre reagentes utilizados na síntese dos aluminatos são mostradas na Tabela 3:

Tabela 3: Proporções em mol dos reagentes nos compostos.

Relações (proporções em mol)	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ou $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopados com Ce ou Tm^{3+}
Lu ou Y:Al:uréia	1 : 1,67 : 6,67
Lu ou Y:Al:glicina	1 : 1,67 : 4,44
Ce ou Tm: Lu ou Y	0,25; 0,5 e 1,0 : 100

As misturas para síntese de cada um dos compostos acima foram adicionadas a cápsulas de porcelana e levadas a aquecimento sob agitação na chapa. Para reação com uréia não observou-se explosão. A mistura forma uma espécie de espuma que sob o aquecimento seca produzindo um sólido de coloração branca. Já na reação com glicina, observa-se explosão da mistura quando esta chega quase a secar, com formação de um sólido escuro. Os sólidos resultantes foram calcinados a 700°C também formando compostos não luminescentes e amorfos. As amostras foram então calcinadas a 800, 900, 1000 e 1100°C por quatro horas cada, em ar, observando-se, a partir de 800°C, luminescência e cristalinidade. A Figura 10 resume o esquema de síntese descrito acima.

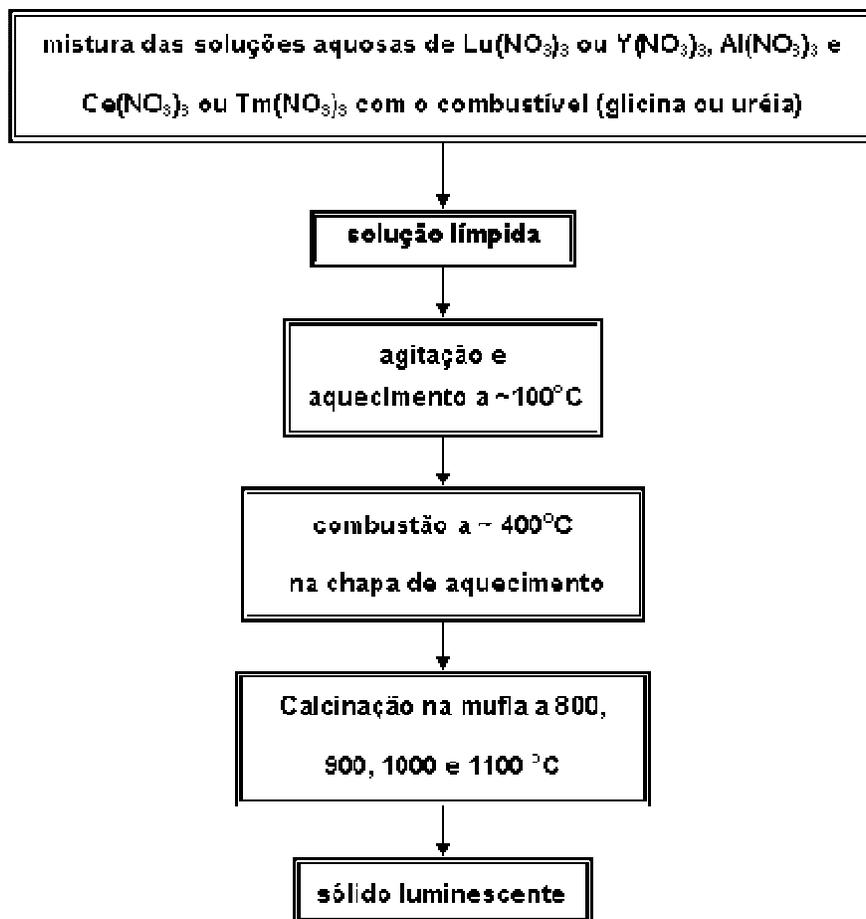


Figura 10: Diagrama esquemático da síntese pelo método de combustão dos aluminatos de lutécio ou ítrio dopados com cério ou túlio.

3.3. Síntese dos compostos Gd_2SiO_5 , Lu_2SiO_5 e Y_2SiO_5 dopados com Ce^{3+} ou Tm^{3+} :

- **3.3.1. Pelo método Sol-Gel convencional [55]:**

Soluções aquosas de nitratos de Terras Raras (Gd^{3+} , Lu^{3+} ou Y^{3+} e Ce^{3+} ou Tm^{3+}) foram misturadas, em um béquer, na razão estequiométrica de 1:100 (Ce^{3+} : Gd^{3+} , Lu^{3+} ou Y^{3+}) em mol. Para eliminar água, a mistura foi aquecida a 60°C na chapa de aquecimento e, em seguida, etanol foi adicionado. Quantidades equimolares de tetraetoxisilano, TEOS (1 : 2; TEOS : Gd^{3+} , Lu^{3+}

ou Y^{3+}), dissolvido em etanol, foram misturadas com as soluções etanólicas de nitratos de TR e agitadas a 60°C . A acidez da solução resultante foi ajustada por adição lenta de solução de NH_4OH $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, sob agitação, até observar a formação de um gel transparente. O excesso de etanol no gel foi eliminado por aquecimento, na chapa, a 90°C . Em seguida, as amostras foram aquecidas na estufa a 120°C por 4 dias e calcinadas na mufla, em ar, nas temperaturas de 900, 1000 e 1100°C , por 4 horas para a obtenção dos silicatos. As amostras calcinadas a 900°C não apresentaram luminescência quando observadas na lâmpada UV (365 nm); já àquelas calcinadas a 1000 e 1100°C apresentaram luminescência azul. A princípio, os compostos obtidos por este método apresentavam mistura de fases ou formação de uma fase diferente da esperada; dessa forma buscou-se uma nova rota de síntese. Porém, em tentativas posteriores, conseguiu-se a preparação da fase desejada por este método também. Na Figura 11 está representado o diagrama esquemático da síntese pelo método sol-gel convencional.

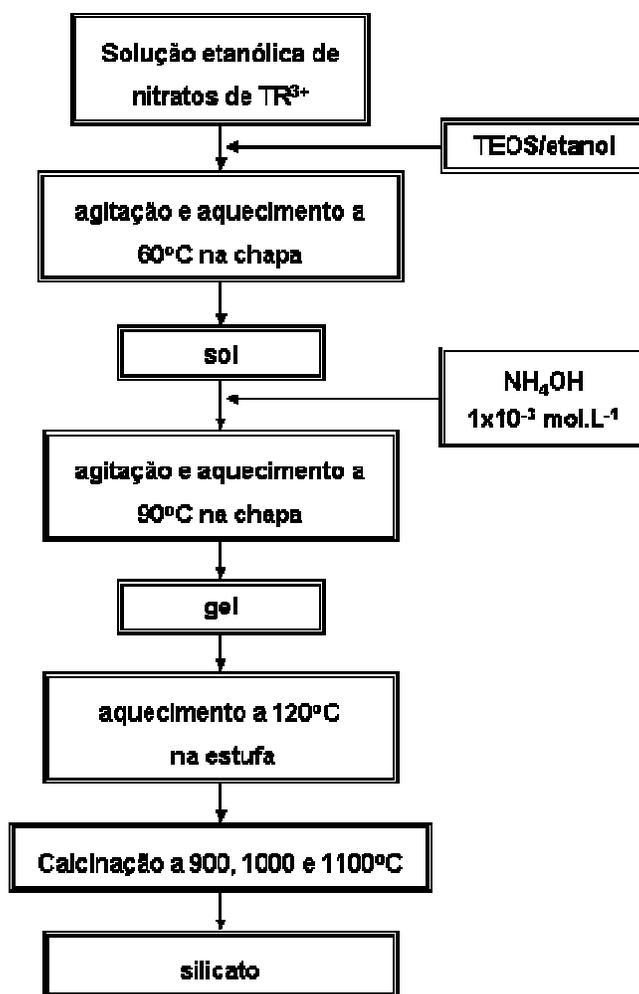
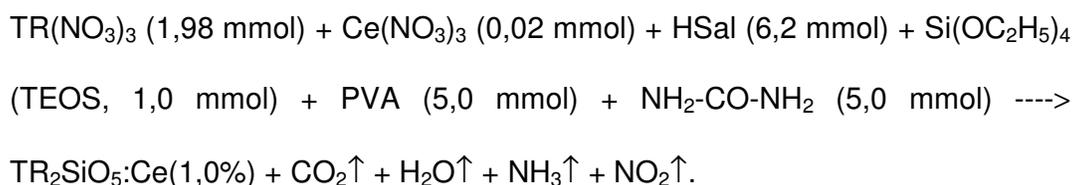


Figura 11: Diagrama esquemático da preparação dos silicatos de TR dopados pelo método sol-gel convencional.

- **3.3.2. Pelo método sol-gel modificado, usando PVA como polímero precursor [56]:**

Através desse procedimento, misturas estequiométricas de soluções aquosas de nitratos de Terras Raras (Gd^{3+} , Lu^{3+} ou Y^{3+} e Ce^{3+}), na razão 1:100 ($Ce^{3+}:Gd^{3+}$, Lu^{3+} ou Y^{3+}) em mol foram aquecidas para eliminar água. Isopropanol foi adicionado como solvente. Ácido salicílico foi adicionado sob agitação e aquecimento a 60°C, na chapa de aquecimento, para formar um composto de coordenação com os íons TR. O precursor da rede silicato TEOS,

PVA, e a uréia, usada como combustível, foram adicionados. A mistura foi aquecida a 90°C na chapa, formando uma resina polimérica, que continuou sendo aquecida na chapa até 400°C. O sólido obtido foi, então, calcinado na mufla, em ar, à temperaturas de 900, 1000 e 1100°C, durante 4 horas. A reação, com a estequiometria dos precursores utilizados, está equacionada a seguir onde o íon ativador está sendo representado apenas pelo íon cério:



A calcinação acima de 1000°C levou à formação de compostos com luminescência azul quando excitados no UV (365nm). A Figura 12 resume o esquema de síntese utilizando PVA como polímero precursor.

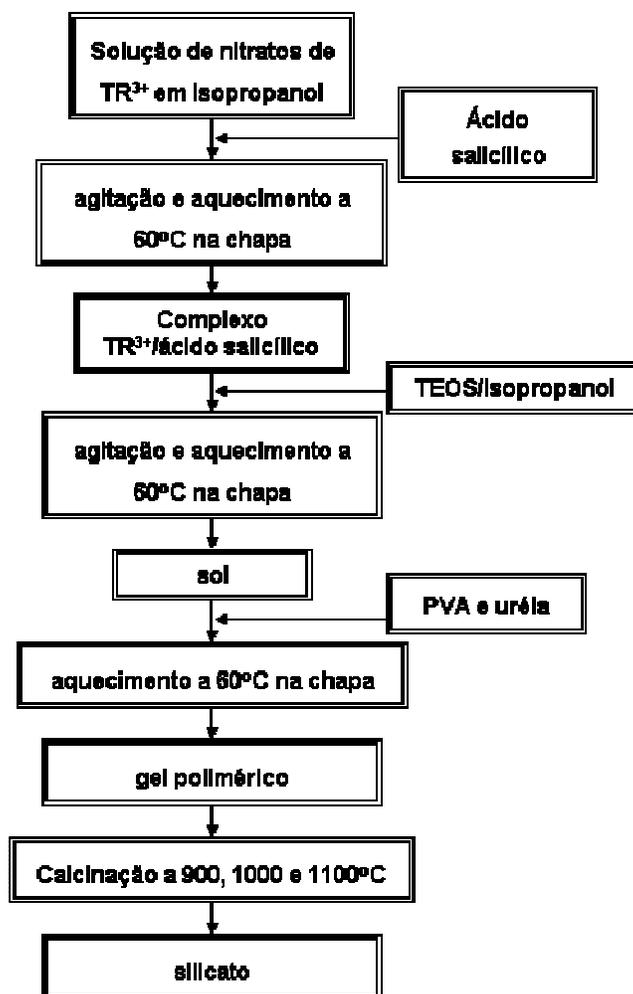


Figura 12: Diagrama esquemático da síntese dos silicatos de TR dopados pelo método sol-gel modificado, usando PVA como polímero precursor.

3.4. Caracterização dos compostos

• 3.4.1. Difração de raios X pelo método do pó

A caracterização da fase formada nos compostos sintetizados e a cristalinidade dos mesmos foram observadas através da difração de raios X pelo método do pó. As amostras foram colocadas em suporte de vidro e as análises foram realizadas a temperatura ambiente, no difratômetro de raios X D 5005 X – SIEMENS, radiação $K\alpha$ Cu, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, monocromador de grafite, com 2θ variando de 3 a 70°, incremento de 0,02° e tempo de integração de 1s.

- **3.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A morfologia das amostras e o tamanho médio das partículas foram observados no Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss DSM 940 A, no LIEC (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica) da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar. Para tanto, as amostras foram suspensas em isopropanol com o auxílio de um banho de ultra-som. Uma gota da suspensão foi colocada sobre o suporte de análise recoberto com uma lamínula de vidro. Após secar, as amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro utilizando-se um Sputter Coater Baltec SCD 050. Nas análises obtiveram-se imagens com um aumento de 10.000 a 50.000 vezes.

- **3.4.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e EDX**

Para determinação do tamanho médio das partículas de alguns compostos foram efetuadas medidas de microscopia eletrônica de transmissão no Microscópio Eletrônico de Transmissão Philips CM200, equipado com um Espectrômetro Digital – Prism PGT – Princeton Gamma Tech, do Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da UNESP, Araraquara. Para tanto, as amostras foram suspensas em etanol com o auxílio de um banho de ultra-som. Uma grade de ouro recoberta com resina polimérica foi mergulhada nessa suspensão e após a secagem, foi levada ao equipamento para análise. Utilizando-se o mesmo equipamento, foram realizadas análises de EDX para verificação da composição qualitativa das amostras.

- **3.4.4. Espectros de luminescência e tempo de vida**

Os espectros de excitação (corrigidos) e emissão dos compostos foram realizados a temperatura ambiente no espectrofluorômetro FLUOROLOG 3 ISA/Jobin-Yvon, equipado com uma fotomultiplicadora R928P Hamamatsu e lâmpada de xenônio 450W/ozone free. Utilizou-se o filtro Corning número CS7-54-9863 (transmite > 90% de 250 a 400 nm e corta radiação visível) na entrada do feixe de luz e o filtro KV 399 (corta abaixo de 400 nm) na saída do feixe. As fendas utilizadas na excitação (f_{ex}) e emissão (f_{em}) foram iguais e de modo a permitir uma largura de banda a meia altura de 1 nm.

Os tempos de vida característicos da emissão dos íons Tm^{3+} nos compostos foram medidos acoplado-se ao SPEX o acessório de fosforimetria modelo 1934 D (μs e ms), com fendas que permitiam uma largura de banda a meia altura de 6 nm e 4 nm para excitação e emissão respectivamente. Já os tempos de vida do decaimento do estado excitado 5d referente a transição 5d \rightarrow 4f dos íons Ce^{3+} nos compostos foram obtidos no laboratório do Prof. Amando Siuiti Ito, do Departamento de Física da FFCLRP-USP, no aparelho Edinburgh Instruments FL900, acoplado a fonte de excitação consistindo num laser de titânio-safira Tsunami 3980 Spectra Physics, bombeado por um laser de argônio 2060 Spectra Physics. A taxa de repetição dos pulsos 5-ps foi fixada para 950 kHz usando um "pulse picker" 3980 Spectra Physics. O laser foi ajustado para um comprimento de onda de 980 nm e foi utilizado um cristal BBO (GWN-23PL Spectra Physics) gerador de um terceiro harmônico em ~ 330 nm como pulso de excitação.

- **3.4.5. Espectros de emissão sob excitação de raios X**

Tais espectros foram realizados para amostras $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, sintetizadas por Pechini e combustão com glicina ou uréia, no laboratório do Prof. Luis A. D. Carlos do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, Portugal. A emissão induzida pela excitação de raios X foi realizada utilizando-se uma fibra óptica de alta sensibilidade acoplada a um espectrômetro de UV-VIS curto, com um detector do tipo CCD-array (PC 2000, Ocean Optics, Inc.) e elemento linear-2448. O PC 2000 foi acoplado a uma placa de 1 MHz ISA-bus A/D instalada diretamente no desktop PC. O feixe de raios X de um difratômetro X'Pert MPD Philips (radiação $\text{K}\alpha\text{-Cu}$, 8.050 keV, 40 kV) foi usada como fonte de excitação incidente. Todos os espectros foram obtidos usando-se as mesmas condições experimentais. As fendas do monocromador do raio X e a área irradiada foram fixadas e, ambas, posição das amostras e orientação da fibra óptica de alta sensibilidade foram exatamente as mesmas em todas as medidas.

4. Resultados e Discussão

4.1. Amostras $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopadas com Ce^{3+} ou Tm^{3+}

4.1.1. Análise dos difratogramas de raios X pelo método do pó

As Figuras 13 e 14 apresentam os difratogramas de raios X das amostras $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (0,25%) e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (0,25%) preparadas pelos métodos Pechini e combustão com glicina ou uréia, calcinadas em diferentes temperaturas.

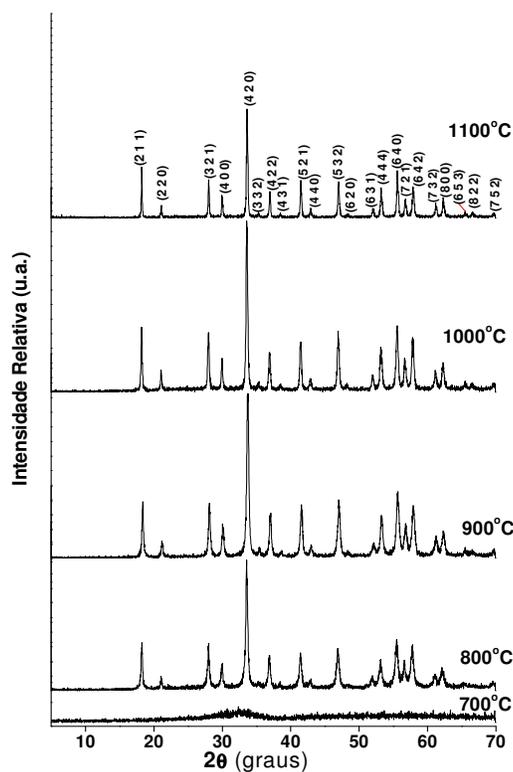
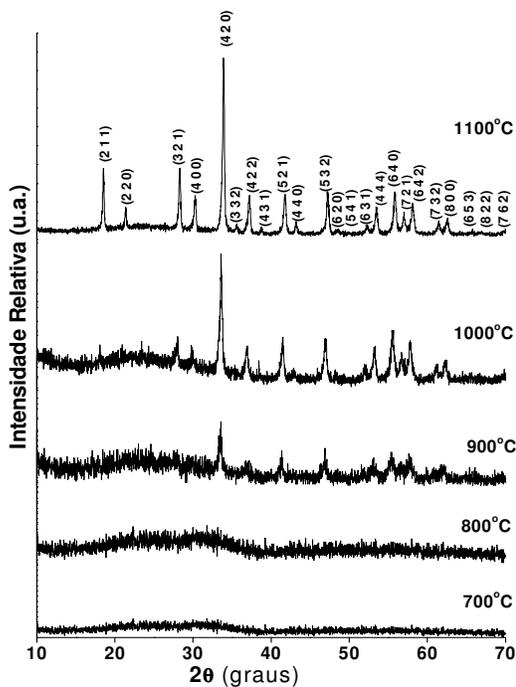
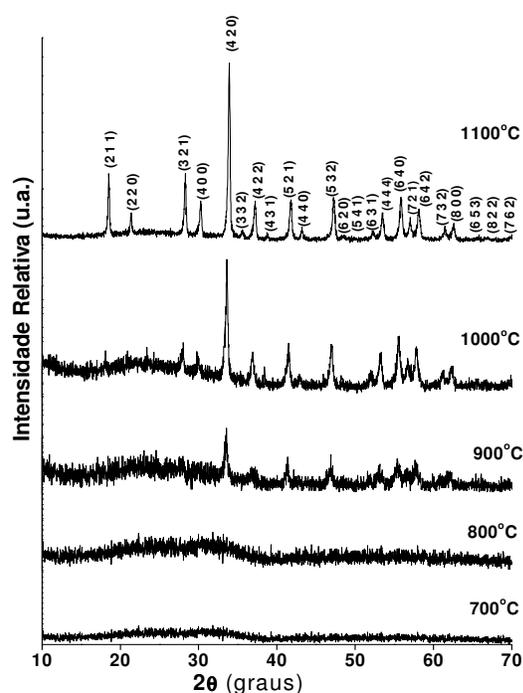
(a) $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$ (Pechini)(b) $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$ (glicina)(c) $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$ (uréia)

Figura 13: Difractogramas de raios X do pó da amostra $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$ preparada pelos métodos Pechini (a) e combustão com glicina (b) ou uréia (c), calcinadas a temperaturas entre 700 e 1100°C.

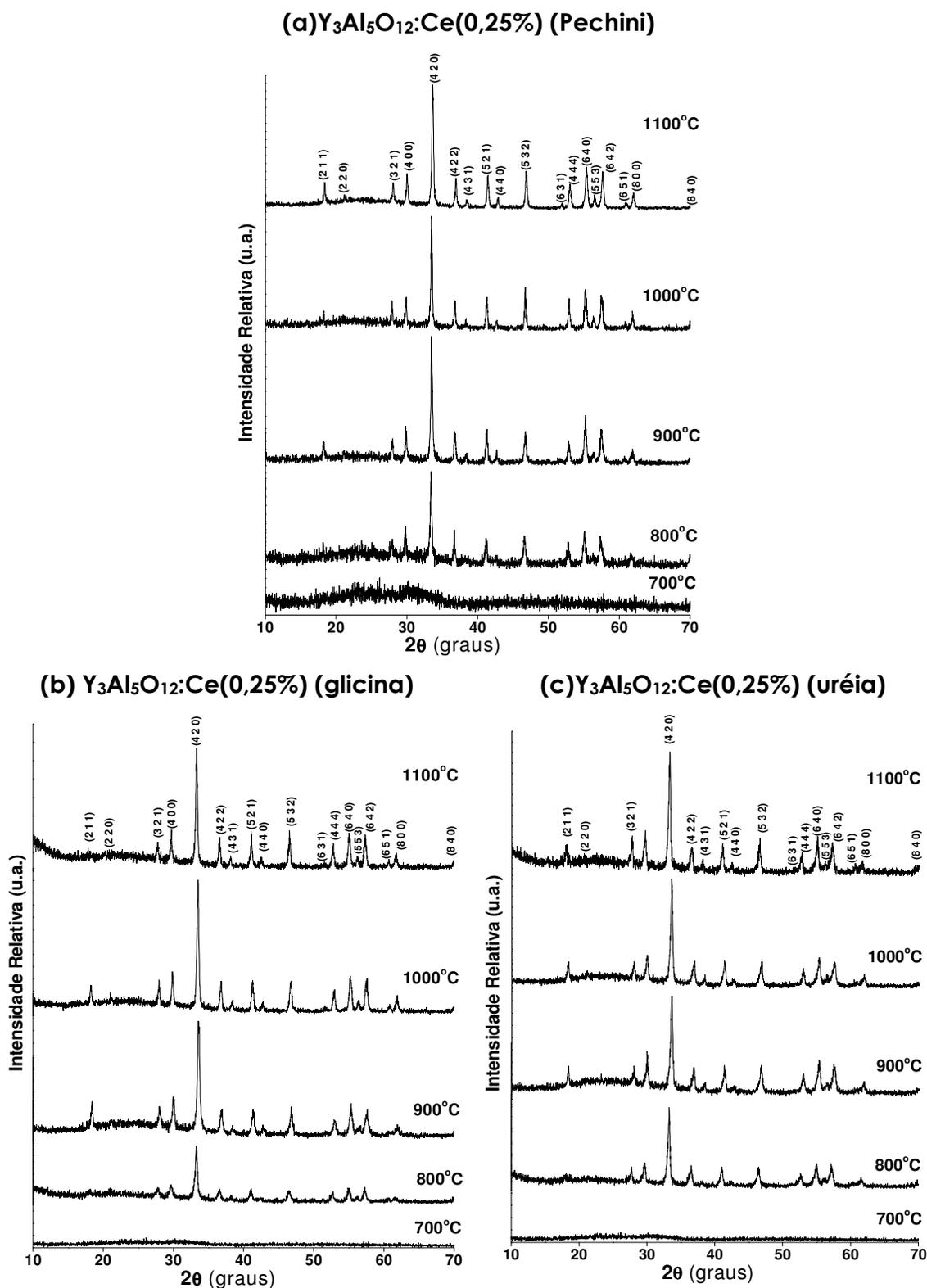


Figura 14: Difractogramas de raios X do pó da amostra $Y_3Al_5O_{12}:Ce(0,25\%)$ preparada pelos métodos Pechini (a) e combustão com glicina (b) ou uréia (c), calcinadas a temperaturas entre 700 e 1100°C.

As amostras $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$ preparadas por Pechini e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$ sintetizadas por combustão, calcinadas a partir de 800°C apresentam, respectivamente, os picos característicos da fase $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (ambos sistema cúbico, grupo espacial Ia3d) [57], sem a presença de nenhuma fase contaminante. Para as sínteses por combustão do $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$ os picos característicos começam aparecer a partir de 900°C , sendo que a 1100°C verifica-se a série completa de reflexões de Bragg correspondentes ao sistema cúbico da fase $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [57], também sem presença de outra fase como contaminante. Observa-se também uma diminuição na intensidade relativa dos picos na amostra $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$ (síntese pelo método Pechini) calcinada a 1100°C , o que pode estar relacionado com um início de coalescência da amostra. Os difratogramas das amostras sintetizadas com outras porcentagens de Ce^{3+} foram omitidos devido à semelhança com os difratogramas já apresentados.

As Figuras 15 e 16 apresentam os difratogramas de raios X das amostras $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}(0,5\%)$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}(0,5\%)$ preparadas pelos métodos Pechini e combustão com glicina ou uréia, calcinadas em diferentes temperaturas.

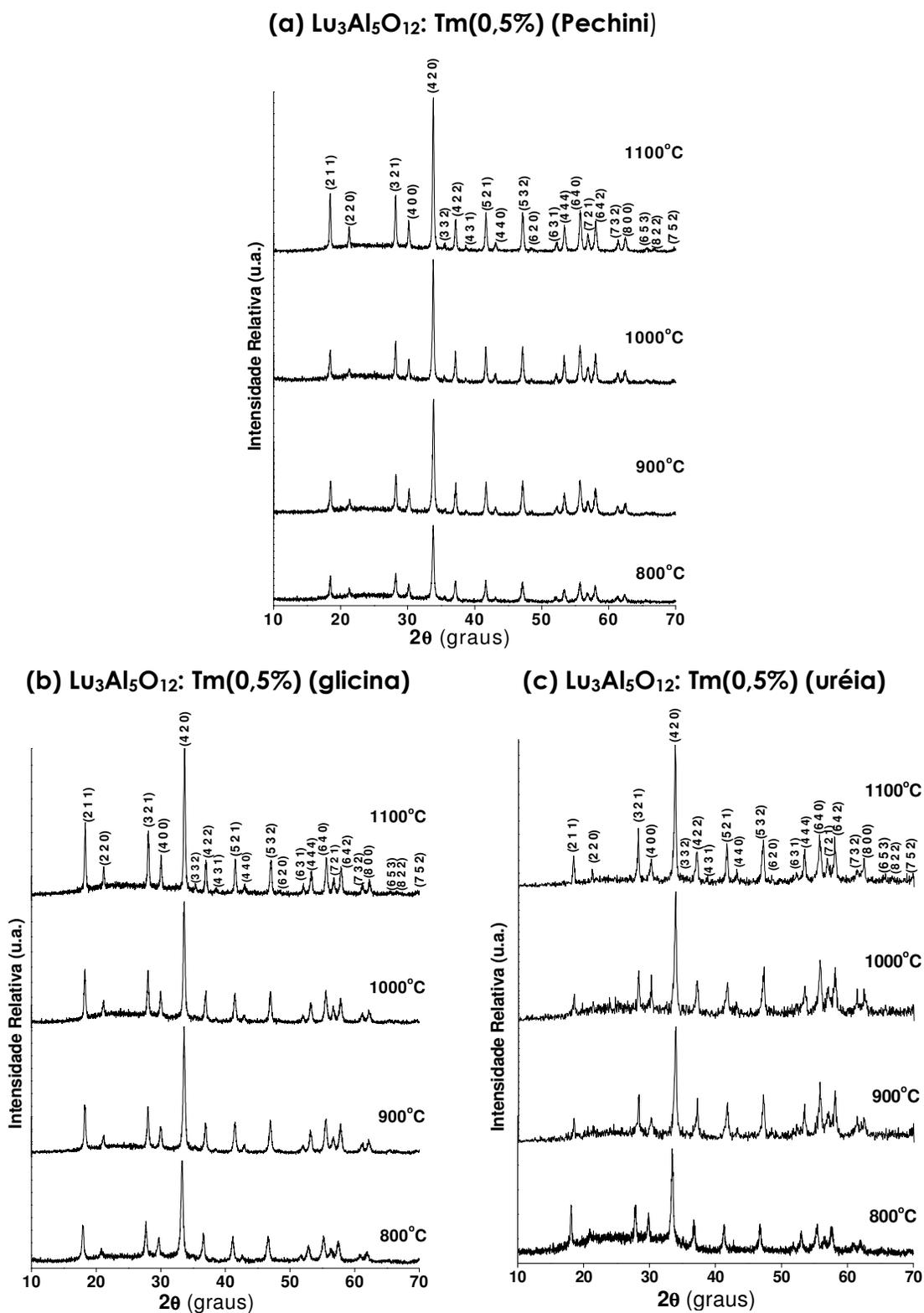


Figura 15: Difratogramas de raios X do pó do composto $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:Tm(0,5%) preparado pelos métodos Pechini **(a)** e combustão com glicina **(b)** ou uréia **(c)**, calcinado nas temperaturas de 800 a 1100°C.

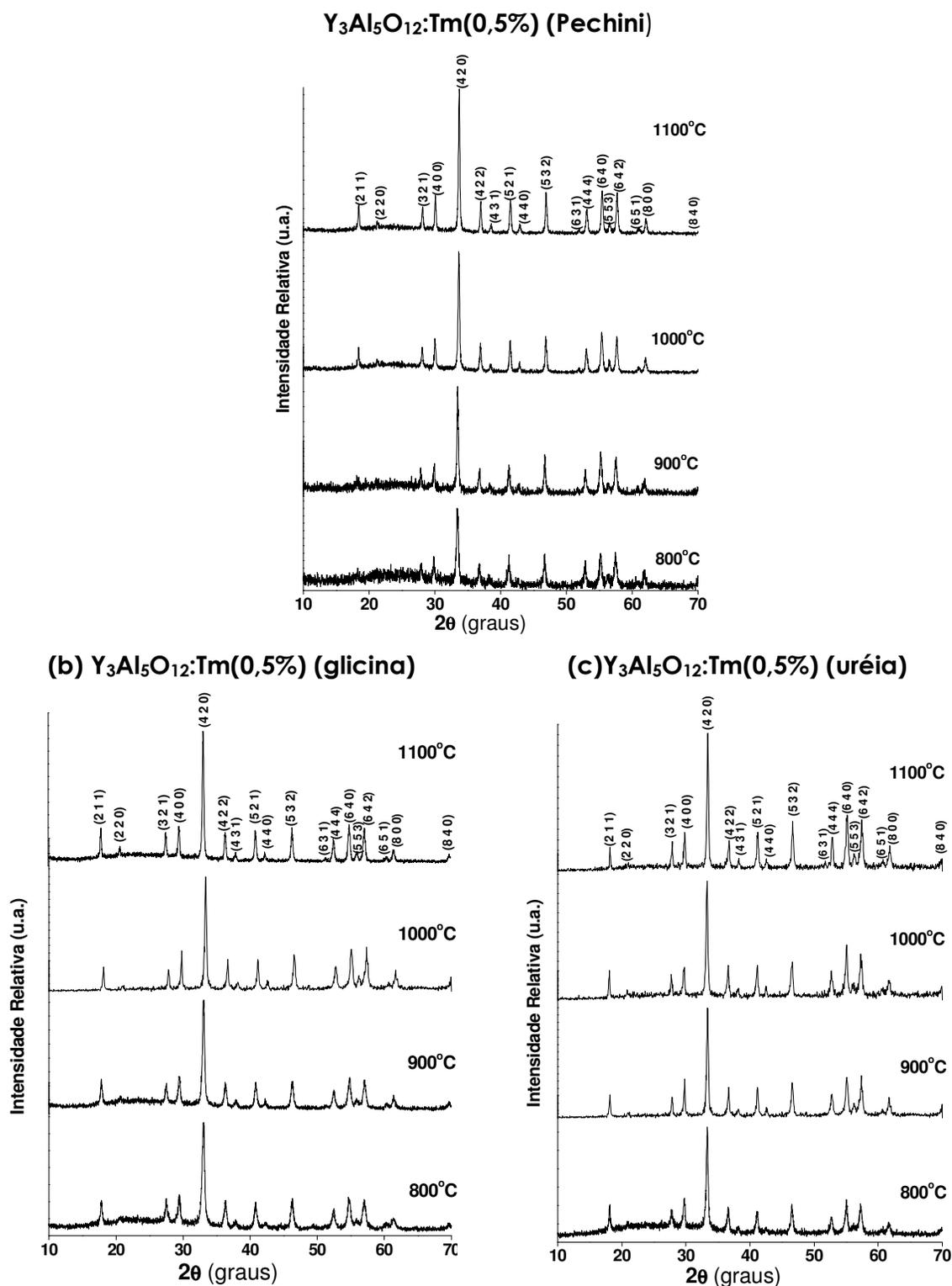


Figura 16: Difratogramas de raios X do pó do composto $Y_3Al_5O_{12}:Tm(0,5\%)$ sintetizado por Pechini **(a)** e por combustão com glicina **(b)** ou uréia **(c)**, calcinado a temperaturas entre 800 e 1100°C.

Os difratogramas das amostras $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}$, preparadas por Pechini e por combustão, mostram a série completa de reflexões de Bragg, indicando também a formação de uma única fase correspondente ao sistema cúbico do $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, respectivamente, grupo espacial Ia3d [57; 58], independente da temperatura de calcinação, sem a presença de nenhuma fase contaminante. Os difratogramas das amostras sintetizadas com outras porcentagens de Tm^{3+} foram omitidos devido à semelhança com os difratogramas já apresentados. Comparando os difratogramas, considerando-se cada matriz dopada separadamente obtidas sob diferentes temperaturas de calcinação, observa-se que as linhas de difração apresentam um estreitamento com o aumento da temperatura, mantendo, porém, a posição dos picos. Esta observação indica que o tratamento aplicado aumenta o tamanho médio dos cristalitos [59]. Através da fórmula de Scherrer [59] foram calculados os tamanhos médios de cristalito, para as amostras calcinadas a 1100°C , e os valores são mostrados na Tabela 4. Todos os picos de difração foram considerados para a realização do cálculo.

Tabela 4: Tamanho médio de cristalitos, calculados [59] para amostras calcinadas a 1100°C .

Compostos	Tamanho de cristalito (nm)		
	Método Pechini	Combustão com	
		glicina	uréia
$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$	29	34	35
$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}(0,25\%)$	28	32	39
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$	34	27	28
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}(0,25\%)$	29	29	26

Para as amostras $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}$ os valores de tamanho médio de cristalito estão representados na Figura 17, em função da temperatura de calcinação. As curvas obtidas confirmam o aumento do tamanho médio de cristalito em função do tratamento térmico.

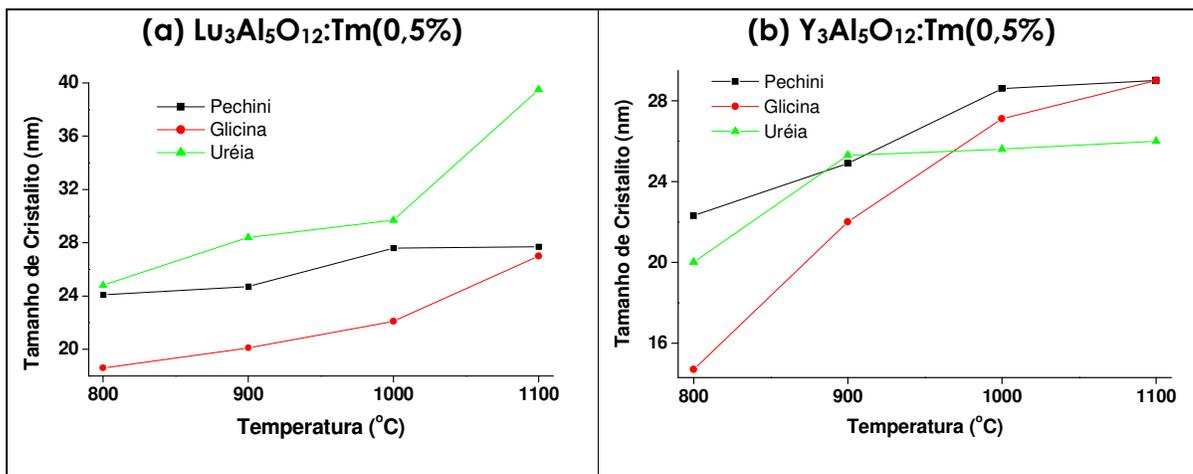


Figura 17: Tamanho médio de cristalito versus temperatura de aquecimento da amostra para (a) $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}(0,5\%)$ e (b) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}(0,5\%)$.

4.1.2. Análise das microscopias eletrônicas: MEV e MET

As fotomicrografias obtidas para as amostras de aluminatos de lutécio ou ítrio dopadas com cério ou túlio estão representadas nas Figuras 18 e 19, respectivamente. Através das fotos, observa-se que, para as sínteses por Pechini e combustão com glicina de ambos os compostos, ocorreu a formação de um aglomerado de partículas de aspecto esferoidal. Nas sínteses por combustão, utilizando uréia com combustível, verifica-se uma aglomeração das partículas de maneira a formar monocristais (Figuras 18(f) e 19(c)) ou ainda, uma aglomeração muito grande, que pode estar representando o início de um processo de sinterização das amostras (Figuras 18(c) e 19(f)). Nas Figuras 18(a) e 19(a), das amostras $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$ e $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}(0,5\%)$, respectivamente, obtidas pelo método Pechini também é possível que tenha

começado a ocorrer um processo de sinterização, devido à alta temperatura de calcinação (1100°C). As fotomicrografias das amostras sintetizadas por combustão com glicina (Figuras **18(b), (e)** e **19(b), (e)**), revelam uma estrutura porosa, característica da reação de combustão devido à formação e escape de gases durante a explosão [42; 60]. Os valores do tamanho médio de partículas determinados através das fotos de MEV para $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$ são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Tamanho médio de partículas determinados através de MEV para as amostras $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$:

Compostos	Tamanho médio de partículas (nm)		
	Método Pechini	Combustão com	
		glicina	uréia
$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$	70-100	50-80	80-130
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$	87-151	50	~1000 (cristais)

Os tamanhos médios das partículas para as amostras $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}(0,5\%)$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}(0,5\%)$ foram estimados através das análises de MET.

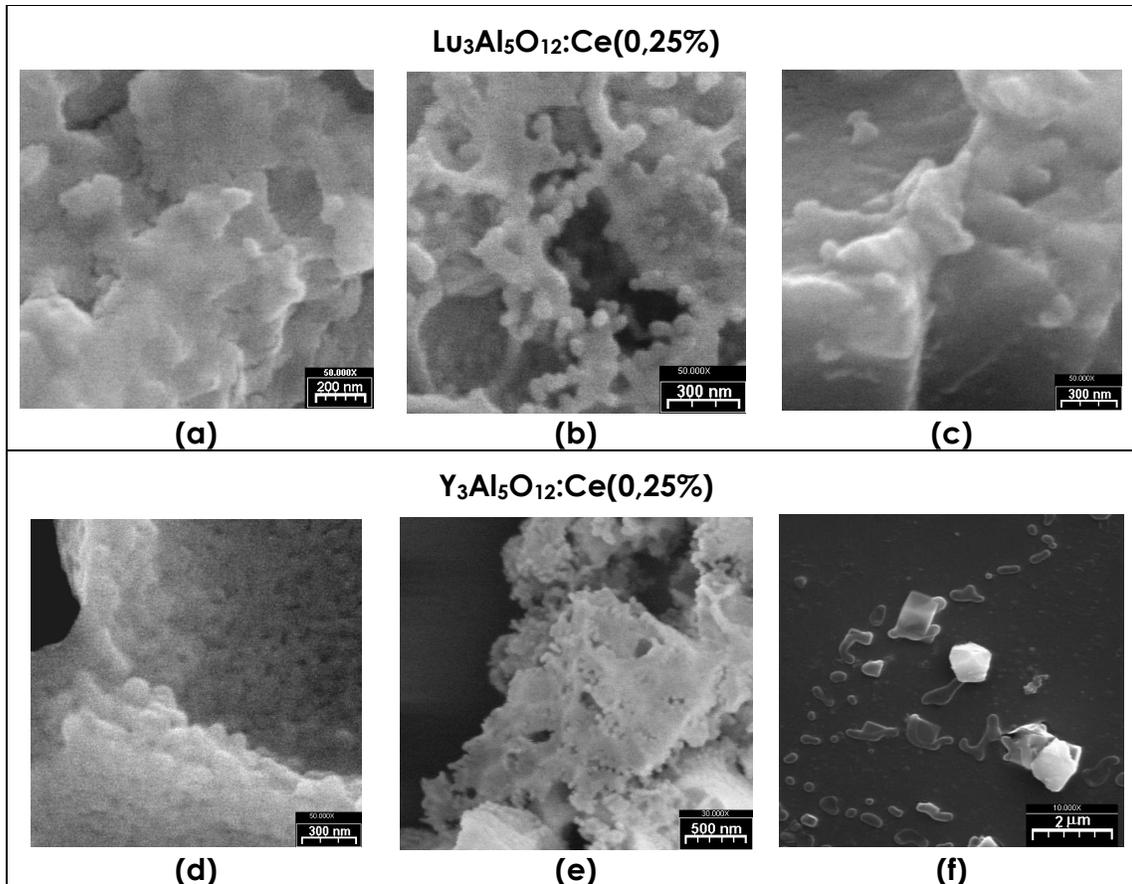


Figura 18: MEV de amostras de aluminatos de lutécio ou ítrio dopadas com cério obtidas após calcinação a 1100°C . $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$: preparado por (a) Pechini; (b) combustão com glicina e com (c) uréia. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$: preparado por (d) Pechini; (e) combustão com glicina e com (f) uréia.

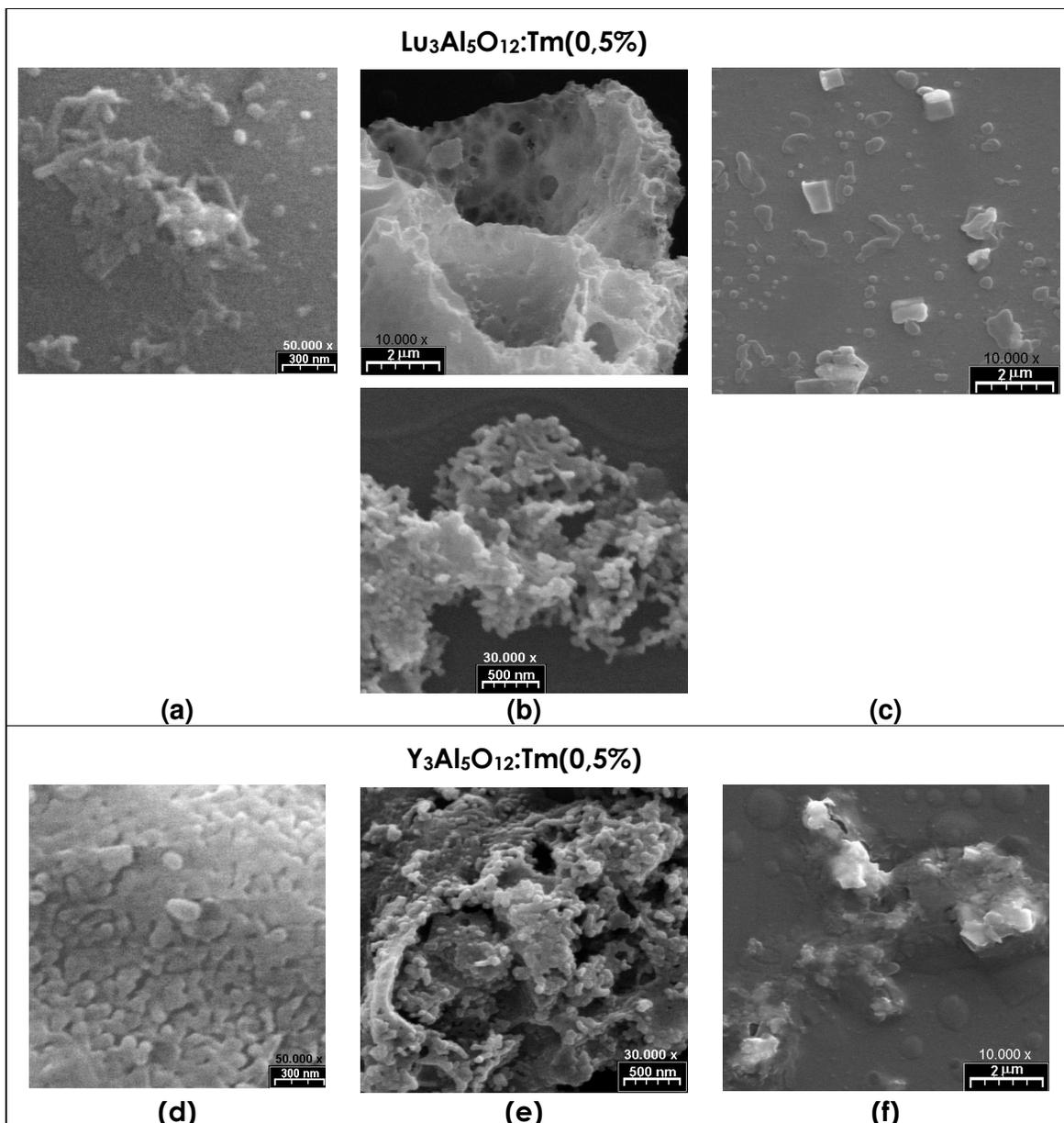


Figura 19: MEV de amostras de aluminatos de lutécio ou ítrio dopadas com cério obtidas após calcinação a 1100°C. $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}(0,5\%)$: preparado por (a) Pechini; (b) combustão com glicina e com (c) uréia. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}(0,5\%)$: preparado por (d) Pechini; (e) combustão com glicina e com (f) uréia.

A partir das fotomicrografias de MET dos compostos $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}(0,5\%)$ (Figura 20) e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}(0,5\%)$ (Figura 21), é possível confirmar que ambos aluminatos, sintetizados por Pechini e combustão com glicina apresentam partículas esferoidais numa forma aglomerada. As

partículas formadas por combustão com glicina também já estão começando a sofrer sinterização nesta temperatura de calcinação (1100°C), pois já é observada a formação de pescoços (Figuras **20(c)** e **21(c)**). Nas sínteses por combustão com uréia, confirma-se a formação de monocristais, como visto por MEV, e até a presença de poros (Figuras **20(f)** e **21(d)**). Os tamanhos médios de partículas observados são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6: Tamanho médio de partículas determinados através de MET para as amostras $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}(0,5\%)$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}(0,5\%)$:

Compostos	Tamanho médio de partículas (nm)		
	Método Pechini	Combustão com	
		glicina	uréia
$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}(0,5\%)$	20-40	40-50	100-1500 (cristais)
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}(0,5\%)$	60-130	60-70	100-1500 (cristais)

Através das imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (Figuras **20(d)**, **(g)** e **21(b)**, **(f)**) é possível observar a disposição de planos atômicos paralelos bem definidos. Em alguns casos, verifica-se também a superposição de planos, na forma de franjas de Moirét [61] (Figura **21(d)**). As difrações de elétrons (quadro superior inserido nas fotos), realizadas focando-se uma pequena região das amostras, confirmam a obtenção de partículas de natureza cristalina, bem como a orientação dos planos atômicos.

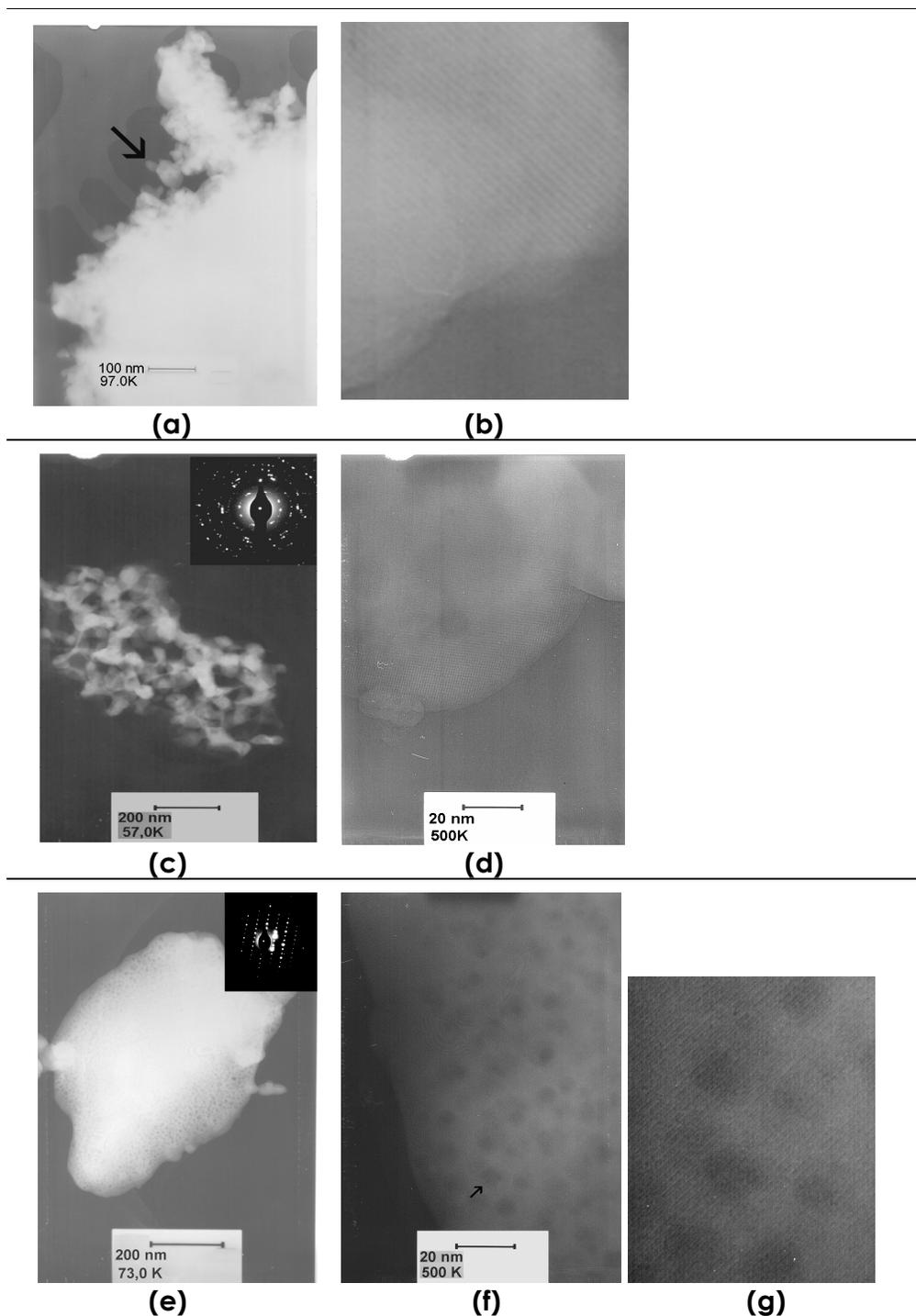


Figura 20: MET, imagens de campo claro, do composto $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}$, calcinado a 1100°C : (a) e (b) Pechini; (c) e (d) combustão com glicina; (e), (f) e (g) combustão com uréia. Fotos (b), (d) e (f): detalhe em alta resolução. Fotos (b) e (d): ampliação da parte indicada pelas flechas nas fotos (a) e (f), respectivamente. Quadros superiores à direita representam a difração de elétrons de uma área selecionada (SAED- selected area diffraction).

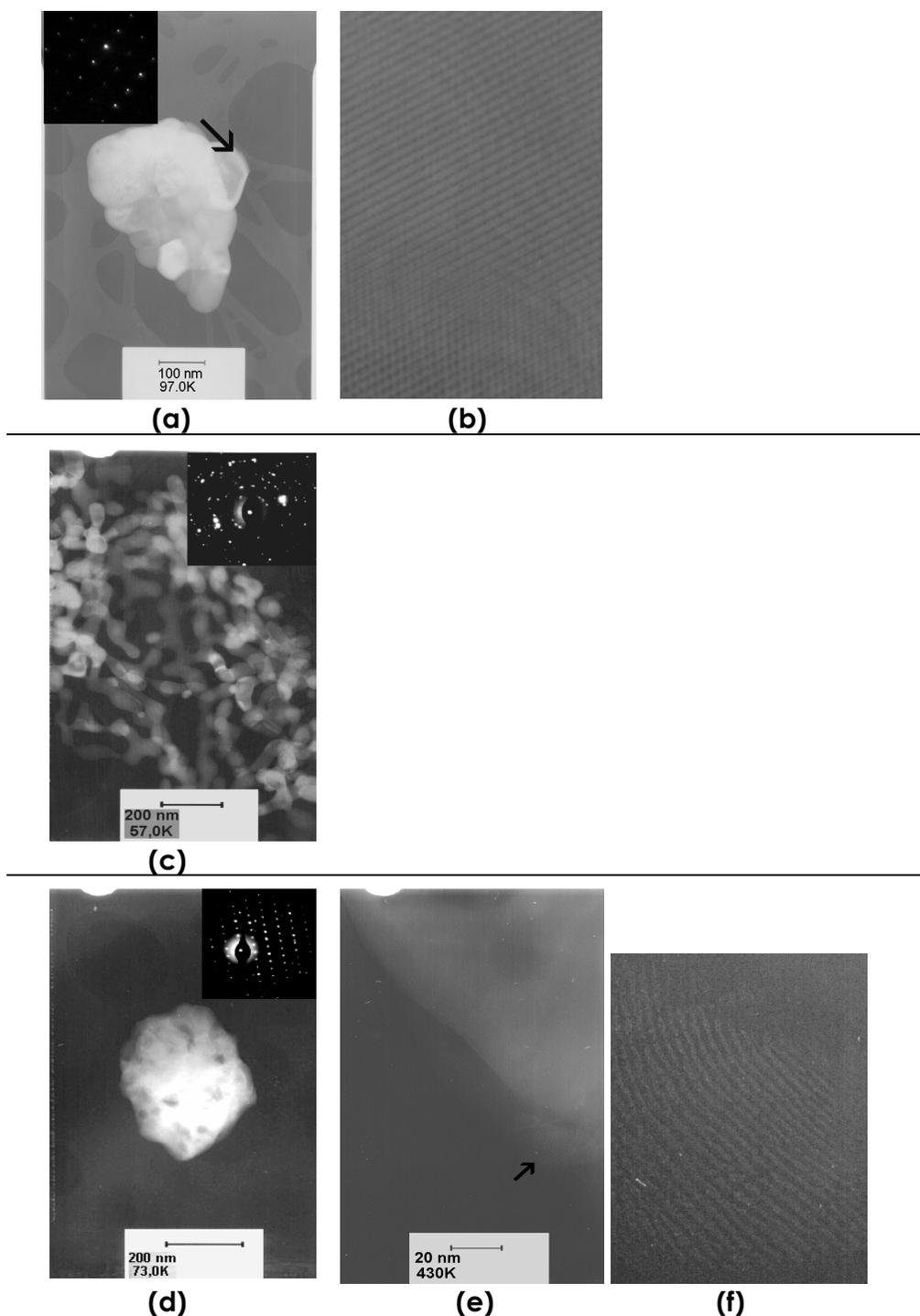


Figura 21: MET, imagens de campo claro, do composto $Y_3Al_5O_{12}:Tm$, calcinado a $1100^\circ C$: (a) e (b) Pechini; (c) combustão com glicina; (d), (e) e (f) combustão com uréia. Fotos (b) e (e): detalhe em alta resolução. Fotos (b) e (f): ampliação da pequena parte indicada pelas flechas nas fotos (a) e (e), respectivamente. Os quadros superiores representam a difração de elétrons de uma área selecionada (SAED- selected area diffraction).

4.1.3. Análise dos espectros de Luminescência e Tempo de Vida

A Figura 22 apresenta os espectros de excitação corrigidos das amostras $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$ preparadas pelos métodos Pechini e combustão, calcinadas a temperaturas de 800 a 1100°C. Nos espectros de excitação do composto $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$, Figura **22(a)** Pechini, **22(c)** combustão com glicina e **22(e)** combustão com uréia, $\lambda_{\text{em}} = 501$ nm, observa-se uma banda larga (largura de banda natural, $\text{NBW} > 50$ nm) com máximo em 347 nm atribuída à transição 4f-5d característica do íon Ce^{3+} [28; 62]. Para o composto $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$, os espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 525$ nm), Figura **22(b)**, **(d)** e **(f)**, respectivamente para as sínteses por Pechini, combustão com glicina e com uréia, também apresentaram bandas alargadas com máximo em 342 nm, características da transição 4f-5d do íon cério. Com configuração $4f^1$, este íon apresenta estado fundamental com dois níveis $^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$ separados por 2.000 cm^{-1} devido ao acoplamento spin órbita. O estado excitado $5d^1$ é desdobrado pelo campo cristalino de 2 a 5 componentes, com desdobramento total de aproximadamente 15.000 cm^{-1} . Normalmente as bandas de emissão resultantes são alargadas devido ao fato de a transição $5d \rightarrow 4f$ ser permitida pela regra de paridade [10].

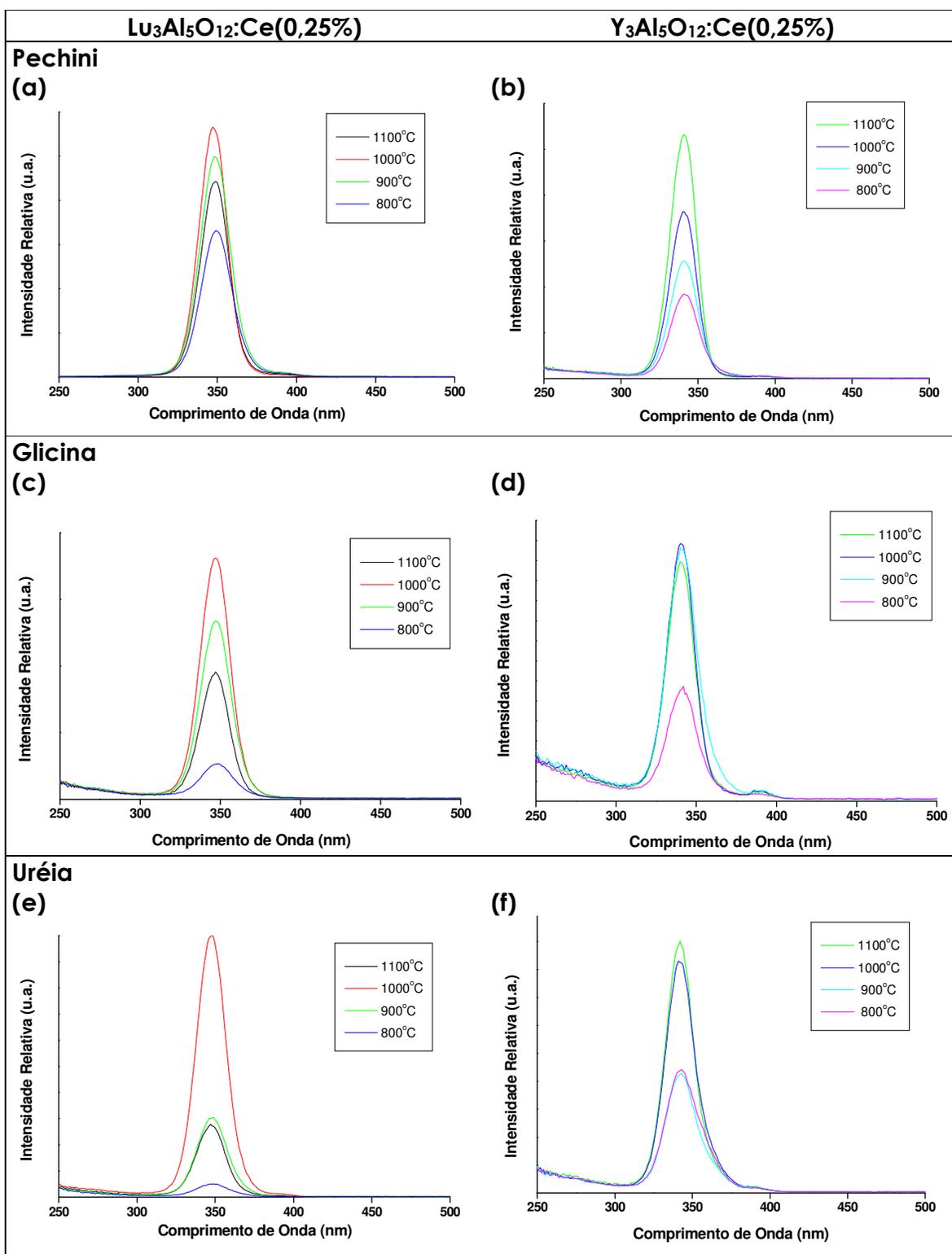


Figura 22: Espectros de excitação corrigidos das amostras $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$, ((a), (c) e (e)), $\lambda_{\text{em}} = 501 \text{ nm}$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$, ((b), (d) e (f)), $\lambda_{\text{em}} = 525 \text{ nm}$ preparadas através dos métodos Pechini e combustão e calcinadas de 800 a 1100°C. $f_{\text{ex}} = f_{\text{em}}$ que resultam em largura de banda a $\frac{1}{2}$ altura = 1 nm; temperatura ambiente.

Espectros de emissão dos compostos $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$ são apresentados na Figura 23. A excitação da amostra de $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$ na banda de 347 nm resulta na emissão com máximo em 501 nm, Figura **23(a)**, **(c)** e **(e)**, além do aparecimento de um ombro em aproximadamente 550 nm, independente do método de síntese. Portanto, a observação do máximo em 501 nm está relacionada com a transição envolvendo a configuração $5d^1$ e $4f$ do íon cério [63]. Já o ombro observado em 550 nm pode estar relacionado com a emissão da matriz. Em geral, a emissão do Ce^{3+} é na região do ultravioleta ou azul, mas em alguns casos, dependendo da matriz, essa emissão encontra-se deslocada para região do verde ou vermelho. Isso ocorre porque os orbitais $4f$ (fundamental) são protegidos pelos níveis $5s$ e $5p$ mais externos, no entanto, nos estados excitados $5d$ (mais externos), os níveis de energia são afetados pela ação do campo cristalino [54]. Para todos os métodos de síntese utilizados, observou-se uma melhor emissão para as amostras calcinadas a 1000°C . Amostras calcinadas a 1100°C podem ter apresentado uma diminuição na intensidade de luminescência provavelmente pela ocorrência de um início de sinterização, como visto nas análises de microscopia, devido alta temperatura de calcinação. Espectros de emissão e excitação das matrizes $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ sem dopantes, preparadas pelo método Pechini e calcinadas a 1000°C , podem ser observados na Figura 24. Verifica-se que a matriz $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ apresenta máximo de emissão em torno de 540 nm. Isto indica que o aparecimento do ombro em ~ 550 nm no espectro de emissão da amostra $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$ deve estar relacionado com essa emissão da matriz.

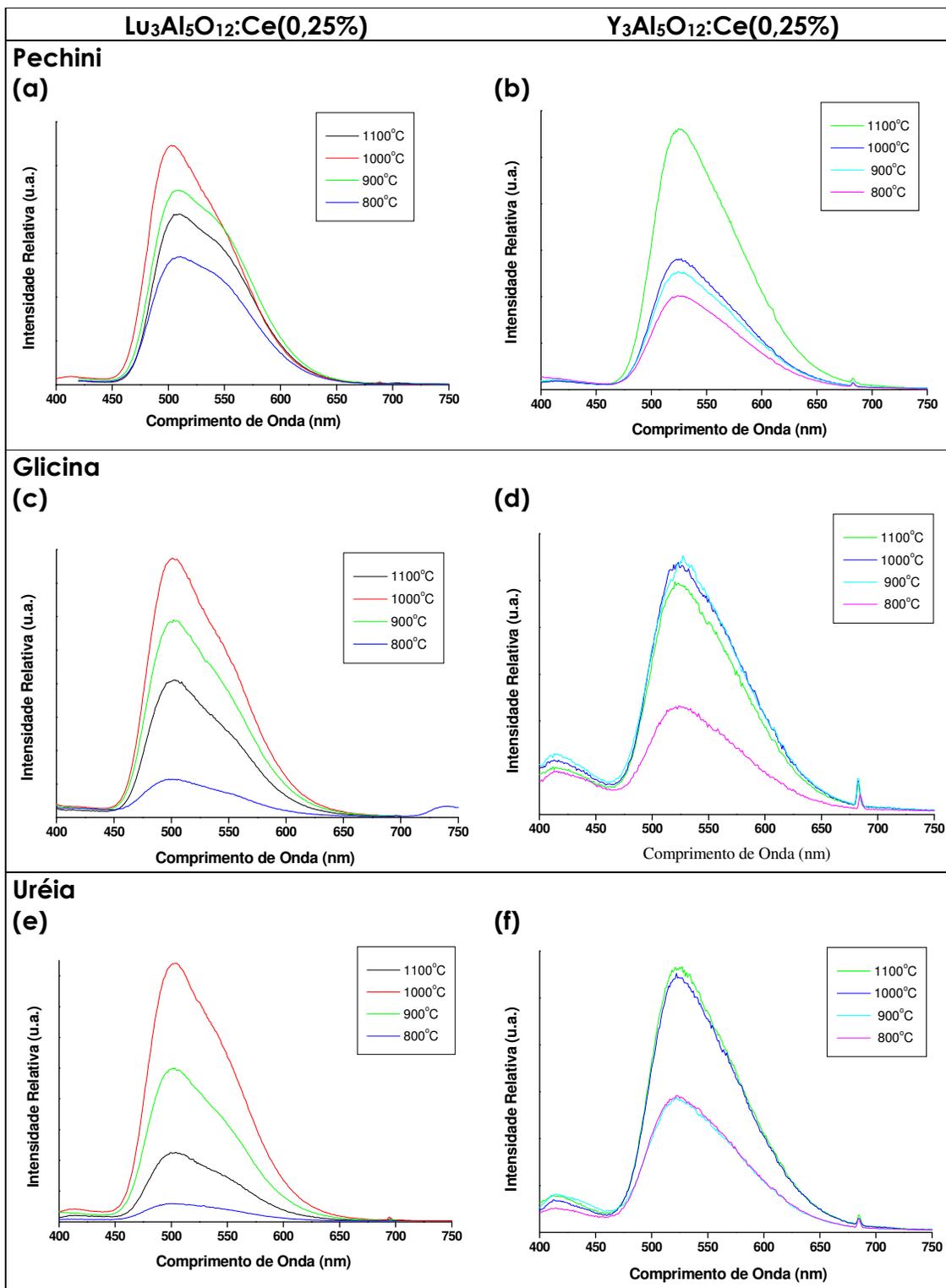


Figura 23: Espectros de emissão das amostras $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$, ((a), (c) e (e)), $\lambda_{\text{ex}} = 347 \text{ nm}$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$ ((b), (d) e (f)), $\lambda_{\text{ex}} = 342 \text{ nm}$ preparadas através dos métodos Pechini e combustão e calcinadas de 800 a 1100°C. $f_{\text{ex}} = f_{\text{em}}$ que resultam em largura de banda a $\frac{1}{2}$ altura = 1 nm; temperatura ambiente.

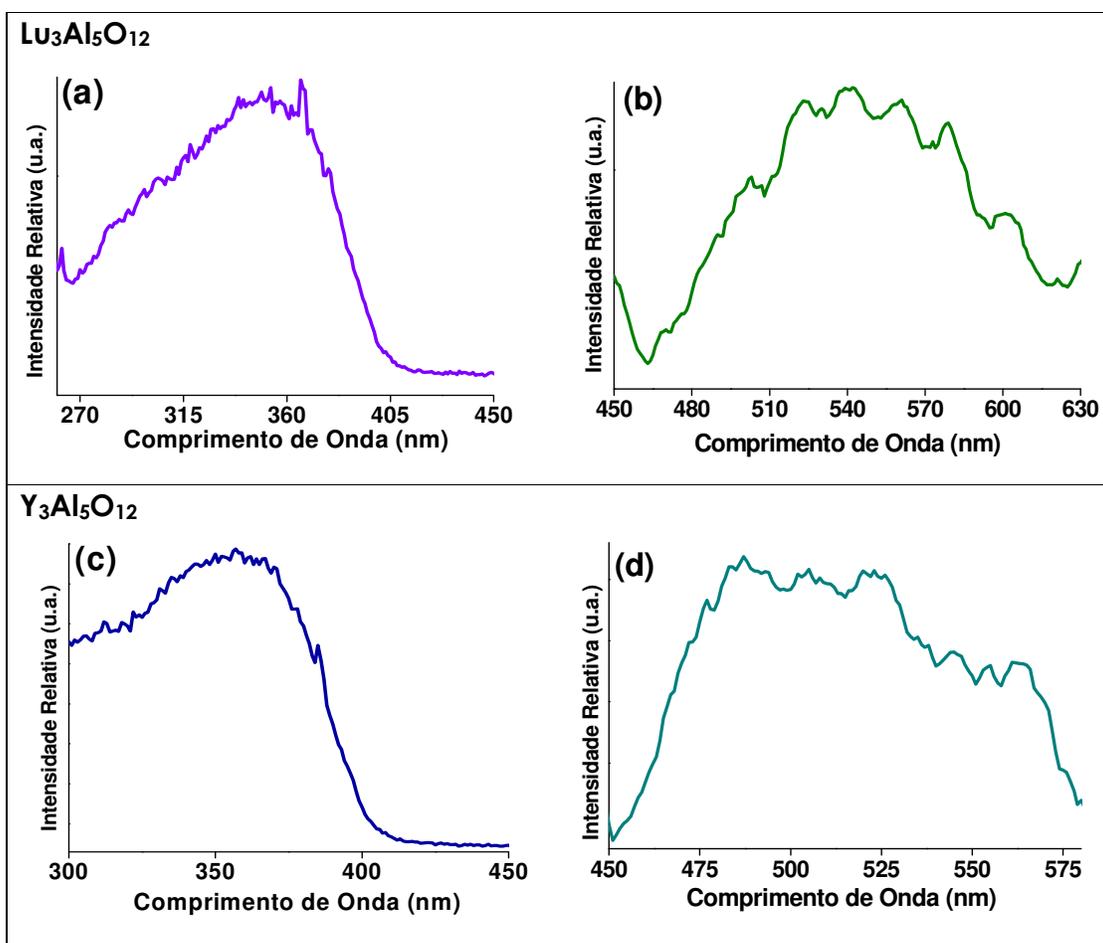


Figura 24: Espectros de excitação e emissão das matrizes sem dopantes, sintetizadas pelo método Pechini e calcinadas a 1000°C . **(a)** e **(c)**, espectros de excitação, respectivamente para $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\lambda_{\text{em}} = 540 \text{ nm}$, e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\lambda_{\text{em}} = 490 \text{ nm}$. **(b)** e **(d)**, espectros de emissão, respectivamente para $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\lambda_{\text{ex}} = 352 \text{ nm}$, e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\lambda_{\text{ex}} = 357 \text{ nm}$. $f_{\text{ex}} = f_{\text{em}}$ que resultam em largura de banda a $\frac{1}{2}$ altura = 1 nm ; temperatura ambiente.

Os espectros de emissão das amostras $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$ obtidas pelos diferentes métodos de síntese, Figura **23(b)**, **(d)** e **(f)**, apresentaram também bandas largas, porém com máximo em 525 nm , característico da emissão do íon Ce^{3+} (transição $d \rightarrow f$) juntamente com a da matriz $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, bem conhecidos na literatura [54; 64]. Como pode ser verificada na Figura 24, a matriz $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ apresenta uma banda larga de emissão com maior intensidade

na região de 480 a 525 nm. Segundo E. Zich et al. [64], a presença do íon cério diminui a intensidade de emissão da matriz sozinha, pois ele compete com o retículo pela energia de excitação, fato que independe da natureza da fonte de excitação (raios- γ , luz UV). Quando a concentração de cério é suficientemente alta, a emissão da matriz é suprimida e observa-se somente a emissão do cério por volta de 390 nm, caso contrário as duas são observadas. Ou, ainda, o íon tem absorções que se sobrepõe à emissão da matriz, resultando numa transferência de energia ao cério e na emissão em 525 nm. Para os dois compostos, a observação da transição envolvendo os dois estados fundamentais do íon Ce^{3+} fica comprometida, devido à influência da emissão simultânea da matriz [64].

As intensidades de emissão do Ce^{3+} nas amostras foram comparadas de acordo com a variação da porcentagem de ativador utilizada, para cada um dos métodos de síntese. Para tanto, determinou-se a área integrada da banda referente à transição $5d \rightarrow 4f$ do Ce^{3+} , que é proporcional à intensidade de emissão. A Figura 25 apresenta os espectros de emissão da amostra $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, preparada pelo método Pechini, dopada com 0,25, 0,5 e 1,0% de Ce^{3+} . Todas as curvas foram analisadas através do programa ORIGIN 5.0[®] para se obter a área integrada da banda de emissão, a decomposição da curva segundo o modelo lorentziano e o ajuste final da curva de emissão de acordo com a decomposição realizada.

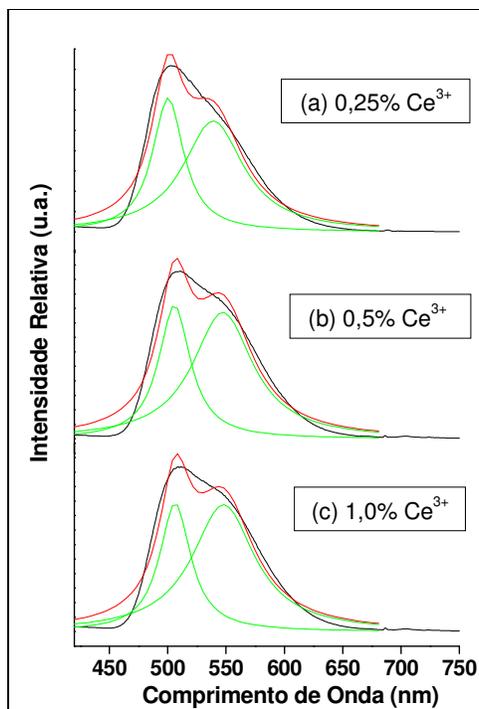


Figura 25: Curvas de emissão do Ce^{3+} na amostra $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, preparadas pelo método Pechini, dopadas com 0,25, 0,5 e 1,0% de Ce^{3+} analisadas através do programa ORIGIN 5.0[®]. (—) experimental; (—) decomposição utilizando modelo Lorentziano; e (—) ajuste final calculado.

Os valores dos picos obtidos pela decomposição da curva de emissão, bem como os valores de área integrada, das amostras $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ preparadas pelos diferentes métodos e dopadas com 0,25, 0,5 e 1,0% de Ce^{3+} estão resumidos na Tabela 7.

Tabela 7: Valores de área integrada e dos picos obtidos pela decomposição das curvas de emissão das amostras $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, preparadas pelos métodos Pechini e combustão, e dopadas com 0,25, 0,5 e 1,0% de Ce^{3+} .

Métodos	%mol Ce: Lu ou Y	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$		$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	
		área ($\times 10^7$)	picos (nm)	área ($\times 10^7$)	picos (nm)
Pechini	0,25	3,63	500 539	1,59	522
	0,5	2,75	505 547	2,11	522
	1,0	2,76	506 547	2,72	522
Combustão com glicina	0,25	1,38	499 540	0,42	521
	0,5	1,75	499 539	2,25	521
	1,0	1,72	501 542	1,25	521
Combustão com uréia	0,25	1,53	499 539	0,34	521
	0,5	2,56	501 541	0,70	520
	1,0	1,72	503 542	1,14	522

Observa-se que para a amostra $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ a maior área, conseqüentemente, a maior intensidade de emissão na amostra sintetizada por Pechini foi a de 0,25% de Ce^{3+} ; o aumento da concentração do ativador de 0,5 a 1,0% resultou numa diminuição na intensidade de emissão. Para as amostras sintetizadas por combustão a intensidade de luminescência aumentou conforme a concentração de Ce^{3+} aumentou de 0,25 para 0,5% e, depois

diminuiu com o aumento para 1,0% Ce^{3+} . Na amostra $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ sintetizada por Pechini e por combustão com uréia a intensidade de emissão aumentou conforme a quantidade do íon ativador foi aumentada de 0,25 até 1,0%. Já na síntese por combustão com glicina a intensidade aumenta com o aumento de 0,25 para 0,5% de Ce^{3+} e depois cai quando a concentração é aumentada para 1,0% Ce^{3+} .

O fato de as mesmas amostras, sintetizadas por métodos diferentes, apresentarem emissão mais intensa para concentrações distintas de ativador, pode estar relacionado com uma variação de tamanhos de partículas obtidos de acordo com o método utilizado [65; 66]. Capobianco et al. [65] sugeriram que a dependência da concentração deve estar relacionada com a distância entre os íons ativadores, no caso Ce-Ce, na matriz. Dependendo do precursor usado a distribuição do íon dopante pode variar e o material pode conter íons mais na superfície ou no interior, resultando diferentes distâncias interiônicas. Em geral, em partículas de tamanhos pequenos, é maior a probabilidade de que os centros Ce-Ce estejam mais próximos e ocorra transferência de energia entre eles [65].

As transições $5d \rightarrow 4f$ do íon Ce^{3+} , por serem permitidas por paridade, normalmente têm tempos de decaimento curtos, da ordem de ns [27; 67]. As medidas de tempo de vida (τ) do estado excitado do íon Ce^{3+} nos compostos $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$, realizadas fixando-se os máximos de emissão obtidos para cada amostras e os de excitação em 330 nm (excitação do laser), apresentaram valores indicados na Tabela 8. As curvas de decaimento foram ajustadas através do programa ORIGIN 6.0[®] e são mostradas na Figura 26. Podemos verificar que os valores de tempo de vida do

decaimento da emissão do íon cério nos referidos compostos estão de acordo com valores esperados na literatura (≤ 100 ns) para compostos com aplicação na detecção de radiação ionizante [24].

Tabela 8: Valores de tempo de vida (τ) da emissão do Ce^{3+} nos compostos $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$, a temperatura ambiente.

Métodos	Tempo de Vida - τ (ns)	
	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$ $\lambda_{\text{ex}} = 330$ nm $\lambda_{\text{em}} = 501$ nm	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$ $\lambda_{\text{ex}} = 330$ nm $\lambda_{\text{em}} = 525$ nm
Pechini	$60,0 \pm 0,1$	$80,2 \pm 0,3$
Combustão com glicina	$91,4 \pm 0,4$	$102,2 \pm 0,4$
Combustão com uréia	$44,6 \pm 0,2$	$49,1 \pm 0,2$

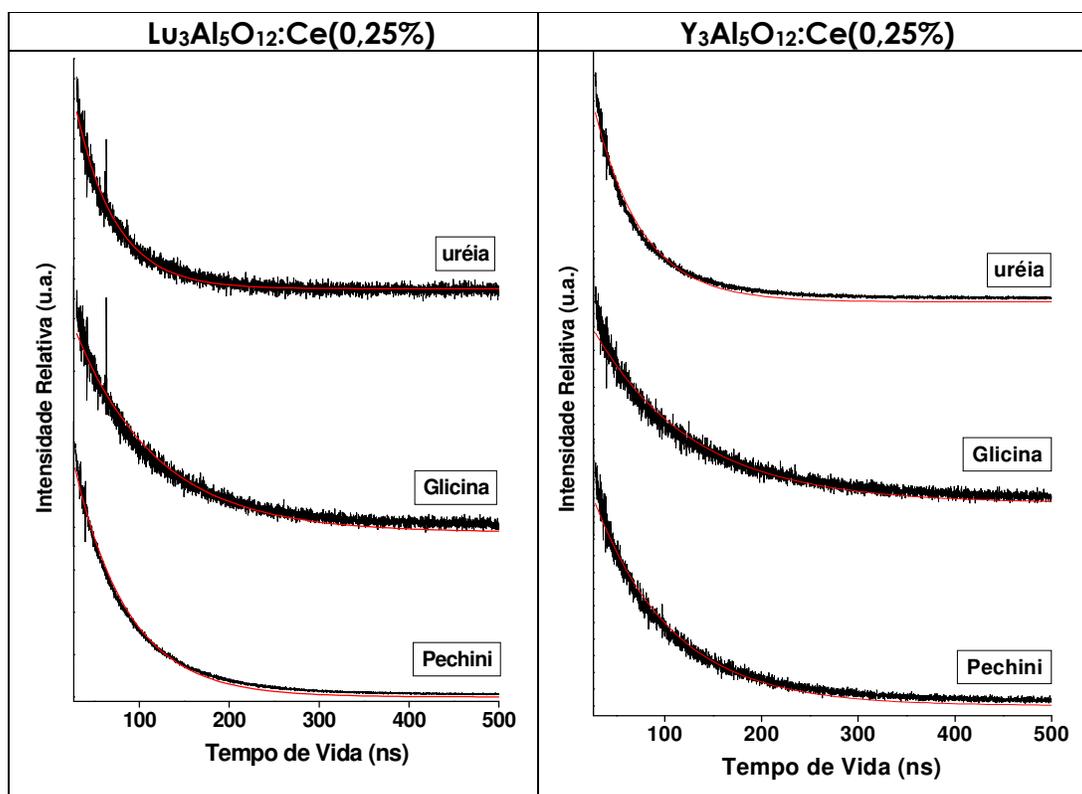


Figura 26: Curvas de decaimento, (—) experimental e (—) calculada, do nível 5d referente à transição $5d \rightarrow 4f$ do íon Ce^{3+} nos compostos $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$, $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 501 \text{ nm}$, e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(0,25\%)$, $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 525 \text{ nm}$; temperatura ambiente.

Espectros de excitação corrigidos e de emissão, a temperatura ambiente, obtidos para os compostos $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}$ dopados com 0,25; 0,5 e 1,0% de Tm^{3+} , calcinados a temperaturas de 800 a 1100°C, são apresentados nas Figuras 27 e 28, respectivamente. A banda de excitação (Figura 27), com máximo observado em 355 nm, para ambos compostos independente do método de síntese, é atribuída a transição $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{D}_2$ do Tm^{3+} [44]. Observou-se, ainda, uma banda em torno de 330 nm cuja intensidade é maior nas amostras sintetizadas por combustão com glicina. Esta banda esta relacionada com a própria excitação da matriz, como visto nos espectros da Figura 24.

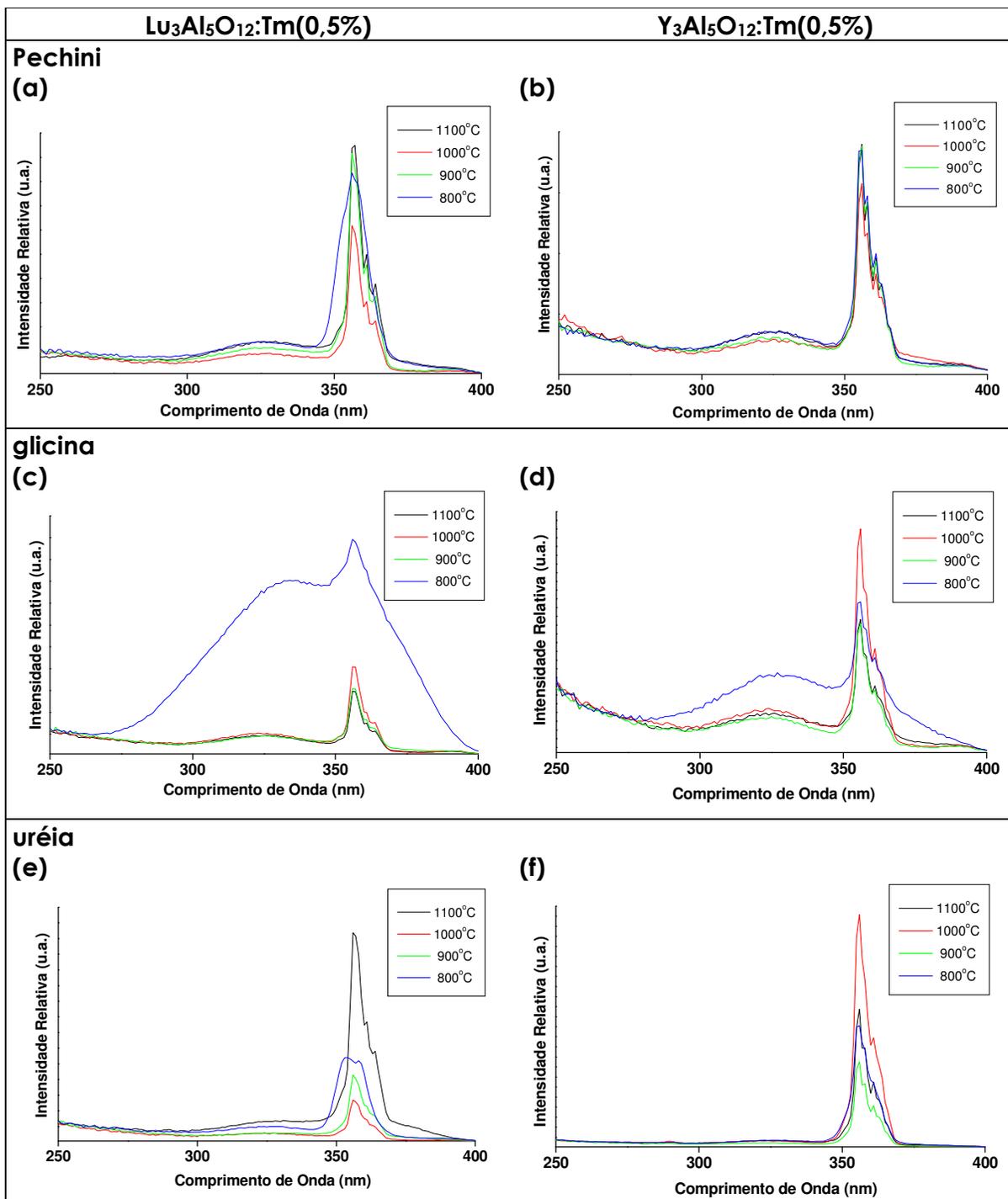


Figura 27: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 460$ nm) corrigidos das amostras $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}(0,5\%)$ ((a), (c) e (e)) e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}(0,5\%)$ ((b), (d) e (f)) preparadas através dos métodos Pechini e combustão e calcinadas de 800 a 1100°C . $f_{ex} = f_{em}$ que resultam em largura de banda a $\frac{1}{2}$ altura = 1 nm; temperatura ambiente.

Os espectros de emissão do Tm^{3+} ($\lambda_{ex}= 356$ nm) nas amostras $Lu_3Al_5O_{12}:Tm(0,5\%)$ e $Y_3Al_5O_{12}:Tm(0,5\%)$, nas diferentes temperaturas de calcinação, são apresentados na Figura 28. Para todas as amostras a emissão observada na região visível do espectro apresenta picos com máximo em 460 e 480 nm (região do azul no espectro visível) referentes às transições $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ e $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ do Tm^{3+} nas matrizes $Lu_3Al_5O_{12}$ e $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) [44]. A emissão nesta região é importante para uma possível aplicação do composto na detecção de radiação ionizante [24; 68]. Mares et al. [69] observaram ainda picos na região de 650 e 675 nm para um cristal de YAG dopado com 0,76% Tm a 4,2 K, cujo pico mais intenso era o de 675 nm. So et al. [44] tentaram melhorar a emissão azul num cristal de YAG dopado com túlio, através de co-dopagem com lítio. Como resultado, a emissão azul aumentou cerca de 87% e a emissão no vermelho e infra-vermelho também aumentaram, mas não na mesma proporção [44]. Entretanto, os aluminatos de lutécio e ítrio preparados na forma de pó pelos diferentes métodos de síntese, são boas matrizes para o Tm^{3+} pois nenhuma emissão no vermelho foi observada e a intensidade da emissão azul é alta [53]. Para a maioria das amostras preparadas, observa-se mais alta intensidade de luminescência para aquelas calcinadas a 900 e 1000°C. Deve-se ressaltar que as comparações envolvendo intensidade de emissão são apenas qualitativas, pois é um parâmetro extremamente dependente das condições de acondicionamento da amostra assim como intrínsecas do equipamento.

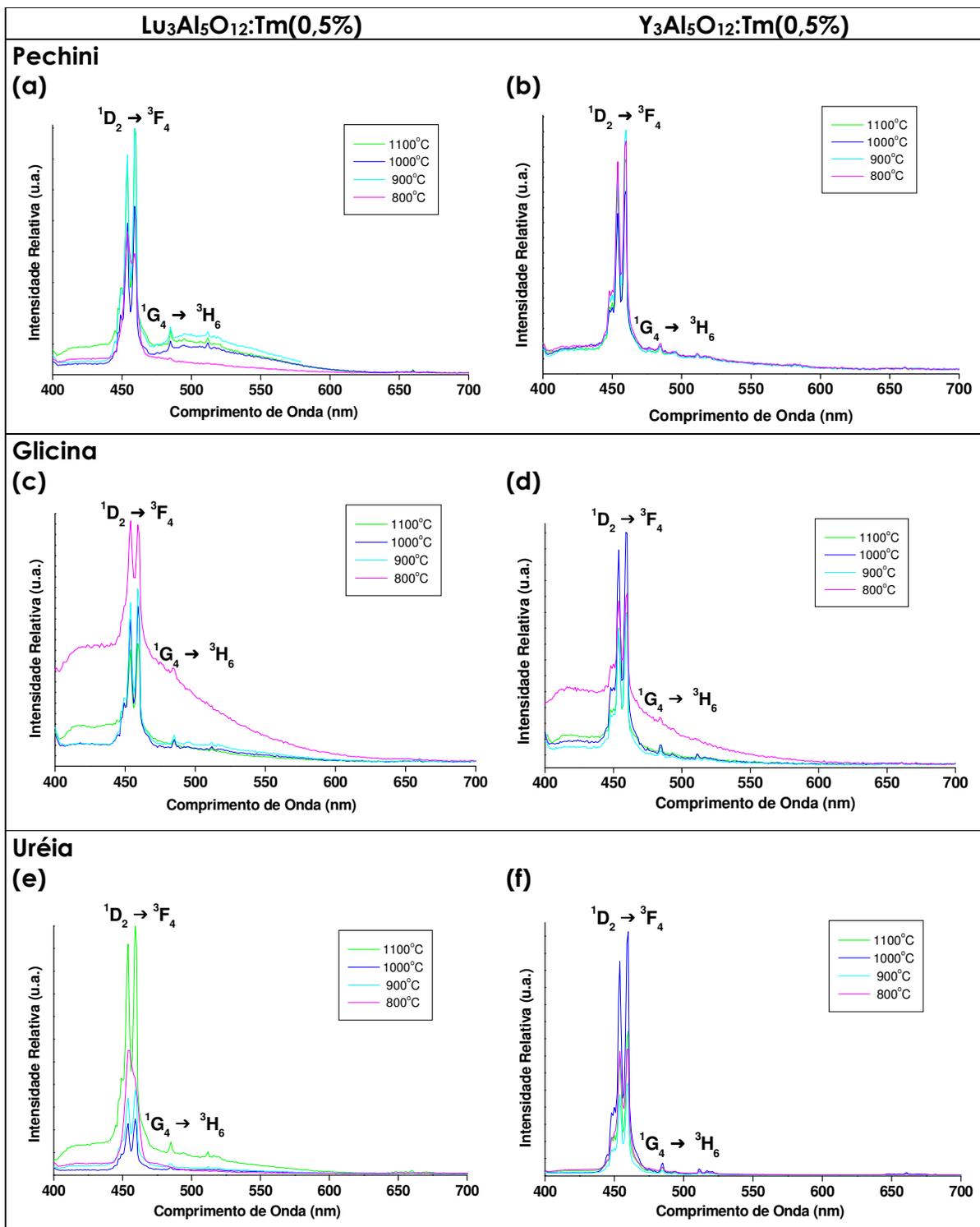


Figura 28: Espectros de emissão do íon Tm^{3+} ($\lambda_{ex} = 355$ nm) das amostras $Lu_3Al_5O_{12}:Tm(0,5\%)$ ((a), (c) e (e)) e $Y_3Al_5O_{12}:Tm(0,5\%)$ ((b), (d) e (f)) preparadas através dos métodos Pechini ou combustão e calcinadas de 800 a 1100°C. $f_{ex} = f_{em}$ que resultam em largura de banda a $\frac{1}{2}$ altura = 1 nm; temperatura ambiente.

Além da emissão do Tm^{3+} , os espectros apresentaram duas bandas largas, de menor intensidade: uma entre 400 e 450 nm e uma outra com máximo em torno de 500 nm. Espectros de emissão de ambas matrizes sem dopantes (Figura 19) apresentam bandas de emissão na região de 500 nm. Portanto, a banda em ~500 nm pode ser atribuída a emissão das matrizes com a correspondente excitação em ~330 nm, como observado no espectro de excitação (Figura 27). Zich et al [64], investigando cristais de YAG dopados com cério, também mencionaram a detecção da emissão da matriz, o que confirma as nossas observações.

EDX dos compostos $Lu_3Al_5O_{12}:Tm$ e $Y_3Al_5O_{12}:Tm$, ambos sintetizados por Pechini, também foram realizados no Microscópio Eletrônico de Transmissão Philips CM200, do Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da UNESP, Araraquara, e são mostrados na Figura 29. As análises foram realizadas para eliminar a suspeita de contaminação das amostras com cério, uma vez que foi verificado a banda em ~500 nm, região de emissão deste íon nas referidas matrizes [62]. Através da atribuição dos picos [70] pode-se confirmar a ausência de contaminação com cério ($L\alpha= 4,8$ keV e $L\beta= 5,3$ keV).

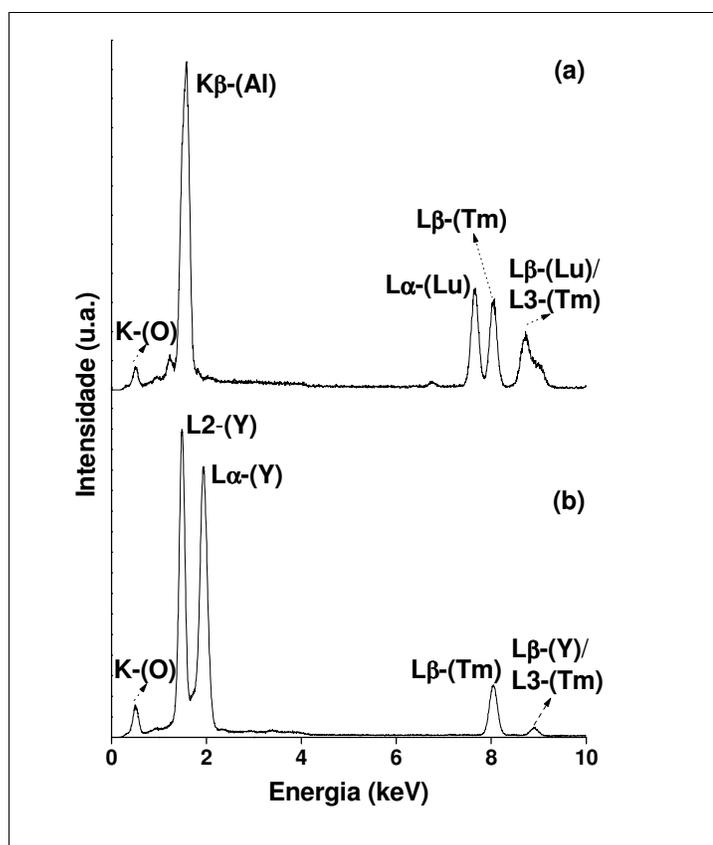


Figura 29: Espectro de EDX das amostras **(a)** $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}$ e **(b)** $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}$.

A Figura 30 apresenta um diagrama dos níveis de energia do íon Tm^{3+} , onde são representadas as transições radiativas e não-radiativas observadas num cristal de $\text{YAG}:\text{Tm}$. Como mostrado, há sete possíveis transições radiativas que ocorrem se o Tm^{3+} é excitado ao nível $^1\text{D}_2$: $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_2$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_3$ e $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$. Há muitas transições não-radiativas, sendo $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$ e $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ as mais comuns. O diagrama de níveis de energia do íon Tm^{3+} é complexo devido aos fortes desvios do acoplamento Russell-Saunders na sua configuração $(4f)^{12}$. Entretanto, a relaxação dos estados altamente excitados possibilita muitas transições, dando origem a emissões no UV, VIS e/ou IV [44]. O composto dopado com túlio (na

forma de pó) sintetizado apresenta apenas transições de alta intensidade na região do azul do espectro visível.

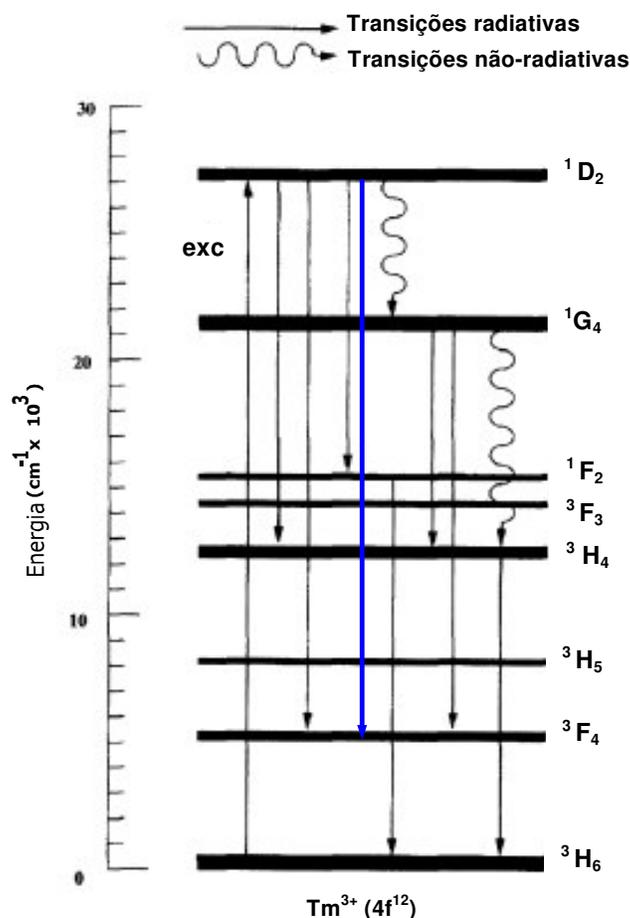


Figura 30: Diagrama dos níveis de Energia do íon Tm^{3+} , com as transições observadas num cristal de YAG [44].

As amostras dopadas com 0,25 e 1,0% de Tm^{3+} apresentaram espectros de excitação e de emissão semelhantes aos das amostras dopadas com 0,5% de Tm^{3+} , sendo que a maior intensidade relativa de emissão é observada para a amostra dopada com 1,0% de Tm^{3+} , como pode ser verificado na Figura 31, para os compostos sintetizados pelo método Pechini. Verifica-se também que

conforme se aumenta a porcentagem de Tm^{3+} , a emissão da matriz é suprimida e somente a emissão do túlio é observada.

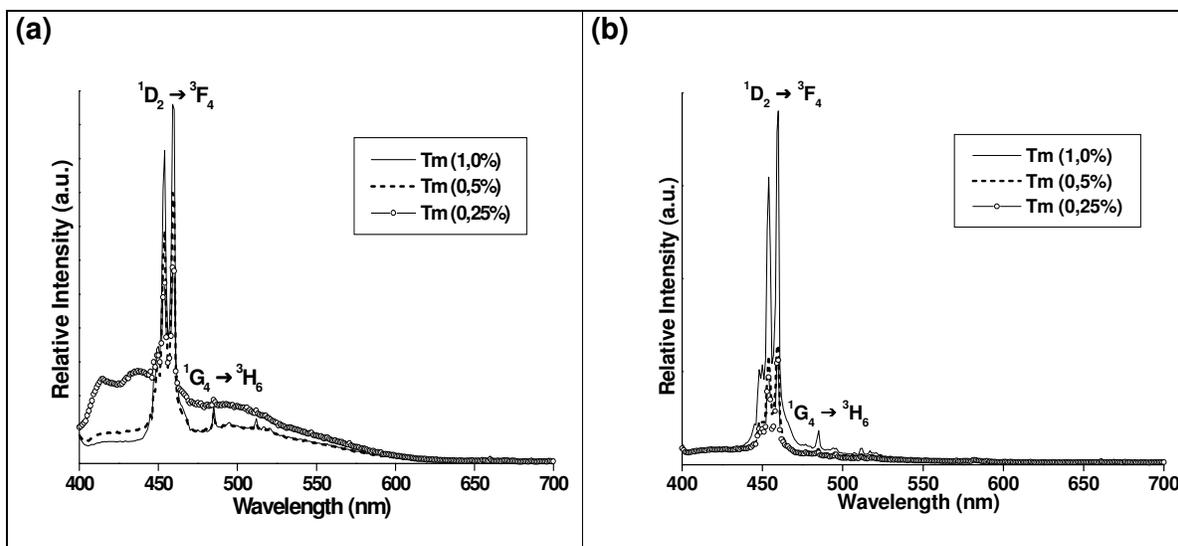


Figura 31: Espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 356 \text{ nm}$), a temperatura ambiente: amostras **(a)** $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}$ e **(b)** $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}$, preparadas por Pechini e calcinadas a 1100°C .

As medidas de tempo de vida de decaimento do singlete D_2 referente à transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ do íon Tm^{3+} foram realizadas, a temperatura ambiente, fixando-se o máximo de excitação em 355 nm e de emissão em 460 nm. As curvas de decaimento (Figura 32) foram ajustadas através do programa ORIGIN 6.0[®]. As amostras apresentaram valores de tempo de vida da ordem de microssegundos, apresentados na Tabela 9. Entretanto, valores de tempo de vida dessa ordem são altos para compostos com aplicação na detecção de radiação ionizante [24].

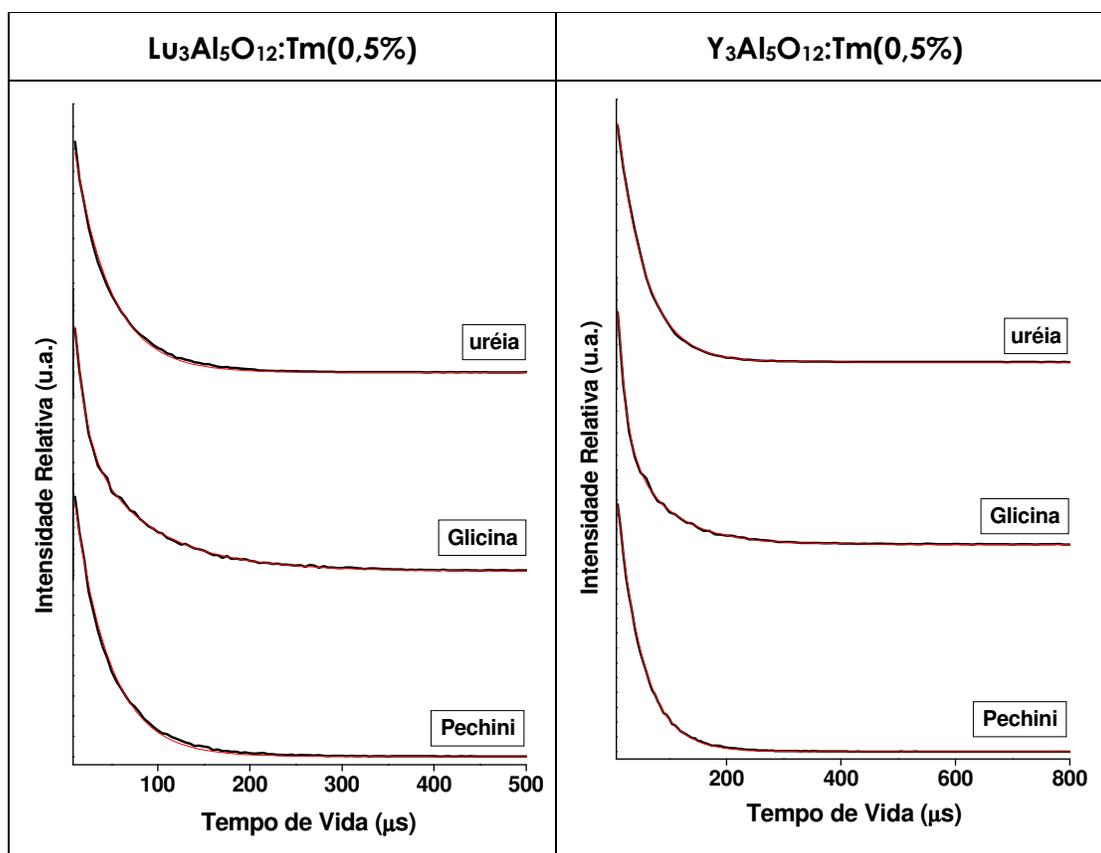


Figura 32: Curvas de decaimento, (—) experimental e (—) calculada, do singlete D_2 referente à transição $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ do Tm^{3+} nos compostos $Lu_3Al_5O_{12}:Tm(0,5\%)$ e $Y_3Al_5O_{12}:Tm(0,5\%)$; $\lambda_{ex} = 355$ nm e $\lambda_{em} = 460$ nm; temperatura ambiente.

Tabela 9: Valores de tempo de vida (τ) do decaimento do singlete D_2 referente à transição $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ do Tm^{3+} nos compostos $Lu_3Al_5O_{12}:Tm(0,5\%)$ e $Y_3Al_5O_{12}:Tm(0,5\%)$, a temperatura ambiente.

Métodos	Tempo de Vida - τ (μs) $\lambda_{ex} = 355$ nm $\lambda_{em} = 460$ nm	
	$Lu_3Al_5O_{12}:Tm(0,5\%)$	$Y_3Al_5O_{12}:Tm(0,5\%)$
Pechini	$38,5 \pm 0,3$	$44,1 \pm 0,1$
Combustão com glicina	$50,2 \pm 0,9$	$43,4 \pm 0,2$
Combustão com uréia	$39,3 \pm 0,4$	$48,7 \pm 0,2$

4.2. Amostras Gd_2SiO_5 , Lu_2SiO_5 e Y_2SiO_5 dopadas com Ce^{3+} ou Tm^{3+}

4.2.1. Análise dos difratogramas de raios X pelo método do pó

Os difratogramas de raios X das amostras de $Gd_2SiO_5:Ce(1,0\%)$, sintetizadas por ambos os métodos, calcinadas a 900, 1000 e 1100°C são apresentados na Figura 33. Para as amostra calcinadas a 1100°C, pode ser observado o conjunto de bem definidas reflexões de Bragg, indicando que as espécies sob estudo, calcinadas nesta temperatura, foram bem cristalizadas, correspondendo a uma única fase do sistema monoclinico (tipo-X) com grupo espacial $P2_1/c$ [51; 56].

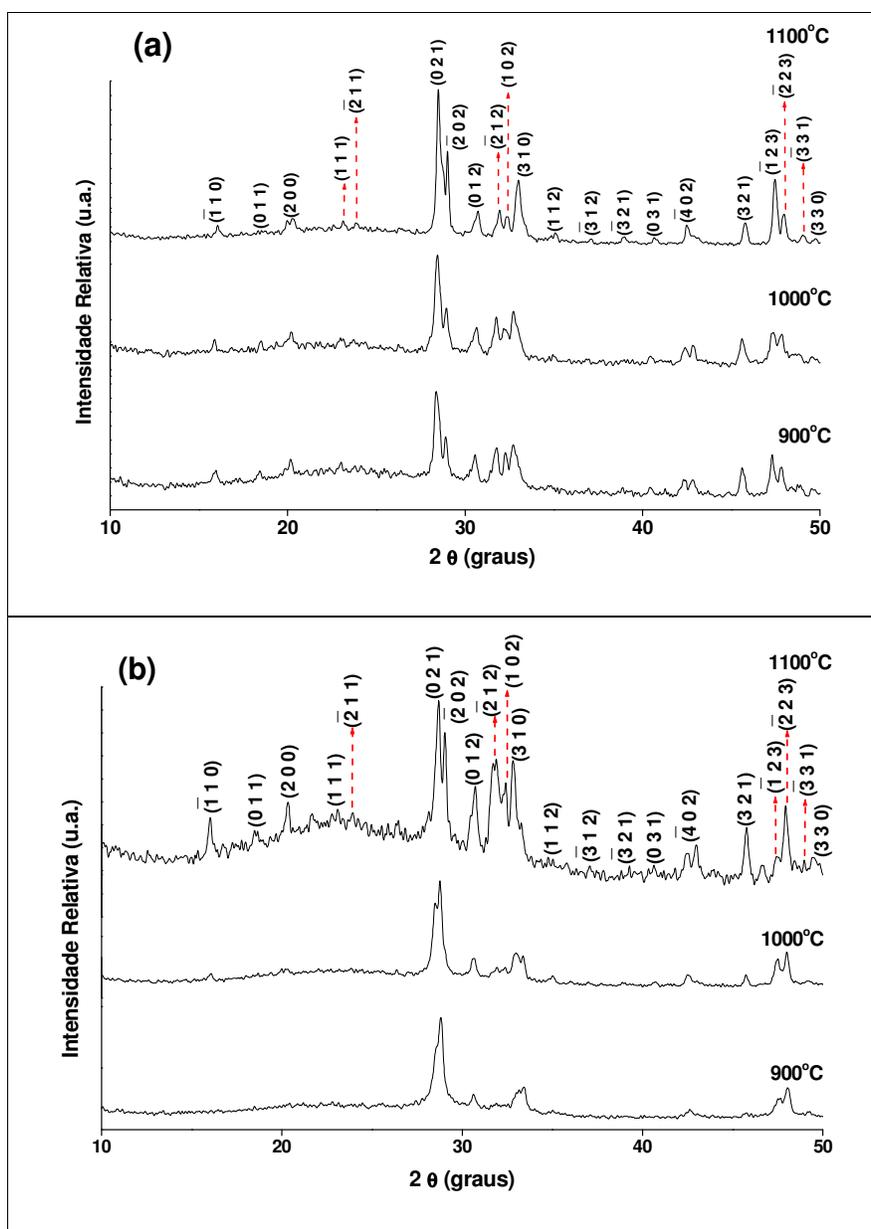


Figura 33: Difratomogramas de raios X das amostras $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}(1,0\%)$ sintetizadas pelos métodos (a) sol-gel convencional e (b) sol-gel modificado usando PVA como polímero precursor e calcinadas nas diferentes temperaturas.

Existem dois diferentes sítios de simetria local C_1 para os íons dopantes substituir nos compostos TR_2SiO_5 [71]. A estrutura do Gd_2SiO_5 monoclínico (grupo espacial $P2_1/c$), por exemplo, é composta por uma rede bidimensional de tetraedros (OGd_4) e (SiO_4) [13; 72], na qual o íon Gd^{3+} pode ocupar os sítios

de simetria [71]: Gd(1), que mostra átomos de oxigênio com número de coordenação nove, sendo oito átomos de oxigênio ligados a silício e um não; ou Gd(2), que apresenta átomos de oxigênios com número de coordenação sete, onde quatro átomos de oxigênio estão ligados à silício e três não, Figura 34 [13; 72; 73]. Dessa maneira, os íons cério, como dopantes, também podem estar ocupando dois diferentes sítios de simetria: Ce(1) e Ce(2).

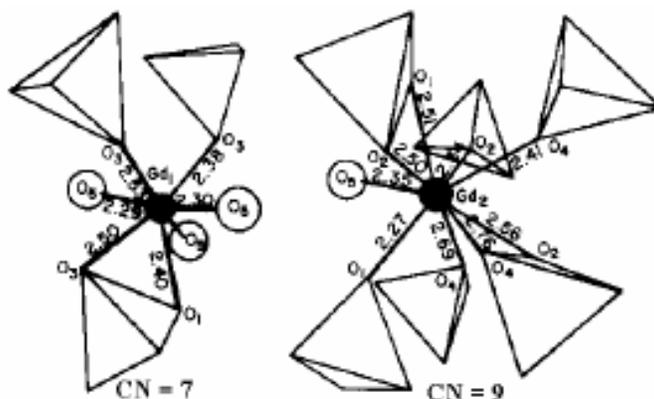


Figura 34: Sítios cristalográficos do Gd₂SiO₅ monoclinico, grupo espacial P2₁/c, e correspondentes distâncias atômicas. Os íons Gd³⁺, em ambos sítios Gd(1) e Gd(2), são representados por um círculo cheio no centro da estrutura. O₁, O₂, O₃ e O₄ são íons O²⁻ ligados a grupos silicatos tetraédricos e O₅ são íons O²⁻ isolados [13; 73].

Nas Figuras 35 e 36 são apresentados, respectivamente, os difratogramas de raios X das amostras de Lu₂SiO₅:Ce(1,0%) e Y₂SiO₅:Ce(1,0%), também sintetizadas pelos métodos sol-gel convencional e modificado e calcinadas a 900, 1000 e 1100°C.

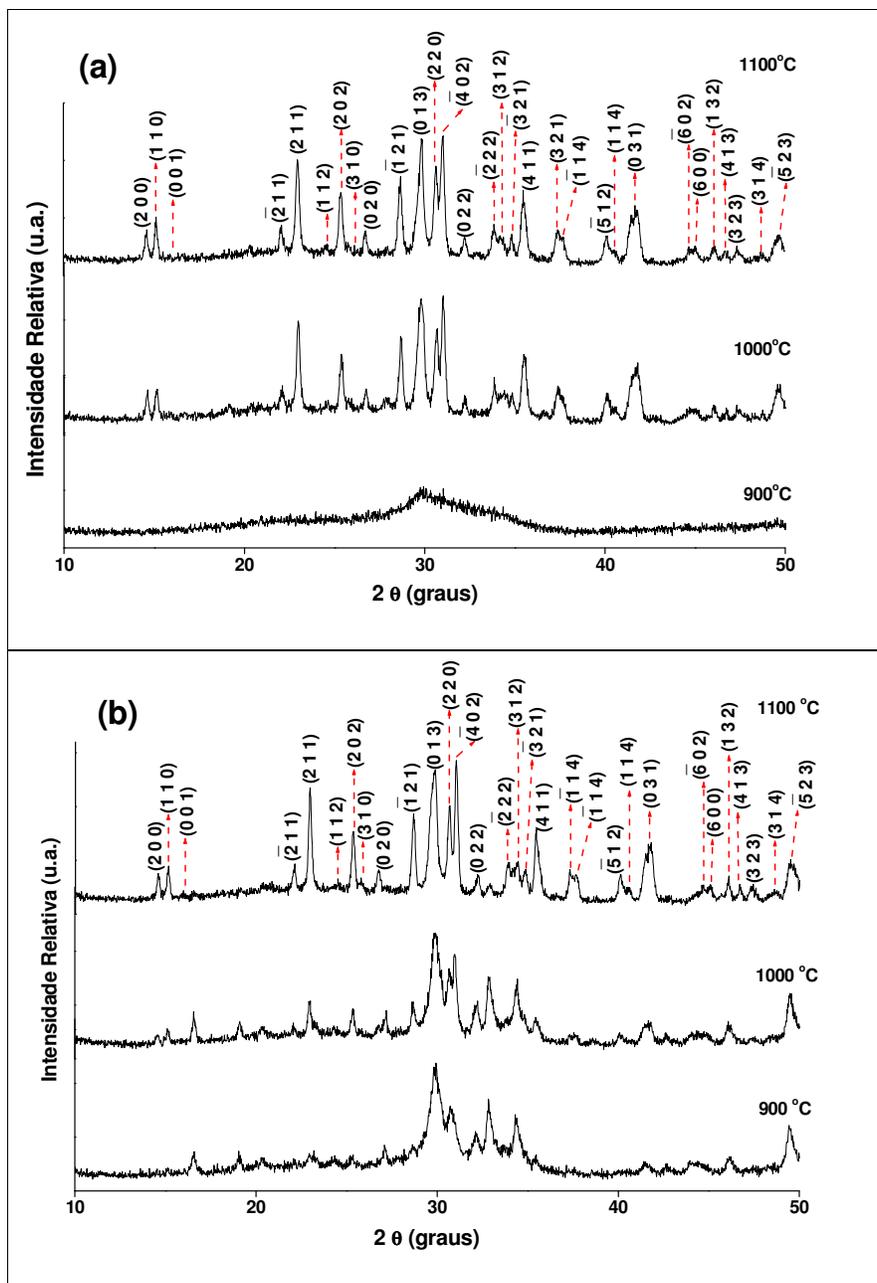


Figura 35: Difratogramas de raios X das amostras $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}(1,0\%)$ sintetizadas pelos métodos (a) sol-gel convencional e (b) sol-gel modificado usando PVA como polímero precursor e calcinadas nas diferentes temperaturas.

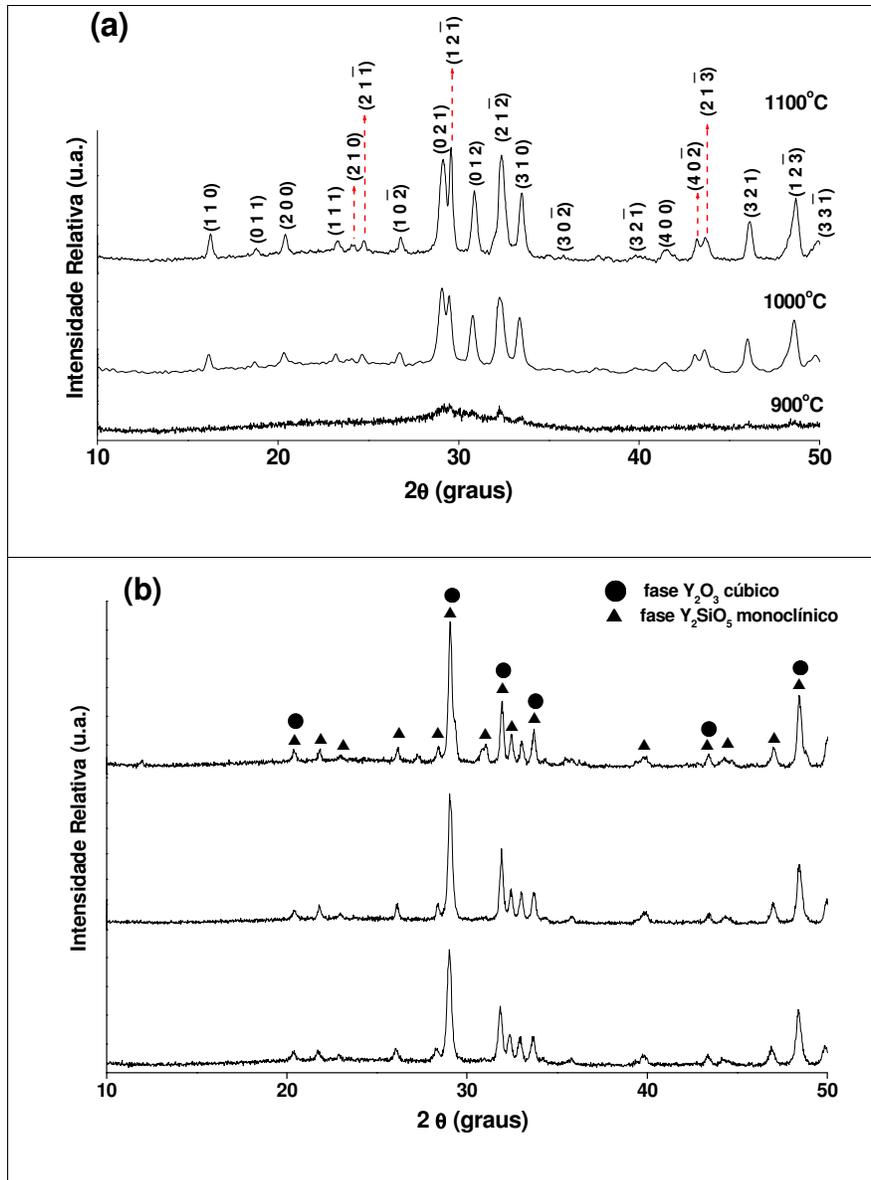


Figura 36: Difratogramas de raios X das amostras $Y_2SiO_5:Ce(1,0\%)$ sintetizadas pelos métodos **(a)** sol-gel convencional e **(b)** sol-gel modificado usando PVA como polímero precursor e calcinadas nas diferentes temperaturas.

Observamos que os compostos preparados pelo método convencional e calcinados à 900°C, ainda encontravam-se amorfos. Como visto para o composto $Gd_2SiO_5:Ce$, as amostras $Lu_2SiO_5:Ce$ (sintetizadas por ambos os métodos) e $Y_2SiO_5:Ce$ (sintetizada pelo método convencional) calcinadas a 1100°C apresentaram maior cristalinidade. Observa-se a série completa de reflexões de Bragg, indicando que os compostos apresentam uma única fase correspondente ao sistema monoclinico com grupo espacial $I2/a$ e $P2_1/c$ [57] para $Lu_2SiO_5:Ce$ [31] e $Y_2SiO_5:Ce$ (tipo- X_1) [74], respectivamente. Já o composto $Y_2SiO_5:Ce$, preparado pelo método sol-gel modificado, apresenta também, picos característicos do óxido de ítrio (sistema cúbico), indicando a formação de uma mistura de fases. Ortosilicatos de íons de TR maiores (La-Tb) possuem uma estrutura monoclinica do tipo- X_1 com grupo espacial $P2_1/c$, enquanto os íons menores (Dy- Lu, Sc) tem uma estrutura do tipo- X_2 . Y_2SiO_5 cristaliza com estrutura X_1 quando aquecido a temperaturas abaixo de 1190°C ou, com estrutura X_2 quando calcinado a temperaturas mais altas (~1400 °C) [58]. Ambas estruturas têm dois diferentes sítios de baixa simetria (C_1), como observado para o composto de gadolínio. Estes sítios apresentam diferentes números de coordenação (NC) aos íons óxido, e estes NC também diferem para as estruturas X_1 e X_2 como pode ser visto na Tabela 10. Portanto, nos compostos $Lu_2SiO_5:Ce$ e $Y_2SiO_5:Ce$ também é possível que os íons cério ocupem dois sítios de simetria Ce(1) e Ce(2) [58].

Tabela 10: Número de coordenação (NC) das TR aos íons óxido nos compostos TR_2SiO_5 : [58]

	Estrutura tipo- X_1		Estrutura tipo- X_2	
	Sítio 1	Sítio 2	Sítio 1	Sítio 2
NC total	9	7	7	6
Número de oxigênios ligados a silício	8	4	5	4
Número de oxigênios livres	1	3	2	2

Na Figura 37 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras de $Gd_2SiO_5:Tm(1,0\%)$, sintetizadas por ambos os métodos, calcinadas a 900, 1000 e 1100°C. Nos difratogramas das amostras calcinadas a 1100°C, observa-se o conjunto de bem definidas reflexões de Bragg, indicando a formação de espécies cristalinas, que correspondem a uma única fase do sistema monoclínico (tipo- X_1) com grupo espacial $P2_1/c$ [55-57].

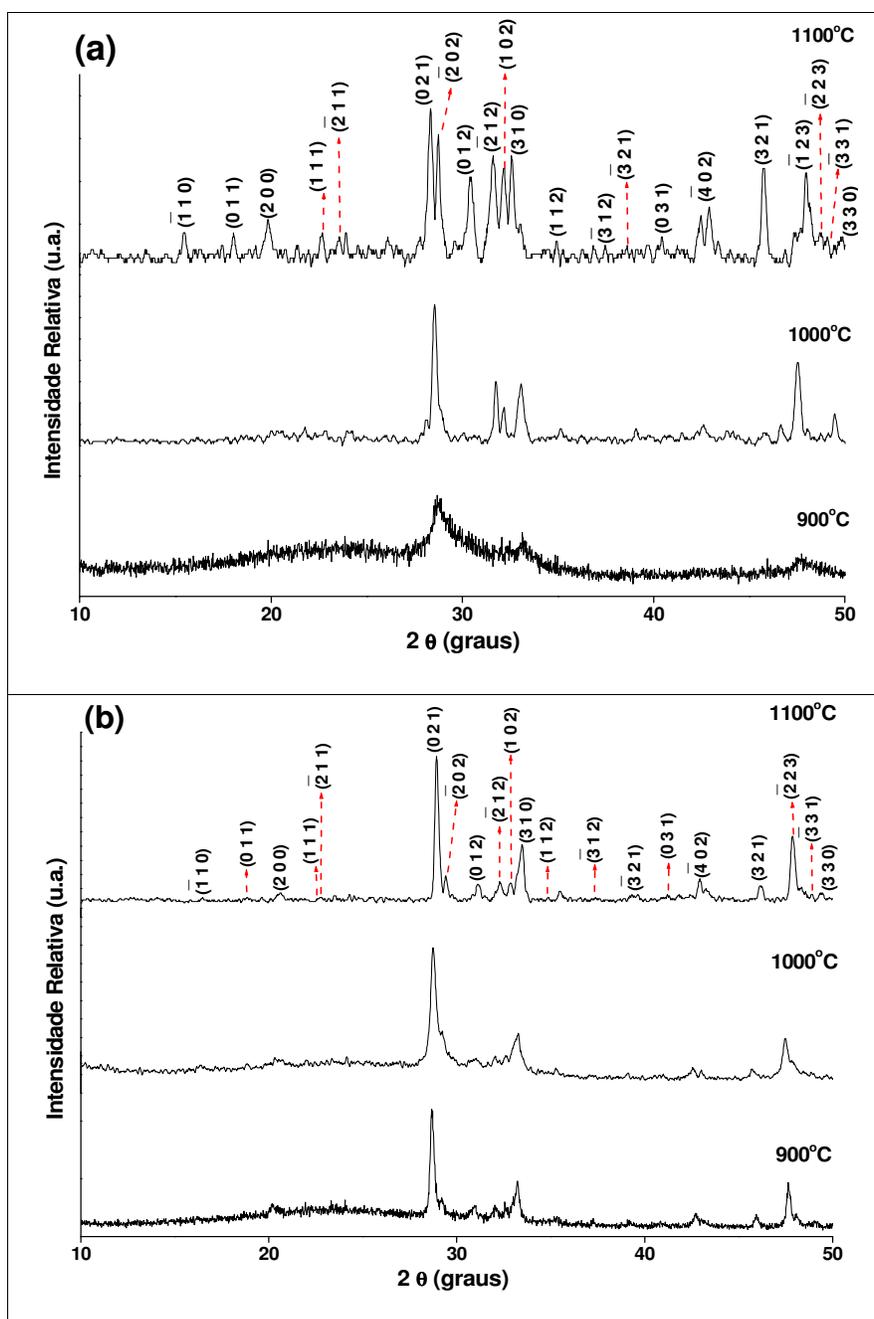


Figura 37: Difratogramas de raios X das amostras $Gd_2SiO_5:Tm(1,0\%)$ sintetizadas pelos métodos (a) sol-gel convencional e (b) sol-gel modificado usando PVA como polímero precursor e calcinadas nas diferentes temperaturas.

Nas Figuras 38 e 39 são apresentados, respectivamente, os difratogramas de raios X das amostras de $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Tm}(1,0\%)$ e $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tm}(1,0\%)$, também sintetizadas pelos métodos sol-gel convencional e modificado e calcinadas a 900, 1000 e 1100°C. Para as amostras $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Tm}$ e $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tm}$, sintetizadas pelo método convencional e calcinadas a 1100°C, verifica-se a formação de uma única fase correspondente ao sistema monoclinico com grupo espacial $I2/a$ e $P2_1/c$ [57] para $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Tm}$ (tipo- X_2) e $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tm}$ (tipo- X_1) [74], respectivamente. Já a síntese de $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Tm}$ e $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tm}$ pelo método sol-gel modificado, apresentou também a formação de picos característicos das fases óxido de lutécio e ítrio (sistema cúbico) [57], respectivamente, indicando a formação de uma mistura de fases.

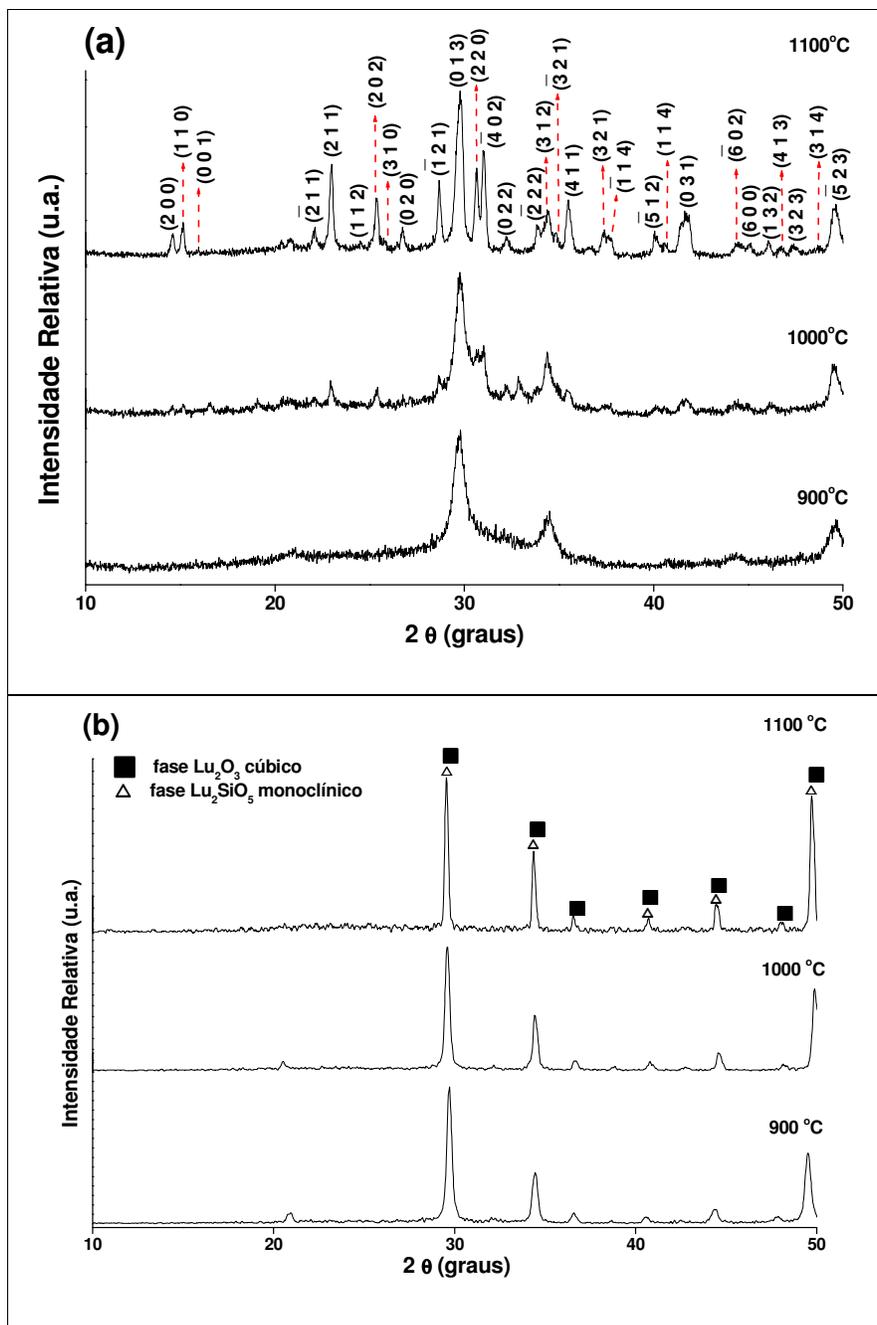


Figura 38: Difratoformas de raios X das amostras $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Tm}(1,0\%)$ sintetizadas pelos métodos **(a)** sol-gel convencional e **(b)** sol-gel modificado usando PVA como polímero precursor e calcinadas nas diferentes temperaturas.

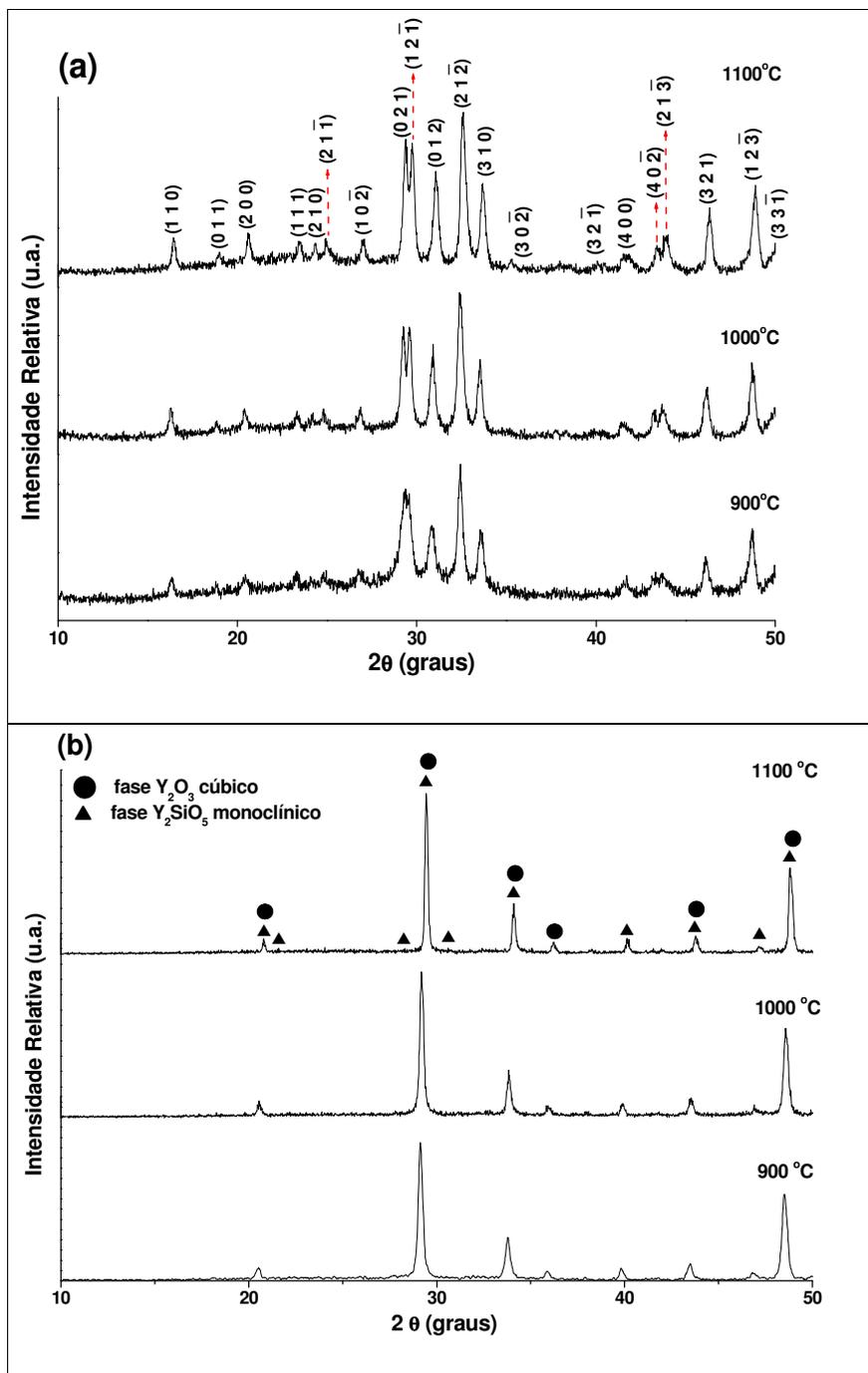


Figura 39: Difratogramas de raios X das amostras $Y_2SiO_5:Tm(1,0\%)$ sintetizadas pelos métodos **(a)** sol-gel convencional e **(b)** sol-gel modificado usando PVA como polímero precursor e calcinadas nas diferentes temperaturas.

Os tamanhos médios de cristalitos calculados a partir das larguras dos picos de difração à meia altura pela fórmula de Scherrer [59] estão apresentados na Tabela 11. Todos os picos de difração foram considerados para realização dos cálculos.

Tabela 11: Tamanho médio de cristalitos calculados para os compostos Gd_2SiO_5 , Lu_2SiO_5 e Y_2SiO_5 , dopados com Ce^{3+} ou Tm^{3+} , calcinados a $1100^\circ C$ [59]:

Compostos	Tamanho de cristalito (nm)	
	Método sol-gel convencional	Método sol-gel modificado
$Gd_2SiO_5:Ce(1,0\%)$	31	24
$Gd_2SiO_5:Tm(1,0\%)$	29	26
$Lu_2SiO_5:Ce(1,0\%)$	34	26
$Lu_2SiO_5:Tm(1,0\%)$	29	—
$Y_2SiO_5:Ce(1,0\%)$	31	—
$Y_2SiO_5:Tm(1,0\%)$	25	—

Comparando-se o tamanho médio de cristalito calculado para os compostos $Gd_2SiO_5:Ce(1,0\%)$, $Gd_2SiO_5:Tm(1,0\%)$ e $Lu_2SiO_5:Ce(1,0\%)$, preparados por ambos os métodos, pode-se observar que aqueles obtido pelo método modificado usando o PVA como polímero orgânico apresentou tamanho médio dos cristalitos (maior largura dos picos de reflexão à meia altura) um pouco menor [53], o que está de acordo com a possibilidade de formação de partículas menores e/ou mais dispersas proposta por esse método [56]. Para as amostras $Lu_2SiO_5:Tm(1,0\%)$, $Y_2SiO_5:Ce(1,0\%)$ e $Y_2SiO_5:Tm(1,0\%)$, o tamanho médio de cristalito não foi estimado devido a formação de fase impura.

4.2.2. Análises de EDX

Espectros de EDX dos silicatos sintetizados por ambos os métodos são mostrados na Figura 40 e 41, respectivamente para compostos dopados com cério e túlio. As análises foram realizadas para verificar presença de silício e TR nas partículas formadas. Não foi possível a observação dos picos característicos do cério ($L\alpha= 4,8$ keV e $L\beta= 5,3$ keV) [70] devido à sua pequena porcentagem como dopante. Os picos característicos do túlio ($K= 5,3$ keV, $L\beta= 8,1$ keV) [70] aparecem com intensidade muito baixa também devido a sua presença em pequena porcentagem (1%, já no limite de detecção do aparelho). A presença de picos atribuídos a Ti, Au ou Cu [70] é justificada pelo uso de grades porta amostra que contém estes elementos. Os compostos preparados pelo método sol-gel convencional e $Gd_2SiO_5:Tm$ obtido pelo método modificado apresentaram silício e a TR regularmente nas partículas. Os picos característicos estão devidamente identificados nas Figuras 40 e 41. Já as amostras de $Y_2SiO_5:Ce$, $Lu_2SiO_5:Tm$ e $Y_2SiO_5:Tm$ obtidas pelo método modificado, não apresentaram silício em algumas regiões da amostra, confirmando a formação da fase óxido observada nos difratogramas de raios X.

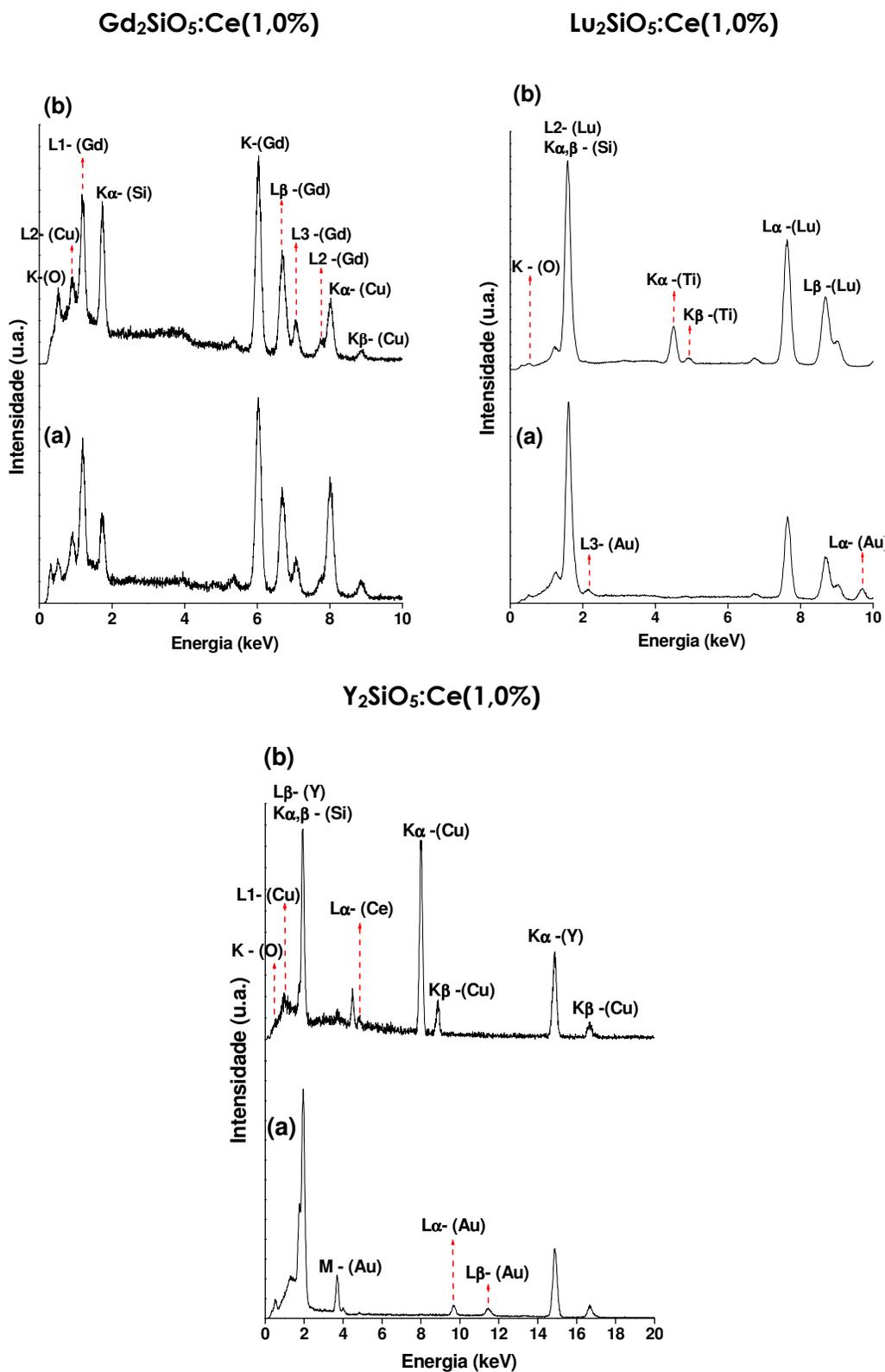


Figura 40: Espectros de EDX das amostras Gd₂SiO₅:Ce(1,0%), Lu₂SiO₅:Ce(1,0%) e Y₂SiO₅:Ce(1,0%), calcinadas a 1100°C e preparadas pelos métodos (a) sol-gel convencional e (b) sol-gel modificado.

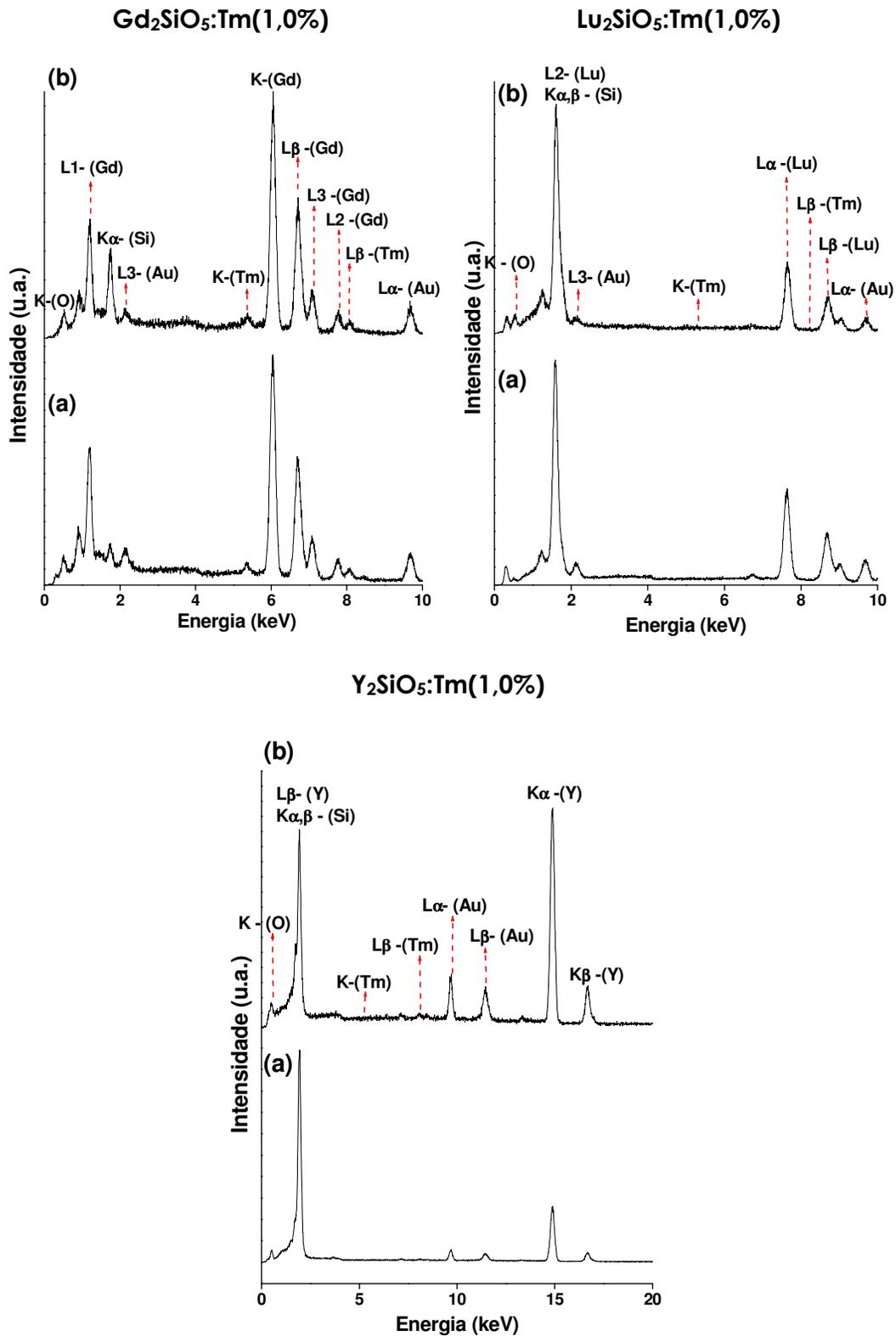


Figura 41: Espectros de EDX das amostras Gd₂SiO₅:Tm(1,0%), Lu₂SiO₅:Tm(1,0%) e Y₂SiO₅:Tm(1,0%), calcinadas a 1100°C e preparadas pelos métodos (a) sol-gel convencional e (b) sol-gel modificado.

4.2.3. Análises das microscopias eletrônicas de transmissão (MET)

As fotomicrografias de MET obtidas para as amostras, preparadas por ambos os métodos de síntese, são mostradas nas Figuras 42 e 43 respectivamente para $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}(1,0\%)$ e $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}(1,0\%)$; $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}(1,0\%)$. As partículas apresentam características semelhantes: formas esferoidais policristalinas, aglomeradas quando preparadas pelo método sol-gel convencional e mais dispersas (com formação de “pescoços”) quando obtidas pelo método sol-gel modificado. A formação de aglomerados ou de “pescoços” está relacionada com um início de sinterização das partículas, causado pela alta temperatura de calcinação (1100°C). No procedimento que utiliza o PVA como polímero precursor, o uso de um polímero orgânico e da uréia como combustível leva a formação de partículas mais dispersas [56]. Para $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}(1,0\%)$, preparado pelo método sol-gel modificado, as diferenças de tamanho de partículas estão também relacionadas com a presença da fase óxido no composto obtido.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução, Figura 42 (b), (d), revelam uma bem definida distribuição de planos atômicos paralelos, confirmando que o método e a temperatura empregados levam à formação de nanopartículas bem cristalizadas. As difrações de elétrons (quadro superior inserido nas fotos, Figuras 42 (a), (c) e 43 (a) a (d)) realizadas focando-se uma pequena região das amostras, confirmam a obtenção de partículas de natureza cristalina, bem como a orientação dos planos atômicos.

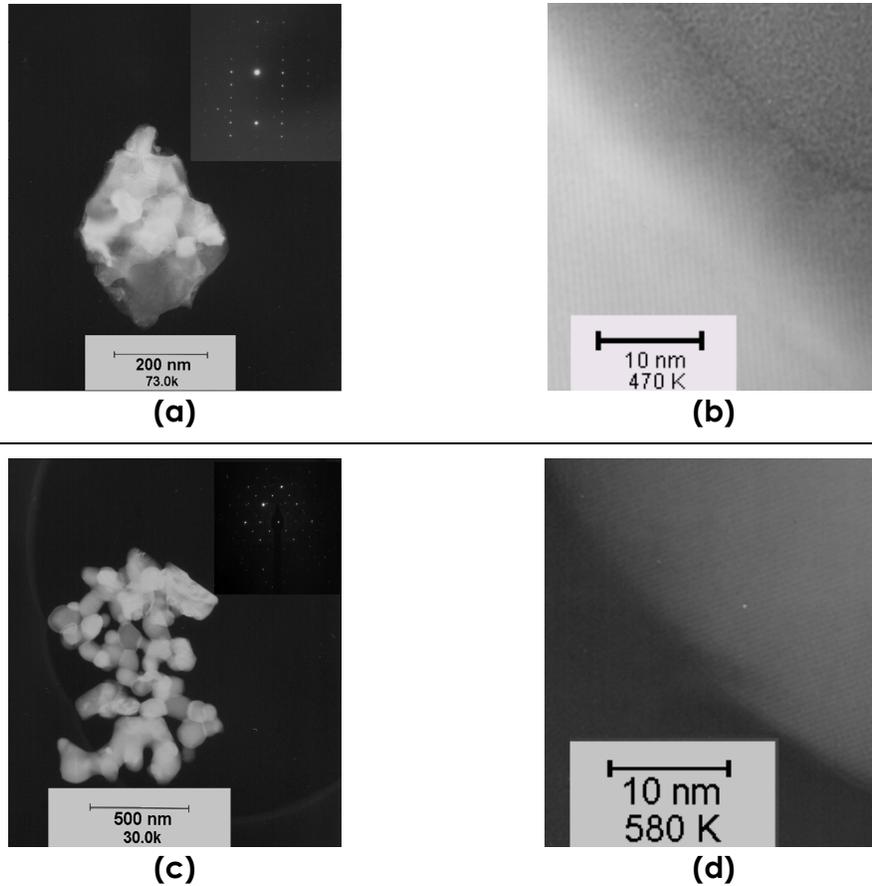


Figura 42: MET, imagens de campo claro, dos compostos $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}(1,0\%)$ sintetizados (calcinados à 1100°C): **(a)** e **(b)** pelo método sol-gel convencional; **(c)** e **(d)** pelo método sol-gel modificado usando um polímero precursor. **(b)** e **(d)** representam uma visão detalhada de MET em alta resolução com 470 e 580 K de magnitude, respectivamente. Em **(a)** e **(c)**, os quadros superiores à direita representam a difração de elétrons de uma área selecionada (SAED-selected area diffraction).

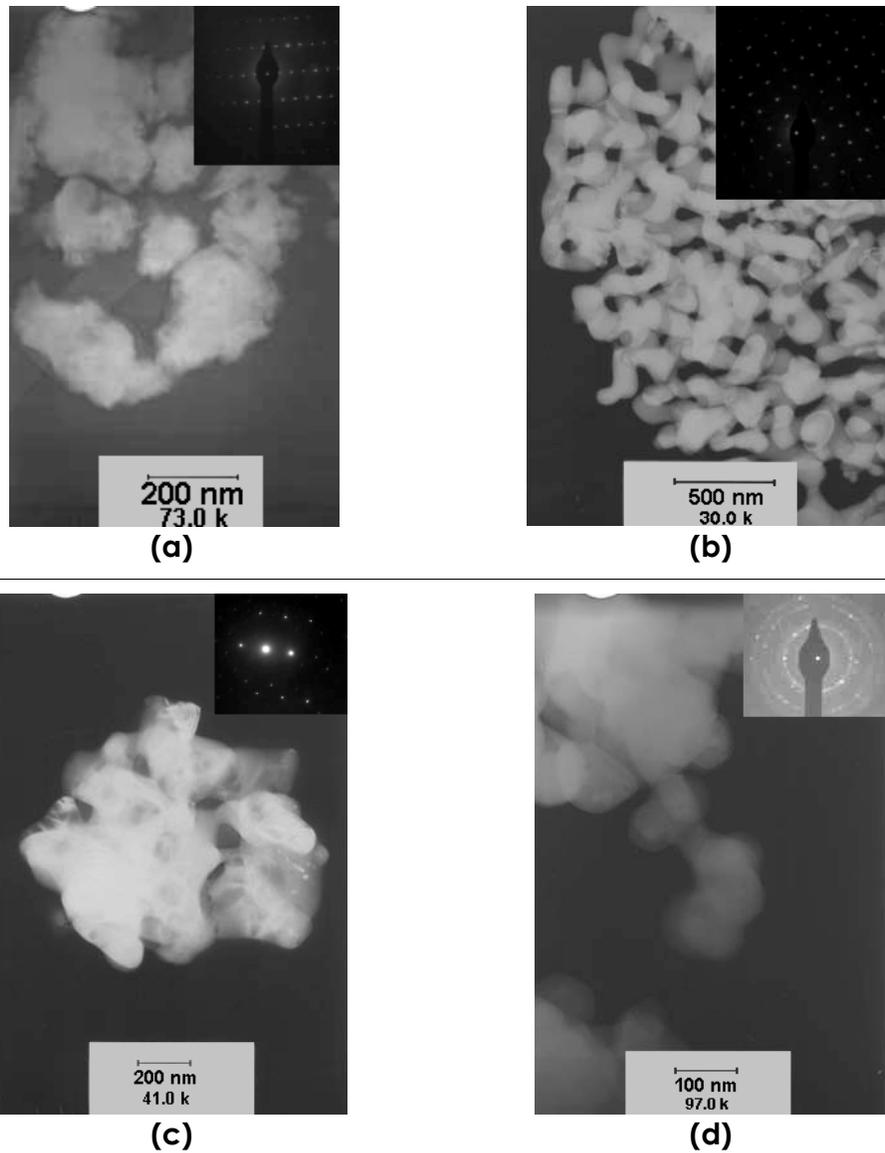


Figura 43: MET, imagens de campo claro, dos compostos $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}(1,0\%)$, (a) e (b), e $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}(1,0\%)$ (c) e (d), calcinados a 1100°C . (a) e (c) são fotos dos compostos obtidos pelo método sol-gel convencional e (b) e (d) pelo método sol-gel modificado usando PVA como polímero precursor. Os quadros superiores à direita representam a difração de elétrons de uma área selecionada (SAED- selected area diffraction).

Os tamanhos de partículas observados por MET para as amostras de silicatos dopados com cério são apresentados na Tabela 12. As partículas das amostras obtidas pelo método sol-gel modificado, apesar de estarem mais dispersas, apresentam em média um tamanho maior que aquelas preparadas pelo método convencional.

Tabela 12: Tamanho médio de partículas determinados através de MET para os compostos $Gd_2SiO_5:Ce(1,0\%)$, $Lu_2SiO_5:Ce(1,0\%)$ e $Y_2SiO_5:Ce(1,0\%)$, obtidos por ambos os métodos de síntese:

Compostos	Tamanho médio de partículas (nm)	
	Método sol-gel convencional	Método sol-gel modificado
$Gd_2SiO_5:Ce(1,0\%)$	50-90	60-170
$Lu_2SiO_5:Ce(1,0\%)$	100	130-220
$Y_2SiO_5:Ce(1,0\%)$	90-140	80-120

Nas Figuras 44 e 45 são apresentadas as fotomicrografias de MET dos compostos $Gd_2SiO_5:Tm(1,0\%)$ e $Lu_2SiO_5:Tm(1,0\%)$; $Y_2SiO_5:Tm(1,0\%)$, respectivamente, obtidos por ambos os métodos sol-gel. Pode-se verificar, como para os compostos dopados com cério, que todas as amostras apresentaram partículas esferoidais policristalinas, entretanto, elas encontram-se bastante densificadas, dificultando a visualização dos contornos. Nestes casos, a temperatura de calcinação ($1100^\circ C$) também deve ter promovido um início de sinterização das partículas e levado à formação de um aglomerado denso de partículas e de “pescoços” em alguns casos

(Figura 45 **(b)** e **(d)**). Não se observou, portanto, a formação de partículas mais dispersas no procedimento que utiliza o PVA como polímero precursor [56], devido a essa densificação. No caso das amostras $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Tm}(1,0\%)$ e $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tm}(1,0\%)$, sintetizadas pelo método sol-gel modificado, observou-se tamanhos diferentes de partículas em regiões diferentes do porta amostra, devido também a presença de duas fases distintas (silicato e óxido). As imagens de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (fotos **(b)** e **(d)** da Figura 44) revelam uma bem definida distribuição de planos atômicos paralelos, confirmando que o método e a temperatura empregados levam à formação de nanopartículas bem cristalizadas. As difrações de elétrons de uma área selecionada (SAED- selected area diffraction), mostrada no canto direito superior da foto **(c)** da Figura 44 e das fotos **(a)**, **(b)**, e **(d)** da Figura 45, revelam também a formação de um retículo de alta cristalinidade.

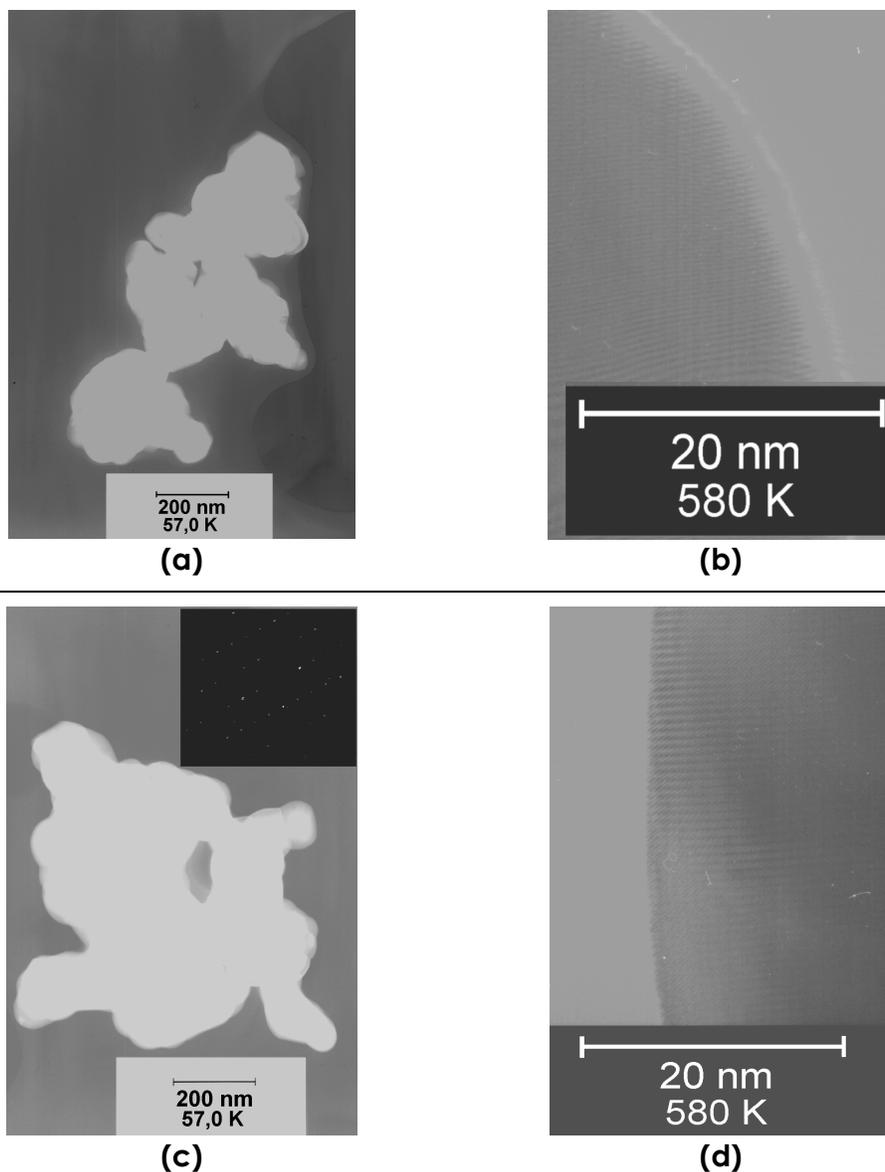


Figura 44: MET, imagens de campo claro, dos compostos $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Tm}(1,0\%)$ sintetizados: **(a)** e **(b)** pelo método sol-gel convencional; **(c)** e **(d)** pelo método sol-gel modificado usando um polímero precursor. Amostras calcinadas à 1100°C . **(b)** e **(d)** representam uma visão detalhada de MET em alta resolução com 580 K de magnitude. Em **(c)**, o quadro superior à direita representa a difração de elétrons de uma área selecionada (SAED- selected area diffraction).

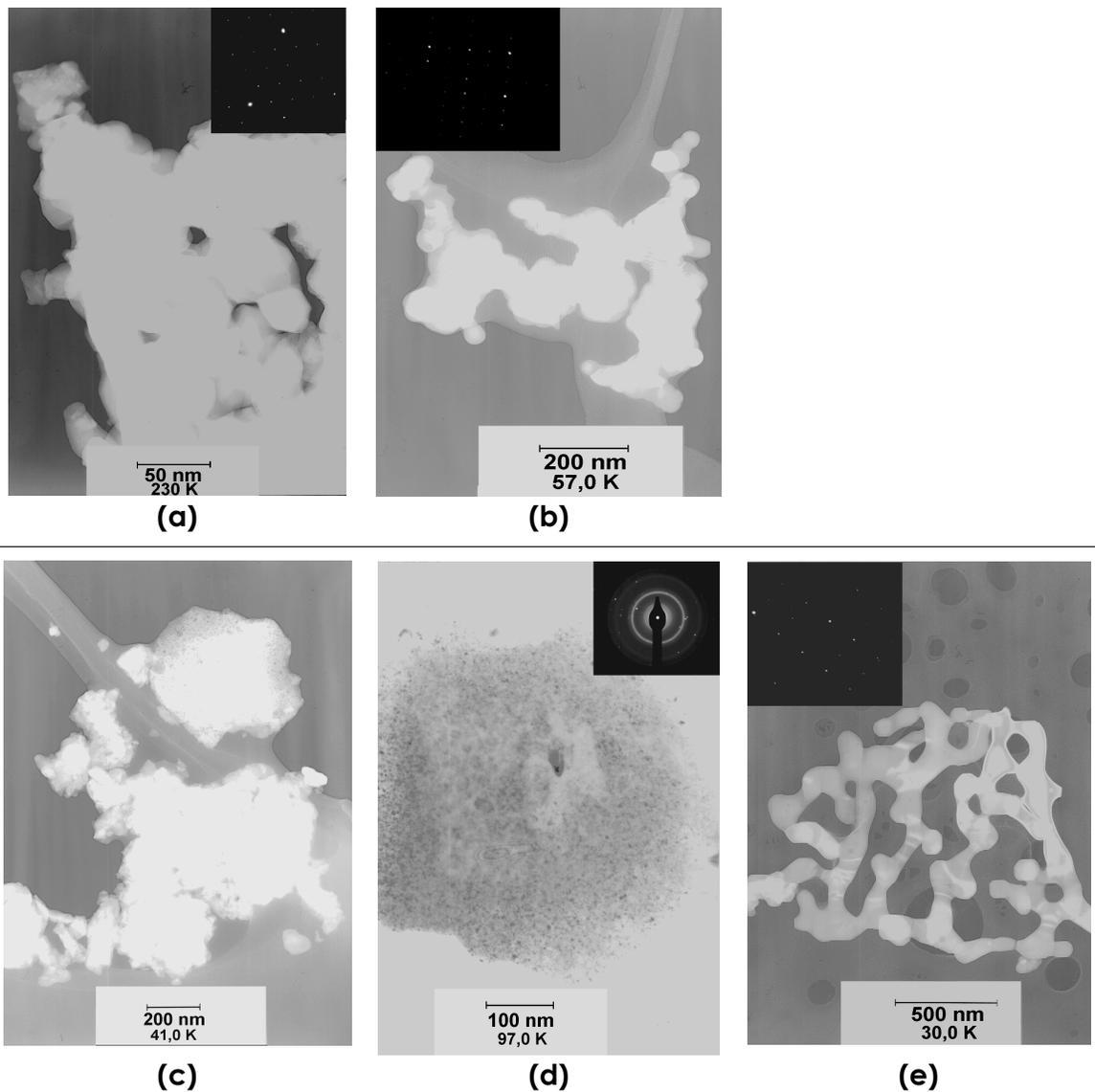


Figura 45: MET, imagens de campo claro e escuro (somente **(d)**), dos compostos $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Tm}(1,0\%)$, **(a)** e **(b)**, e $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tm}(1,0\%)$ **(c)** a **(e)**, calcinados a 1100°C . **(a)**, **(c)** e **(d)** são fotos dos compostos obtidos pelo método sol-gel convencional e **(b)**, e **(e)** pelo método sol-gel modificado usando PVA como polímero precursor. Os quadros superiores representam a difração de elétrons de uma área selecionada (SAED- selected area diffraction).

Os tamanhos médios de partículas observados por MET para as amostras de silicatos dopados com túlio são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Tamanho médio de partículas determinados através de MET para os compostos $Gd_2SiO_5:Tm(1,0\%)$, $Lu_2SiO_5:Tm(1,0\%)$ e $Y_2SiO_5:Tm(1,0\%)$, obtidos por ambos os métodos de síntese:

Compostos	Tamanho médio de partículas (nm)	
	Método sol-gel convencional	Método sol-gel modificado
$Gd_2SiO_5:Tm(1,0\%)$	50-120	70
$Lu_2SiO_5:Tm(1,0\%)$	35	40
$Y_2SiO_5:Tm(1,0\%)$	40	90-160

4.2.4. Análise dos espectros de Luminescência e Tempo de Vida

Espectros de excitação realizados à temperatura ambiente e a 77 K para as amostras de $Gd_2SiO_5:Ce(1,0\%)$, obtidas por ambos métodos de síntese, com comprimento de onda de emissão fixado em 429 nm, são mostrados na Figura 46. A temperatura ambiente ocorre um alargamento térmico e somente uma banda larga com máximo em 348 nm pode ser observada. Este máximo é atribuído a transições dipolo elétrico do íon Ce^{3+} , permitidas por paridade, entre o estado fundamental (configuração $4f^1$, termo 2F) desdobrado por interações spin-órbita (subníveis $^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$, separados $\sim 2.000\text{ cm}^{-1}$, independente da matriz) e os estados excitados relativos às orbitais 5d [71; 75]. Quando o espectro é obtido a 77 K, bandas mais definidas podem ser observadas: no caso da amostra preparada pelo método sol-gel convencional, o espectro de excitação a 77 K, Figura 46 (a), mostra cinco bandas com máximos em 272, 322, 345, 366 e 384 nm, respectivamente, 36.800, 31.100, 29.000, 27.300 e 26.000 cm^{-1} ; um comportamento similar é observado no espectro, a 77 K, do $Gd_2SiO_5:Ce$ obtido pelo método sol-gel modificado, Figura 46 (b), onde os máximos são observados a 272, 320, 344, 370 e 384 nm, respectivamente

36.800, 31.250, 29.100, 27.000 e 26.000 cm^{-1} . As bandas de excitação em 272 nm são referentes a transição $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_{11/2}$ do íon gadolínio [76]. Os demais máximos de excitação são atribuídos às transições $4f^1 \rightarrow 5d^1$ permitidas do íon Ce^{3+} . Uma vez que a configuração $5d^1$ deve ser desdobrada em cinco componentes (^2D) em sistemas de baixa simetria, quatro bandas podem ser esperadas nos espectros de excitação. A localização das bandas depende de efeitos de campo cristalino bem como de efeitos de covalência [58; 77]. Quatro bandas de excitação já foram relatadas por Flor et al. para o $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ (partículas micrométricas) [76].

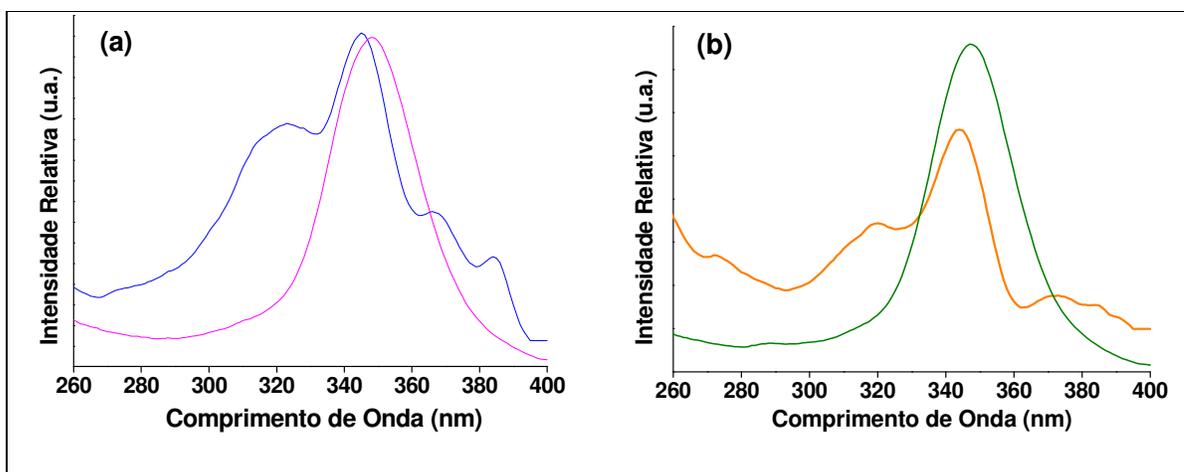


Figura 46: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 429 \text{ nm}$) do $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}(1,0\%)$ sintetizado pelos métodos (a) sol-gel convencional e (b) sol-gel modificado usando PVA como polímero precursor. (—) e (—) a temperatura ambiente; (—) e (—) a 77 K.

A Figura 47 mostra espectros de emissão, medidos nos diferentes máximos observados nos espectros de excitação, a 77 K e a temperatura ambiente (Figura 46). O espectro da amostra preparada pelo método sol-gel convencional, Figura 46 (a), excitado sob 348 nm à temperatura ambiente, exibe uma banda larga de emissão centrada em 430 nm. A medida realizada a

77 K ($\lambda_{\text{exc}} = 345$ nm) apresenta uma banda larga com máximo deslocado para 423 nm (23.640 cm^{-1}), e um ombro adicional em torno de 460 nm (21.739 cm^{-1}). A diferença de energia de 1900 cm^{-1} entre as duas bandas, obtidas a 77K, indica que a emissão está ocorrendo devido à transição do mais baixo estado 5d para os subníveis ${}^2F_{5/2}$ e ${}^2F_{7/2}$ da configuração $4f^1$ [58; 77]. Esta interpretação é suportada pelo fato da diferença de energia ser próxima do valor citado na literatura (2.000 cm^{-1}) [71; 77]. A emissão observada neste estudo é atribuída a transição do íon Ce^{3+} localizado em um dos sítios de simetria do $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$, denominado Ce(1) [77]. Entretanto, sob excitação em 272, 322, 366 ou 384 nm, nenhuma banda de emissão característica do íon Ce^{3+} nos sítios de simetria Ce(1) ou Ce(2) foram observadas. Portanto, para o composto $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ preparado pelo método sol-gel convencional é possível detectar somente transições devido à presença do íon Ce^{3+} no sítio de simetria Ce(1), sugerindo que esta é a posição preferencialmente ocupada. Para o composto $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ preparado pelo método sol-gel modificado, Figura 47(b), o espectro de emissão mostra uma banda larga com máximo em 432 nm (23.150 cm^{-1}), a temperatura ambiente, e um máximo deslocado para 418 nm (23.920 cm^{-1}) com um ombro em 458 nm (21.830 cm^{-1}) a 77 K, semelhante ao da amostra sintetizada pelo outro método. Portanto, estas duas bandas, com diferença de energia de 2089 cm^{-1} , correspondem também à emissão do mais baixo estado 5d para os subníveis ${}^2F_{5/2}$ e ${}^2F_{7/2}$ atribuída ao íon Ce^{3+} localizado no sítio de simetria Ce(1) [58; 77]. Por outro lado, sob excitação a 320 e 370 nm, duas bandas com máximo ao redor de 416 e 440 nm, respectivamente, 24.038 e 22.727 cm^{-1} são obtidas e elas são também características do Ce^{3+} ocupando o sítio de simetria Ce(1), porém com os máximos deslocados para maior energia. A excitação

seletiva do Ce^{3+} localizado no sítio de simetria Ce(2) ($\lambda_{\text{em}} = 550$ nm para excitação em 370 nm), relatada por Suzuki et al. para um único cristal [71] não foi possível de ser observada. A explicação para essa ausência de emissão do Ce^{3+} no sítio Ce(2) pode ser devido ao fato de que as energias dos níveis 5d do sítio Ce(2) são mais altas que aquelas do sítio Ce(1) e podem levar a uma eficiente transferência de energia do sítio Ce(2) para Ce(1), e somente a emissão a partir de Ce(1) é observada [58]. Para a amostra preparada pela rota sintética convencional observou-se uma sinterização das partículas que pode explicar a ausência da banda de emissão sob excitação em 322 nm.

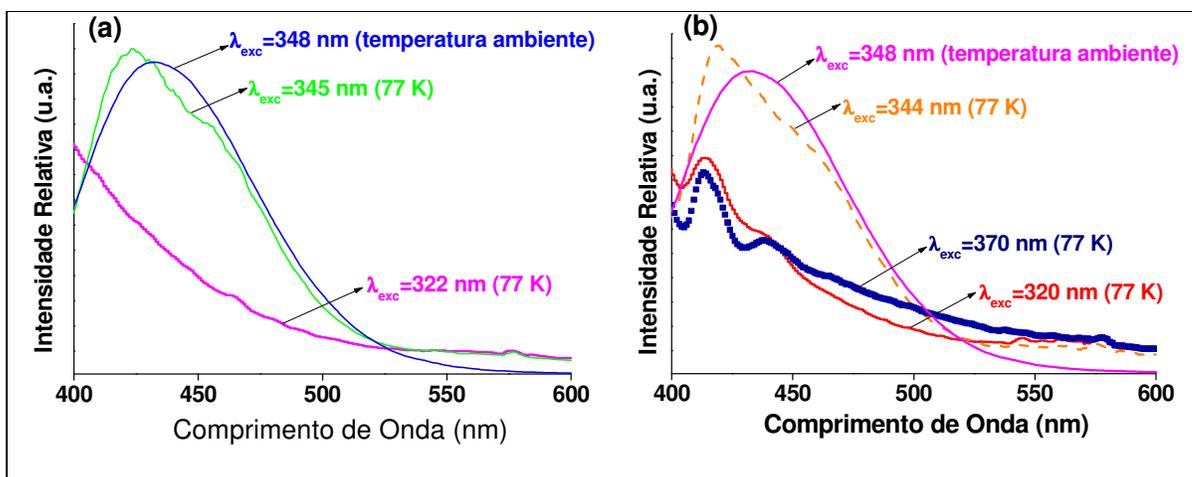


Figura 47: Espectros de emissão (diferentes λ_{exc} , de acordo com os espectros de excitação) do composto $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}(1,0\%)$ sintetizados pelos métodos (a) sol-gel convencional e (b) sol-gel modificado usando PVA como polímero precursor, a temperatura ambiente e a 77 K.

As Figuras 48 e 49 apresentam, respectivamente, os espectros de excitação, a temperatura ambiente e a 77K, dos compostos $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}(1,0\%)$, $\lambda_{\text{em}} = 419$ nm, e $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}(1,0\%)$, $\lambda_{\text{em}} = 442$ nm, preparados pelos métodos sol-gel convencional, Figuras 48 e 49 (a), e sol-gel modificado, Figuras 48 e 49 (b), respectivamente. Em ambas as condições de temperatura, observou-se

nos espectros bandas largas com máximo em 358 e 365 nm, respectivamente para os compostos $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ e $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$, e também uma banda de menor intensidade em torno de 320 nm. Essas bandas são também atribuídas à transição do estado fundamental $^2F_{5/2}$ para o estado 5d excitado do íon Ce^{3+} [28; 62]. Comportamento semelhante para $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ já foi relatado anteriormente por Bescher et al. [78], com os máximos deslocados para comprimentos de onda menores pois as amostras eram de filmes finos e não pó. Nos espectros realizados a baixa temperatura a intensidade da banda em 320 nm aumentou (em relação a mais intensa em 358 nm) e apresentou uma melhor definição. Os espectros de excitação da amostra de silicato de ítrio dopado, preparada pelo método sol-gel modificado, apresentaram bandas fracas à temperatura ambiente e quase não se observam bandas de excitação a 77K. Em geral, as intensidades a baixa temperatura são aparentemente menores. Esta observação pode ser devido à utilização do “dewar” para obtenção dos espectros e conseqüente dificuldade de ajuste de foco, reflexões nas paredes, borbulhamento e até formação de gotículas de água provocando espalhamento.

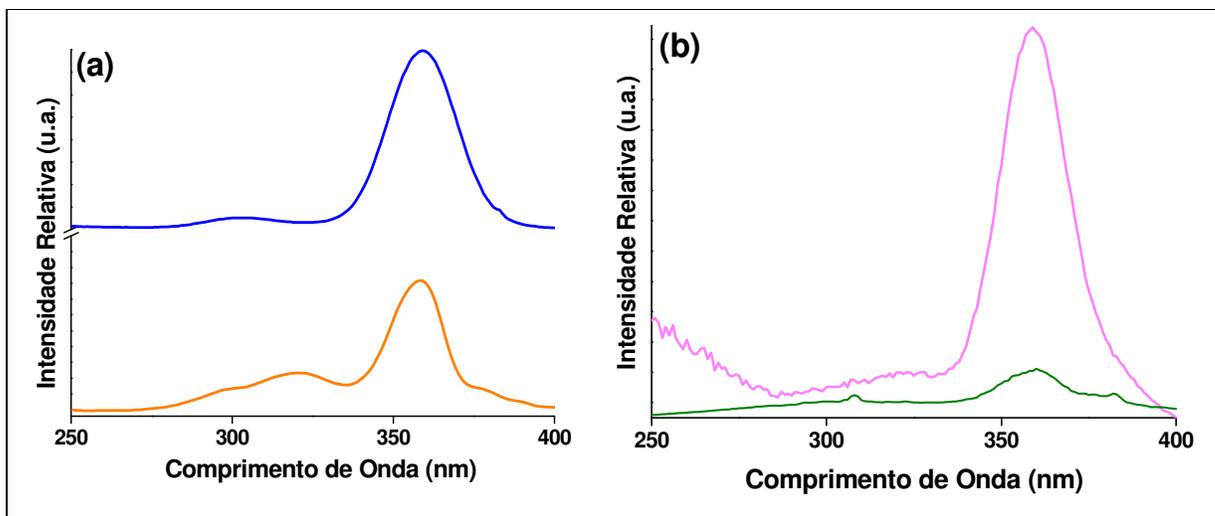


Figura 48: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 419$ nm) do $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}(1,0\%)$ sintetizado pelos métodos (a) sol-gel convencional e (b) sol-gel modificado usando PVA como polímero precursor, a temperatura ambiente. (—) e (—) a temperatura ambiente; (—) e (—) a 77 K.

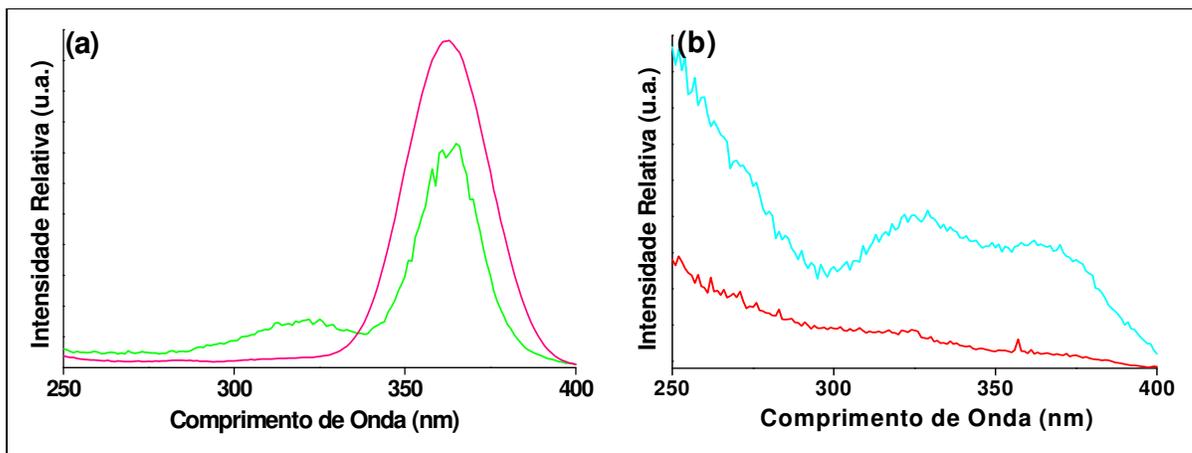


Figura 49: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 442$ nm) do $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}(1,0\%)$ sintetizado pelos métodos (a) sol-gel convencional e (b) sol-gel modificado usando PVA como polímero precursor, a temperatura ambiente. (—) e (—) a temperatura ambiente; (—) e (—) a 77 K.

Espectros de emissão, $\lambda_{exc} = 358$ nm, do $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}(1,0\%)$ e do $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}(1,0\%)$, sintetizados por ambos os métodos e realizados a temperatura ambiente e a 77K, são mostrados nas Figuras 50 e 51,

respectivamente. Para $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ obtido por ambos os métodos (Figura 50) observa-se bandas largas de emissão com máximos em 419 nm. A amostra preparada pelo método sol-gel convencional, calcinada a 1100°C , apresentou ainda um ombro em torno 399 nm. Assim como para $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$, na matriz Lu_2SiO_5 os íons lutécio e, conseqüentemente cério, podem estar localizados em dois sítios cristalográficos diferentes, Ce(1) e Ce(2), dos quais o primeiro é espectralmente dominante [28]. Quando os íons Ce^{3+} , com configuração do estado fundamental desdobrada por interação spin-órbita, ocupam o sítio de simetria Ce(1), o espectro de emissão tem por característica bandas largas com máximos em 395 e 420 nm, aproximadamente, como exibido pelas amostras aqui relatadas. A emissão resultante dos íons Ce^{3+} ocupando os sítios de simetria Ce(2) ocorre em 500 nm, mas é muito fraca e não é bem resolvida, mesmo a baixa temperatura [28].

A excitação da amostra de $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}(1,0\%)$ ($\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm) obtida pelo método sol-gel convencional, calcinada à 1100°C , levou também a emissão característica do cério ocupando sítio de simetria Ce(1) [5; 77]: banda larga devido à transição 5d-4f permitida, com máximo em torno de 442 nm, em ambas as temperaturas de análise. Zhang et al. [79] apresentou relatos de emissão para filmes finos de $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ com máximo em ~ 500 nm. O fato de termos observado emissão em 442 nm, para as amostras preparadas neste trabalho, pode ser explicado por se tratar de amostras policristalinas. Neste caso, as bandas são mais alargadas e os desdobramentos das transições também não são claramente observados. No espectro a baixa temperatura para a amostra $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}(1,0\%)$, sintetizada pelo método sol-gel modificado, não foi verificado bandas de emissão. Bandas de excitação, a baixa

temperatura, também não foram detectadas para essa amostra. Acredita-se que isto deve estar relacionado com a sinterização das partículas observada através da análise de MET. Excitando-se as amostras a 320 nm não foram observadas bandas de emissão.

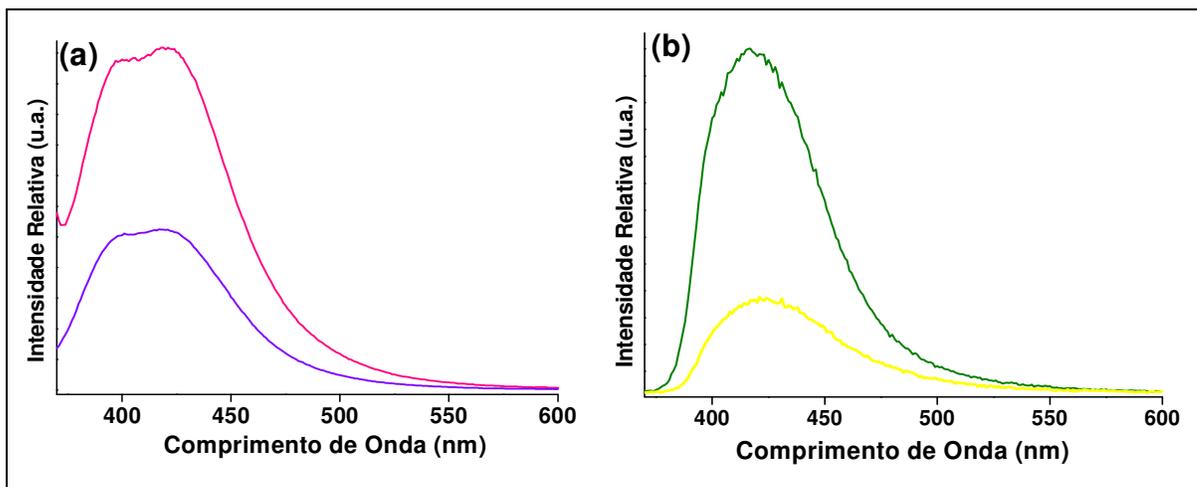


Figura 50: Espectros de emissão ($\lambda_{exc}= 358$ nm) do composto Lu₂SiO₅:Ce(1,0%) sintetizado pelos métodos (a) sol-gel convencional e (b) sol-gel modificado usando PVA como polímero precursor, a temperatura ambiente. (—) e (—) a temperatura ambiente; (—) e (—) a 77 K.

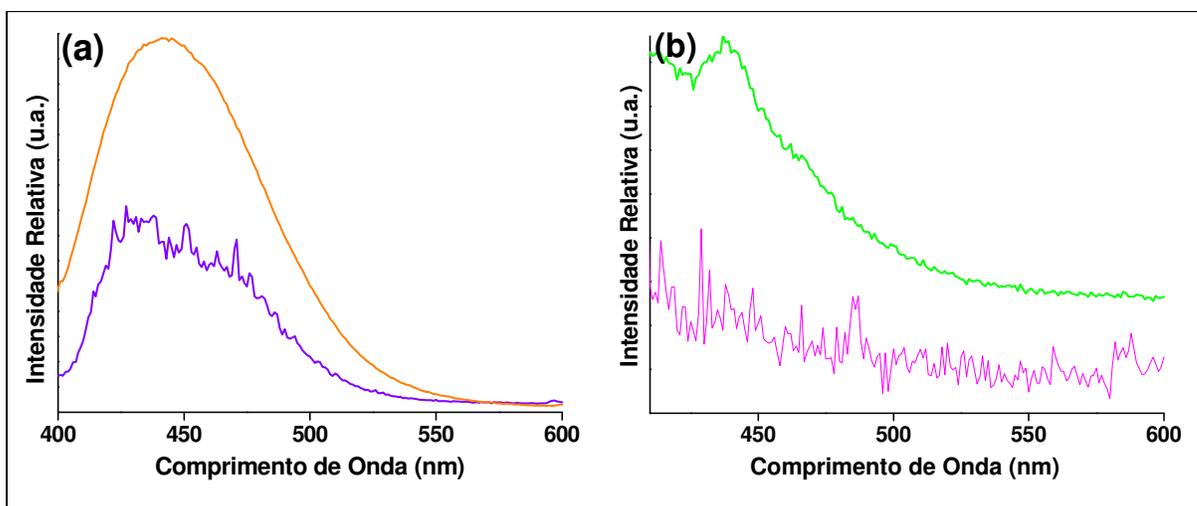


Figura 51: Espectros de emissão ($\lambda_{exc}= 365$ nm) do composto Y₂SiO₅:Ce(1,0%) sintetizado pelos métodos (a) sol-gel convencional e (b) sol-gel modificado usando PVA como polímero precursor. (—) e (—) a temperatura ambiente; (—) e (—) a 77 K.

As medidas de tempo de vida (τ) do estado excitado do íon Ce^{3+} nos compostos $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}(1,0\%)$, $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}(1,0\%)$ e $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}(1,0\%)$, realizadas fixando-se os máximos de emissão verificados para cada amostra e os de excitação em 330 nm (laser), apresentaram valores indicados na Tabela 14. As curvas de decaimento do estado excitado do Ce^{3+} foram ajustadas através do programa ORIGIN 6.0[®] e são mostradas na Figura 52. Assim como para os aluminatos dopados com cério, os silicatos obtidos na forma de pó apresentaram valores de tempo de vida de acordo com valores citados na literatura (≤ 100 ns) para compostos com aplicação na detecção de radiação ionizante [24; 80]. As amostras $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}(1,0\%)$ e $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}(1,0\%)$, preparadas pelo método modificado, apresentaram tempos de vida diferenciados daquelas obtidas pelo método convencional, devido a presença de mistura de fases.

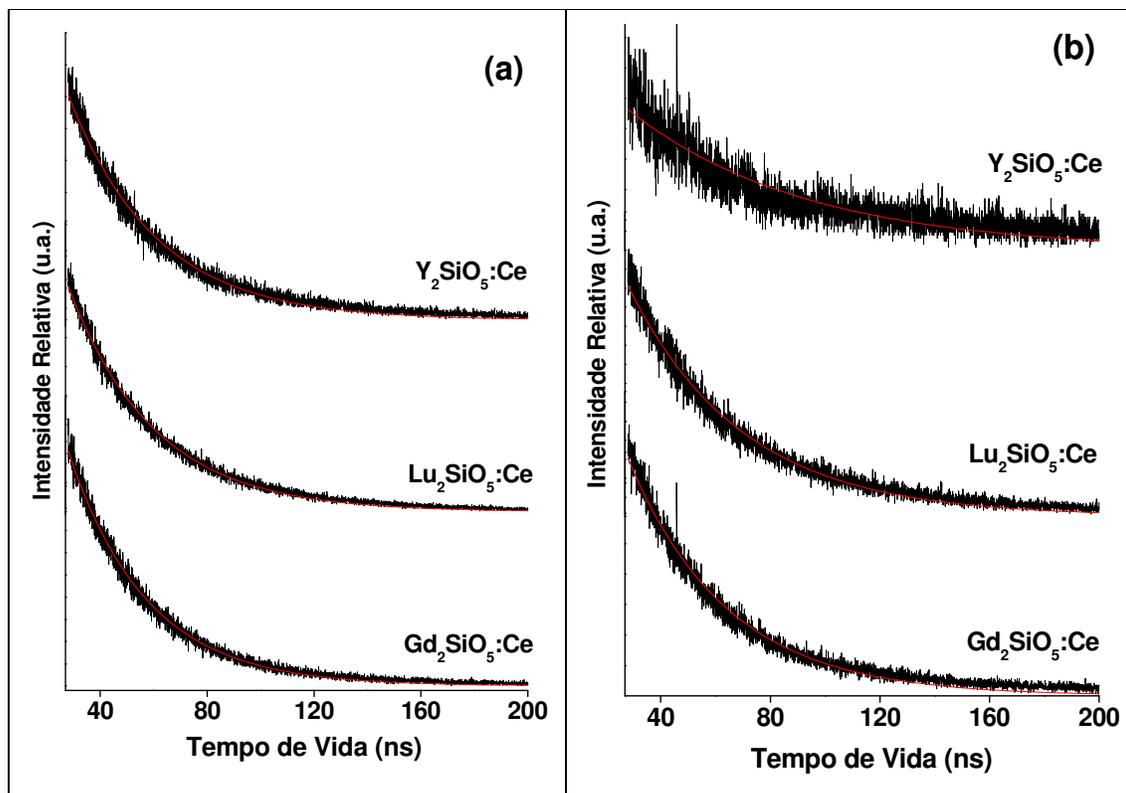


Figura 52: Curvas de decaimento, (—) experimental e (—) calculada, do nível 5d referente à transição $5d \rightarrow 4f$ do íon Ce^{3+} nos compostos $Gd_2SiO_5:Ce(1,0\%)$, $\lambda_{ex} = 330$ nm e $\lambda_{em} = 429$ nm, $Lu_2SiO_5:Ce(1,0\%)$, $\lambda_{ex} = 330$ nm e $\lambda_{em} = 419$ nm, e $Y_2SiO_5:Ce(1,0\%)$, $\lambda_{ex} = 330$ nm e $\lambda_{em} = 442$ nm, sintetizados pelos métodos sol-gel convencional **(a)** e modificado **(b)**; temperatura ambiente.

Tabela 14: Valores de tempo de vida (τ) do decaimento do estado excitado do Ce^{3+} nos compostos $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}(1,0\%)$, $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}(1,0\%)$ e $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}(1,0\%)$, a temperatura ambiente.

Compostos	Tempo de Vida - τ (ns)	
	Método sol-gel convencional	Método sol-gel modificado
$\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}(1,0\%)$ $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{em}} = 429 \text{ nm}$	$32,7 \pm 0,1$	$36,1 \pm 0,1$
$\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}(1,0\%)$ $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{em}} = 419 \text{ nm}$	$32,0 \pm 0,1$	$41,5 \pm 0,1$
$\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}(1,0\%)$ $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{em}} = 442 \text{ nm}$	$29,3 \pm 0,1$	$64,5 \pm 0,7$

Espectros de excitação (corrigidos), com $\lambda_{\text{em}} = 453 \text{ nm}$, a temperatura ambiente, das amostras $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Tm}(1,0\%)$, $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Tm}(1,0\%)$ e $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tm}(1,0\%)$, sintetizados pelos métodos sol-gel convencional e sol-gel modificado usando PVA como polímero precursor, calcinadas a temperaturas de 900 a 1100°C, são apresentados na Figura 53. As bandas de excitação, com máximo observado em torno de 355 a 361 nm, são atribuídas à transição $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{D}_2$ do Tm^{3+} [44] em matrizes de TR_2SiO_5 [81].

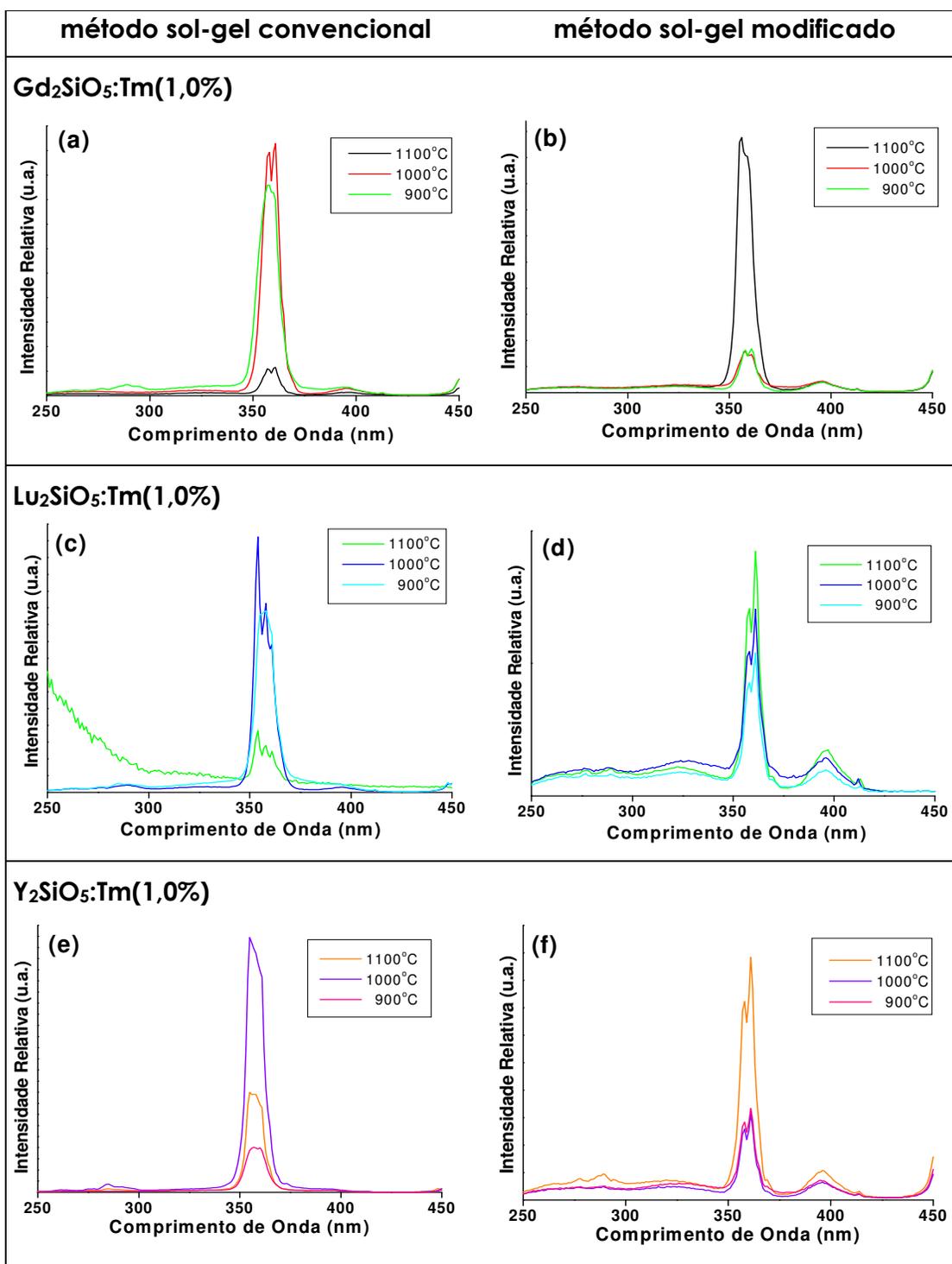


Figura 53: Espectros de excitação corrigidos ($\lambda_{em} = 453 \text{ nm}$) das amostras Gd₂SiO₅:Tm(1,0%), **(a)** e **(b)**; Lu₂SiO₅:Tm(1,0%), **(c)** e **(d)**; Y₂SiO₅:Tm(1,0%), **(e)** e **(f)**, sintetizados pelos métodos sol-gel convencional **(a)**, **(c)** e **(e)** e sol-gel modificado usando PVA como polímero precursor **(b)**, **(d)** e **(f)**, calcinadas de 900 a 1100°C. $f_{ex} = f_{em}$ que resultam em largura de banda de excitação de 1 nm; temperatura ambiente.

Os espectros de emissão do Tm^{3+} nas amostras $Gd_2SiO_5:Tm(1,0\%)$, $Lu_2SiO_5:Tm(1,0\%)$ e $Y_2SiO_5:Tm(1,0\%)$, sintetizadas pelos métodos sol-gel convencional e sol-gel modificado usando PVA como polímero precursor, nas diferentes temperaturas de calcinação, são apresentados na Figura 54. O comprimento de onda de excitação, entre 355 e 361 nm, para cada amostra também está indicado na Figura 54. Diferenças no número de linhas observadas nos espectros de $Lu_2SiO_5:Tm$ e $Y_2SiO_5:Tm$ preparados pelo método modificado com relação aos dos compostos obtidos pelo método sol-gel convencional, são devidas à presença da fase óxido, conforme verificado pelos dados de DRX e EDX anteriormente discutidos.

Em todos os casos a emissão observada na região visível do espectro apresenta picos com máximo em 453 e 480 nm (região do azul no espectro visível) referentes às transições $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ e $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ do Tm^{3+} na matriz TR_2SiO_5 [44; 81]. Como citado anteriormente, a emissão na região que vai do verde ao azul é importante para uma possível aplicação do composto na detecção de radiação ionizante [24; 68]. Ainda foram observadas bandas de baixa intensidade nas regiões de ~514 nm e de 650-680 nm que são atribuídas às transições $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$ e $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$, respectivamente, do Tm^{3+} na matriz TR_2SiO_5 . Essas emissões foram anteriormente observadas por Li et al. [81] para um cristal de $Y_2SiO_5:Tm^{3+}$ (YSO:Tm) e através de estudos de espectros de absorção a baixa temperatura eles relataram o diagrama de energia mostrado na Figura 55.

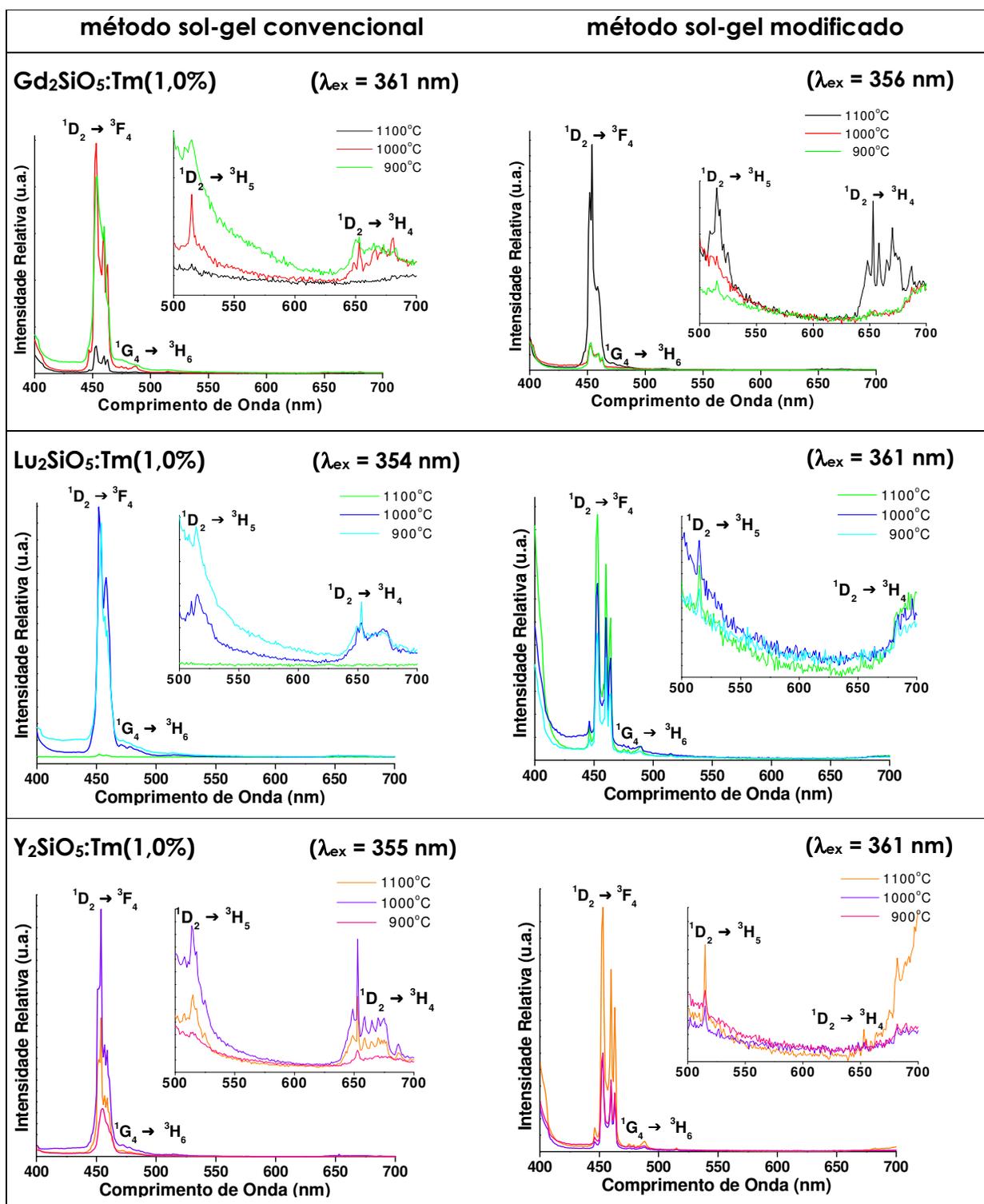


Figura 54: Espectros de emissão das amostras Gd₂SiO₅:Tm(1,0%), (a) e (b); Lu₂SiO₅:Tm(1,0%), (c) e (d); Y₂SiO₅:Tm(1,0%), (e) e (f), sintetizados pelos métodos sol-gel convencional (a), (c) e (e) e sol-gel modificado usando PVA como polímero precursor (b), (d) e (f), calcinadas de 900 a 1100°C. $f_{ex} = f_{em}$ que resultam em largura de banda de emissão de 1 nm; 25°C .

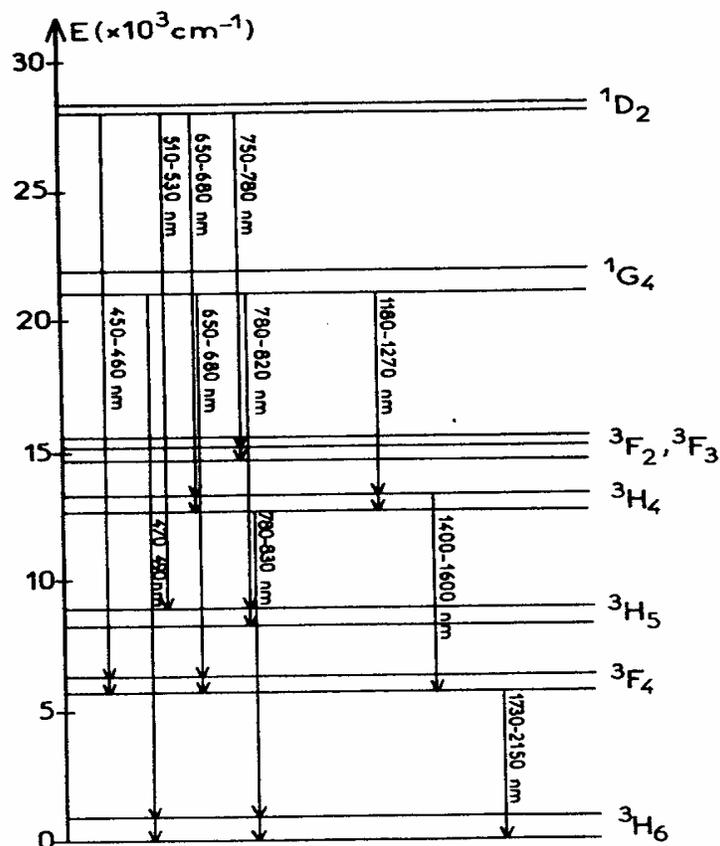


Figura 55: Diagrama de níveis de energia do Tm^{3+} em $Y_2SiO_5:Tm$ e as principais transições correspondentes à sua emissão [81].

Como mostrado no diagrama, Figura 55, as transições possíveis que ocorrem para o Tm^{3+} no composto $Y_2SiO_5:Tm$, se este for excitado no nível 1D_2 , são $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$, $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$, $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$, $^1D_2 \rightarrow ^3F_2$, 3F_3 , que ocorrem diretamente a partir do estado excitado em ~ 355 nm, além das transições que ocorrem a partir de estados de menor energia devido a mecanismos de relaxação cruzada [44].

Além das várias possibilidades de transições, cada nível Stark apresenta um desdobramento máximo em $2J+1$ componentes [81]. Os níveis 1D_2 e 3F_4 , por exemplo, apresentam um desdobramento de até 5 e 9 subníveis, respectivamente, o que aumenta o número de decaimentos radiativos possíveis

levando ao aparecimento de várias linhas na banda de emissão correspondente a transição $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$, e dessa mesma forma, para as demais transições. Como os íons Tm^{3+} podem ocupar dois sítios de simetria diferentes nos compostos TR_2SiO_5 , cada linha poderia ainda aparecer em duplicata devido a emissão a partir de cada um dos sítios, como verificado para os íons Er^{3+} no $Gd_2SiO_5:Er$ [73]. Porém, a resolução dos espectros não permitiu distinguir todas as linhas das bandas observadas. Dessa forma não foi possível a atribuição das transições observadas para Tm^{3+} ocupando determinado sítio de simetria. Espectros dessas amostras foram também realizados a 77K, também não nos permitiu tal atribuição, uma vez que são semelhantes àqueles obtidos a temperatura ambiente.

As medidas de tempo de vida de decaimento do singlete D_2 referentes à transição $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ do íon Tm^{3+} foram realizadas, a temperatura ambiente, fixando-se o máximo de emissão em 453 nm e de excitação segundo o valor obtido para cada amostra (Figura 54). As curvas de decaimento (Figura 56) foram ajustadas através do programa ORIGIN 6.0[®]. As amostras apresentaram valores de tempo de vida da ordem de microssegundos, apresentados na Tabela 15. Esses valores são mais altos que aqueles para os íons cério por se tratar de transições dentro do mesmo estado (4f) [12]. Valores de tempo de vida dessa ordem são altos para compostos com aplicação na detecção de radiação ionizante [24].

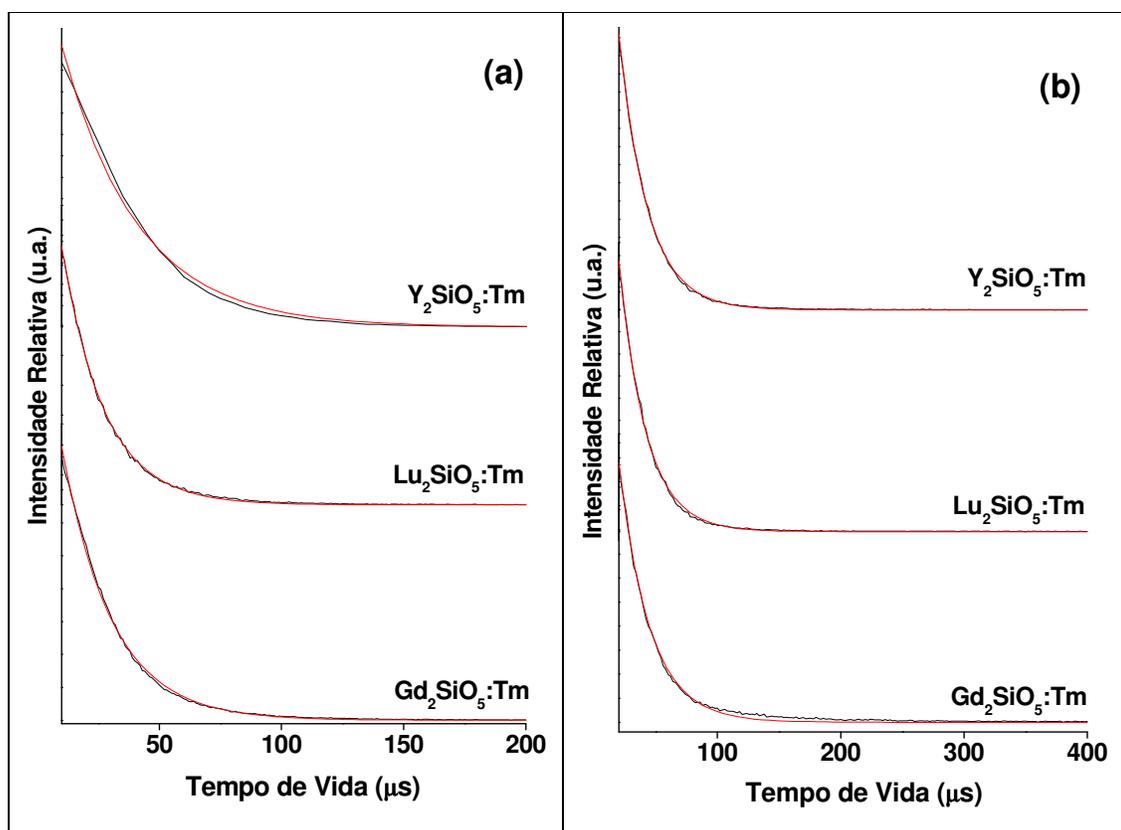


Figura 56: Curvas de decaimento, (—) experimental e (—) calculada, do singlete D_2 referente à transição $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ do Tm^{3+} nos compostos $Gd_2SiO_5:Tm(1,0\%)$, $\lambda_{ex} = 361/356 \text{ nm}^*$ e $\lambda_{em} = 453 \text{ nm}$; $Lu_2SiO_5:Tm(1,0\%)$, $\lambda_{ex} = 354/361 \text{ nm}$ e $\lambda_{em} = 453 \text{ nm}$ e $Y_2SiO_5:Tm(1,0\%)$, $\lambda_{ex} = 355/361 \text{ nm}$ e $\lambda_{em} = 453 \text{ nm}$, sintetizados pelos métodos sol-gel convencional **(a)** e modificado **(b)**; temperatura ambiente. *($\lambda_{ex} = \text{sol-gel conv./modif.}$)

Tabela 15: Valores de tempo de vida (τ) do decaimento do singlete D_2 referente à transição $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ do Tm^{3+} nos compostos $Gd_2SiO_5:Tm(1,0\%)$, $Lu_2SiO_5:Tm(1,0\%)$ e $Y_2SiO_5:Tm(1,0\%)$, a temperatura ambiente.

Compostos <small>*(λ_{ex} = sol-gel conv./modif.)</small>	Tempo de Vida - τ (μs)	
	Método sol-gel convencional	Método sol-gel modificado
$Gd_2SiO_5:Ce(1,0\%)$ $\lambda_{ex} = 361/355 \text{ nm}^*$ $\lambda_{em} = 453 \text{ nm}$	$23,6 \pm 0,3$	$24,9 \pm 0,1$
$Lu_2SiO_5:Ce(1,0\%)$ $\lambda_{ex} = 354/361 \text{ nm}^*$ $\lambda_{em} = 453 \text{ nm}$	$19,3 \pm 0,1$	$21,8 \pm 0,1$
$Y_2SiO_5:Ce(1,0\%)$ $\lambda_{ex} = 355/361 \text{ nm}^*$ $\lambda_{em} = 453 \text{ nm}$	$30,8 \pm 0,4$	$23,2 \pm 0,1$

4.2.5. Análise dos espectros de emissão sob excitação de raios X das amostras $Lu_3Al_5O_{12}:Ce$ e $Y_3Al_5O_{12}:Ce$

Os espectros de emissão dos compostos $Lu_3Al_5O_{12}:Ce$ e $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ sintetizados por Pechini e por combustão com glicina e uréia são apresentados na Figura 57. Foi observada uma banda larga de emissão localizada entre 460 e 660 nm com máximo em torno de 510 nm para $Lu_3Al_5O_{12}:Ce$ e ~ 540 nm para $Y_3Al_5O_{12}:Ce$, independente do método de síntese. A emissão observada (região do amarelo/verde) é aquela característica da transição $5d - 4f$ permitida do íon cério nas respectivas matrizes [10] e já é bem conhecida na literatura [54; 64]. Os aluminatos dopados com túlio não apresentaram emissão quando excitados pelos raios X e para as amostras de silicatos também não foi possível a observação dessa emissão. Entretanto, para os silicatos dopados com cério, é possível que a montagem do sistema utilizado (no Lab. do

Prof. Luiz A. D. Carlos do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, Portugal) não tenha permitido a observação, pois a emissão é na região do azul e difícil de ser detectada.

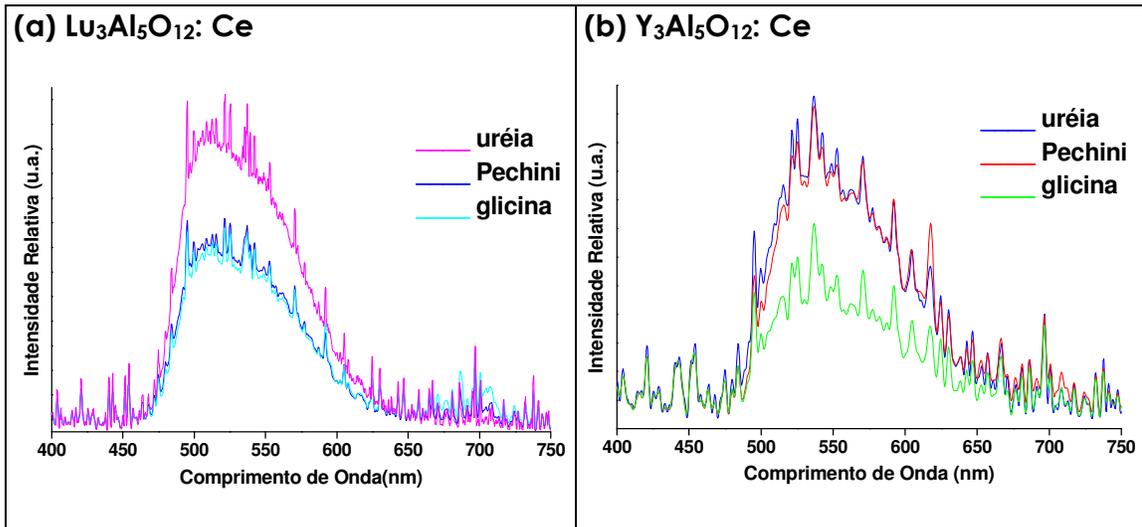


Figura 57: Espectros de emissão do íon Ce³⁺ nas matrizes Lu₃Al₅O₁₂ e Y₃Al₅O₁₂, sob excitação de raios X (radiação K α -Cu, 8.050 keV, 40 kV). Compostos preparados por Pechini ou combustão, calcinados a 1100°C.

5. Considerações Finais

Foram sintetizados através dos métodos Pechini e combustão (com glicina e com uréia como combustível) os compostos $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopados com Ce^{3+} e com Tm^{3+} na forma de pó nanométrico. Os difratogramas de raios X mostraram a formação de uma única fase correspondente ao sistema cristalino cúbico de $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, respectivamente. Os aluminatos apresentaram espectros de luminescência característicos dos seus íons ativadores. Observou-se emissão em comprimentos de onda na região do verde (para compostos de cério) e do azul (para compostos de túlio). Essas regiões são de interesse para aplicação desses compostos em detecção de radiação ionizante, porém, análises de tempo de vida para as amostras dopadas com túlio apresentaram valores da ordem de μs , muito alto para tal aplicação. Já os aluminatos dopados com cério apresentaram tempos de vida $< 100 \text{ ns}$.

Também foram preparados os compostos Gd_2SiO_5 , Lu_2SiO_5 e Y_2SiO_5 dopados com Ce^{3+} com Tm^{3+} , na forma de pó, pelo método sol-gel convencional e por um método sol-gel modificado utilizando PVA como polímero precursor. Em ambos os métodos de síntese ocorreu a formação de compostos na forma de pó nanométrico, que apresentaram uma única fase do sistema cristalino monoclinico, com exceção do $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}(1,0\%)$, $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Tm}^{3+}(1,0\%)$ e do $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tm}^{3+}(1,0\%)$ preparados pelo método sol-gel modificado. Nestes casos obteve-se mistura com a fase óxido (sistema cúbico). Análises de MET e EDX confirmam a presença das duas fases nessas amostras. Espectros de luminescência das amostras dopadas com cério mostraram bandas características da sua emissão azul, quando localizado

nessas matrizes, devido a transições permitidas 5d-4f do Ce^{3+} ocupando o sítio de simetria Ce(1) preferencialmente, nos compostos sintetizados por ambos os métodos. Para essas amostras foram detectados tempos de vida $< 100ns$. Os silicatos dopados com túlio apresentaram bandas de excitação e emissão características desse íon, na região azul do espectro. Assim como no caso dos compostos dopados com cério, os íons Tm^{3+} também podem ocupar dois sítios de simetria diferentes nos compostos TR_2SiO_5 . Entretanto, a resolução dos espectros não permitiu distinguir todas as linhas das bandas observadas, não podendo se realizada a atribuição das transições observadas para Tm^{3+} ocupando determinado sítio de simetria. Os silicatos dopados com túlio apresentaram tempo de vida da ordem de 30 microssegundos.

Os espectros de emissão dos compostos $Lu_3Al_5O_{12}:Ce$ e $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ sob irradiação de raios X apresentaram bandas características do cério, sendo amostras sintetizadas por combustão com uréia, as que apresentaram maior intensidade de luminescência. Este fato deve estar relacionado com a estrutura das partículas preparadas, como formação de monocristais, que foi observado por MEV ou MET.

Portanto, conclui-se que os métodos Pechini, combustão e sol-gel convencional demonstraram-se eficientes para a síntese de luminóforos na forma de pó nanométrico. O método sol-gel modificado não se mostrou tão eficiente, uma vez que ocorreu formação de misturas em alguns casos. Os compostos dopados com cério, devido à emissão na região do verde ou azul e ao baixo tempo de vida apresentado podem ser considerados promissores quanto à aplicação na detecção de radiação ionizante.

6. Referências Bibliográficas

- [1] . “Comission on Nomenclature of Inorgânic Chemistry”, *J. Am. Chem. Soc.*, **82** (1960) 5523.
- [2] . A.J. Steckl e J.M. Zavada, *MRS Bulletin* (1999) 16.
- [3] . P. Maestro, em: *Materials “Today and Tomorrow”*, Rhône-Poulenc Ed., Paris (1991) 301.
- [4] . <http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>
- [5] . P. Porcher, P. Maestro, R. Saez-Puche et C. Cáscales “Les Lanthanides” *Encyclopaedia Universalis*, Paris, 2001.
- [6] . S.L. Issler e C.C. Torardi, *J. Alloy Comp.*, **229** (1995) 54.
- [7] . T. Welker, *J. Lumin.*, **48 & 49** (1991) 49.
- [8] . T. Jüstel, H. Nikol e C.R. Ronda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37** (1998) 3084.
- [9] . M.J. Weber, *Nucl. Instrum. Meth. A*, **527** (2004) 9.
- [10] . G. Blasse e B.C. Grabmaier, em: *Luminescent Materials*, Chapter 2, Spring-Verlag Berlin (1994).
- [11] . M. Buijs, A. Meyerink e G. Blasse, *J. Lumin.*, **37** (1987) 9.
- [12] . J.B. Gruber, A.O. Wright, M.D. Seltzer, B. Zandi, L.D. Merkle, J.A. Hutchinson, C.A. Morrison, T.H. Allik e B.H.T. Chai, *J. Appl. Phys.*, **81(10)** (1997) 6585.
- [13] . R. Reisfield, *Struct. Bond.*, **13** (1973) 53.
- [14] . C.R. Ronda, T. Jüstel e H. Nikol, *J. Alloy Comp.*, **275-277** (1998) 669.
- [15] . J.N. Demas, em: *Excited State Lifetime Measurements*, Academic Press, New York, (1983).
- [16] . G. Blasse, *Adv. Inorg. Chem.*, **35** (1990) 319.
- [17] . W. de W. Horrocks e J.R. Sudnick, *Acc. Chem. Res.*, **14** (1981) 384.

- [18] . W.W. Moses, *Proceedings of The International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications: SCINT99 (Editado por V. Mikhailin), Moscou, Russia*, (1999) 53.
- [19] . C.L. Melcher, *Nucl. Instrum. Meth. A*, **537** (2005) 6.
- [20] . C.W.E. van Eijk, *Phys. Med. Biol.*, **47** (2002) R85.
- [21] . C.W.E. van Eijk, *Nucl. Instrum. Meth. A*, **392** (1997) 285.
- [22] . D.A. Cusano, F.F. Holub e S. Prochazka, U.S. Patent 4242221, November 21 (1980).
- [23] . P. Kleimann, J. Linnros, C. Frojdh e C.S. Peterson, *Nucl. Instrum. Meth. A*, **460** (2001) 15.
- [24] . C.W.E. van Eijk, *Nucl. Instrum. Meth. A*, **460** (2001) 1.
- [25] . D. Ananias, J.P. Rainho, A. Ferreira, J. Rocha e L.D. Carlos, *J. Alloy Comp.*, **374** (2004) 219.
- [26] . C.R. Miao e C.C. Torardi, *J. Solid State Chem.*, **145** (1999) 110.
- [27] . E. Zych, P.J. Deren, W. Strek, A. Meijerink, W. Mielcarek e K. Domogala, *J. Alloys Comp.*, **323-324** (2001) 8.
- [28] . W.M. Yen, M. Raukas, S.A. Basun, W. van Schalik e U. Happek, *J. Lumin.*, **69** (1996) 287.
- [29] . E. Zych, *Optical Materials*, **16** (2001) 445.
- [30] . J. McKittrick, L.E. Shea, C.F. Bacalski e E.J. Bosze, *Displays*, **19** (1999) 169.
- [31] . C. Mansuy, R. Mahiou e J.M. Nedelec, *Chem. Mater.*, **15** (2003) 3242.
- [32] . M. Pechini, U.S. Patent. 3,300,697, July 11 (1967).
- [33] . P.A. Lessing, *Ceramic Bulletin*, **68 Iss.5** (1989) 1002.

- [34] . W. Liu, G.C. Farrington, F. Chaput e B. Dunn, *J. Electrochem. Soc.*, **143 Iss.3** (1996) 879.
- [35] . M. Harada, A. Ue, M. Inoue, X. Guo e K. Sakurai, *Scripta Mater.*, **44** (2001) 2243.
- [36] . Y.G. Metlin e Y.D. Tretyakov, *J. Mater Chem.*, **4(11)** (1994) 1659.
- [37] . O.A. Serra, S.A. Cicillini e R.R. Ishiki, *J. Alloy Comp.*, **303-304** (2000) 316.
- [38] . C.A. Kodaira, H.F. Brito, O.L. Malta e O.A. Serra, *J. Lumin.*, **101(1-2)** (2003) 11.
- [39] . A.M. Pires, O.A. Serra e M.R. Davolos, *J. Lumin.*, **113** (2005) 174.
- [40] . O.A. Serra, A.M. Pires, C. Peverari e R.R. Gonçalves, *Revista Eclética Química*, **30(1)** (2005) 59.
- [41] . S.A. Cicillini, P.S. Calefi, C.R. Neri, E.J. Nassar e O.A. Serra, *J. Non-Cryst. Solids*, **247** (1999) 114.
- [42] . L. Sun, J. Yao, C. Liu, C. Liao e C. Yan, *J. Lumin.*, **87** (2000) 447.
- [43] . J. Gomes, A.M. Pires e O.A. Serra, *Quim. Nova*, **27(5)** (2004) 706.
- [44] . O.A. Lopez, J. McKittrick e L.E. Shea, *J. Lumin.*, **71** (1997) 1.
- [45] . S.R. Jain, K.C. Adiga e V.R. Pai Verneker, *Combust. Flame*, **40** (1981) 71.
- [46] . D.A. Fumo, M.R. Morelli e A.M. Segadães, *Mater. Res. Bull.*, **31 (10)** (1996) 1243.
- [47] . D. Segal, *J. Mater. Chem.*, **7(8)** (1997) 1297.
- [48] . C.J. Brinker e G.W. Shere, em: *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego (1990).
- [49] . J. Livage, *Mater. Sci. Forum*, **152 -153** (1994) 43.

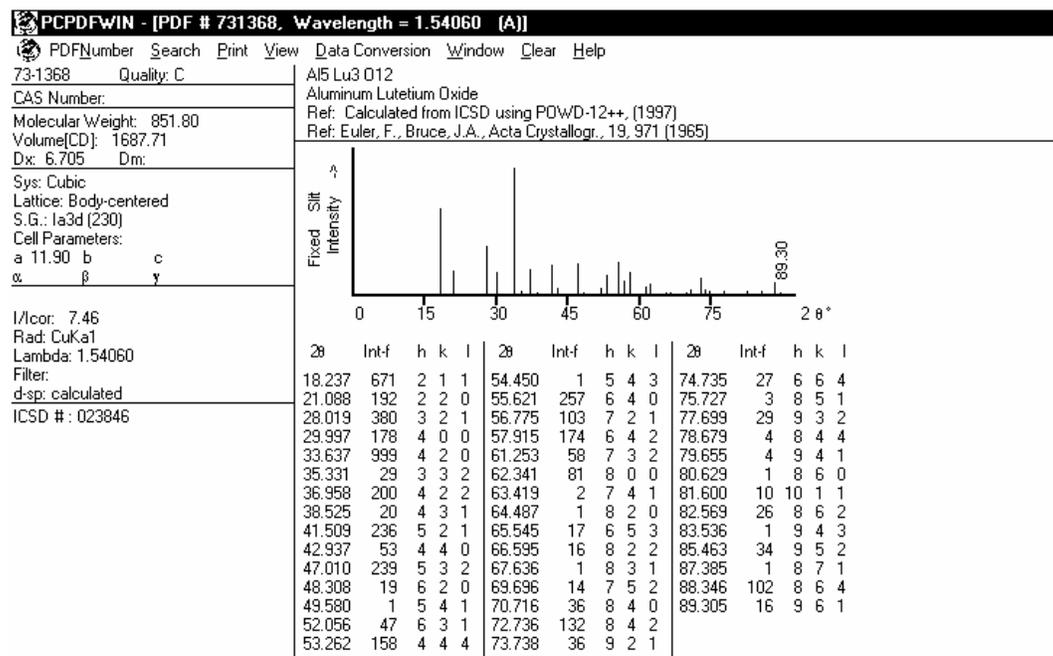
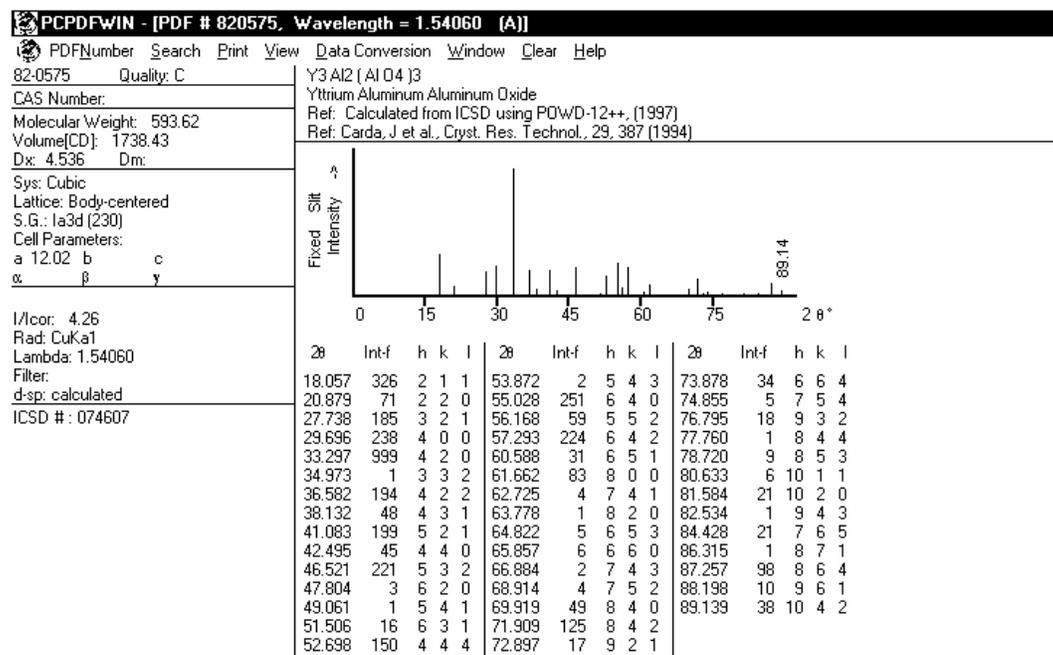
- [50] . F.N. Castelano e G.J. Meyer, em: *Progress in Inorganic Chemistry*, v. 44, Jonh Willey & Sons, Inc., (1997).
- [51] . J. Dhanaraj, R. Jagannathan e T. R. N. Kutty, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 11098.
- [52] . O.A. Serra, V.P. Severino, P.S. Calefi e S.A. Cicillini, *J. Alloy Comp.*, **323-324** (2001) 667.
- [53] . S.A. Cicillini, A.M. Pires e O.A. Serra, *J. Alloy Comp.*, **374** (2004) 169.
- [54] . E. Zich, C. Brecher, A.J. Wojtowicz e H. Lingertat, *J. Lumin.*, **75** (1997) 193.
- [55] . J. Wang, S. Tian, G. Li, Fuhui Liao e X. Jing, *Matter. Res. Bull.*, **36** (2001) 1855.
- [56] . H.-H. Huang e B. Yan, *Inorg. Chem. Comm.*, **7** (2004) 595.
- [57] . POWDER Diffraction File: Release 1999. Pensylvannia: Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data, c 1999. CD-ROM. Vide fichas no apêndice.
- [58] . T. Aitasalo, J. Hölsa, M. Lastusaari, J. Legendziewicz, J. Niittykoski e F. Pellé, *Opt. Mater.*, **26** (2004) 107.
- [59] . B. Cullity, em: *Elements of X-ray diffraction*, 2^a Edição, Addison-Wesley, Redding, MA, (1978).
- [60] . L. Sun, J. Yao, C. Liu, C. Liao e C. Yan, *J. Lumin.*, **87-89** (2000) 447.
- [61] . X. Sun, *Appl. Surf. Sci.*, **217 (Issues 1-4)**, (2003), 23.
- [62] . A. Lempicki, J. Glodo, *Nucl. Instrum. Meth. A*, **416** (1998) 333.
- [63] . C.M. Wong, S.R. Rotman e C. Warde, *Appl. Phys. Lett.*, **44(11)** (1984) 1038.
- [64] . E. Zich C. Brecher e H. Lingertat, *J. Lumin.*, **78** (1998) 121.

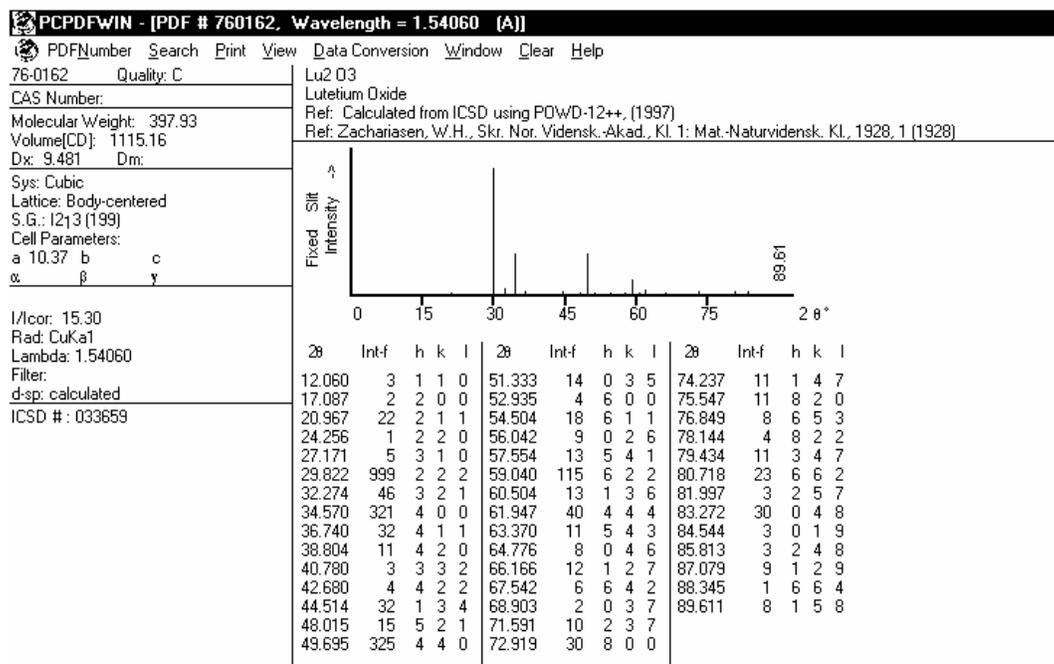
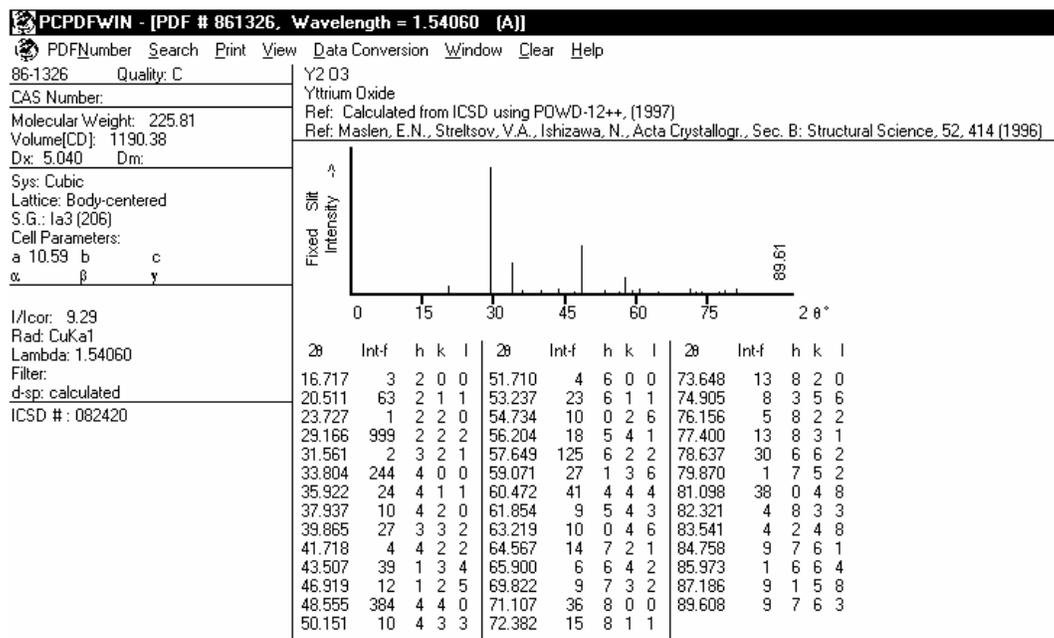
- [65] . J.A. Capobianco, F. Vetrone, J.C. Boyer, A. Speghini e M. Bettinelli, *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 1181.
- [66] . G. Tessari, M. Bettinelli, A. Speghini, D. Ajò, G. Pozza, L.E. Depero, B. Allieri e L. Sangaletti, *Appl. Surf. Sci.*, **144-145** (1999) 686.
- [67] . D.W. Cooke, R.E. Muenchausen, B.L. Bennett, K.J. McClellan e A.M. Portis, *J. Lumin.*, **79** (1998) 185.
- [68] . S.L. Issler e C.C. Torardi, *J. Alloy Comp.*, **229** (1995) 54.
- [69] . J.A. Mares, H. Landova e M. Nikl, *Phys. Stat. Sol.*, **133** (1992) 515.
- [70] . <http://chemistry.about.com/gi/dynamic/offsite.htm?site=http%3A%2F%2Fwww.csrii.iit.edu%2Fperiodic-table.html>
- [71] . H. Suzuki, T.A. Tombrello, C.L. Melcher, C.A. Peterson e J.S. Schweitzer, *Nucl. Instrum. Meth. A*, **346** (1994) 510.
- [72] . M. Jie, G. Zhao, X. Zeng, L. Su, H. Pang X. He e J. Xu, *J. Cryst. Growth*, **277** (2005) 175.
- [73] . A.S.S. de Camargo, M.R. Davolos e L.A.O. Nunes, *J. Phys.: Condens. Matter*, **14** (2002) 3353.
- [74] . X.M. Han, J. Lin, J. Fu, R.B. Xing, M. Yu, Y.H. Zhou e M.L. Pang, *Solid State Sci.*, **6(Iss4)** (2004) 349.
- [75] . C. Shi, Z. Han, S. Huang, G. Zhang, G. Zimmerer, J. Beker, M. Kamada, L. Lu e W. M. Yen, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **101-103** (1999) 633.
- [76] . J. Flor, A. M. Pires, M. R. Davolos e M. Jafelicci Jr., *J. Alloy. Comp.*, **344** (2002) 323.
- [77] . M. Guzik, T. Aitasalo, W. Szuskiewicz, J. Hölsa, B. Keller e J. Legendziewicz, *J. Alloy. Comp.*, **380** (2004) 368.

- [78] . E Bescher, S.R. Robson, J.D. Mackenzie, B Patt, J. Iwaczyk e E.J. Hoffman, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **19** (2000) 325.
- [79] . Q.Y. Zhang, K. Pita, S. Buddhudu e C.H. Kan, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **35** (2002) 3085.
- [80] . Z. Qi, C. Shi, G. Zhang, Z. Han e H.-H. Hung, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **195(2)** (2003) 311.
- [81] . C. Li, A. Lagriffoul, R. Moncorge, J.C. Souriau, C. Borel e Ch. Wyon, *J. of Lumin.*, **62** (1994) 157.

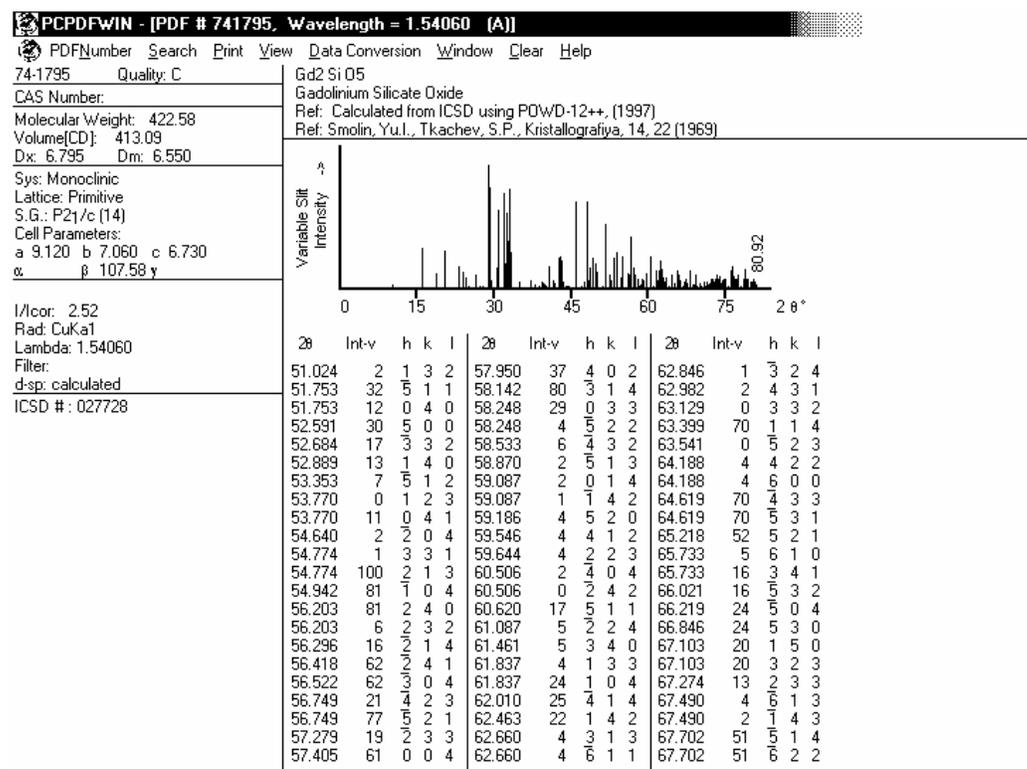
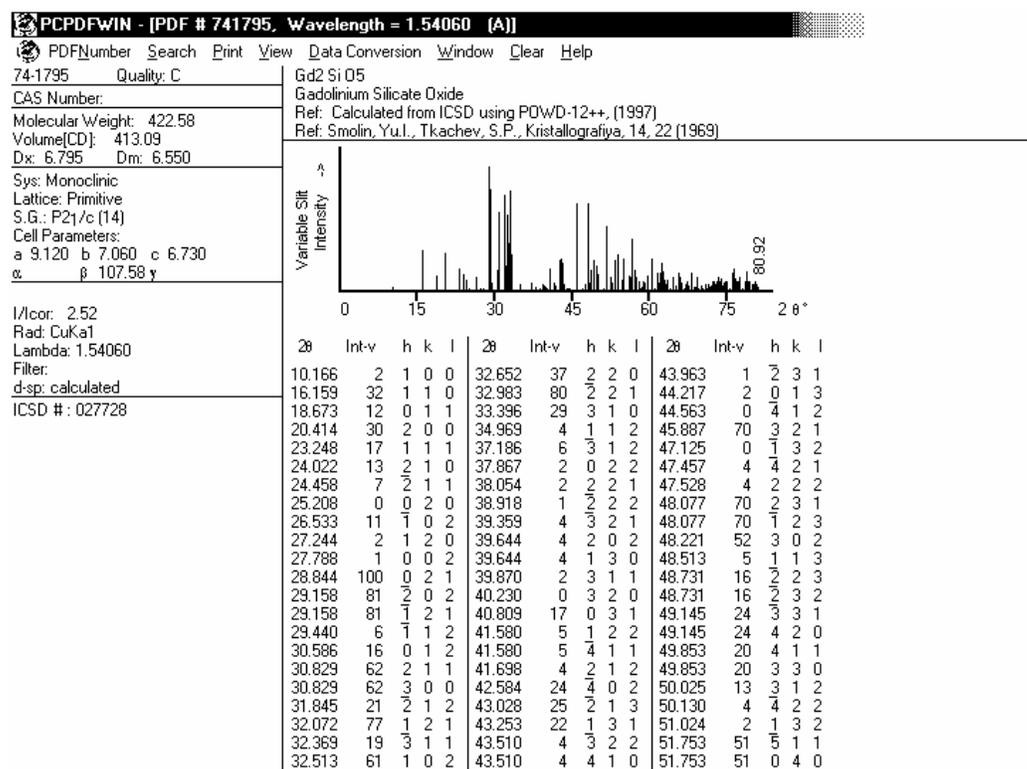
Apêndice

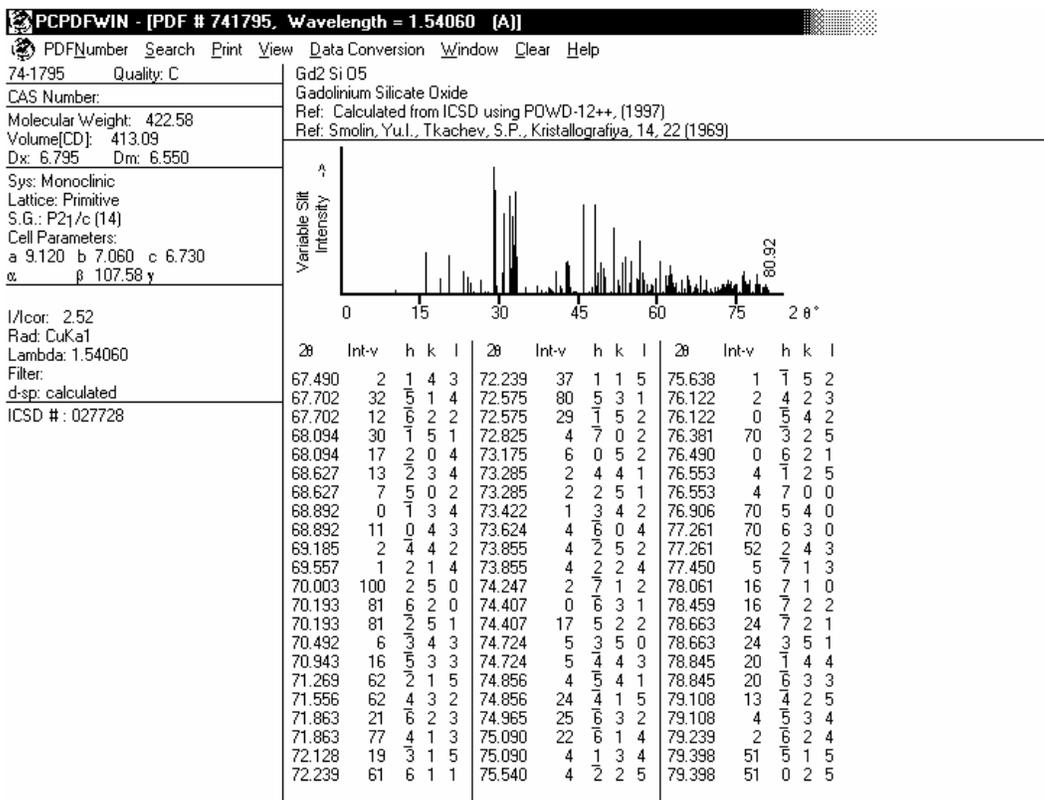
Fichas cristalográficas:

Lu₂Al₅O₁₂Y₂Al₅O₁₂

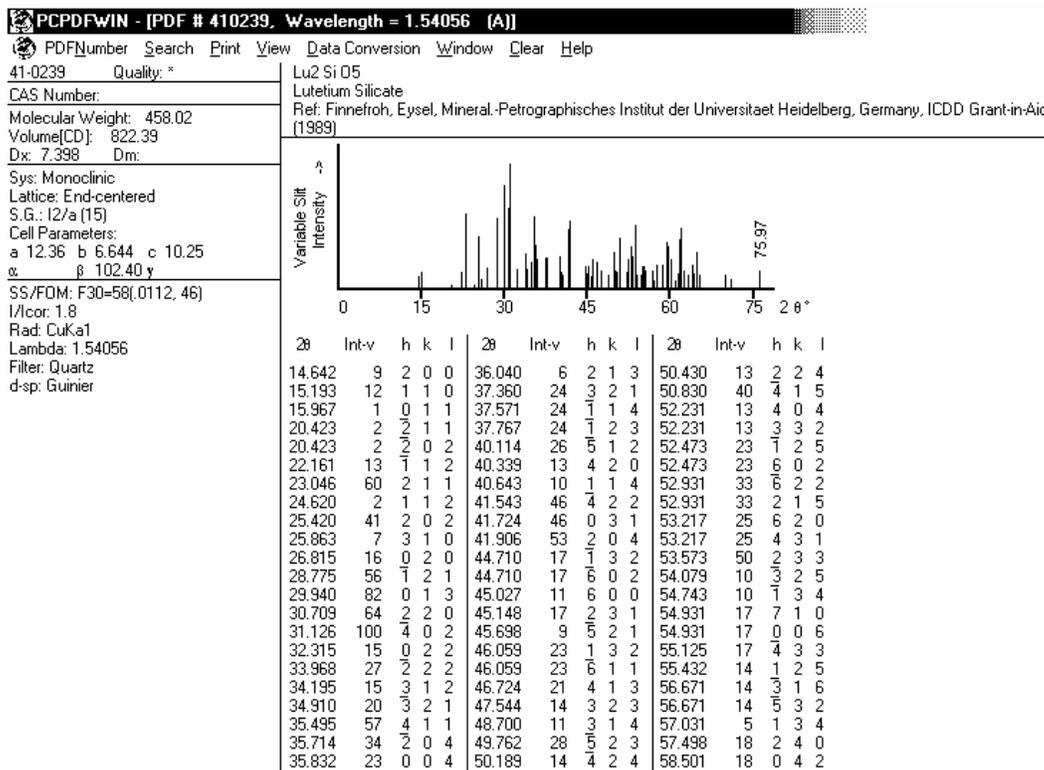
Lu₂O₃Y₂O₃

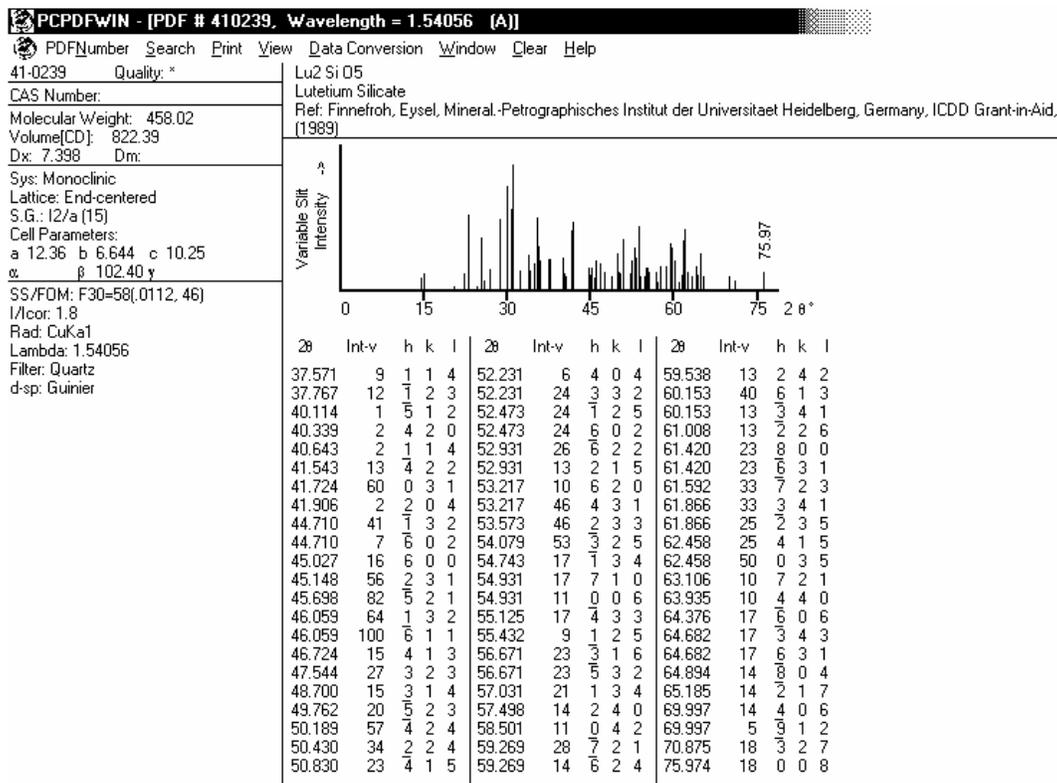
Gd₂SiO₅





Lu₂SiO₅





Y₂SiO₅

