

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

VITOR DE LIMA REIS

**Vidros dopados com íons terras raras para detectores de radiação
de alta energia**

São Carlos
2023

VITOR DE LIMA REIS

**Vidros dopados com íons terras raras para detectores de radiação
de alta energia**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, para obter o título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

Área de Conhecimento: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador (a): Dra. Andréa Simone Stucchi de Camargo.

**São Carlos
2023**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes
da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

R375v Reis, Vitor de Lima
 Vidros dopados com íons terras raras para
 detectores de radiação de alta energia / Vitor de Lima
 Reis; orientadora Andréa Simone Stucchi de Camargo. São
 Carlos, 2023.

 Dissertação (Mestrado) - Programa de
 Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e
 Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização
 e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
 Carlos da Universidade de São Paulo, 2023.

 1. Vidros Fluorofosfatos. 2. Cintiladores. 3.
 Terras Raras. 4. Luminescência. 5. Radiação de Alta
 Energia. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro VITOR DE LIMA REIS.

Título da dissertação: "Vidros dopados com íons terras raras para detectores de radiação de alta energia".

Data da defesa: 03/04/2023.

Comissão Julgadora

Resultado

Profa. Associada **Andréa Simone Stucchi de Camargo Alvarez Bernardez**
(Orientadora)
(Instituto de Física de São Carlos - IFSC/USP)

Aprovado

Prof. DL **Neilo Marcos Trindade**
(Instituto de Física — IF/USP)

Aprovado

Prof. Dr. **Gael Yves Poirier**
(Universidade Federal de Alfenas/UNIFAL)

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Carlos De Marqui Junior**

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Elizabete e Paulo, por todo o apoio, por sempre me incentivar, me encorajar e apoiar minhas decisões e conquistas. Por serem presentes e dispostos a ajudar de todas as formas e por fazer desse projeto muito mais tranquilo, também por todo trabalho árduo para me proporcionar a chance de chegar até aqui.

À Prof. Dra. Andréa de Camargo, por me acolher em seu grupo, pela ajuda e por me dar a chance de aprender tantas coisas novas.

Ao Dr. Gustavo Galleani, que mais que um co-orientador, se tornou um amigo, agradeço por compartilhar seu projeto comigo, por toda a sua paciência, por sempre estar presente e disposto a compartilhar seu conhecimento e por me apresentar essa área.

A todo o grupo do Laboratório de Espectroscopia de Materiais Funcionais (LEMAF), pela companhia no laboratório, pela ajuda e dicas durante as reuniões de grupo, especialmente à Thiago, Leonnam e Marylyn, pelos auxílios durante o desenvolvimento do projeto, descontração e boas risadas.

À Universidade de São Paulo (USP), à Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) e ao Instituto de Física de São Carlos (IFSC) pela oportunidade de realizar esse mestrado.

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

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho, professores, técnicos, funcionários e colegas.

Muito obrigado.

RESUMO

REIS, V. L. **Vidros dopados com íons terras raras para detectores de radiação de alta energia** [dissertação] – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

Vidros fluorofosfatos (FP) com diferentes razões de fosfato/fluoreto (P/F), foram estudados com a finalidade de combinar e compreender a sinergia entre a excelente capacidade de formação vítrea dos vidros fosfatos com as propriedades ópticas favoráveis dos fluoretos (*e.g.* alta eficiência de emissão de íons terras raras (TR) devido a baixas energias de fônons). A incorporação de íons TR nos vidros associada às características acima citadas têm sido amplamente estudadas para aplicações em dispositivos fotônicos de alta eficiência. Neste trabalho, propomos um novo sistema vítreo baseado em polifosfato de gálio, fluoreto de gálio e de metais de alcalinos terrosos com diferentes razões P/F na seguinte composição: $x\text{Ga}(\text{PO}_3)_3 - (39,5-x)\text{GaF}_3 - 20\text{SrF}_2 - 20\text{ZnF}_2 - 20\text{BaF}_2 - 0,5\text{Eu}_2\text{O}_3$ ($x = 5; 10; 15; 20$ e 25). O íon Eu^{3+} foi utilizado como sonda estrutural, com o intuito de compreender e correlacionar as propriedades fotoluminescentes com a razão P/F, e caracterizar a evolução estrutural no ambiente químico dos TR. Portanto, a caracterização das propriedades físico-químicas dos vidros foi realizada através de análises estruturais, térmicas e espectroscópicas (Raman, UV-vis, fotoluminescência de emissão e excitação, calorimetria diferencial exploratória e medidas de densidade volumétrica). Os resultados permitiram correlacionar os parâmetros obtidos por espectroscopia de fotoluminescência do íon Eu^{3+} com a evolução estrutural para as amostras com diferentes relações P/F. Os resultados evidenciam que o ambiente local do íon TR é dominado por ligantes fluoretos, enquanto sua estrutura vítrea é dominada por unidades de ortofosfato e ligações P–O–Ga. Adicionalmente, a amostra base que apresentou boa estabilidade térmica com menor relação P/F foi escolhida e dopada com Ce^{3+} para estudos de potencial aplicação como detector de radiação ionizante. A dopagem foi feita a partir da composição nominal: $(10-x)\text{Ga}(\text{PO}_3)_3 - (90-x)(30\text{GaF}_3 - 20\text{SrF}_2 - 20\text{ZnF}_2 - 20\text{BaF}_2) - x\text{CeCl}_3$ ($x = 0,25; 0,5; 1; 2; 4; 5$ e 6) e suas propriedades fotofísicas foram estudadas. Os vidros dopados com Ce^{3+} apresentaram uma banda larga de emissão entre 300 e 400nm, característica de transições $5d^1 \rightarrow 4f^1(^2F_{5/2})$ com tempo de vida na faixa de dezenas de nanossegundos. Após excitação por raios X, uma emissão larga também foi observada entre 300 e 700nm. Para as amostras dopadas com Eu^{3+} , a principal emissão observada está em torno de 610nm, permitindo a detecção por fotomultiplicadoras (PMT) disponíveis comercialmente e bastante sensíveis nesta região. Em geral, as características dos vidros obtidos neste trabalho indicam a potencialidade dos mesmos como cintiladores.

PALAVRAS CHAVE: Vidros fluorofosfatos. Cintiladores. Íons terras raras. Luminescência. Radiação de alta energia.

ABSTRACT

REIS, V. L. **Glasses doped with rare earth ions for high energy radiation detectors** [dissertation]– Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

Fluorophosphate (FP) glasses with different concentrations of phosphate/fluoride (P/F) were studied in order to combine and understand the synergy between the excellent glass forming ability of phosphate glasses with the favorable optical properties of fluorides (e.g. high efficiency emission of dopant rare earth(RE) ions due to low phonon energies). The incorporation of RE ions in glasses associated with the characteristics mentioned above have been widely studied for applications in high efficiency photonic devices. In this work, we propose a new vitreous system based on gallium polyphosphate, gallium fluoride and alkaline earth metals with different P/F ratios in the following composition: $x\text{Ga}(\text{PO}_3)_3 - (39,5-x)\text{GaF}_3 - 20\text{SrF}_2 - 20\text{ZnF}_2 - 20\text{BaF}_2 - 0.5\text{Eu}_2\text{O}_3$ ($x = 5; 10; 15; 20$ and 25). The Eu^{3+} ion was used as a structural probe, with the aim of understanding and correlating the photoluminescent properties with the P/F ratio, and characterizing the structural evolution in the chemical environment of RE. Therefore, the characterization of the physical-chemical properties of the glasses was carried out using structural, thermal and spectroscopic analysis techniques (Raman, UV-vis, emission and excitation photoluminescence, differential exploratory calorimetry and volumetric density measurements). The results allowed correlating the parameters obtained by Eu^{3+} ion photoluminescence spectroscopy, with the structural evolution for samples with different P/F ratios. The results show that the local environment of the RE ion is dominated by fluoride ligands, while orthophosphate units and P–O–Ga bonds dominate its glassy structure. Additionally, the sample that showed good thermal stability with the lowest P/F ratio was chosen and doped with Ce^{3+} for potential application as an ionizing radiation detector. Doping was performed based on the nominal composition: $(10-x)\text{Ga}(\text{PO}_3)_3 - (90-x)(30\text{GaF}_3 - 20\text{SrF}_2 - 20\text{ZnF}_2 - 20\text{BaF}_2) - x\text{CeCl}_3$ ($x = 0.25; 0.5; 1; 2; 4; 5$ and 6) and their photophysical properties were studied. Glasses doped with Ce^{3+} showed a broad emission band between 300 and 400 nm, characteristic of $5d^1 \rightarrow 4f^1$ ($^2F_{5/2}$) transitions with lifetimes in the range of tens of nanoseconds. After X-ray excitation, a broad emission was also observed between 300 and 700 nm. For samples doped with Eu^{3+} , the main emission observed is around 610 nm, allowing detection by photomultiplier tubes (PMT) commercially available and very sensitive in this region. In general, the characteristics of glasses indicate their potential as scintillators.

KEYWORDS: Fluorophosphate glasses. Scintillators. Rare Earth ions. Luminescence. High Energy Radiation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama da entalpia vs. Temperatura. Representando a formação de sólido cristalino e não-cristalino e destacando a região de líquido, líquido super-resfriado, vidro, cristal, T_g = temperatura de transição e T_f = temperatura de fusão.	22
Figura 2 – Estruturas esquemáticas (poliedros catiônicos) das fases cristalina e amorfa (vidros) de um mesmo poliedro com diferentes concentrações.	23
Figura 3 – Esquema do mecanismo de cintilação para materiais orgânicos e inorgânicos.	26
Figura 4 – Sistema esquemático ortofosfato tetraédrico dos vidros fosfatos, demarcados pelos termos Q_n	30
Figura 5 – Fotografia representando a 1° fase: Produção do fosfato de gálio – adição de H_3PO_4 , Ga_2O_3 e nitrogênio líquido, macerados até o ponto de homogeneização.	33
Figura 6 – Fotografia demonstrando a 2° fase: Maceração - homogeneização dos compostos - resfriamento - exposição a temperatura ambiente – e 1° tratamento térmico do fosfato de gálio.	34
Figura 7 – Fotografia representando o 3° fase: 2° tratamento térmico do fosfato de gálio - período de resfriamento - maceração do reagente pronto para uso na produção das matrizes.	34
Figura 8 – Fotografia representando 4° fase: Produção vítrea - Produção reagente GaF_3 – 1° produção da matriz in situ com fluoração do GaF_3 – 2° produção da matriz vítrea com a fusão de todos os reagentes - composto vertido em molde pré-aquecido.	35
Figura 9 – Difratoograma de Raios - X do precursor $Ga(PO_3)_3$	39
Figura 10 – Fotografia de amostras vítreas, classificadas respectivamente em 05GaP, 10GaP, 15GaP, 20GaP e 25GaP.	40
Figura 11 – Espectro de absorção das amostras vítreas (a) sintetizadas em condições redutoras e em atmosfera ambiente (10GaP).	42
Figura 11 – Espectro de Absorção da amostra vítrea (b) representativa 10P:05Eu.	43

Figura 12 – Espectros de transmissão na região do infravermelho obtidos para os vidros 05GaP, 10GaP, 15GaP, 20GaP e 25GaP com espessuras de 0,292 cm, 0,310 cm, 0,256 cm, 0,307cm e 0,283cm respectivamente.	44
Figura 13 – Representação das (a) Curvas DSC de amostras vítreas produzidas com cadinho e forno tubular, e representação das Curvas DSC de amostras vítreas produzidas em forno convencional (b).	46
Figura 14 – Espectros de emissão obtidos para os vidros de 10P:5Eu a 10P:25Eu, dopados com 0,5 % mol de Eu_2O_3	50
Figura 15 – Espectros de excitação registrados monitorando a transição ${}^7\text{F}_2 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ de Eu^{3+} a 612nm para os vidros 10P:05Eu a 10P:25Eu. A inserção mostra uma expansão da transição da banda lateral do fônon internamente normalizada (anti-Stokes) em torno de 441nm.	51
Figura 16 – Curvas de decaimento da luminescência das amostras vítreas dopadas com 0,5% de Eu^{3+} ($\lambda_{\text{exc}} = 464\text{nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 614\text{nm}$).	52
Figura 17 – Espectros Raman das amostras vítreas com a atribuição das bandas relevantes para cada um dos vidros 0,5 a 25GaP.	53
Figura 18 – Fotografia contendo as amostras dopadas com diferentes concentrações de $\text{ClCe}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ variando de 0,25 a 6 % mol, denominadas respectivamente como 10P:0.25Ce, 10P:0.5Ce, 10P:1.0Ce, 10P:2.0Ce, 10P:0.4Ce, 10P:5.0Ce e 10P:6.0Ce.	54
Figura 19 – Espectro de absorção de amostras 8 íons Ce^{3+} variando a concentração de 0,25 a 6 %mol, utilizando a matriz 10GaP para dopagem, as amostras foram sintetizadas em condições redutoras.	56
Figura 20 – Representação dos espectros (a) de fotoluminescência de excitação (PLE) com emissão sendo monitorada a 335nm. Representação dos espectros (b) de fotoluminescência de emissão (PL) na região visível, com excitação em 290nm.	57
Figura 21 – Curvas de decaimento de amostras vítreas dopadas com diferentes concentrações de íons Ce^{3+} , após excitação $\lambda_{\text{exc}} = 290\text{nm}$ e monitoramento da emissão a $\lambda_{\text{em}} = 350\text{nm}$	58
Figura 22 – Espectros de radioluminescência das amostras dopadas com 0.25 a 6 mol% Ce^{3+}	59
Figura 23 – Radioluminescência por raios X das amostras dopadas com 0,5 %mol Eu^{3+}	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Elementos Terras-raras (TR) seguido pelo número atômico, a configuração eletrônica e o termo espectroscópico no estado fundamental. ...	24
Tabela 2 – Composição nominal das amostras, razão P/F e densidade das amostras.	40
Tabela 3 – Temperatura de transição e estabilidade térmica para as amostras produzidas em forno tubular e convencional.	48
Tabela 4 – Tempos de vida do estado excitado 5D_0 para as amostras 5 a 25Eu dopadas com 0,5 mol% Eu^{3+}	52
Tabela 5 – Composição nominal (mol%) de cada uma das amostras vítreas fluorofosfato dopadas com Ce^{3+}	55

Sumário

1. INTRODUÇÃO	20
1.1. <i>Definição e formação vítrea</i>	21
1.2. <i>Características dos elementos terras-raras</i>	24
1.3. <i>Radiação ionizante e materiais cintiladores</i>	25
1.4. <i>Vidros Fluorofosfatos</i>	28
1.5. <i>Vidros Fluorofosfatos dopados com íons TR³⁺</i>	30
2. OBJETIVOS	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1. <i>Composição vítrea</i>	32
3.2. <i>Síntese do precursor Ga(PO₃)₃</i>	33
3.3. <i>Síntese dos vidros a partir da fluoração in-situ dos reagentes óxidos de partida e fusão em cadinho e forno tubulares</i>	35
3.4. <i>Síntese dos vidros em forno convencional</i>	36
3.5. <i>Técnicas experimentais de caracterização</i>	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1. <i>Difração de Raios X</i>	39
4.2. <i>Espectroscopia UV-Vis</i>	41
4.2.1. <i>Espectroscopia FT-IR</i>	44
4.2.2. <i>Calorimetria diferencial exploratória (DSC)</i>	45
4.2.3. <i>Propriedades fotofísicas das amostras dopadas com Eu³⁺</i>	48
4.2.4. <i>Tempos de vida de estado excitado do Eu³⁺</i>	51
4.2.5. <i>Espectroscopia Raman</i>	53
4.3. <i>Caracterização de amostras dopadas com Ce³⁺</i>	54
4.3.1. <i>Espectroscopia UV-Vis</i>	55

4.3.2. Espectros de emissão e excitação das amostras dopadas com Ce ³⁺	56
4.3.3. Tempos de Vida das amostras dopadas com Ce ³⁺	58
4.3.4. Radioluminescência.....	59
5. CONCLUSÕES	61
REFERÊNCIAS	62

1. INTRODUÇÃO

Apesar de ser um material bastante presente no nosso cotidiano, o vidro, como conhecemos hoje, vem sendo explorado, do ponto de vista tecnológico, desde o século XIX. Foi graças à esta exploração que ao longo dos últimos anos, uma ampla gama de sistemas vítreos tem sido desenvolvida e aperfeiçoada, combinando composição de base com elementos dopantes, proporcionando novas funcionalidades para os sistemas. A caracterização e aplicação destes materiais também foram aperfeiçoadas e as características atribuídas as novas composições permitiram o desenvolvimento de novas famílias de vidros, como os fluoretos, fosfatos, fluorofosfatos, calcogenetos, etc. O objetivo frequente é o aprimoramento de propriedades como densidade, transparência, capacidade de formação vítrea, baixa higroscopicidade, e adequados tempos de decaimento de centros luminescentes, garantindo assim uma aplicabilidade cada vez mais universal, para um material extremamente versátil. [1-6].

Quando se trata de materiais utilizados em detectores de radiação de alta energia, tradicionalmente são utilizados cintiladores cristalinos inorgânicos. A crescente e contínua popularidade dos cintiladores inorgânicos pode ser facilmente explicada pela diversidade de requisitos e aplicações atendidas por estes materiais. Alguns destes materiais cintiladores apresentam excelente desempenho para a detecção de raios gama (γ), outros para a detecção de raios X e de nêutrons [7]. Embora os materiais cintiladores possam se apresentar de diversas formas e tipos e de natureza orgânica e inorgânica, as pesquisas voltadas para o desenvolvimento de cintiladores inorgânicos se concentram majoritariamente no uso de monocristais, por apresentarem características favoráveis como alta eficiência de conversão e resolução de energia [8]. Ainda que grande parcela do mercado de cintiladores seja dominada por esses materiais, os processos de obtenção de cristais são demorados, de alto custo e oferecem limitações em termos de tamanho e forma do produto final. Devido a estas limitações, há motivação para o desenvolvimento de um material que apresente alta resistência a radiação ionizante, alta densidade (possibilitando um maior poder de parada ao material exposto a radiação ionizante, associando tal característica à alta densidade do elétron presente em um material com a mesma

característica), boa resistência química, além de mais baixo custo e tempo de produção, facilitando sua exploração e aplicação [9-10].

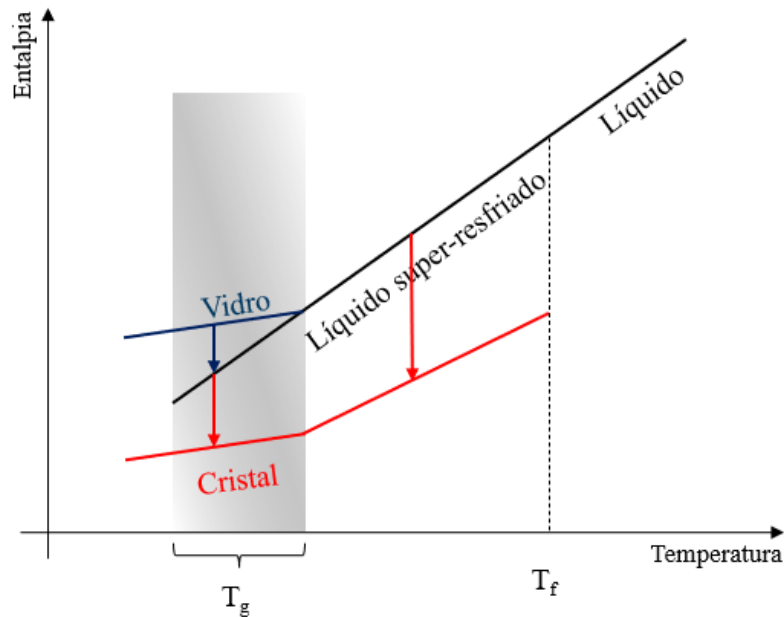
Como alternativa aos cristais cintiladores, materiais vítreos dopados com elementos terras raras vêm sendo desenvolvidos, como é o caso do material utilizado como base para o sistema desenvolvido neste projeto. Neste caso, temos interesse em combinar as propriedades desejáveis dos vidros fluoretos como a baixa energia de fônons, extensa janela de absorção no UV e alta resistência química, com a boa capacidade de formação vítrea dos vidros fosfatos, menor higroscopicidade e maiores densidades. Os vidros fluorofosfatos podem exibir essas características e apresentar menor custo de produção quando comparados a cristais cintiladores. Nesse contexto, a versatilidade das aplicações baseadas na escolha da composição adequada sugere ainda que esses materiais podem ser modificados para outras aplicações.

1.1. Definição e formação vítrea

No uso popular, “vidro” denota um material transparente e frágil e é frequentemente usado para referir-se aos vidros de sílica (dióxido de silício), que é familiar pelo uso como vidro de janela e em garrafas de vidro. Do ponto de vista científico, “o vidro pode ser definido como um material fora do estado de equilíbrio termodinâmico, não cristalino, que parece sólido em uma escala curta de tempo, mas que relaxa continuamente em direção ao estado líquido” [Zanotto e Mauro, 2017].

Para que seja possível compreender de modo abrangente tal definição proposta por Zanotto e Mauro, faz-se necessário a utilização do diagrama de entalpia vs. temperatura para a formação de sólidos cristalinos e não-cristalinos, representado na figura 1. Neste diagrama observa-se o percurso do estado líquido (L), através do estado líquido super-resfriado, até os estados vítreo e cristalino, mediante o resfriamento contínuo de curto e longo alcance.

Figura 1 – Diagrama da entalpia vs. Temperatura. Representando a formação de sólido cristalino e não-cristalino e destacando a região de líquido, líquido super-resfriado, vidro, cristal, T_g = temperatura de transição e T_f = temperatura de fusão.



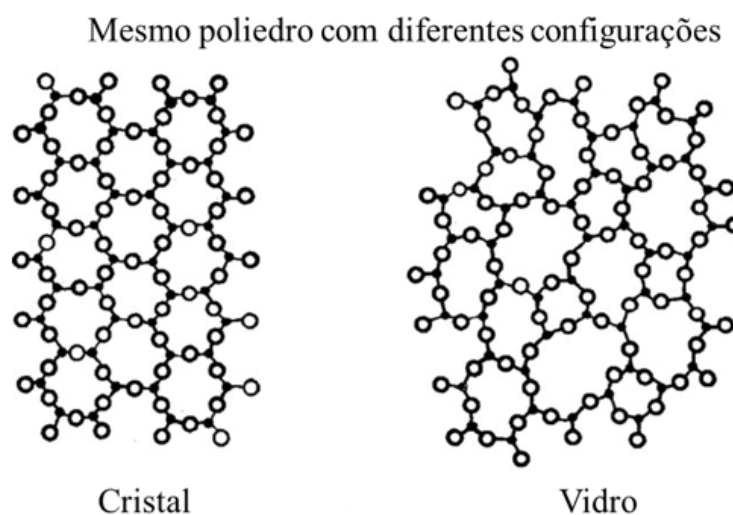
Fonte: Adaptado [24].

Ao considerar um material que se encontra no estado líquido submetido a elevadas temperaturas, tendo sua temperatura gradativamente reduzida e passando pelo ponto de fusão (T_f), este material poderá apresentar diferentes arranjos atômicos, a depender da taxa de resfriamento ao qual será submetido. Se a taxa de resfriamento for suficientemente lenta, o líquido será submetido ao processo de cristalização a partir da T_f , e terá o seu volume reduzido de maneira acentuada como representado pela linha pontilhada vertical, sendo a linha vermelha sólida responsável pela demarcação do ponto de partida onde se inicia o evento resultante da cristalização do líquido. Este processo é posteriormente representado sobre a região que abrange a temperatura de transição vítrea (T_g) mas esta barreira não tem efeito direto sobre o processo de cristalização, o que de fato se observa com o tal processo é uma redução na temperatura em função da periodicidade de longo alcance, como resultado o sólido ao ser contraído causa uma diminuição adicional do volume de modo ordenado resultando no material cristalino.

Para uma taxa de resfriamento relativamente rápida, o processo de cristalização deixa de ocorrer em T_f , mas o material sai de um estado líquido para um estado de líquido super-resfriado. A medida em que a temperatura é reduzida para a temperatura onde se inicia o estado vítreo, há um crescente aumento da viscosidade do material. É neste momento que o movimento de translação dos átomos começa a se tornar mais difícil até que ocorra uma mudança na faixa da transição vítrea representada pela “barreira” sob a T_g , durante o processo de resfriamento. Os dois percursos representados pelas linhas em preto e em azul denotam resfriamentos rápido e lento respectivamente, dependendo da taxa de resfriamento a qual o material é submetido.

A diferença de comportamento entre o cristal e o vidro é exemplificada nas estruturas esquemáticas de poliedros catiônicos, representada na Figura 2 para o cristal e o vidro. Na imagem, observa-se a periodicidade de longo alcance de um cristal, que é estruturalmente bem organizada devido ao maior tempo de resfriamento que confere maior mobilidade atômica permitindo aos átomos se organizarem em arranjos periódicos. Observa-se também alguma periodicidade de curto alcance do vidro devido ao rápido resfriamento que impede a organização atômica em uma estrutura organizada.

Figura 2 – Estruturas esquemáticas (poliedros catiônicos) das fases cristalina e amorfa (vidros) de um mesmo poliedro com diferentes concentrações.



Fonte: Adaptado [25].

1.2. Características dos elementos terras-raras

Ao se compreender melhor o processo de formação vítrea, e como a taxa do resfriamento é primordial para a sua configuração estrutural, o que se passou a analisar é como esses “espaços desordenados” dos vidros se relacionam com os elementos terras raras que serão utilizados para a dopagem. Os elementos terras raras (TR) que incluem os lantanídeos, são caracterizados por suas configurações eletrônicas originadas do preenchimento progressivo das subcamadas 4f. Além dos quatorze elementos da série lantanídea (número atômico $Z = 58$ a 71), os terras raras também incluem dois elementos do grupo IIIB (Escândio e Ítrio) que possuem a camada eletrônica 4f completa [11-13,51]. A configuração eletrônica e o estado fundamental de cada elemento terra rara são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Elementos Terras-raras (TR) seguido pelo número atômico, a configuração eletrônica e o termo espectroscópico no estado fundamental.

Elemento	Z	Configuração eletrônica	Estado
		do átomo TR ⁰	Fundamental TR ³⁺
Escândio	21	[Ar] 3d ¹ 4s ²	¹ S ₀
Ítrio	39	[Kr] 4d ¹ 5s ²	¹ S ₀
Cério	58	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	² F _{5/2}
Praseodímio	59	[Xe] 4f ³ 6s ²	³ H ₄
Neodímio	60	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	⁴ I _{9/2}
Promécio	61	[Xe] 6s ² 4f ⁵	⁵ I ₄
Samário	62	[Xe] 6s ² 4f ⁶	⁶ H _{5/2}
Európio	63	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	⁷ F ₀
Gadolínio	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	⁸ S _{7/2}
Térbio	65	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	⁷ F ₆
Disprósio	66	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	⁶ H _{15/2}
Hólmio	67	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	⁵ I ₈

Érbio	68	[Xe] 4f ¹² 6s ²	⁴ I _{15/2}
Túlio	69	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	³ H ₆
Itérbio	70	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	² F _{7/2}
Lutécio	71	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹	¹ S ₀

Fonte: Adaptado [14].

De todos os 17 elementos TR, 13 são opticamente ativos, sendo o escândio, ítrio, lantânio e o lutécio inativos e, por esta razão, são frequentemente utilizados na composição base dos vidros. Os orbitais 4f incompletos dos elementos ativos dão origem a uma grande variedade de transições eletrônicas na região do visível ao infravermelho médio [14-17].

Estudos feitos com TR e vidros a base de fluoretos e fosfatos destacam o uso de európio, térbio, cério e itérbio trivalente para aplicações em áreas biológicas, espectroscópicas com foco em estudos científicos, aplicações com foco na área da radiação de alta energia e até mesmo fusão a laser, bem como o uso de cério trivalente para a produção de vidros cintiladores [18-20].

1.3. Radiação ionizante e materiais cintiladores

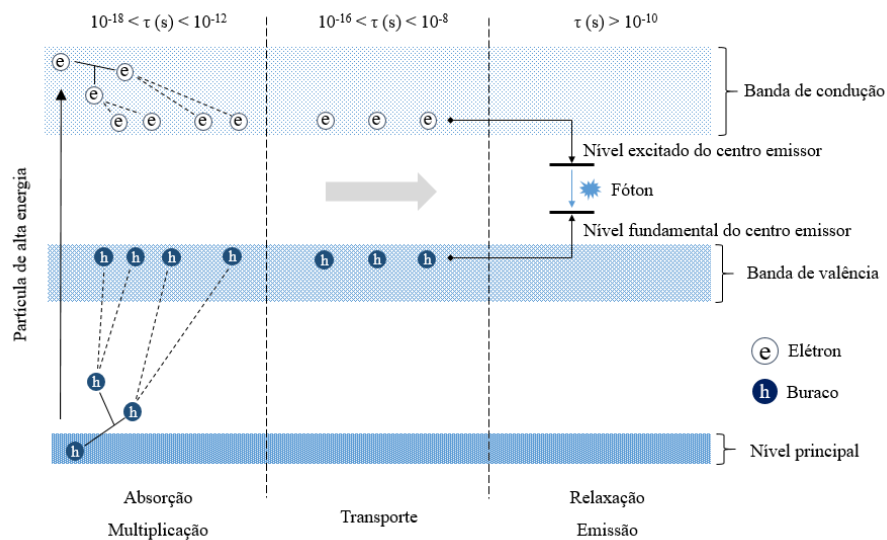
Desde a descoberta dos raios X em 1825, o desenvolvimento e aplicação das radiações ionizantes vem sendo explorados. A detecção de radiação ionizante associada a materiais cristalinos se estende as áreas de saúde, ciências biomédicas, proteção radiológica, controle, e datação geológica e arqueológica [21]. Atualmente a radiação ionizante pode ser aplicada com diferentes finalidades na indústria, entre elas destacam-se a realização de ensaios não-destrutivos, modificação de materiais poliméricos, preservação e desinfecção de produtos alimentícios, e esterilização de produtos farmacêuticos, médicos e cirúrgicos. Quando se associa um cristal cintilador com uma radiação ionizante, seja ela radiação γ e/ou raios X, o desenvolvimento de dispositivos detectores pode-se originar dos mecanismos de ionização ou excitação. Quando excitados por uma radiação de alta energia, os materiais cintiladores possuem a capacidade de converter parte da energia absorvida em luz [22].

Apesar de complexo, o processo de cintilação pode ser simplificado em 4 etapas [23]:

- Interação da radiação com material cintilador;
- Termalização dos elétrons;
- Transferência de energia para o centro emissor;
- Relaxação do centro emissor do estado excitado para o estado fundamental, resultando na emissão de fótons;

Na Figura 3 é representado um esquema das etapas do processo de cintilação [24-25].

Figura 3 – Esquema do mecanismo de cintilação para materiais orgânicos e inorgânicos.



Fonte: Adaptado [24-25].

Os cintiladores vítreos requerem um material contendo conjuntos de pares elétron-buraco causados pela excitação dos átomos, quando este mesmo material é exposto a radiação de alta energia, gerando assim a migração de partículas pelo material. A multiplicação desses elétrons e buracos ocorre via decaimento radiativo, decaimento não radiativo e espalhamento inelástico

elétron-elétron conhecido como absorção/excitação. Quando elétrons e buracos dissipam sua energia cinética por meio de interações com a rede ou com outros elétrons, eles se termalizam na parte inferior da banda de condução e no topo da banda de valência. A recombinação dos elétrons com os buracos gera energia na região visível que pode excitar centros emissores como TR dopantes [26-33].

Estas 4 etapas fundamentais são responsáveis pelo alcance da cintilação. Contudo, nenhum cintilador atende a todos os critérios ao mesmo tempo, e a seleção do material ideal para uma determinada aplicação deve ser feita com cuidado. Devido às dificuldades encontradas na utilização de cristais cintiladores, associadas aos requisitos de alta densidade, alta transparência óptica, tamanho do material, curto tempo de decaimento luminescente, resistência mecânica etc., faz-se necessário o desenvolvimento de materiais capazes de suprir estas dificuldades. Atualmente, cristais inorgânicos detêm a maior porcentagem do mercado, sendo utilizados na forma de monocristais. No entanto, apresentam baixa resistência à umidade (por exemplo, NaI: Tl), limitadas formas e tamanhos e alto custo de produção [34-38].

Busca-se então desenvolver vidros com alta densidade volumétrica, estabilidade química e mecânica, alto rendimento de conversão da radiação ionizante em luz visível, alta qualidade óptica, curto tempo de vida de estado excitado e emissão em uma região espectral compatível com o detector utilizado. Os vidros dopados com terras raras trivalentes (RE) têm sido investigados como uma alternativa promissora para cintiladores devido ao menor custo de produção e facilidade de fabricação em diferentes tamanhos e formas. Entre as possíveis matrizes hospedeiras, estão os vidros fosfatos, atraentes por sua capacidade de suportar altas concentrações de íons de terras raras. No entanto, estes vidros exibem alta energia de fônons, o que contribui para o aumento das perdas de energia não radiativas e reduz a eficiência quântica de fluorescência [39-42].

Já os vidros fluoretos, apresentam características favoráveis quando se trata de vidros com potencial aplicação para cintiladores, devido a sua baixa energia de fônons, e resistência a radiação. Contudo, os vidros fluoretos tendem a proporcionar maior facilidade para cristalização, além de serem higroscópicos como os fosfatos, tais comportamentos durante seu processo de fabricação dificultam a produção de um material durável e transparente [43].

Com o objetivo de combinar as propriedades favoráveis de vidros fluoretos e fosfatos, novas composições são obtidas. Nos vidros fluorofosfatos, os componentes de fosfato aprimoram a capacidade de formação vítrea e aumentam a estabilidade térmica frente a cristalização [44-46]. Neste trabalho, desenvolvemos e caracterizamos novas matrizes à base de fluorofosfatos de gálio, até então não exploradas, que foram dopadas com íons terras raras para explorar as propriedades de cintilação.

1.4. Vidros Fluorofosfatos

As características favoráveis de vidros mistos fluorofosfatos podem ser talhadas com base na escolha adequada das proporções de flúor/fosfato. O resultado são vidros fluorofosfatos com alta estabilidade química e transparência na região do ultravioleta, baixa basicidade óptica, enquanto, o ambiente fluoreto de baixa energia de fônon, proporciona alta eficiência de emissão dos TR desde que sejam coordenados por este elemento. Há diversos relatos na literatura sobre a descrição estrutural de vidros fluorofosfatos a base de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, AlF_3 [47, 48] e $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ e InF_3 [49, 50] com base em espectroscopia Raman e de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) [51-52] correlacionando a sua estrutura com o ambiente local do íon Eu^{3+} . As espectroscopias Raman e de RMN de estado sólido multinuclear confirmaram que no caso dos vidros a base de Al, o aumento da relação P/F nos vidros, leva a formação de espécies Q1 e Q2 nos vidros, aumentando a conectividade da rede, e o ambiente local do íon terra rara formado por ligações mistas TR-F e TR-O. No caso dos vidros a base de índio, a estrutura vítrea formada por espécies Q_0 e o aumento da relação P/F leva a formação de ligações P-O-In, porém o ambiente químico dos íons terras raras é majoritariamente formado por ligações TR-F, diferente do que foi observado para os vidros a base de Al. Posteriormente, esses vidros também foram investigados como potenciais vidros cintiladores dado a alta densidade volumétrica e rápida resposta apresentada [50]. Os resultados indicam a potencialidade dos materiais para diagnósticos médicos que requerem rápida resposta radiológica [53-56].

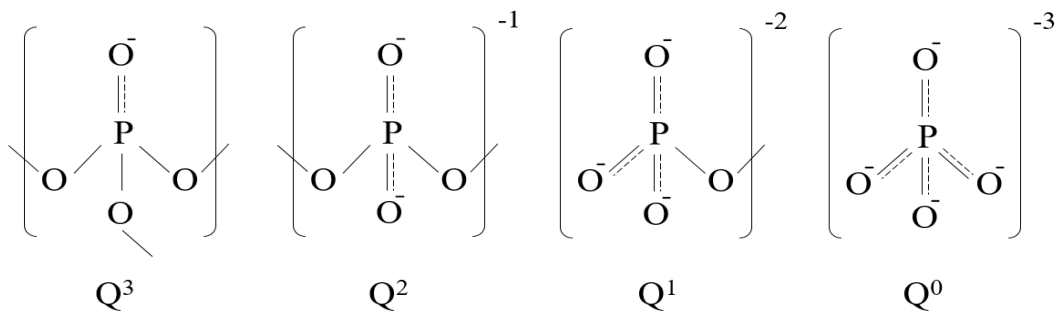
Para garantir que um sistema vítreo apresente propriedades luminescentes otimizadas, deve-se garantir que haja boa dispersão dos íons ativos dopantes e que o ambiente local desses íons seja de baixa energia de fônons. Portanto, para tirar proveito da combinação fluoretos/fosfato, a estrutura deve ser dominada por oxigênios ponteantes entre as espécies formadoras de rede, resultando em alta estabilidade mecânica, enquanto o ambiente local das espécies luminescentes passa a ser dominado por íons fluoreto, fornecendo um ambiente de baixa energia de fônon de modo a favorecer a alta eficiência de fluorescência [57-60]. A coordenação de íons dopantes pelo flúor também induz um decréscimo dos grupos hidroxila comumente presentes nos vidros óxidos e que são reconhecidos como sendo supressores da luminescência de TRs [61].

No trabalho desenvolvido por GALLEANI, G. et al., em vidros fosfatos a base de Índio (In), os resultados indicam que foi atingida a sinergia esperada, ou seja, verificou-se que as espécies luminescentes TR se encontram majoritariamente em ambiente dominado por fluoreto. A síntese desses vidros é complicada, pois parte do fluoreto de índio adicionado pode ser oxidado durante o processo de fabricação dos vidros, levando a obtenção de vidros amarelados e parcialmente cristalizados. Devido a isso, neste trabalho avaliou-se o efeito da substituição do InF_3 por GaF_3 . O meio ligante associado a novos componentes TRs também foi avaliado a fim de se observar como a estrutura e as propriedades luminescentes seriam afetadas. Optou-se por substituir o In por Ga devido a semelhança química dos dois elementos, facilitando a substituição e criando uma nova composição ainda não estudada utilizando o $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$ como reagente de partida, com o intuito de aprimorar as características já bem desenvolvidas nos vidros fluorofosfatos [62-67].

E para melhor entender como a estrutura vítrea de curto alcance dos vidros fosfatos a base de gálio é descrita, devemos compreender o significado da terminologia Q_n , amplamente utilizada em vidros fosfatos. Os vidros fosfatos são constituídos de unidades tetraédricas de fósforo (PO_4), resultado da formação de orbitais híbridos pelos elétrons externos P. Cada tetraedro de PO_4 é conectado a estrutura por meio do compartilhamento de no máximo três dos quatro cantos disponíveis, por meio de pontes de hidrogênio conectados por uma ligação dupla ($\text{P}=\text{O}$) [68-70]. Sendo classificados, em termos de conectividade,

utilizando a terminologia do Q_n , onde n pode assumir os valores de 0, 1, 2 e 3, de acordo com a quantidade de vértices compartilhados, como disposto na Figura 4. Para tetraedros com três oxigênios ligados ao fósforo por meio de ligação simples, temos uma estrutura Q_3 . Sendo denominada como Q_2 quando há apenas 2 oxigênios ligados por ligações simples, e assim por diante [71-73].

Figura 4 – Sistema esquemático ortofosfato tetraédrico dos vidros fosfatos, demarcados pelos termos Q_n .



Fonte: Adaptado [71].

1.5. Vidros Fluorofosfatos dopados com íons TR^{3+}

A dopagem de vidros fluorofosfatos com metais de transição como os TR oferece a potencialidade de aplicação em diversos dispositivos fotônicos. Entre resultados descritos na literatura, tem-se o emprego de vidros dopados com Dy^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+} e Sm^{3+} para a produção de fibras e amplificadores ópticos, assim como a utilização de Ce^{3+} na produção de vidros cintiladores óxidos, com alta resistência mecânica e estabilidade química e baixos índices de refração [74-77,78]. A inclusão de dopantes Nd^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} e Ce^{3+} nos vidros fluorofosfatos estudados para cintiladores - até então mais comumente dopados com Ce^{3+} abriu um leque de novas oportunidades. O íon Ce^{3+} sob excitação UV apresenta emissão intensa na região de 330-420 nm (transição $^5D \rightarrow ^4F_{5/2}$). Já o íon Eu^{3+} é considerado uma sonda espectroscópica para caracterizar o ambiente químico dos TRs em várias matrizes vítreas. Este íon apresenta uma banda de emissão intensa em 612 nm, correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ [79-83].

Essas emissões tornam ambos adequados para aplicações em dispositivos emissores de luz.

Pesquisas investigando a potencialidade de vidros fluorofosfatos como cintiladores vem sendo desenvolvidas, mas pouco se sabe quanto a eficiência detecção de radiação ionizante. O principal TR utilizado nestes trabalhos tem sido o Ce^{3+} , mais utilizado como ativador nesses vidros [84]. Nesse contexto, a versatilidade de aplicações associadas a vidros fluorofosfato à base de gálio, torna-se interessante a investigação das propriedades espectroscópicas e estruturais de sistemas dopados com mais de um elemento TR, neste caso Ce^{3+} e Eu^{3+} demonstraram potencial aplicação como detectores de radiação baseados em cintiladores. Neste estudo, foram avaliadas as propriedades estruturais e espectroscópicas de diferentes matrizes, e os resultados obtidos serviram de base para a seleção da melhor composição a ser dopada com Ce^{3+} e Eu^{3+} .

2. OBJETIVOS

Os objetivos gerais deste trabalho são:

Desenvolver um novo sistema vítreo fluorofosfato a base de polifosfato de gálio de alta densidade, definir a melhor composição de base, preparar amostras dopadas com európio e cério trivalente, caracterizar as amostras do ponto de vista convencional (análise térmica, densidade volumétrica, DRX) e espectroscópico (Raman, FT-IR, UV-Vis, PLE) e por fim investigar a potencialidade dos materiais como cintiladores excitados por radiação UV e X.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Desenvolver um novo sistema vítreo fluorofosfato a base de polifosfato de gálio, fluoreto de gálio e de metais alcalinos terrosos com diferentes razões P/F, dopados com íons terras-raras trivalentes, visando projetar uma estrutura vítrea dominada por unidades óxido que conferem alta estabilidade térmica, e um ambiente local de baixa energia de fônon dominado por flúor no sítio dos TR, que favoreça propriedades fotofísicas.

- Caracterizar as amostras do ponto de vista convencional levando em consideração suas propriedades físico-químicas por meio das técnicas de calorimetria diferencial exploratória, densidade volumétrica, Raman, absorção UV-vis, fotoluminescência de emissão e de excitação, e determinação de tempos de vida de estado excitado.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A produção do novo sistema de amostras vítreas foi baseada em 2 metodologias, uma delas fez aplicação de atmosfera redutora para a produção do material, desenvolvida sobre 4 processos: 1. Síntese dos precursores, 2. Preparação da matriz vítrea, 3. Emprego de atmosfera redutora e 4. Processo de recozimento. A outra foi desenvolvida após a síntese dos precursores, removendo assim o emprego da atmosfera redutora do processo e acelerando a metodologia de obtenção do material fazendo uso de 3 processos: 1. Síntese dos precursores, 2. Preparação da matriz vítrea e 3. Processo de recozimento.

Na primeira metodologia foi necessário a utilização de um cadinho cilíndrico de Pt e um forno tubular e na segunda, utilizou-se o cadinho de platina e forno elétrico convencional de bancada.

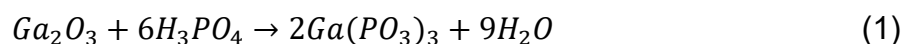
3.1. *Composição vítrea.*

Os vidros obtidos neste trabalho têm como composição base $x\text{Ga}(\text{PO}_3)_3 - (40 - x)\text{GaF}_3 - 20\text{SrF}_2 - 20\text{BaF}_2 - 20\text{ZnF}_2$ ($x = 5, 10, 15, 20$ e 25 mol%). A escolha de uma composição nominal rica em fluoreto foi embasada na obtenção de um material que pudesse ser aplicado como cintilador, suas características principais sendo baixa energia de fônons e larga janela de absorção. A adição de fosfato somado ao gálio faz-se necessária para adequação das características favoráveis de vidros fluorofosfatos, como baixa taxa de cristalização, baixa higroscopicidade e alta densidade. O precursor fosfato de gálio foi obtido em nosso laboratório e os demais reagentes foram adquiridos das

empresas Sigma Alrich – com pureza de 99% para ZnF_2 , 98% para BaF_2 , 99,95% para SrF_2 e 85% H_2O e 99,99% de metais de base para H_3PO_4 , da empresa ChemPUR com pureza de 99,99% para Ga_2O_3 .

3.2. Síntese do precursor $Ga(PO_3)_3$

A síntese do precursor fosfato de gálio ($Ga(PO_3)_3$) foi feita partindo-se do óxido de gálio (Ga_2O_3), com base no método de obtenção do precursor similar, o fosfato de índio ($In(PO_3)_3$) de acordo com a equação 1 abaixo [85, 61].



Utilizou-se o ácido fosfórico (H_3PO_4) (85%) em quantidade estequiométrica com excesso de 5%. O ácido é resfriado por nitrogênio líquido até atingir um aspecto sólido, sendo em seguida macerado para posterior adição do óxido de gálio sólido. A adição de nitrogênio líquido é feita até se observar a máxima homogeneização entre os elementos, representados pela Figura 5.

Figura 5 – Fotografia representando a 1ª fase: Produção do fosfato de gálio – adição de H_3PO_4 , Ga_2O_3 e nitrogênio líquido, macerados até o ponto de homogeneização.



Fonte: Autor.

Após concluir a homogeneização da mistura, o recipiente foi coberto e levado para a geladeira por 24h a aproximadamente 4° C. Ao concluir o período de resfriamento o recipiente contendo a mistura foi colocado à temperatura ambiente por 8h, para então ser levado ao forno resistivo a 180° C até que toda água seja eliminada, (Figura 6).

Figura 6 – Fotografia demonstrando a 2° fase: Maceração - homogeneização dos compostos - resfriamento - exposição a temperatura ambiente – e 1° tratamento térmico do fosfato de gálio.



Fonte: Autor.

Quando a mistura atinge um aspecto seco e quebradiço, inicia-se o tratamento térmico por 1h30 com aumento da temperatura a cada 30 min, partindo-se de 300° C, para 600° C e 900° C (Figura 7).

Figura 7 – Fotografia representando o 3° fase: 2° tratamento térmico do fosfato de gálio - período de resfriamento - maceração do reagente pronto para uso na produção das matrizes.



Fonte: Autor.

3.3. *Síntese dos vidros a partir da fluoração in-situ dos reagentes óxidos de partida e fusão em cadinho e forno tubulares.*

A primeira metodologia fez uso dos 4 processos utilizando um cadinho cilíndrico e um forno tubular. Após a pesagem e maceração dos reagentes de partida $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$, Ga_2O_3 , SrF_2 , BaF_2 e ZnF_2 até o ponto de homogeneização, as misturas foram colocadas no cadinho cilíndrico que foi levado ao forno tubular.

Em seguida, os reagentes de partida foram misturados com excesso de bifluoreto de amônio em tubo de Platina (Pt), aquecidos a $330\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 min, promovendo a fluoração do Ga_2O_3 . Após a etapa de fluoração, a mistura foi aquecida a $550\text{ }^\circ\text{C}$ garantindo a completa eliminação de NH_3 e HF resultante da eliminação do bifluoreto de amônio e então fundida a $950\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Por fim, o fundido foi vertido em molde de latão aquecido $20\text{ }^\circ\text{C}$ abaixo da temperatura de transição vítrea e deixada por 4h para minimizar a tensão residual, como na Figura 8.

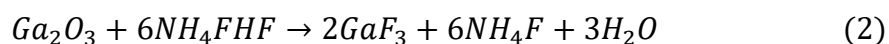
Figura 8 – Fotografia representando 4º fase: Produção vítrea - Produção reagente GaF_3 – 1º produção da matriz in situ com fluoração do GaF_3 – 2º produção da matriz vítrea com a fusão de todos os reagentes - composto vertido em molde pré-aquecido.



Fonte: Autor.

3.4. Síntese dos vidros em forno convencional.

Na segunda metodologia, iniciou-se a síntese isolada do precursor [GaF₃] utilizando o Ga₂O₃ e o NH₄FHF. A síntese é realizada utilizando a mesma técnica de fluoração a base de bifluoreto de amônia, já descrita no tópico anterior conforme equação 2 abaixo:



O que se obtém após o processo de fluoração é apenas o fluoreto de gálio colocado em cadinho cilíndrico, pronto para ser adicionado aos demais reagentes, a elevada temperatura de fusão faz com a água e o fluoreto de amônio sejam eliminados. Esta metodologia foi desenvolvida com o intuito de se reduzir o tempo de produção eliminando o processo de fluoração *in situ* durante a produção de cada amostra individualmente. Desse modo, todos os reagentes necessários para a produção da amostra foram pesados e macerados e então adicionados a um cadinho de platina levado para fusão em forno convencional. A fusão foi feita durante 30 min, a 950°C, e o fundido foi vertido em um molde de aço inox pré-aquecido a 350°C.

3.5. Técnicas experimentais de caracterização.

A caracterização dos materiais desenvolvidos no decorrer do projeto iniciou com a produção do precursor Ga(PO₃)₃, seguida pela obtenção das matrizes vítreas. A caracterização do precursor se iniciou pela avaliação da sua composição, por meio do difratograma de raio – X foi possível averiguar o quão eficiente foi a produção em laboratório do precursor, em seguida foi feita a determinação da densidade volumétrica das amostras e de suas propriedades térmicas e estruturais por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e espectroscopias FT-IR e Raman. A dopagem com óxido de európio [Eu₂O₃] foi feita para uso do íon como sonda estrutural em amostras com variadas razões

P/F e para a caracterização de suas evoluções estruturais nos sítios dos TR dopantes.

- Os difratogramas do precursor $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$ foram obtidos por meio de um difratômetro RIGAKU modelo Ultima IV RU200B ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.54434 \text{ \AA}$) a uma taxa de $2^\circ/\text{minuto}$, com 2θ variando de 7 a 100° . A voltagem utilizada foi de 40 kV e a corrente no filamento de 60mA . Essa caracterização foi realizada no laboratório de raios X localizado nas dependências do Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da Universidade de São Paulo, Campus São Carlos.
- A determinação da densidade volumétrica das amostras foi feita pelo método de Arquimedes, com incerteza de $0,0001 \text{ g}$.
- Os espectros de absorção foram obtidos em um espectrômetro Lambda 1050 UV/Vis/NIR da marca Perkin Elmer, na faixa $250 - 800 \text{ nm}$.
- Através de medidas de DSC foram determinadas as temperaturas características T_g , T_x , T_c e T_f , a uma temperatura final de 600°C .
- A espectroscopia Raman foi utilizada para determinar qual das matrizes desenvolvidas no projeto seria mais apropriada para dopagens. Os espectros foram medidos com excitação em 473 nm em espectrofotômetro Raman com borda (500 nm) focado nas amostras por microscópio óptico com lente objetiva de $100\times$.

Através das caracterizações supracitadas concluiu-se que amostras transparentes com boa estabilidade térmica puderam ser obtidas com base na composição nominal. Ao determinar as características térmicas, estruturais e espectroscópicas, concluiu-se que a matriz mais adequada para dopagem era a 10GaP com alta transparência, alta densidade, boa qualidade óptica e estabilidade térmica diante da cristalização. Inicialmente, a dopagem das amostras foi feita com o precursor cloreto de cério $[\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$. As mesmas técnicas de caracterização espectroscópica foram aplicadas, além da caracterização da radioluminescência excitada por raios X.

- Os espectros de excitação foram corrigidos pelo perfil espectral da lâmpada de Xe e monocromadores, bem como pela curva de resposta do detector. Para amostras dopadas com Ce^{3+} foram utilizados os

comprimentos de onda de emissão e de excitação 250 nm e 290 nm, respectivamente. Para as amostras do sistema com Eu^{3+} foram utilizados os comprimentos de onda de emissão e de excitação 464 nm e 612 nm, respectivamente. As curvas de decaimento de luminescência do Eu^{3+} foram medidas pelo espectrofluorímetro e os valores de tempos de vida médios dos estados excitados foram determinados pelo ajuste das curvas com funções de decaimento exponencial. Para as amostras dopadas com Ce^{3+} as medidas foram realizadas usando o modo TCSPC com excitação a 250 nm por um diodo Delta em um espectrofluorímetro modelo FluoroLog TCSPC da HORIBA.

- Espectros de radioluminescência foram medidos em vácuo (10^{-9} Pa) usando um espectrômetro ScientaOmicron ESCA+ equipado com um analisador hemisférico de alto desempenho (EA 125), ajustado a uma energia de passagem de 0,05 eV. A radiação monocromática de $\text{Al K}\alpha$ ($h\nu = 1486,6\text{eV}$) foi utilizada como fonte de excitação a 11 kV e 14 mA. A análise foi feita em amostras de pó fixadas em um suporte de aço com fita adesiva carbono de dupla face. Um analisador de energia de passagem de 20 eV foi utilizado para obter os espectros de alta resolução. As energias de ligação foram referenciadas à linha do C 1s fixada em 284,5 eV. Uma função mista Gaussiana/Lorentziana foi usada para ajustar os espectros de Ce^{3+} usando o software CASA XPS.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

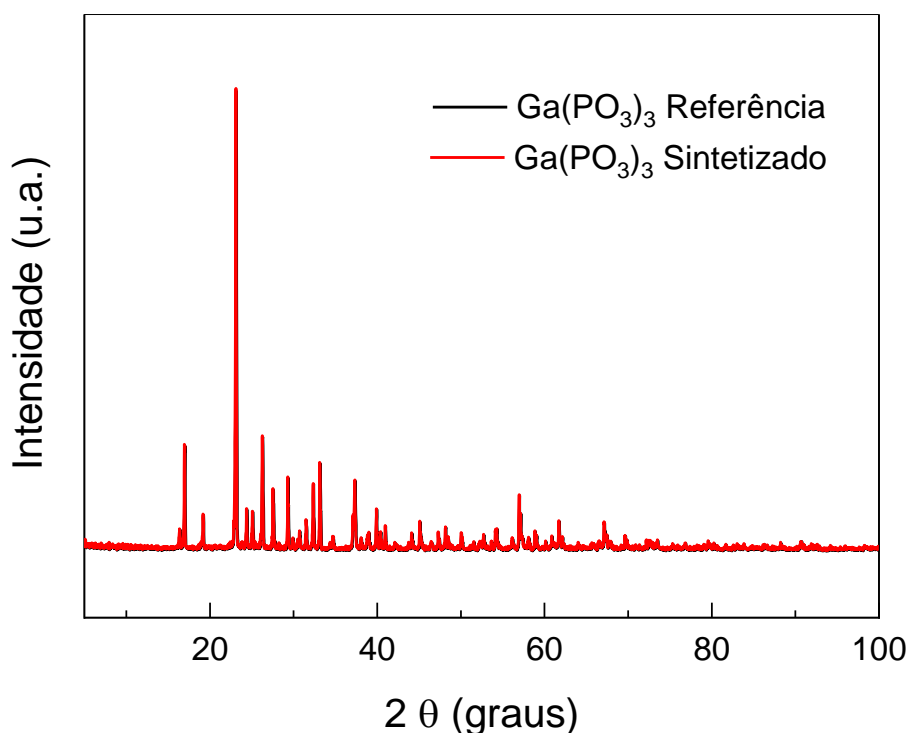
Inicialmente, o objetivo do trabalho foi avaliar a melhor metodologia de produção das amostras dentre aquelas descritas na parte experimental. Para isto, a determinação da faixa de transparência das amostras e suas propriedades térmicas foram analisadas. Então, iniciou-se a caracterização das propriedades físicas e espectroscópicas e, por fim, determinou-se a melhor matriz.

4.1. Difração de Raios X

Para verificar a natureza da estrutura do material sintetizado, o precursor fosfato de gálio foi caracterizado por difração de raios X. Na Figura 9, estão apresentados os difratogramas de raios X para o $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$. O resultado obtido demonstra picos bem definidos característicos da estrutura cristalina. Para comparação é apresentado também o difratograma do composto referência, como indicado [89].

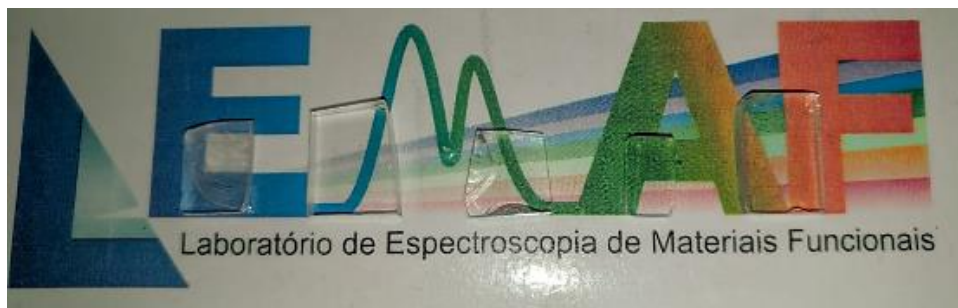
Assim como os demais tipos de radiação eletromagnética, a interação entre raios X e um material inorgânico resulta em diversos fenômenos. Em especial, a técnica de difratômetro de raios X utiliza do espalhamento elástico da radiação para a determinação da ordem estrutural de longo alcance de materiais cristalinos. Desta forma, esta técnica é amplamente utilizada para confirmar e quantificar a presença de fases cristalinas, bem como a ausência de periodicidade de longo alcance em materiais amorfos como vidros [86-88].

Figura 9 – Difratograma de Raios - X do precursor $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$.



A figura 10 apresenta a fotografia das amostras representativas produzidas a partir da metodologia utilizando o forno e cadinho tubulares, em atmosfera redutora.

Figura 10 – Fotografia de amostras vítreas, classificadas respectivamente em 05GaP, 10GaP, 15GaP, 20GaP e 25GaP.



Fonte: Autor.

A Tabela 2 apresenta a composição nominal (% mol) das amostras vítreas produzidas, suas densidades volumétricas e as razões P/F (%mol). Observou-se uma diminuição da densidade com o aumento da concentração de $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$ nas amostras, indicando que a densidade é sensível à variação das unidades estruturais presentes no vidro com o aumento da concentração de P, traduzido em unidades metafosfato, pirofosfato e ortofosfato, como previamente descrito na literatura [90-91].

Tabela 2 – Composição nominal das amostras, razão P/F e densidade das amostras.

Amostra	Composição (% mol)					P/F	Densidade g/cm^3
	$\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$	GaF_3	SrF_2	ZnF_2	BaF_2		
05GaP	5	35	20	20	20	12,50	4,53
10GaP	10	30	20	20	20	25,00	4,48
15GaP	15	25	20	20	20	37,50	4,47
20GaP	20	20	20	20	20	50,00	4,39
25GaP	25	15	20	20	20	62,50	4,26

Fonte: Autor.

4.2. Espectroscopia UV-Vis.

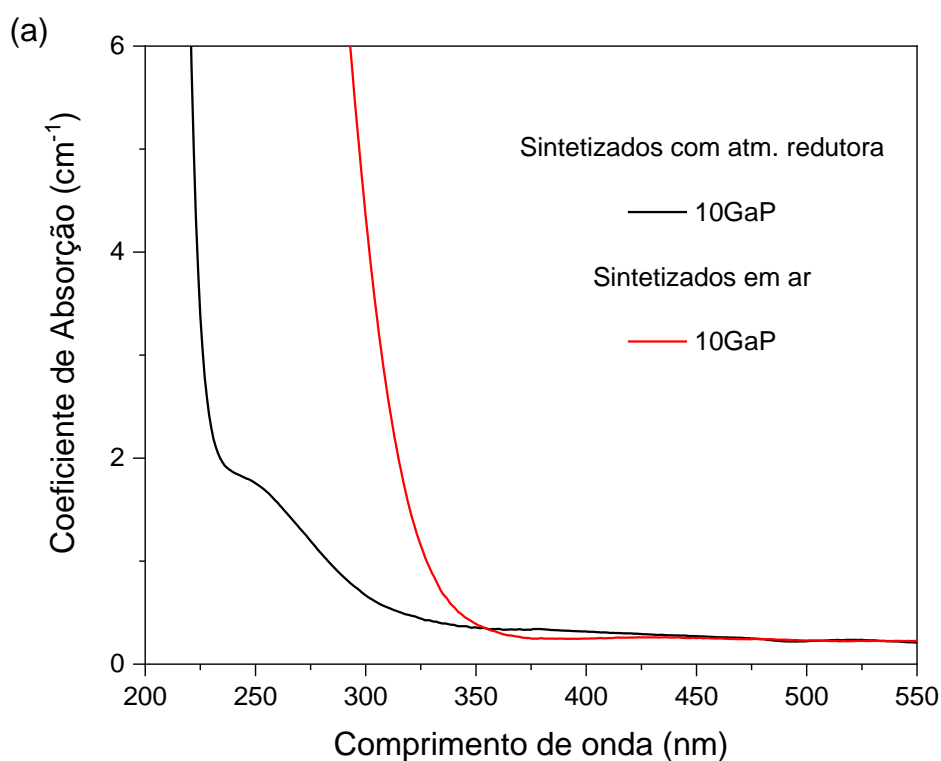
A Figura 11(a) mostra o espectro de absorção comparativo da amostra 10GaP sintetizada em ar e em atmosfera redutora (bifluoreto de amônia). Nota-se uma grande diferença na borda de absorção medida para as amostras obtidas nestas duas condições. O que se pode observar com os espectros de absorção é que houve um deslocamento, reduzindo a abrangência de absorção inicial da matriz. Como ambas as metodologias de produção foram aplicadas e as amostras se encontram sem nenhum tipo de dopagem, o principal catalizador resultante nesta variação entre as janelas de absorção das amostras foram feitas com e sem atmosfera redutora, é a própria atmosfera. Esse deslocamento da borda de absorção para maiores comprimentos de onda também está associado a variação presente na razão Flúor/Fosfato das amostras.

O que fica evidente quando se observa o deslocamento da borda de absorção na região do ultravioleta é a garantia de uma maior transparência nesta região para as amostras partir dos espectros mostrados na figura 11(a). Outros trabalhos reportados na literatura obtiveram resultados similares. Estes trabalhos demonstraram que os vidros fundidos sob condições redutoras e altas temperaturas de refinamento possuem maior transparência no UV devido à redução de íons polivalentes, uma vez que o estado de oxidação do Fe^{3+} (banda de absorção a 250 nm e 185 nm) pode ser quase completamente deslocado para o estado Fe^{2+} (banda de absorção de 220 nm e 170 nm), com menor ϵ_{il} (coeficiente de absorção molar ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{ppm}^{-1}$)). Erth et al. [92], Tais estudos também demonstraram à redução de íons polivalentes contidos em pequenas quantidades (ppm) como impurezas nos reagentes de partida, ou outras impurezas possíveis como Cu^{3+} , Pt^+ e Ni^{2+} que possuem absorções na região do UV [93-97].

Trabalhos publicados relacionando a produção das amostras de fluorofosfato fundidos sem condições redutoras demonstraram um comportamento similar ao observado nos espectros, com uma diminuição na transparência na região do UV devido à redução da temperatura de fusão das amostras e a presença de impurezas e pontos de cristalização visível no volume das amostras 15GaP, 20GaP e 25GaP. Este comportamento também foi

correlacionado com a maior concentração de fosfato nas amostras, apresentando espectros deslocados para esquerda, enquanto que as amostras com maiores concentrações de flúor apresentaram deslocamento para a direita, interferindo na transparência das mesmas [98-103].

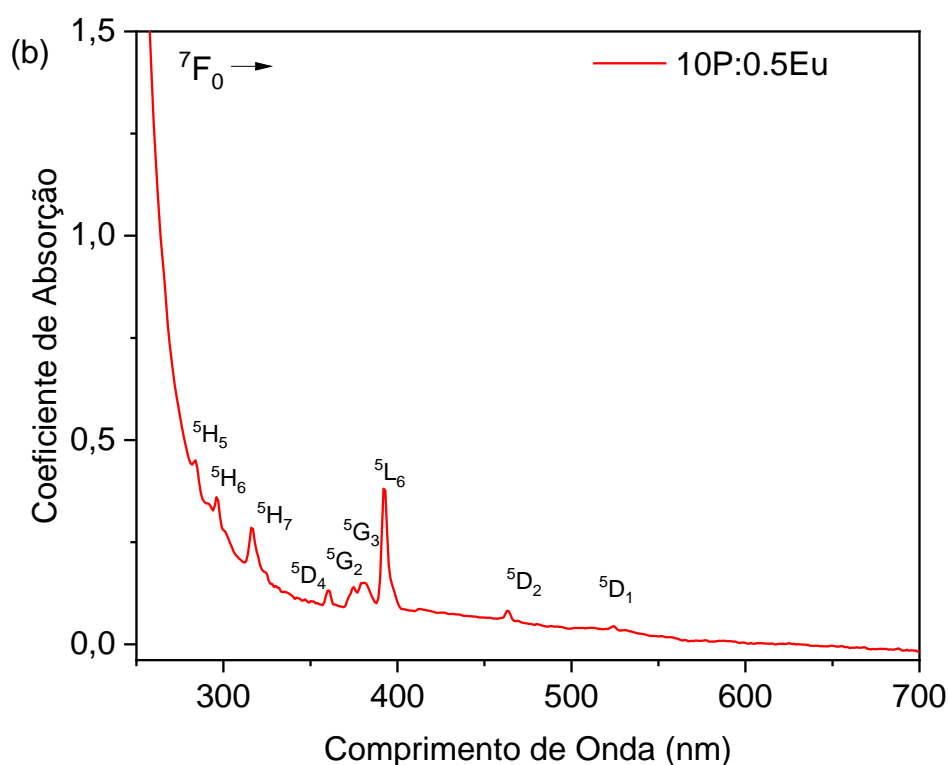
Figura 11 – Espectro de absorção das amostras vítreas (a) sintetizadas em condições redutoras e em atmosfera ambiente (10GaP).



Em seguida, para auxiliar na averiguação espectroscópica foram utilizadas as amostras dopadas com európio trivalente, produzidas com o intuito de usar esse íon como uma sonda estrutural. Todas as 5 amostras 05 a 25GaP dopadas com 0.5 mol% Eu^{3+} foram produzidas, mas apresenta-se apenas o resultado (representativo) da amostra 10GaP. No espectro de absorção na figura 11, observa-se borda de absorção abrangente no UV para a amostra produzida com atmosfera redutora. O espectro de absorção no intervalo de 200 – 700 nm da amostra representativa 10P:0.5Eu, aborda uma absorção da amostra em torno de 250 nm, sendo influenciado pela presença de absorções extrínsecas

como impurezas de metais de transição presentes nos reagentes de partida. As bandas características de absorção do íon Eu^{3+} são observadas em 283, 295, 316, 360, 375, 388, 392 e 464 nm, referentes as transições a partir do estado fundamental ${}^7\text{F}_0$ para os estados excitados ${}^5\text{H}_{5,6,7}$, ${}^5\text{D}_4$, ${}^5\text{G}_{2,3}$, ${}^5\text{L}_6$, ${}^5\text{D}_2$ e ${}^5\text{D}_1$, respectivamente.

Figura 11 – Espectro de Absorção da amostra vítrea (b) representativa 10P:05Eu.

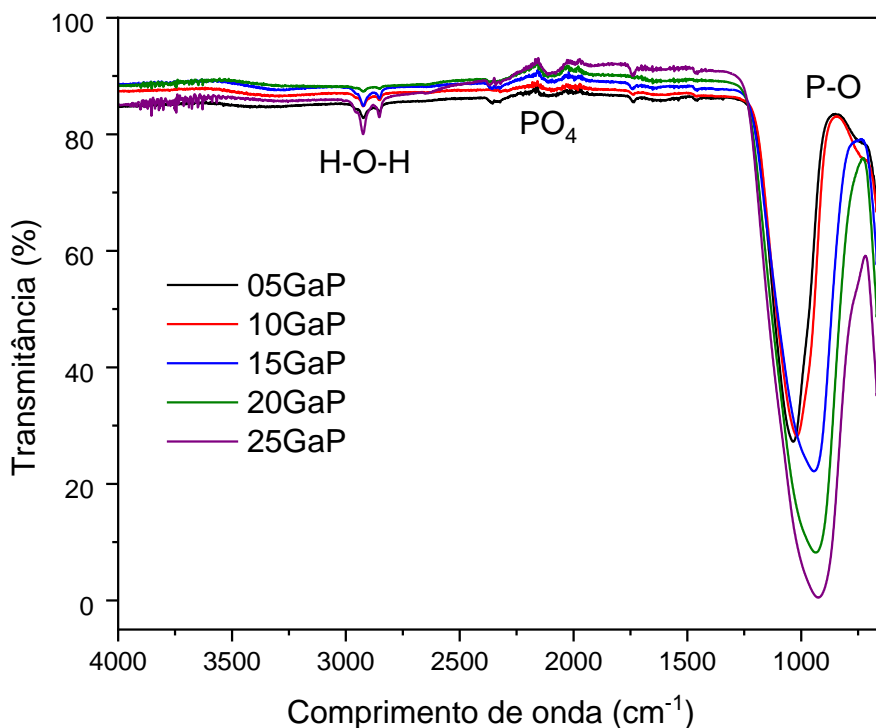


Todas as emissões observadas são atribuídas as transições f-f intra-configuracionais do Eu^{3+} originadas a partir dos níveis ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3$ e 4). A absorção mais intensa em torno de 250 nm é atribuída a transição de dipolo elétrico hipersensitiva (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$). Esta emissão é fortemente influenciada pelo ambiente químico dos íons Eu^{3+} na rede vítrea [119-121].

4.2.1. Espectroscopia FT-IR

A Fig. 12 apresenta os espectros de transmissão estendida na região de 4000 a 630 cm^{-1} para as amostras vítreas de fluorofosfatos. A banda de absorção observada em torno de 630 a 750 cm^{-1} é atribuída ao modo de estiramento simétrico dos grupos P–O–P. A absorção em torno de 890 cm^{-1} é referente ao modo simétrico de vibrações dos tetraedros PO_4 (P–O). A banda de absorção observada em torno de 1200 cm^{-1} é atribuída a vibrações P–O que aumenta de intensidade com o aumento da razão P/F. A absorção entre 1500 a 2200 cm^{-1} está relacionada com o modo assimétrico de vibração de grupos fosfatos. A banda a partir de 2360 cm^{-1} é atribuída à ligação de hidrogênio. [104-110].

Figura 12 – Espectros de transmissão na região do infravermelho obtidos para os vidros 05GaP, 10GaP, 15GaP, 20GaP e 25GaP com espessuras de 0,292 cm, 0,310 cm, 0,256 cm, 0,307cm e 0,283cm respectivamente.



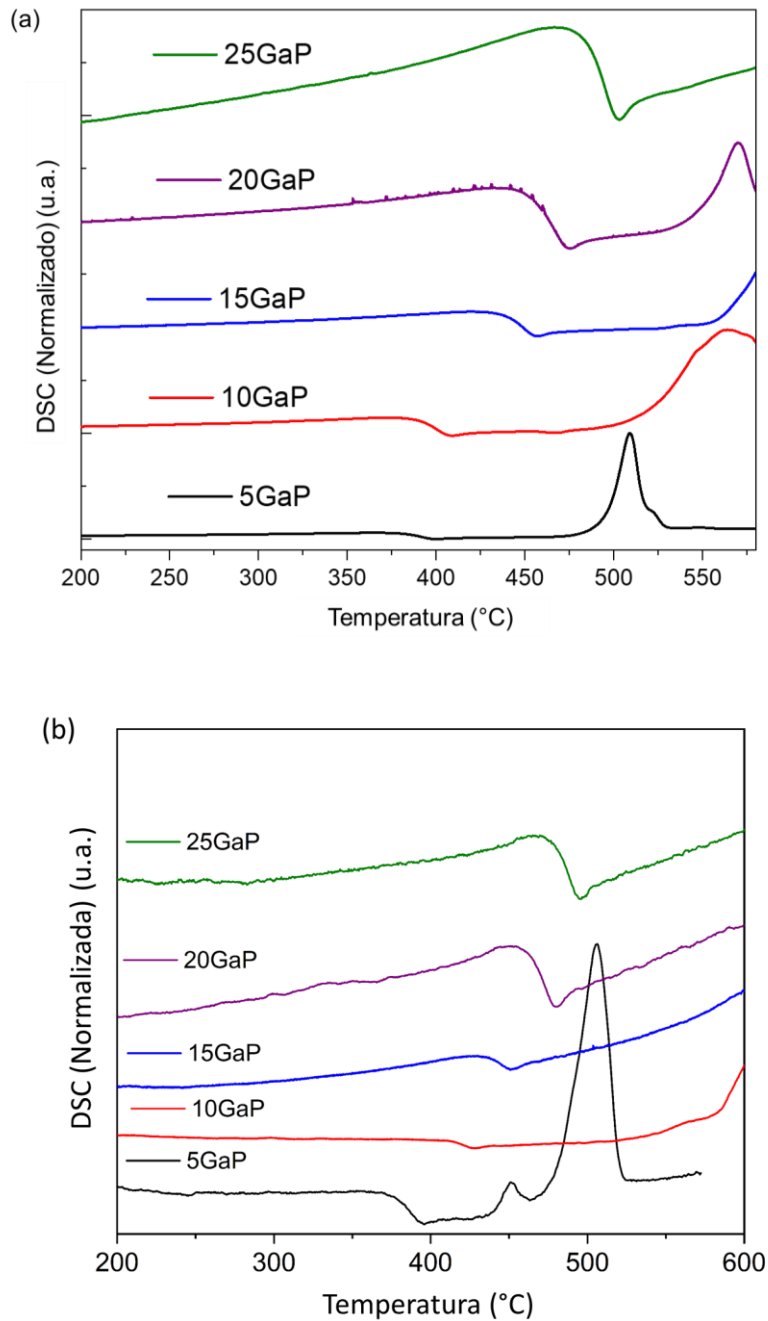
4.2.2. Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

A Fig. 13(a, b) mostra as curvas DSC dos vidros acompanhados pela representação de \downarrow (reação endotérmica). A partir das curvas, determinou-se a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de início de cristalização (T_x) e a temperatura de cristalização (T_c) que podem ser observadas na tabela 3, para cada uma das amostras. Para ambas as metodologias de produção, T_g aumenta com o aumento da razão P/F dos vidros, como já foi observado, em trabalhos anteriores realizados por nosso grupo, em vidros Al-FP e In-FP [51, 52]. Os valores de T_g são cerca de 50K menores do que os relatados para os vidros Al-FP e 50K maiores do que os dos vidros baseados em In-FP. No caso dos vidros Al-FP, o aumento da T_g se deve à contribuição do aumento das unidades $Q^{(2,1)}$ e da formação de ligações Al-O-P, no entanto, para os vidros In-FP, a extensão de polimerização do fosfato é significativamente menor e a estrutura da rede é dominada por espécies de fosfato $Q^{(0)}$, bem como algumas espécies ligadas a P-O-In. Portanto, os valores obtidos com as curvas DSC quando associados à trabalhos publicados anteriormente e os observados neste trabalho, podem ser explicados pela química do gálio e do índio, já que ambos apresentam um comportamento muito semelhante, enquanto que química do alumínio apresenta um comportamento divergente quando comparado aos elementos Ga e In. Menor força de ligação (caráter de covalência) é observada para o elemento mais pesado em comparação com o elemento Ga mais leve.

O efeito da metodologia de síntese empregada, é tal que para as amostras preparadas em forno convencional, sem atmosfera redutora de bifluoreto de amônio, os valores de T_g dos vidros são maiores e para amostras maiores de 10 mol % de $Ga(PO_3)_3$, o pico de cristalização não é observado. Isto provavelmente está relacionado a perdas de fluoreto durante a síntese, que são as espécies com maior tendência a cristalização e que também atuam como modificadores de rede, diminuindo o caráter covalente das ligações presentes na estrutura. Por isso, a metodologia utilizando bifluoreto de amônio durante a fusão dos vidros se mostrou mais adequada para a fabricação dos vidros, resultando em amostras mais transparentes e evitando maiores perdas de fluoreto, importante para garantir o melhor ambiente químico para emissões mais

eficientes das terras raras, sendo a metodologia empregada para a fabricação dos vidros dopados mostrados nesta dissertação e para os resultados que são discutidos abaixo.

Figura 13 – Representação das (a) Curvas DSC de amostras vítreas produzidas com cadinho e forno tubular, e representação das Curvas DSC de amostras vítreas produzidas em forno convencional (b).



Em seguida, o efeito da concentração de $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$, nos parâmetros acima descritos, foram estudados, e indicam que o aumento da relação P/F é diretamente proporcional ao aumento da T_g . Tal aumento da T_g , associado ao aumento do pico de cristalização e a estabilidade térmica deve-se à adição de fosfato, aumentando a conectividade da rede. Nos vidros fluorofosfato, a estrutura consiste em unidades de fluoreto de gálio e unidades mistas fluoreto de gálio e fluoreto dos metais alcalinos terrosos (Ba, Zn e Sr) interligados aos grupos PO_4 através de ligações cruzadas, contribuindo para que haja o aumento da rigidez da estrutura e dificultando os processos de nucleação das amostras durante resfriamento. Esse comportamento é observado e pode ser explicado devido ao aumento da conectividade de rede associado ao aumento das conexões P-O-P e P-O-Ga [111-115].

Já a estabilidade térmica em função da quantidade de $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$ foi observada em decorrência do crescimento da estabilidade térmica, isso até a concentração de 15% mol de $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$, atingindo a região de estabilidade máxima. Tal comportamento fica mais evidente para as amostras feitas em atmosfera redutora, quando tentamos analisar o comportamento da estabilidade térmica para as amostras feitas em forno convencional observou-se que as curvas não apresentam um ponto de cristalização bem definido. Os valores extraídos das curvas DSC referentes à variação das concentrações de $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$ para temperaturas de transição e estabilidade térmica em face da cristalização para os dois conjuntos de amostras preparadas são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Temperatura de transição e estabilidade térmica para as amostras produzidas em forno tubular e convencional.

Amostras	<i>Atmosfera redutora (NH₄HF₂)</i>		<i>Forno Convencional (ar atmosférico)</i>	
	T _g (°C)	$\Delta T = T_x - T_g$ (°C)	T _g (°C)	$\Delta T = T_x - T_g$ (°C)
05GaP	379	110	375	105
10GaP	384	121	415	135
15GaP	430	128	442	-
20GaP	439	107	467	-
25GaP	470	105	475	-

Fonte: Autor.

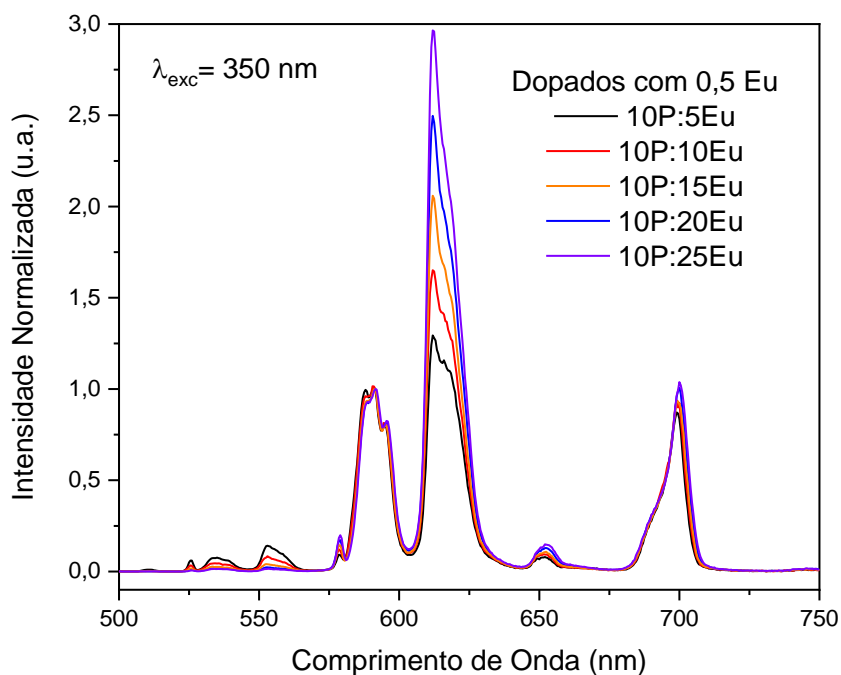
Como se pode observar na Tabela 3 o aumento na relação P/F permitiu um aumento constante na temperatura de transição vítrea, indicando que o aumento da concentração de fósforo afeta diretamente a conectividade da rede. Ao analisarmos a estabilidade térmica, mesmo com as amostras atingindo o pico máximo, os valores ainda permanecem acima de 100°C, o que as classifica como apropriadas para a produção com boa qualidade óptica, pois estudos comprovam que uma estabilidade térmica acima de 100°C se mostrou relevante quando se trata da produção de materiais vítreos com menor índice de cristalização, melhor resistência a adição de TRs sem prejudicar a transparência do material [116-118].

4.2.3. Propriedades fotofísicas das amostras dopadas com Eu³⁺.

Como citado anteriormente, Eu³⁺ foi utilizado como sonda estrutural para as amostras preparadas pela metodologia utilizando bifluoreto de amônio como agente de fluoração e redução para as espécies oxidas. Os espectros de emissão medidos para as amostras dos vidros dopados com 0,5% mol e diferentes relações P/F com excitação em 350 nm (transição ⁷F₀ → ⁵D₄) são apresentados na Figura 14. Todas as emissões observadas são atribuídas as transições f-f intra-configuracionais do Eu³⁺ originadas a partir dos níveis ⁵D₀ →

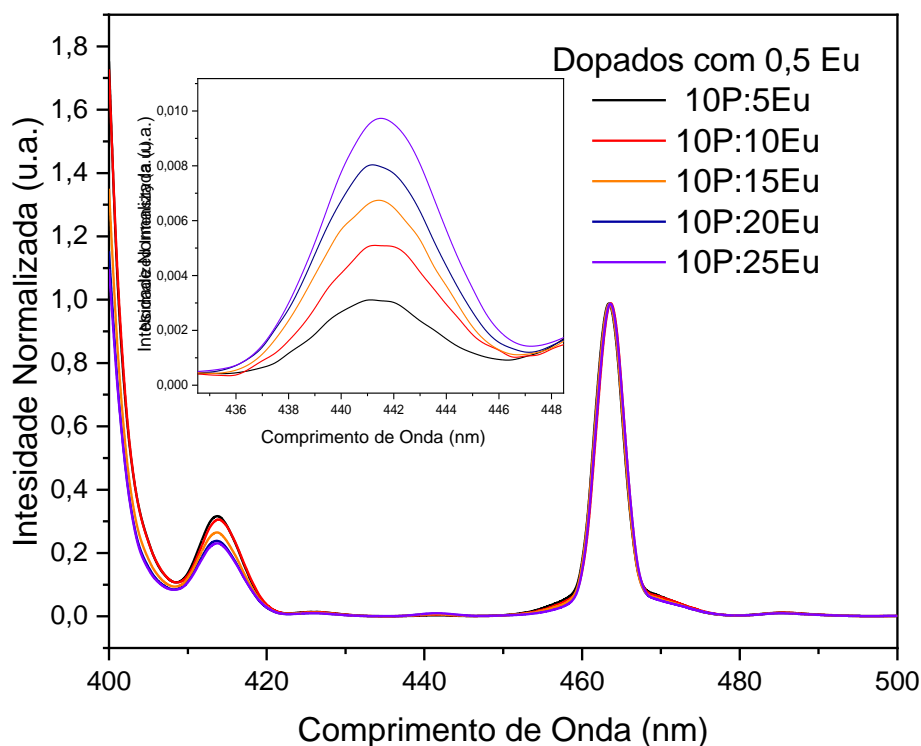
7F_j ($j = 0, 1, 2, 3$ e 4). A emissão mais intensa em torno de 620 nm é atribuída a transição de dipolo elétrico hipersensitiva (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$). Esta emissão é fortemente influenciada pelo ambiente químico dos íons Eu^{3+} na rede vítrea [119-121]. Por outro lado, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ocorre via mecanismo de dipolo magnético e não é sensível ao ambiente químico dos íons Eu^{3+} . Portanto, para analisar as variações, os espectros estão normalizados pelo pico de emissão em 595 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$). Com isso, podemos usar a razão $\alpha = I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ para caracterizar o caráter ligante e ambiente no sítio do íon Eu^{3+} . Devido a maior covalência da ligação TR-O, que resulta em mais forte mistura de estados eletrônicos excitados e, conseqüentemente, maiores probabilidades de transição, os valores α são significativamente maiores para vidros fosfato (normalmente entre 2,5 e 4,0) do que para vidros fluoretos (próximo à unidade) [122-123]. Os valores de α no presente sistema são próximos de 1,3; 1,6; 2,0; 2,5 e 3,0 para os vidros 5P:0.5Eu, 10P:0.5Eu, 15P:0.5Eu, 20P:0.5Eu e 25P:0.5Eu, respectivamente. Assim, nossos dados sugerem que os íons Eu^{3+} são encontrados em um ambiente misto fluoreto/fosfato, que muda sistematicamente com a diminuição da razão F/P. Tendência análoga é observada na Fig. 14, que exibe os picos da banda lateral de fônon associados ao espectro de excitação da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ monitorada. Localizada próximo a linha de excitação mais intensa em 464 nm, a banda de fônon lateral em 442 ± 1 nm pode ser atribuída a uma transição vibrônica do tipo *anti-Stokes*. A Fig. 14 também revela que a intensidade da banda de fônon aumenta sistematicamente com a diminuição da relação F/P, mas sua posição permanece constante, consistente com os dados do espalhamento Raman (Figura 18). [124-130].

Figura 14 – Espectros de emissão obtidos para os vidros de 10P:5Eu a 10P:25Eu, dopados com 0,5 % mol de Eu_2O_3 .



O mesmo é observado na Figura 15, que exibe os picos da banda lateral de fônons associado aos espectros de excitação. Localizado ao lado da linha de excitação mais intensa em 464 nm, a banda lateral de fônons fraca em $442 \pm 1 \text{ nm}$, pode ser atribuída à banda *anti-Stokes* próxima de $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$, que contribui para a relaxação multifônon [131-134]. A Fig.15 revela que as intensidades de pico da banda lateral do fônons aumentam sistematicamente com o aumento da razão P/F, mas sua posição permanece constante. No geral, os parâmetros fotofísicos, que são bastante semelhantes aos encontrados para vidros de flúor, indicam que os ligantes de fosfato contribuem muito menos na coordenação do Eu^{3+} , apesar desta contribuição de fosfato ser diferente de zero [135-138].

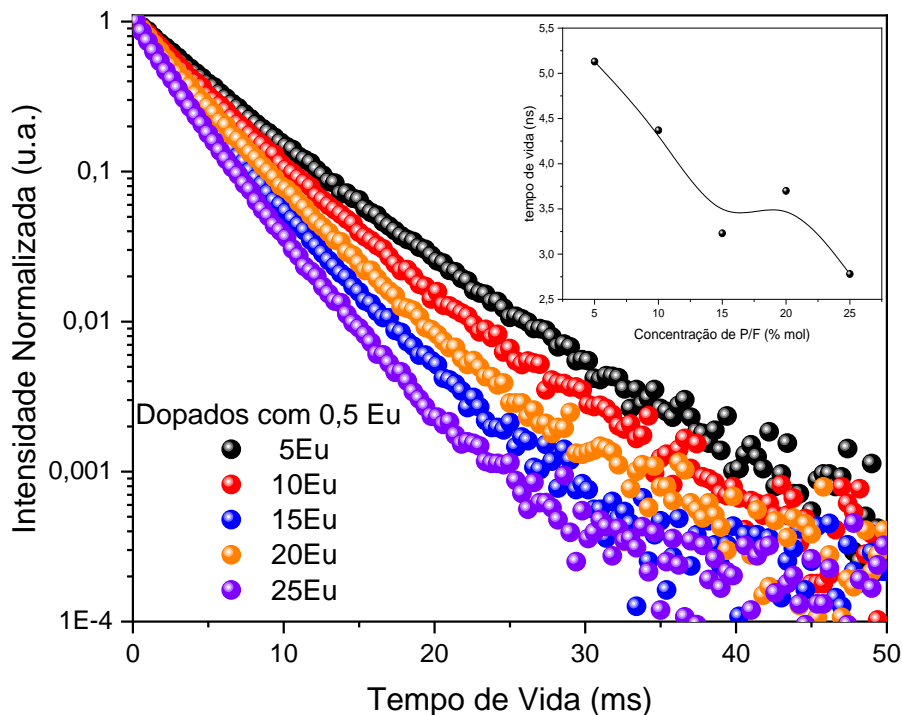
Figura 15 – Espectros de excitação registrados monitorando a transição ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_0$ de Eu^{3+} a 612nm para os vidros 10P:05Eu a 10P:25Eu. A inserção mostra uma expansão da transição da banda lateral do fônon internamente normalizada (anti-Stokes) em torno de 441nm.



4.2.4. Tempos de vida de estado excitado do Eu^{3+}

As curvas de decaimento da luminescência dos vidros dopados com Eu^{3+} são apresentadas na Figura 16. A partir de ajustes exponenciais das curvas, determinou-se os valores médios do tempo de vida do estado emissor 5D_0 que são apresentados no detalhe da figura e também na tabela 4. Observa-se que os valores são significativamente mais longos para as amostras ricas em flúor, se comparados com as amostras ricas em fosfato. Como exposto anteriormente, no ambiente misto fluorofosfato, o európio pode se ligar a íons de flúor ou de oxigênio, sendo que no primeiro caso o ambiente local oferece menor energia de fônon, favorável à emissão do íon. De maneira coerente, para as amostras com maior concentração de flúor há maior interação com o Eu^{3+} , resultando em valores de tempos de vida mais longos.

Figura 16 – Curvas de decaimento da luminescência das amostras vítreas dopadas com 0,5% de Eu^{3+} ($\lambda_{\text{exc}} = 464\text{nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 614\text{nm}$).



A tabela 4 apresenta os valores de tempo de vida em ns e o R^2 dos ajustes com função exponencial para as várias amostras caracterizadas.

Tabela 4 – Tempos de vida do estado excitado $^5\text{D}_0$ para as amostras 5 a 25Eu dopadas com 0,5 mol% Eu^{3+} .

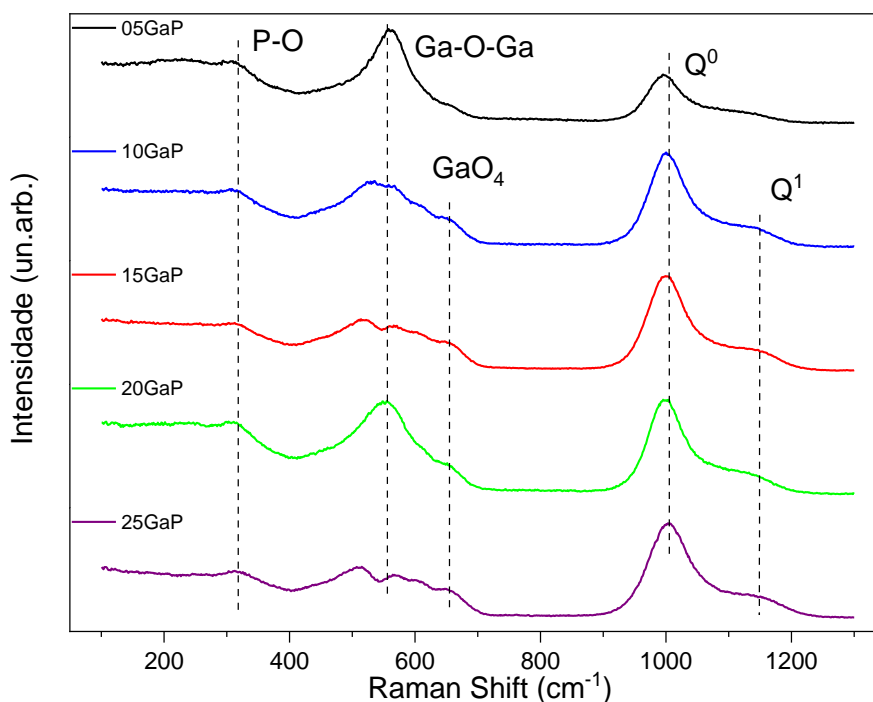
Concentração Eu^{3+} (%mol)	Tempo (ns)	R^2
5Eu	5,13	0,999
10Eu	4,37	0,999
15Eu	3,23	0,999
20Eu	3,70	0,999
25Eu	2,78	0,999

Fonte: Autor.

4.2.5. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para auxiliar na identificação das unidades estruturais presentes nas amostras. Os espectros obtidos estão dispostos na Figura 17. As bandas em 1150 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} estão associadas à ligação P-O com modos de vibração em Q^1 (pirofosfato) e Q^0 (ortofosfato) respectivamente. A banda no intervalo entre 650 a 670 cm^{-1} , refere-se aos modos vibracionais da ligação Ga-O na estrutura tetraédrica GaO_4 , enquanto a região com uma banda entre 450 a 570 cm^{-1} é designada como a vibração de flexão da ligação simétrica Ga-O-Ga devido a ponte de oxigênio entre dois átomos de Ga. Por fim a banda larga presente entre 200 a 400 cm^{-1} é atribuída aos modos de flexão de unidades fosfato P-O e também unidades vibracionais dos cátions de metais alcalinos terrosos com o íon fluoreto [139-145].

Figura 17 – Espectros Raman das amostras vítreas com a atribuição das bandas relevantes para cada um dos vidros 0,5 a 25GaP.



O que se observou ao avaliar os espectros na Figura 17 foi que as unidades Q^0 aumentam com o aumento da relação P/F, assim como as

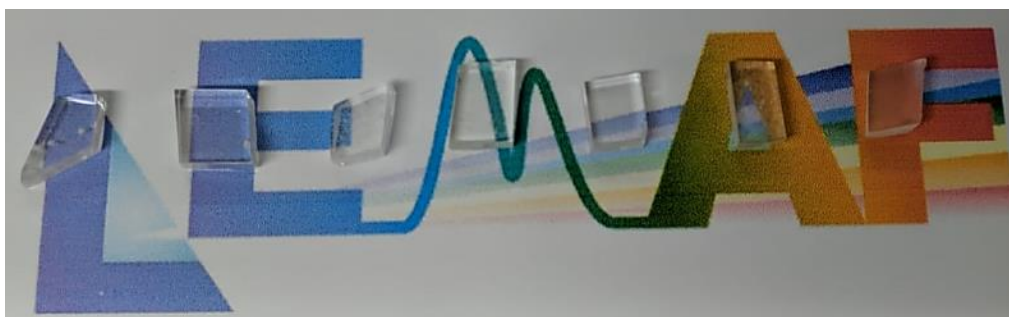
intensidades das bandas próximas a 1150 cm^{-1} e 660 cm^{-1} . Nas amostras com adição $\geq 10\%$ mol de $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$, o modo de alongamento Ga-O-Ga resulta em um pico mais acentuado sugerindo uma contribuição adicional de unidades Q¹.

Por fim, a partir dos resultados descritos acima, determinou-se que a matriz vítrea hospedeira mais apropriada para potencial dopagem e aplicação como vidros cintiladores foi a amostra 10GaP, que apresentou boa estabilidade térmica, alta transparência e densidade volumétrica, e melhor qualidade óptica quando comparada com a amostra de menor relação P/F.

4.3. Caracterização de amostras dopadas com Ce^{3+}

Uma série de amostras 10GaP dopadas com Ce^{3+} variando-se a concentração de 0,25 a 6% mol foi produzida a fim de caracterizar o potencial como vidro cintilador. A fotografia das amostras obtidas, cortadas e polidas, é mostrada na Figura 18. A Tabela 5 apresenta a composição nominal de cada uma das amostras dopadas no sistema $(10)\text{Ga}(\text{PO}_3)_3-(30)\text{GaF}_3-20\text{SrF}_2-20\text{ZnF}_2-20\text{BaF}_2-x\text{CeCl}_3\text{O}_3$ ($x = 0,25, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 5,0$ e $6,0$).

Figura 18 – Fotografia contendo as amostras dopadas com diferentes concentrações de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ variando de 0,25 a 6 % mol, denominadas respectivamente como 10P:0.25Ce, 10P:0.5Ce, 10P:1.0Ce, 10P:2.0Ce, 10P:4.0Ce, 10P:5.0Ce e 10P:6.0Ce.



Fonte: Autor.

Tabela 5 – Composição nominal (mol%) de cada uma das amostras vítreas fluorofosfato dopadas com Ce³⁺.

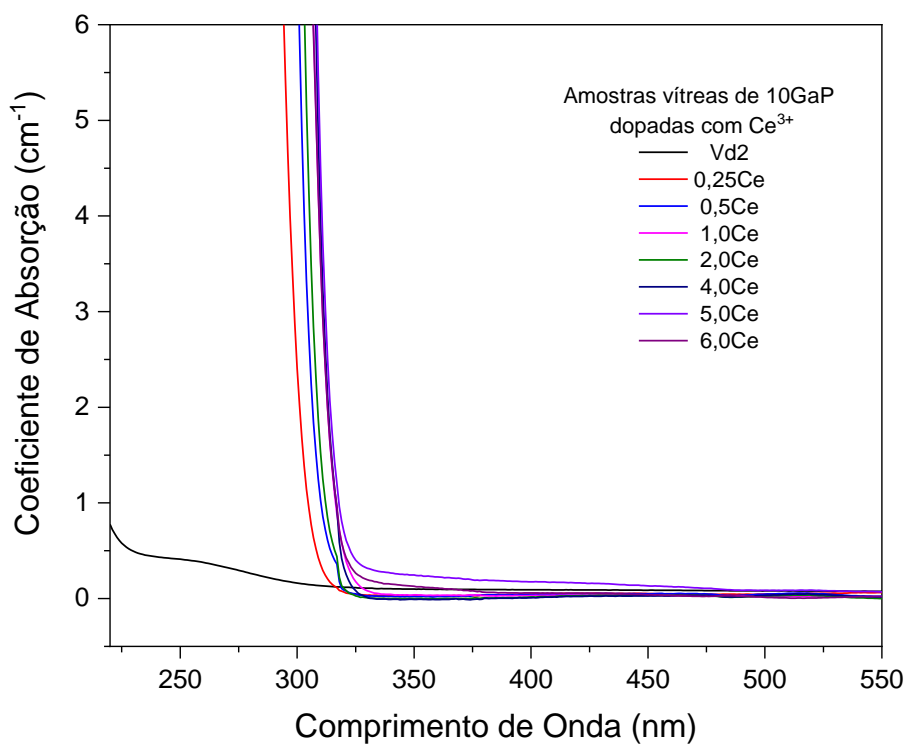
Nomenclatura	Composição nominal (% mol)					
	Ga(PO ₃) ₃	GaF ₃	SrF ₂	ZnF ₂	BaF ₂	CeCl ₃ .7H ₂ O
10P:0,25Ce	9,98	29,93	19,95	19,95	19,95	0,25
10P:0,5Ce	9,95	29,85	19,90	19,90	19,90	0,50
10P:1,0Ce	9,90	29,70	19,80	19,80	19,80	1,00
10P:2,0Ce	9,80	29,40	19,60	19,60	19,60	2,00
10P:4,0Ce	9,60	28,80	19,20	19,20	19,20	4,00
10P:5,0Ce	9,50	28,50	19,00	19,00	19,00	5,00
10P:6,0Ce	9,40	28,20	18,80	18,80	18,80	6,00

Fonte: Autor.

4.3.1. Espectroscopia UV-Vis

Na Figura 19 são mostrados os espectros de absorção das amostras dopadas com Ce³⁺. Como era de se esperar, observa-se que houve um deslocamento na região UV-VIS, diminuindo a amplitude da borda de absorção em comparação com o que é observado para a matriz 10GaP. Como todas as amostras foram feitas com atmosfera redutora, esse deslocamento da curva de absorção para comprimentos de onda mais longos se explica devido à adição (e a absorção) do Ce³⁺. Amostras com concentração de Ce³⁺ acima de 4% apresentam regiões com cristalização volumétrica visível, interferindo em sua transparência.

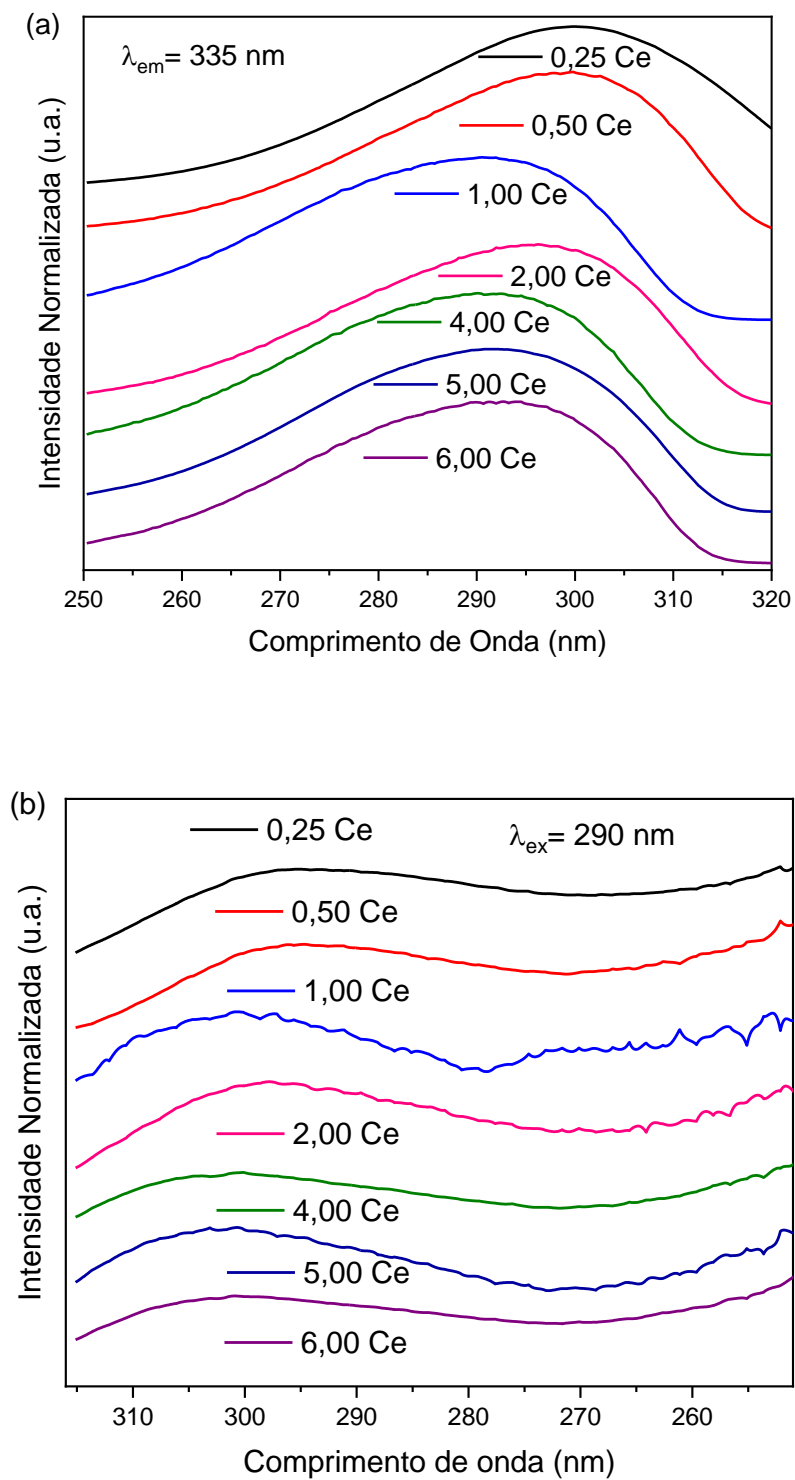
Figura 19 – Espectro de absorção de amostras 8 íons Ce^{3+} variando a concentração de 0,25 a 6 %mol, utilizando a matriz 10GaP para dopagem, as amostras foram sintetizadas em condições redutoras.



4.3.2. *Espectros de emissão e excitação das amostras dopadas com Ce^{3+}*

Os espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 290 \text{ nm}$) e excitação ($\lambda_{\text{em}} = 335 \text{ nm}$) medidos para as amostras dopadas com Ce^{3+} são apresentados na Figura 20. A emissão de banda larga do Ce^{3+} se desloca para maiores comprimentos de onda com o aumento da concentração de dopante. O comprimento de onda correspondente ao máximo de emissão está de acordo com aqueles observados em vidro fosfato puro (350–450 nm) e vidro fluoreto puro (-300–350 nm) dopados com Ce^{3+} [146,147]. Os espectros de excitação têm comportamento bastante similar aos espectros de absorção, com um deslocamento para maiores comprimentos de onda devido ao aumento da concentração de cério. O alargamento não homogêneo na banda ocorre em função da luminescência que surge dos orbitais 5d não blindados, fortemente suscetíveis aos efeitos de campo ligante, além da natureza desordenada da rede vítrea.

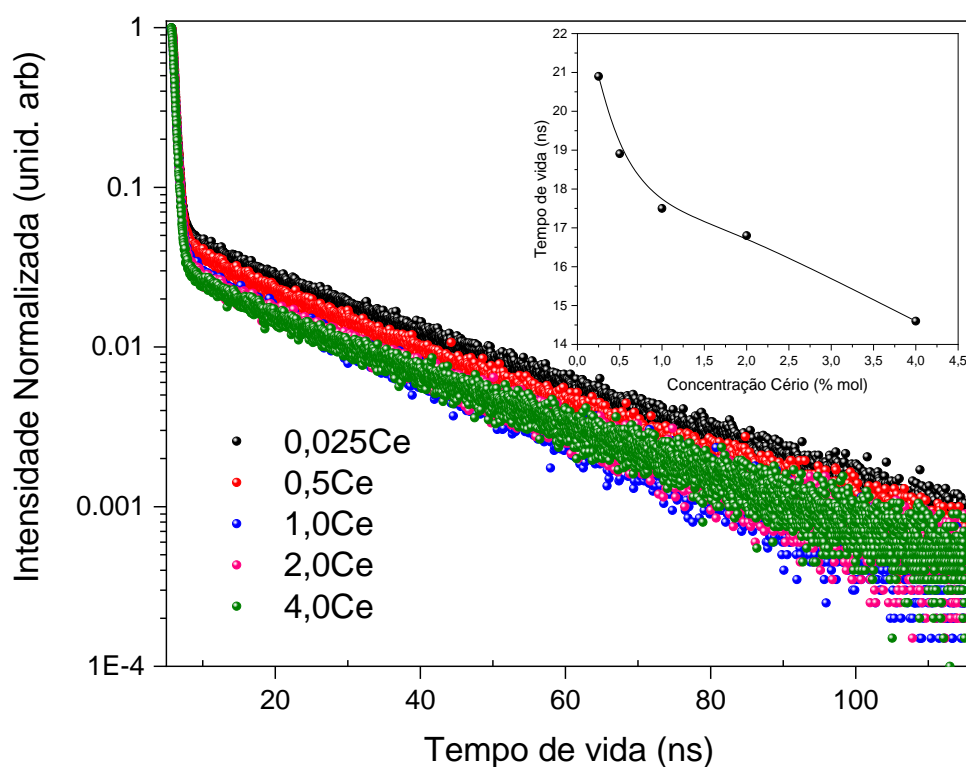
Figura 20 – Representação dos espectros (a) de fotoluminescência de excitação (PLE) com emissão sendo monitorada a 335nm. Representação dos espectros (b) de fotoluminescência de emissão (PL) na região visível, com excitação em 290nm.



4.3.3. Tempos de Vida das amostras dopadas com Ce^{3+}

A Figura 21 mostra as curvas de decaimento de emissão dos vidros dopados com Ce^{3+} registradas monitorando-se a emissão em 350 nm $Ce^{3+}:5d \rightarrow 4f$, com excitação em 290nm. O tempo de decaimento diminui de ~21 ns até ~14.5 ns com o aumento da concentração de Ce^{3+} . A curva de decaimento correspondente à transição radiativa do $Ce^{3+}:5d \rightarrow 4f$ (350nm) foi ajustada por uma função exponencial simples. A diminuição do tempo de decaimento com a concentração está provavelmente associada à supressão da emissão por reabsorção ou migração não radiativa para íons vizinhos de Ce^{3+} seguida de perdas não-radiativas para defeitos [148-150].

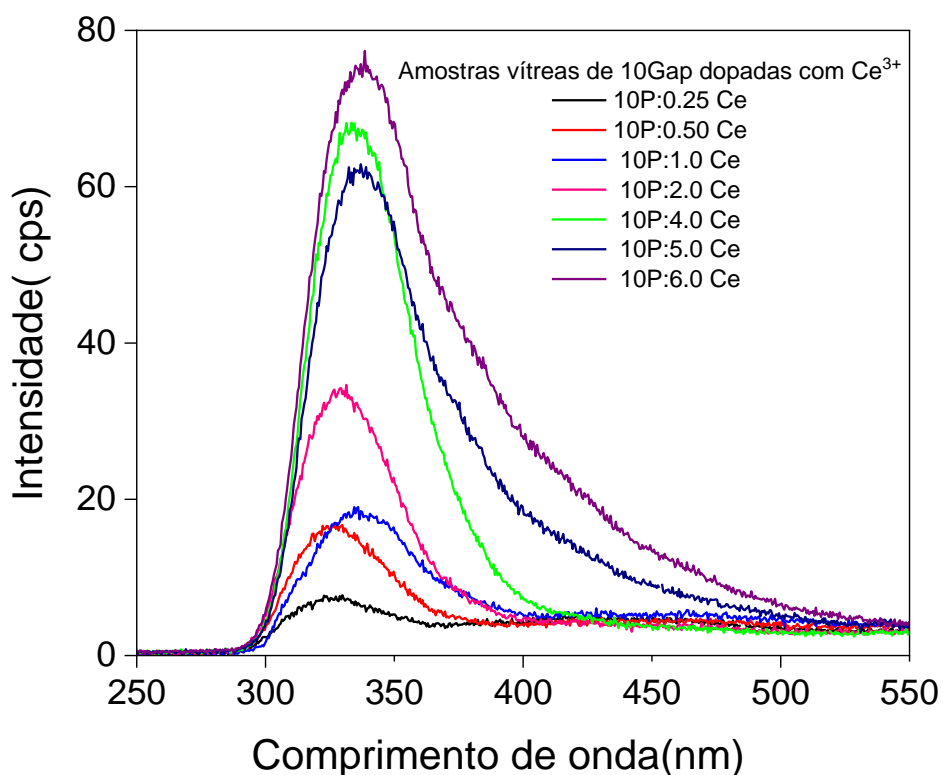
Figura 21 – Curvas de decaimento de amostras vítreas dopadas com diferentes concentrações de íons Ce^{3+} , após excitação $\lambda_{exc} = 290nm$ e monitoramento da emissão a $\lambda_{em} = 350nm$.



4.3.4. Radioluminescência.

A Figura 22 apresenta os espectros de radioluminescência obtidos por excitação com raios X. As amostras apresentaram uma emissão larga entre 300 e 700 nm, similar a outros vidros dopados com Ce^{3+} reportados na literatura [150 - 153]. A origem da emissão pode ser atribuída às transições 5d-4f do Ce^{3+} . Com o aumento da concentração de Ce^{3+} , os espectros se deslocam para comprimentos de onda mais longos, e com aumento de intensidade, assim como observado na fotoluminescência.

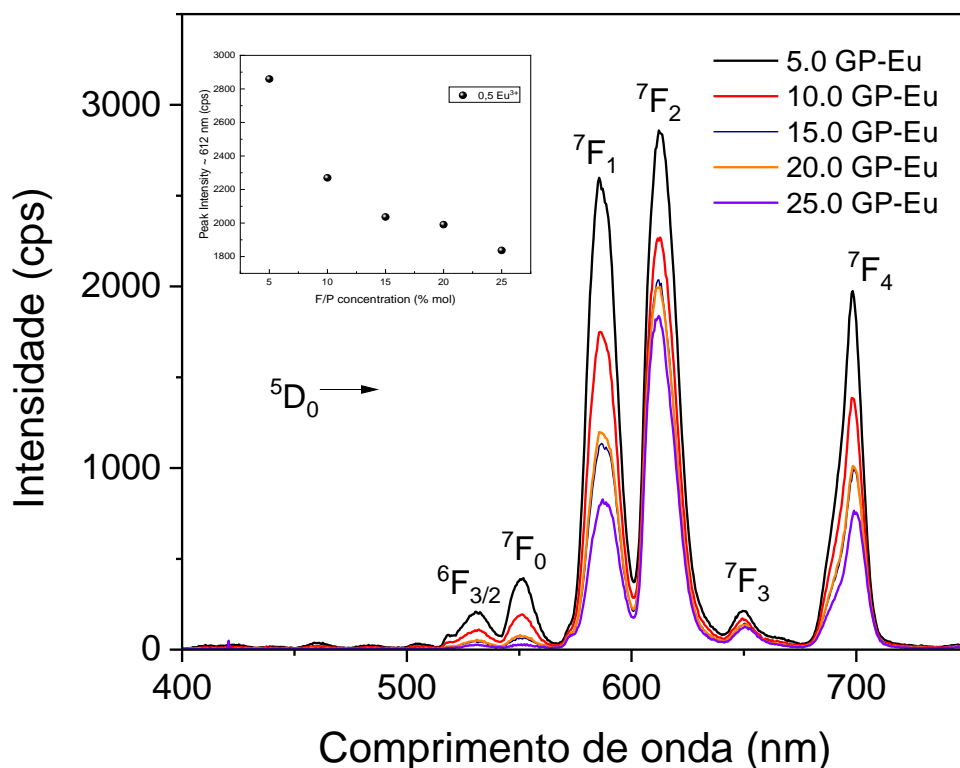
Figura 22 – Espectros de radioluminescência das amostras dopadas com 0.25 a 6 mol% Ce^{3+} .



Com o intuito de mostrar a possibilidade de utilização do íon európio também como potencial emissor para detectores de radiação, espectros de radioluminescência nas amostras previamente sintetizadas com diferentes relações P/F e concentração fixa de Eu^{3+} de 0.5 mol % foram preparadas. Na

figura 23, observa-se as emissões características do íon dopante com intensidade dependente da razão P/F. De maneira similar ao comportamento a partir de excitação por luz ultravioleta, as amostras com maior concentração de flúor apresentam maiores intensidades. Uma vez excitado, o nível emissor 5D_0 apresenta maior probabilidade de decaimento radiativo nas amostras contendo mais flúor, devido a menor energia de fônons provida por estes ligantes [154-155]. E as emissões nas regiões do verde e vermelho, são ideais para detecção por tubos fotomultiplicadores (PMT) disponíveis comercialmente em detectores de radiação e que são mais sensíveis nesta região.

Figura 23 – Radioluminescência por raios X das amostras dopadas com 0,5 %mol Eu^{3+} .



5. CONCLUSÕES

Novos vidros fluorofosfatos à base de fosfato de gálio e fluoreto de gálio no sistema vítreo, $x\text{Ga}(\text{PO}_3)_3 - (40-x)\text{GaF}_3 - 20\text{SrF}_2 - 20\text{ZnF}_2 - 20\text{BaF}_2$ foram preparados e duas metodologias de síntese foram testadas. Quando os vidros foram preparados em atmosfera redutora de bifluoreto de amônio, observou-se uma melhor qualidade óptica das amostras com transparência estendida na região ultravioleta, devido à redução de traços de impurezas de metais de transição presentes nos reagentes precursores, descrito na literatura, além da evidência de menores perdas de fluoreto durante a síntese, o que contribui para menor largura de gap devido a menor relação P/F, o que também foi evidenciado pelas menores temperaturas de transição vítrea dos vidros.

Os vidros estudados possuem larga faixa de transparência entre 200 - 4200 nm. Adicionalmente, também foi possível obter qualitativamente maiores detalhes da organização estrutural desses vidros assim como o ambiente de coordenação do íon Eu^{3+} com a relação o aumento da razão P/F. Os resultados de Raman sugerem que a estrutura dos vidros é dominada por ligações Ga-O-P e unidades ortofosfato Q^0 que aumentam de intensidade com o aumento da relação P/F, refletindo nas maiores temperaturas de transição vítrea observadas com o aumento de P/F. O ambiente químico do Eu^{3+} é caracterizado por ligações mistas fluoreto/fosfato, sendo dominada majoritariamente por ligantes fluoretos (pouca variação dos parâmetros espectroscópicos com o aumento da relação P/F, em comparação com vidros a base de alumínio descritos na literatura e que são os mais utilizados em aplicações ópticas. As amostras apresentam emissão principal observada em torno de 610 nm, tornando-os ideais para detecção por tubos fotomultiplicadores (PMT) disponíveis comercialmente.

Para os vidros dopados com Ce^{3+} , observou-se sob excitação UV intensa emissão na região de 300-500nm (transição $5d \rightarrow 4f$) com tempos de vida curto no intervalo de dezenas de nanossegundos, e aumento dos valores com o aumento da concentração de Ce. Mediante excitação por raios X, emissão larga também foi observada, semelhante a observada por excitação UV.

A partir dos resultados deste trabalho, foi possível concluir que as amostras vítreas oferecem características que os tornam materiais promissores

para cintilação, podendo ser adaptadas e testadas, em trabalhos futuros, em detectores acoplados a fotomultiplicadoras.

REFERÊNCIAS

1. Campos L. L. **Thermoluminescence of materials and its application on radiation dosimetry**, IPEN, C.P. 11049, Pinheiros, CEP 05422 - 970, São Paulo, S.P. <https://doi.org/10.1590/S0366-69131998000600007>.
2. Gong H., Yang D., Zhao X., Yun B. P. H., Lin H. **Up conversion color tunability and white light generation in Tm³⁺/Ho³⁺/Yb³⁺ doped aluminum germanate glasses**, Opt. Mater. (Amst). 32. 554–559. doi:10.1016/j.optmat.2009.11.013. 2010.
3. Nouailhetas Y., Almeida C. E. B., Pestana S. **Radiações Ionizantes e a vida**, Comissão Nacional de Energia Nuclear Rua General Severiano, 90 - Botafogo - Rio de Janeiro – RJ. 2019.
4. Novais S. M. V., da Silva R. S., Macedo Z. S., **Caracterização da radioluminescência e da termoluminescência do CdWO₄**, Grupo de Materiais Cerâmicos Avançados, Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão - SE, Brasil. SCIENTIA PLENA VOL. 6, NUM. 3. 2010.
5. Okuno E., **Efeitos biológicos das radiações ionizantes: acidente radiológico de Goiânia**, Instituto de Física da Universidade de São Paulo IF-USP, Energia, Estud. av. 27 (77), <https://doi.org/10.1590/S0103-40142013000100014>. 2013
6. Pereira M. C. C., **Desenvolvimento de detectores de radiação utilizando cristais cintiladores inorgânicos em matriz, csl. estudo de lítio e boro como candidatos a dopantes**. Instalações e Equipamentos para aplicações de Técnicas Nucleares, CTR – Centro de Tecnologia das Radiações. 1–24. doi:10.104547816/j.jlumin. 2016.
7. Vijayakumar M., Marimuthu K., **Tailoring the luminescence of Eu³⁺ co-doped Dy³⁺ incorporated aluminofluoro-borophosphate glasses for white light applications**, Lumin.178, 414 – 424. doi:10.1016/j.jlumin.2016.06.016. 2016.

8. Deng Y., Yi S., Huang J., Xian J., Zhao W., **White light emission and energy transfer in Dy³⁺/Eu³⁺ co-doped BaLa₂WO₇ phosphors**, Mater. Res. Bull. 57 85–90. doi:10.1016/j.materresbull.2014.05.035. 2014.
9. Kumar K. S., **Study of physical properties of certain borate glasses, Mahatma Gandhi University**, 2017.
10. W. Vogel, Glass Chemistry, 2a ed, doi:10.1007/s13398-014-0173-7.2. 1994.
11. Smith C. E., Brow R. K., **The properties and structure of zinc magnesium phosphate glasses**, J. Non. Crystal. Solids. 390, 51–58. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2014.02.010. 2014.
12. Alves O. L., Gimenez I. F., Mazali I. O., **Vidros, cadernos temáticos de química nova na escola**, Química nov. Na Esc. Edição Especial. 13–24. 2001.
13. Zachariasen W. H., **The atomic arrangement in glass**, J. Am. Chem. Soc. 54. 3841– 3851. doi:10.1021/ja01349a006. 1932.
14. **Ciência dos materiais multimídia, sólidos não-cristalinos**, (n.d.). <http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=11>. accessed October 17, 2022.
15. Shelby J. E., **Introduction to glass science and technology**, 2a Edição, New York, USA, 102. 2005.
16. Melo G. H. A., Dias J. D. M., Lodi T. A., Barboza M. J., Pedrochi F., Steimacher A., **Optical and spectroscopic properties of Eu₂O₃ doped CaBAI glasses**, Opt. Mater. (Amst). 98–103. doi:10.1016/j.optmat.2016.02.015. 2016.
17. Rao G. V., Reddy P. Y., Veeraiah N., **Thermoluminescence studies on Li₂O – CaF₂ – B₂O₃ glasses doped with manganese ions**, Mater. Lett. 57. 403–408. doi:S0167- 577X(02)00800-5. 2002.
18. Azmoonfar M., Hekmat-Shoar M. H., Mirzayi M., Behzad H., **Optical properties of glasses in the Li₂O-MoO₃-P₂O₅ system**, Ionics (Kiel). 15. 513–518. doi:10.1007/s11581-008-0299-8. 2009.
19. Rukang L. J. **Non-cryst.** Sol. 111 - 199. 1999.
20. Ju J. J., Kwon T. Y., Kim S. I., Kim J. H., Cha M., Yun S. I. **Spectroscopic properties of Ce³⁺ ions in a barium-sodium borate glass**, Physics Department and Research Center for Dielectric and Advanced Matter Physics, Pusan National University Pusan 609-735, South Korea, Department of Natural Sciences, Pusan National University of Technology, Pusan 608-739, South Korea Department of

Physics, Dongeui University, Pusan 614.714. South Korea, 1996.

21. Ehrt D., Carl M., Kittel T., Muller M., Seeber W. J. **Non-cryst. solids** 177 - 405. 1994.
22. Ehrt D. J. **Non-Cryst. Solids** 196 – 304. 1997.
23. Seeber W., Ehrt D., Glastech. B. **Glass Sci. Technol.** 70 - 312. 1997.
24. Ehrt D., Ebeling P. **UV transmission and radiation-induced defects in phosphate and fluoride-phosphate glasses**, U. Naturwissenschaften, Friedrich Schiller University, Otto-Schott-Institut, Fraunhoferstr. 6, D-07743 Jena, Germany, 2003.
25. Ahmed S. N. **Physics and engineering of radiation detection**. 20 Edition. 2015.
26. T. A. Lodi., **Detectors de radiação ionizante baseados em vidros fosfatos dopados com íons terras raras trivalentes**. Tese de doutorado, em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos, 2023.
27. I. Arul Rayappan, K. Marimuthu, S. Surendra Babu, M. Sivaraman, **Concentration dependent structural, optical and thermal investigations of Ce³⁺ doped fluoroborate glasses**, J. Lumin. 130. 2407–2412. doi:10.1016/j.jlumin.2010.08.002. 2010.
28. N. Rabie, A.F. Abbas, A.A. Ali, **Thermoluminescence properties of cabal glasses doped with some rare-earth metal oxides**, Indian J. Pure Appl. Phys. 37. 914–920. 1999.
29. **Inorganic scintillators market 2020 global industry trends, size, segments, competitors strategy, regional analysis, key players, statistics and growth to 2026 analysis (2020)**. Published 2020. Accessed January 24, 2023.
30. Wisniewski D., Boatner L. A., Ramey J. O., Wisniewska M., Neal J. S., Jellison G. E. **Exploratory research on the development of novel Ce³⁺ - activated phosphate glass scintillators**. IEEE Transactions on Nuclear Science. 55(6):3692-3702. doi:10.1109/TNS.2008.2007567. 2008.
31. Struebing C., Beckert M. B., Nadler J. H., Kahn B., Wagner B., Kang Z. **Optimization of a gadolinium-rich oxyhalide glass scintillator for gamma ray spectroscopy**. Journal of the American Ceramic Society. 101(3):1116-1121. doi:10.1111/jace.15273.2018.
32. Fu J., Kobayashi M., Sugimoto S., Parker J. M. **Eu³⁺-activated heavy scintillating glasses**. **Materials Research Bulletin**. 43(6):1502-1508.

doi:10.1016/j.materresbull.2007.06.024. 2008.

33. Zhang Y., Ding N., Zheng T., Jiang S., Han B., Lv J. **Effects of Ce³⁺ sensitizer on the luminescent properties of Tb³⁺ activated silicate oxyfluoride scintillating glass under UV and X-ray excitation.** Journal of Non-Crystalline Solids. 441:74-78. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2016.03.021. 2016.
34. Lecoq P., Gektin A., Korzhik M. **Inorganic scintillators for detector systems.** 2a Edition. 2019.
35. Braga M. H., M Subramaniyam C., Murchison A. J., Goodenough J. B. **Nontraditional, safe, high voltage rechargeable cells of long cycle life.** Journal of the American Chemical Society. 140(20):6343-6352. doi:10.1021/jacs.8b02322. 2018.
36. Sun Y. P., Xia X. Bin, Qia Y. B., et al. **Properties of phosphate glass waste forms containing fluorides from a molten salt reactor.** Nuclear Science and Techniques. 27(3):1-7. doi:10.1007/s41365-016-0059-9. 2019.
37. Zanutto E. D., Mauro J. C. **The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate.** Journal of Non-Crystalline Solids. 471(April):490-495. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019. 2017.
38. Lichtenstein L., Heyde M., Freund H. J. **Crystalline-vitreous interface in two-dimensional silica.** Physical Review Letters. 109(10):1-5. doi:10.1103/PhysRevLett.109.106101. 2012.
39. Jiang Z. H., Zhang Q. Y. **The structure of glass: A phase equilibrium diagram approach.** Progress in Materials Science. 61(August 2013):144-215. doi:10.1016/j.pmatsci.2013.12.001. 2014.
40. Sun K. H. **Fundamental condition of glass formation.** Journal of the American Ceramic Society. 30(9):277-281. doi:10.1111/j.1151-2916.1947.tb19654.x. 1947.
41. Zachariasen W. H. **The atomic arrangement in glass.** Journal of the American Chemical Society. doi:10.1021/ja01349a006. 1932.
42. Kiani A., Lakhkar N. J., Salih V., et al. **Titanium-containing bioactive phosphate glasses.** Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 370(1963):1352-1375. doi:10.1098/rsta.2011.0276. 2012.
43. Keeffe M. O., Navrotsky A. **Structure and bonding in crystals.** 1989.
44. Marasinghe G. K., Karabulut M., Ray C. S., et al. **Properties and**

- structure of vitrified iron phosphate nuclear waste forms.** Journal of Non-Crystalline Solids. 263:146-154. doi:10.1016/S0022-3093(99)00631-6. 2000.
45. Cabal B., Alou L., Cafini F., et al. **A new biocompatible and antibacterial phosphate free glass-ceramic for medical applications.** Scientific Reports. 4(c):1-9. doi:10.1038/srep05440. 2014.
46. Boatner L. A., Sales B. **Lead iron phosphate glass as a containment medium for disposal of high-level nuclear waste.** (19). <https://patents.google.com/patent/US4847008A/en>.1986.
47. Kesavulu C. R., Almeida S. A. C., Dousti M. R., Dantas N. O., De Camargo A. S. S., Catunda T. **Concentration effect on the spectroscopic behavior of Tb³⁺ ions in zinc phosphate glasses.** Journal of Luminescence. 165:77-84. doi:10.1016/j.jlumin.2015.04.012. 2015.
48. Galleani, G., Santagneli, S., Messaddeq, Y., Oliveira, J. M., Eckert, H. **Rare-earth doped fluoride phosphate glasses: Structural foundations of their luminescence properties.** Phys. Chem. Chem. Phys. 19nd Ed. São Carlos. 21612-21624 P. 2017.
49. Oliveira, J. M., Uesbeck, T., Gonçalves, T.S. M., Pizani C.J., Camargo, A. S. S., Hellmut E. **Network structure and rare-earth ion local environments in fluoride phosphate photonic glasses studied by solid-state NMR and electron paramagnetic resonance spectroscopies.** The Journal of Physical Chemistry C, J. Phys. Chem. C. 24574 - 24587. American Chemical Society, 1932-744. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b08088, 2015.
50. Oliveira, J. M., Gonçalves, T. S., Ferrari, C., Magon, C. J., Pizani, P. S., Camargo, A. S. S., Hellmut, E. **Structure–property relations in fluorophosphate glasses: An integrated spectroscopic strategy.** doi: 10.1021/acs.jpcc.6b11405. 2017. The Journal of Physical Chemistry C. JO - J. Phys. Chem. C., American Chemical Society. 1932-7447. 2017.
51. Galleani G., Doerenkamp C., Santagneli S., Magon C. J., De Camargo A. S. S., Eckert H. **Compositional optimization of emission properties for rare-earth doped fluoride phosphate glasses: Structural investigations via NMR, EPR, and optical spectroscopies.** Journal of Physical Chemistry C. 2019. doi:10.1021/acs.jpcc.9b10851. 2019.
52. Dousti M. R., Poirier G. Y., De Camargo A. S. S. **Structural and spectroscopic characteristics of Eu³⁺-doped tungsten phosphate glasses.**

- Optical Materials. 45:185-190. doi:10.1016/j.optmat.2015.03.033. 2015.
53. Dousti M. R., Poirier G. Y., de Camargo A. S. S. **Tungsten sodium phosphate glasses doped with trivalent rare earth ions (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} and Er^{3+}) for visible and near-infrared applications.** Journal of Non-Crystalline Solids. 530. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2019.119838. 2020.
54. Nikl M., Nitsch, K., Mihokova E., Solovieva, N., Mares, J. A., Fabeni, P., Pazzi, G. P., Martini, M., Vedda, A., Baccaro S. **Efficient radioluminescence of the doped Na – Gd phosphate glasses.** Applied Physics Letters. 77:2159-2161. doi:10.1063/1.1315337. 2000.
55. He D., Yu C., Cheng J., Li S., Hu L. **Energy transfer between Gd^{3+} and Tb^{3+} in phosphate glass.** Journal of Rare Earths. 29(1):48-51. doi:10.1016/S1002-0721(10)60392-4. 2014.
56. Brow R. K. **Review: the structure of simple phosphate glasses.** Journal of Non-Crystalline Solids. 263:1-28. doi:10.1016/S0022-3093(99)00620-1. 2000.
57. Galleani G., Santagneli S. H., Messaddeq Y., de Oliveira M., Eckert H. **Rare-earth doped fluoride phosphate glasses: structural foundations of their luminescence properties.** Phys Chem Phys. 19(v):21612-21624. doi:10.1039/C7CP03927A. 2019.
58. Ibrahim S., Morsi M. **Effect of increasing Fe_2O_3 content on the chemical durability and infrared spectra of (25 - X) Na_2O -x Fe_2O_3 -25 PbO -50 SiO_2 glasses.** Materials Chemistry and Physics. 138(2-3):628-632. doi:10.1016/j.matchemphys.2012.12.030. 2013.
59. Hamzah H., Arifin R., Ghoshal S. K. **Reduction of hygroscopicity in zinc-calcium-phosphate glass via iron-oxide incorporation.** Solid State Phenomena. 268 SSP:82-86. doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.268.82. 2017.
60. Kofuji H., Yano T., Myochin M., Matsuyama K., Okita T., Miyamoto S. **Chemical durability of iron-phosphate glass as the high-level waste from pyrochemical reprocessing.** Procedia Chemistry. 7:764-771. doi:10.1016/j.proche.2012.10.116. 2012.
61. Day D. E., Wu Z., Ray C. S., Hirma P. **Chemically durable iron phosphate glass waste forms.** Journal of Non-Crystalline Solids. 241(1):1-12. doi:10.1016/S0022-3093(98)00759-5. 1998.
62. De Araujo C. C., Strojek W., Zhang L., et al. **Structural studies of NaPO_3 - WO_3 glasses by solid state NMR and Raman spectroscopy.** Journal of

Materials Chemistry. 16(32):3277-3284. doi:10.1039/b605971f. 2006.

63. Carnall W. T., Good G. L., Rafnak K., Rana R. S. **A systematic analysis of the spectra of lanthanides doped into single crystals LaF₃**. The Journal of Chemical Physics. 90(7):3443-3457. doi:10.1063/1.455853. 1989.

64. Wantana N., Kaewnuam E., Ruangtaweep Y., et al. **Radio, cathodo and photoluminescence investigations of high density WO₃-Gd₂O₃-B₂O₃ glass doped with Tb³⁺**. Radiation Physics and Chemistry. 164(May):108350. doi:10.1016/j.radphyschem.2019.108350. 2019.

65. Flakus F. N. **Radiation detection detecting and measuring ionizing radiation - a short history**. IEAE Bulletin. 23(4):31-36. 1981.

66. Mould R. F. **The early history of x-ray diagnosis with emphasis on the contributions of physics 1895-1915**. Physics in Medicine and Biology. 40(11):1741-1787. doi:10.1088/0031-9155/40/11/001. 1995.

67. Cerrito L. **Radiation and Detectors: Introduction to the physics of radiation and detection devices**. 1a Edition. 1995.

68. Bizarri G. **Scintillation mechanisms of inorganic materials: From crystal characteristics to scintillation properties**. Journal of Crystal Growth. 312(8):1213-1215. doi:10.1016/j.jcrysgro.2009.12.063. 2010.

69. Yanagida T. **Inorganic scintillating materials and scintillation detectors**. Proceedings of the Japan Academy. 94(2):75-97. doi:10.2183/pjab.94.007. 2018.

70. Delft C. W. E., Van E. **Inorganic scintillators in medical imaging**. Physics in Medicine and Biology. 85:R85-R106. doi:10.1016/S0168-9002(03)01542-0. 2002.

71. Anderson D. G., Dracass J., Flanagan T. P. **Luminescent Glasses for use in the Detection of Nuclear Radiation**. Journal of Electronics and Control. 7(5):463-464. doi:10.1080/00207215908937233. 1959.

72. Jiang C., Zeng Q. **Scintillation luminescence of cerium-doped borosilicate glasses containing rare-earth oxide**. Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics II. 4141:316-323. doi:10.1117/12.407593. 2000.

73. Kielty M. W., Dettmann M., Herrig V., et al. **Investigation of Ce³⁺ luminescence in borate-rich borosilicate glasses**. Journal of Non-Crystalline Solids. 471(June):357-361. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2017.06.022. 2017.

74. Fu Z., Xu P., Yang Y., et al. **Study on luminescent properties of Ce³⁺ sensitized Tb³⁺ doped gadolinium borosilicate scintillating glass.** *Journal of Luminescence*. 196. doi:10.1016/j.jlumin.2017.12.070. 2018
75. Yao Y., Liu L., Zhang Y., Chen D., Fang Y., Zhao G. **Optical properties of Ce³⁺ doped fluorophosphates scintillation glasses.** *Optical Materials*. 51:94-97. doi:10.1016/j.optmat.2015.11.026. 2016.
76. Vogel W. **Glass Chemistry**. 2a Edition. 2014.
77. Affatigato M. **Modern Glass Characterization**. 1a Edition. 2015.
78. Musgraves J. D., Hu J., Calvez L. **Handbook of Glass**. 1a Edition. 2019.
79. Skoog D. A., Holler F. J., Crouch R. S. **Principles of Instrumental Analysis**. 7a Edition. 2018.
80. Ferraro J. R., Nakamoto K., Brown C. W. **Introductory Raman Spectroscopy**. 2a Edition. 2002.
81. Larkin P. **IR and Raman Spectroscopy - Principles and Spectral Interpretation**. 1a Edition. 2011.
82. Lapa A., Cresswell M., Campbell I., et al. **Ga and Ce ion-doped phosphate glass fibers with antibacterial properties and their composite for wound healing applications.** *Journal of Materials Chemistry B*. 7(44):6981-6993. doi:10.1039/c9tb00820a. 2019.
83. Soltani I., Hraiech S., Horchani-Naifer K., Elhouichet H., Gelloz B., Férid M. **Growth of silver nanoparticles stimulate spectroscopic properties of Er³⁺ doped phosphate glasses: Heat treatment effect.** *Journal of Alloys and Compounds*. 686. doi:10.1016/j.jallcom.2016.06.027. 2019.
84. Soltani I., Hraiech S., Horchani-Naifer K., Elhouichet H., Férid M. **Effect of silver nanoparticles on spectroscopic properties of Er³⁺ doped phosphate glass.** *Optical Materials*. doi:10.1016/j.optmat.2015.05.003. 2015.
85. Zhang Y., Ding N., Zheng T., Jiang S., Han B., Lv J. **Effects of Ce³⁺ sensitizer on the luminescent properties of Tb³⁺ activated silicate oxyfluoride scintillating glass under UV and X-ray excitation.** *Journal of Non-Crystalline Solids*. 441:74-78. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.03.021. 2016.
86. Le Q. H., Palenta T., Benzine O., et al. **Formation, structure and properties of fluoro-sulfo-phosphate poly-anionic glasses.** *Journal of Non-Crystalline Solids*. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.09.043. 2017.

87. Fukunaga J., Bando R., Ota R., Yoshida N. **Raman Spectra and Structure of Glasses in the System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$** . Journal of the Ceramic Society of Japan. doi:10.2109/jcersj.96.634. 1988.
88. Manzani D., Fernandes R. G., Messaddeq Y., Ribeiro S. J. L., Cassanjes F. C., Poirier G. **Thermal, structural and optical properties of new tungsten lead-pyrophosphate glasses. Optical Materials.** doi:10.1016/j.optmat.2011.02.041. 2011.
89. Velli L., Varsamis C. P.; Kamitsos E. **Structural investigation of metaphosphate glasses Structural investigation of metaphosphate glasses.** Phys Chem Glasses. 178-181. 2017.
90. Hee P., Christensen R., Ledemi Y., et al. **Properties and structural investigation of gallophosphate glasses by ^{71}Ga and ^{31}P nuclear magnetic resonance and vibrational spectroscopies.** Journal of Materials Chemistry C. doi:10.1039/c4tc01024h. 2014.
91. Poirier G., Messaddeq Y., Ribeiro S. J. L., Poulain M. **Structural study of tungstate fluorophosphate glasses by Raman and X-ray absorption spectroscopy.** Journal of Solid State Chemistry. doi:10.1016/j.jssc.2004.10.032. 2014
92. Manzani D., Fernandes R. G., Messaddeq Y., Ribeiro S. J. L., Cassanjes F. C., Poirier G. **Thermal, structural and optical properties of new tungsten lead-pyrophosphate glasses. Optical Materials.** doi:10.1016/j.optmat.2011.02.041. 2011.
93. Ren J., Eckert H. **Intermediate role of gallium in oxidic glasses: Solid state NMR structural studies of the $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{NaPO}_3$ system.** Journal of Physical Chemistry C. doi:10.1021/jp504023k. 2014.
94. Santos J. F. M., Terra I. A. A., Astrath N. G. C., et al. **Mechanisms of optical losses in the $^5\text{D}_4$ and $^5\text{D}_3$ levels in Tb^{3+} doped low silica calcium aluminosilicate glasses.** Journal of Applied Physics. doi:10.1063/1.4906781. 2015.
95. Sontakke A. D., Annapurna K. **Study on Tb^{3+} containing high silica and low silica calcium aluminate glasses: Impact of optical basicity. Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.** 94:180-185. doi:10.1016/j.saa.2012.03.052. 2012.
96. Shionoya S., Yen W. M., Yamamoto H **Phosphor Handbook.** 2a Edition.

2006.

97. Silveira R. M. C. F., Bazzo, W. **Ciência, Tecnologia E Suas Relações Sociais: A Percepção De Geradores De Tecnologia E Suas Implicações Na Educação Tecnológica**. Ciência & Educação. Bauru. 681-694 P. 2009.

98. Varshneya A., Mauro, J. C., **Fundamentals of Inorganic Glasses**, 3.Ed. [S.I.]: 2019.

99. Kreidl, N. J. Uhlmann, D. R. Kreidl, N. J. **Inorganic Glass-Forming Systems in Glass: Science & Technology**, 2nd Ed., Academic Press, New York, 107–300 P. 1983.

100. Vogel W. **Chemistry of Glass**, American Ceramic Society, [S.I.]: 1985.

101. Jones J., Clare A. **Bio-Glasses: An Introduction**, John Wiley & Sons, [S.I.]: 2012.

102. Pye L. D., O'keefe, J. G., Frechette, V. D., **Natural Glasses**, North Holland Publ. [S.I.]: 1984.

103. Doris M., Hellmut E., **Review on the structural analysis of fluoride-phosphate and fluoro-phosphate glasses**, Journal Of Non-Crystalline Solids: X. [S.I.]; 2019.

104. Oliveira M., Gonçalves T. S., Ferrari C., Magon C. J., Pizani P. S., Camargo A. S. S., Hellmut E. **Structure–property relations in fluorophosphate glasses: An Integrated Spectroscopic Strategy**, The Journal of Physical Chemistry C. 121 p. 2017.

105. Galleani G. Santagneli S. H., Ledemi Y., Messaddeq Y., Janka O., Pöttgen R., Hellmut E. **Ultraviolet upconversion luminescence in a highly transparent triply-doped Gd^{3+} – Tm^{3+} – Yb^{3+} fluoride–phosphate glasses**, The Journal Of Physical Chemistry C. [S.I.]: 122 P. 2018.

106. Struebing C., Beckert M. B., Nalder J. H., Kahn B., Wagner B., Kang Z., **Optimization of a gadolinium-rich oxyhalide glass scintillator for gamma ray spectroscopy**. J. Am. Ceram. Soc. 3rd Ed. [S.I.]: 1116–1121 P. 2018.

107. Georges C. M. M. **Preparação e caracterização estrutural dos vidros fluorofosfatos a base de $In(PO_3)_3$** . Tese de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

108. Hureau C. **Syntheses, X-Ray structures, solid state**

high-field electron paramagnetic resonance, and density-functional theory investigations on chloro and aqua mini mononuclear complexes with amino-pyridine pentadentate ligands. Inorganic Chemistry, 20nd Ed. [S.I.]: 9238-9247p. 2009.

109. Neto W. T. **Preparação e caracterização estrutural de vidros dopados com érbio**, Tese de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2005.

110. Mackenzie R. C. **Differential thermal analysis**, 2nd Ed, Academy Press, London, 1996.

111. Möncke D., Ehrt D., Velli L. L., Varsamis C. P. E., Kamitsos E. I. **Structure and Properties of mixed phosphate and fluoride glasses**, Phys. Chem. Glass. J. Glass. Sci. Technol. part B. [S.I.]: 67–71 p. 2005.

112. Natura U., Feurer T., Ehrt D., **Kinetics of uv laser radiation defects in high performance glasses**, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. With Mater. Atoms. [S.I.]: 470–475 p. 2000.

113. Wang P. Lu M. Gao F. Guo H. Xu Y. Hou C. Zhou Z. Peng P. **Luminescence in the fluoride-containing phosphate-based glasses: A possible origin of their high resistance to nanosecond pulse laser-induced damage**, Sci. [S.I.]: 85-93 p.2015.

114. Pope M. I., Judd M. D., **Differential thermal analysis**, London. 1977.

115. Kamitsos, E.I. Chryssikos, G.D. **Borate Glass Structure by Raman and Infrared Spectroscopies**, J. Mol. Structure [S.I.]: 1-16 p. 1996.

116. Meera B. N., Sood A. K., Chandrabhas N., Ramakrishna J. **Raman study of lead borate glasses**, J. Non Cryst. Solids. [S.I.]: 224-230 p. 1994.

117. Filho S., Guedes A. G., Freire I., Filho M. P. T. C., Custódio M.C.C., Lebullenger R. M., Hermandes A. C. **Raman spectroscopy study of high B₂O₃ content lead fluoroborate glasses**, Raman Spect. 30nd Ed, [S.I.]: 525-529 P. 1993.

118. Yue Y., Shao C., Kang S., Wang F., Wang X., He D., Chen W., Hu L. **Relationship investigation of structure and properties of Nd³⁺: Ga₂O₃-Al₂O₃-Pbo-Cao Via Raman, Infrared, NMR And EPR Spectroscopy**, Journal Of Non-Crystalline Solids, [S.I.]: 201-207 p. 2018.

119. Essig S., Allebé C., Remo T., Geisz J. F., Steiner M. A., Horowitz K.,

Barraud L. W. J. S., Schnabel M. **Raising the one-sun conversion efficiency of III-V/Si solar cells to 32,8% for two junctions and 35,9% for three junctions.** Nature Energy. [S.I.]: 2017.

120. Feng D., He Q., Lu M., Li W., Song W., Wang P., Peng B. **Investigations on the photoluminescence spectra and its defect-related nature for the ultraviolet transmitting fluoride-containing phosphate-based glasses,** J. Non. Cryst. Solids. [S.I.]: 130– 137 P. 2015.

121. Cui S., Li J., Zeng H., Zhang L., **Regulation of Y_2O_3 on glass stability of Ga_2O_3 - rich oxyfluoride glasses,** Journal of Non-Crystalline Solids, [S.I.]: 222-234 P. 2021.

122. Charton P., Armand P. **X-Ray absorption and Raman characterizations of TeO_2 – Ga_2O_3 glasses,** Journal of Non-Crystalline Solids. [S.I.]: 307-315 P. 2004.

123. Ehrt D., Ebeling P., Natura U. **UV transmission and radiation-induced defects in phosphate and fluoride–phosphate glasses.** Journal of Non-Crystalline Solids, V. 263–264, P. 240–250, 2000.

124. Gan F. **Optical properties of fluoride glasses: A review.** Journal of non-crystalline solids, V. 184, P. 9–20, 1995.

125. Ehrt D. **Fluoroaluminate glasses for lasers and amplifiers.** Current opinion in solid state and materials science, V. 7, N. 2, P. 135–141, 2003.

126. Lucas, J.; Smektala, F.; Adam, J. L. **Fluorine in optics.** Journal of Fluorine Chemistry, V. 114, N. 2, P. 113–118, 2002.

127. Varshneya A. K. **Fundamentals of inorganic glasses.** Boston: Academic Press, 1993.

128. Rao K. J. **Structural chemistry of glasses.** Amsterdam; New York: Elsevier Science, 2002.

129. Zallen R. **The Physics of amorphous solids.** New York: Wiley-Vch, 1983.

130. McQuarrie D. A., Simon J. D. **Molecular thermodynamics.** Sausalito, Calif: University Science Books, 1999.

131. Zhang M., et al. **Variation of glass transition temperature T_g , with average coordination number $\langle M \rangle$, in network glasses: Evidence of a threshold behavior in the slope at the rigidity percolation threshold $\langle M \rangle = 2.4$).** Journal of Non-Crystalline Solids, V. 151, N. 1–2, P. 149–154, 1992.

132. Micoulaut M.; Phillips J. C. **Onset of rigidity in glasses: From random, to self-organize networks.** *Journal of Non-crystalline solids*, V. 353, N. 18–21, P. 1732–1740, 2007.
133. Nazabal V. et al. **Fluoride and oxyfluoride glasses for optical applications.** *Journal of Fluorine Chemistry*, V. 134, P. 18–23. Special Issue: Fluorine Chemistry in France. 72. 2012.
134. Doualan J. L., et al. **Excited-state absorption and up-conversion losses in the Nd-doped glasses for high-power lasers.** *Physical Review B*, V. 62, N. 7, P. 4459–4463, 2000.
135. Tick P. A., et al. **Transparent glass ceramics for 1300 nm amplifier applications** *journal of applied physics*, V. 78, N. 11, P. 6367–6374, 1995.
136. Dejneka M. J. **The luminescence and structure of novel transparent oxyfluoride glass-ceramics.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, V. 239, N. 1–3, P. 149–155, 1998.
137. Shirakawa A., et al. **Diode-pumped mode-locked Yb³⁺:Y₂O₃ ceramic laser optics express**, V. 11, N. 22, P. 2911. 2003.
138. Tokorozawa M., et al. **Diode-pumped ultrashort-pulse generation based on Yb³⁺:Sc₂O₃ and Yb³⁺:Y₂O₃ ceramic multi-gain-media oscillator.** *Optics Express*, V.17, N. 5, P. 3353–3361, 2009.
139. Weber M. J. **Science and technology of laser glass.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, V. 123, N. 1–3, P. 208–222, 1990.
140. Stevic S., Aleksic R., Backovic N. **Influence of fluorine on thermal properties of fluorophosphates glasses.** *Journal American Ceramics Society*, V. 70n. 10, P. 264-265, 1987.
141. Kodiaks I., et al. **Structure and properties of mixed strontium–manganese metaphosphate glasses.** *Journal Of Physical Chemistry C*, V. 114, N. 19, P. 9125–9138, 2010.
142. Nelson B. N., Exarches G. J. **Vibrational spectroscopy of cation-site interactions in phosphate glasses.** *Journal of chemical physics*, V. 71, N.7, P. 2739–2747, 1979.
143. Möncke D., Ehart D. **Structure and properties of mixed phosphate and fluoride glasses.** *Physics and chemistry of glasses*, V. 46, N. 2, P. 67–71, 2005.

144. Tsuchida J., et al. **Cation distribution and local order in mixed sodium metaphosphate glasses**. *Journal of physical chemistry C*, V. 116, N. 46, P. 24449–24461, 2012.
145. **Scales**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, V. 354, N. 15–16, P. 1703–1714, 2008.
146. Tischendorf B., et al. **A study of short and intermediate range order in zinc phosphate glasses**. *Journal of non-crystalline Solids*, V. 282, N. 2–3, P. 147–158, 2001.
147. Möncke D., Eckert H. **Review on the structural analysis of fluoride-phosphate and fluoro-phosphate glasses**, *Journal of non-crystalline solids: X*, Volume 3, 100026, Issn 2590-1591. 2019.
148. Galleani G., Ledemi Y., Filho E. S. L., Morency S., Delaizir G., Chenu S., Duclere J. R., Messaddeq Y., **UV transmitting step-index fluorophosphates glass fiber fabricated by the crucible technique**, *Optical Materials*, Volume 64, Pages 524-532, Issn 0925-3467. 2017.
149. Pinto I. C., Galleani G., Jacobsohn L. G., Ledemi Y., Messaddeq Y., Camargo A. S. S. **Fluorophosphates glasses doped with Eu^{3+} and Dy^{3+} for X-ray radiography**, *Journal of alloys and compounds*, Volume 863, 158382, Issn 0925-8388. 2021.
150. Wisniewski D., Boatner L. A., Ramey J. O., Wisniewska M., Neal J. S., Jellison G. E. **Exploratory research on the development of novel Ce^{3+} activated phosphate glass scintillators**. *Ire transactions on nuclear science*. 55(6):3692-3702. Doi:10.1109/Tns.2008.2007567. 2008.
151. Struebing C., Beckert M. B., Nadler J. H., Kahn B., Wagner B., Kang Z. **Optimization of a gadolinium-rich oxyhalide glass scintillator for gamma ray spectroscopy**. *Journal of the american ceramic society*. 101(3):1116-1121. doi:10.1111/jace.15273. 2018.
152. Fu J., Kobayashi M., Sugimoto S., Parker J. M. **Eu^{3+} activated heavy scintillating glasses**. *Materials research bulletin*. 43(6):1502-1508. doi:10.1016/j.materresbull.2007.06.024. 2018.
153. Lecoq P., Gektin A., Korzhik M. **Inorganic Scintillators for Detector Systems**. 2a Edition. 2017.
154. Hench L. L. The story of Bioglass®. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**. 17(11):967-978. doi:10.1007/s10856-006-0432-z. 2016.

155. Braga M. H., M Subramaniam C., Murchison A. J., Goodenough J. B. **Nontraditional, Safe, High Voltage Rechargeable Cells of Long Cycle Life.** Journal of the American Chemical Society. 140(20):6343-6352. doi:10.1021/jacs.8b02322. 2018.
156. Sun Y. P., Xia X. Bin, Qia Y. B., et al. **Properties of phosphate glass waste forms containing fluorides from a molten salt reactor.** Nuclear Science and Techniques. 27(3):1-7. Doi:10.1007/s41365-016-0059-9. 2018.