



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

RAYSSA LIMA COSTA COURA

TESE DE DOUTORADO

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES  
COMPÓSITOS DE POLIESTIRENO E CINTILADORES PARA  
APLICAÇÃO EM DETECTORES DE RADIAÇÃO

SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL

NOVEMBRO DE 2022

**“PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES  
COMPÓSITOS DE POLIESTIRENO E CINTILADORES PARA  
APLICAÇÃO EM DETECTORES DE RADIAÇÃO”**

**Rayssa Lima Costa Coura**

Tese submetida ao corpo docente do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de DOUTOR em CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:



Documento assinado digitalmente  
MARIO ERNESTO GIROLDO VALERIO  
Data: 23/11/2022 11:37:01-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

---

Prof. Dr. Mário Ernesto Giroldo Valerio



Documento assinado digitalmente  
JOSE JOATAN RODRIGUES JUNIOR  
Data: 24/11/2022 09:08:28-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

---

Prof. Dr. Jose Joatan Rodrigues Júnior

---

Profa. Dra. Veronica de Carvalho Teixeira



Documento assinado digitalmente  
IARA DE FATIMA GIMENEZ  
Data: 24/11/2022 06:22:54-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

---

Profa. Dra. Iara de Fátima Gimenez



Documento assinado digitalmente  
RONALDO SANTOS DA SILVA  
Data: 25/11/2022 06:19:08-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

---

Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL.

Novembro/2022

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

C858p Coura, Rayssa Lima Costa  
Produção e caracterização de filmes compósitos de poliestireno e cintiladores para aplicação em detectores de radiação / Rayssa Lima Costa Coura ; orientador Mário Ernesto Giroldo Valerio. - São Cristóvão, 2022.  
156 f. : il.

Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) –  
Universidade Federal de Sergipe, 2022.

1. Filmes finos – Propriedades óticas. 2. Fluoretos. 3. Poliestireno. 4. Luminescência. I. Valerio, Mário Ernesto Giroldo Orient. II. Título.

CDU 66.017

“É graça divina começar bem. Graça maior persistir na caminhada certa. Mas graça das graças é não desistir nunca.” (Dom Hélder Câmara)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter sido o meu guia e fortaleza durante todos os momentos dessa caminhada. Obrigada por todas as vezes em que me levantou e me deu forças para seguir em frente.

Aos meus pais, Aderci e Antônio, por todo o amor, apoio e dedicação. Vocês são a minha base. Obrigada por sempre me guiarem pelos caminhos do bem. Agradeço também aos meus irmãos, Iggor e Nathália, por todo o carinho. Meu coração é cheio de gratidão por tê-los em minha vida.

Ao meu noivo, Lucas Henriques, por todo o amor e incentivo. Obrigada por sempre estar perto, nos momentos bons e ruins, me ajudando e trazendo leveza para os meus dias.

Aos meus demais familiares, por todo o amor. Mesmo na distância, vocês se fazem presentes e tornam os meus dias mais felizes.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Mário Ernesto Giroldo Valerio, pela oportunidade, confiança, orientação e ensinamentos transmitidos no decorrer deste trabalho. Obrigada por contribuir com a minha formação acadêmica.

Agradeço também ao meu co-orientador, Dr. Adriano Borges Andrade, por todo o conhecimento e apoio que foram fundamentais para o desenvolvimento desta pesquisa.

À Prof. Dra. Zélia Macedo, por todas as sugestões e contribuições que foram feitas em cada etapa do trabalho. Obrigada por toda atenção e confiança dadas ao longo da pesquisa.

Aos meus colegas do Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais (LPCM), por todas as conversas, risadas e palavras de estímulo durante esses anos de pesquisa. Obrigada por tornarem essa jornada mais alegre.

A Universidade Federal de Sergipe e ao P<sup>2</sup>CEM pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro fornecido.

A todos que de alguma forma torceram por mim e contribuíram para este trabalho.

## **Produção Científica no Período**

### **Artigo Completo Publicado**

Coura, R. L. C., Andrade, A. B., Monteiro, T. J., Novais, S. M. V., Macedo, Z. S., Valerio, M. E. G., “Photoluminescent properties of BaF<sub>2</sub> scintillator-polystyrene composite films under vacuum ultraviolet radiation,” *Materials Research Bulletin*, vol. 135, no. 111159 November 2020, 2021.

### **Apresentações de Trabalhos**

Coura, R.L.C., Andrade, A. B., Macedo, Z. S., Valerio, M. E.G., V. C. Teixeira, “Spatial distribution of LiYF<sub>4</sub>:Ce,Tb scintillator in polystyrene matrix using X-ray mapping”. 2022. Trabalho Apresentado no 32st LNLS Annual Users´ Meeting (RAU).

Coura, R.L.C., Andrade, A. B., Macedo, Z. S., Lilge, T. S., Valerio, M.E.G., “Luminescent properties of LiYF<sub>4</sub> scintillator-polystyrene composite films for X-ray detection”. 2022. Trabalho Apresentado no EuroDIM: 14th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials.

Coura, R.L.C., Andrade, A. B., Macedo, Z. S., Valerio, M.E.G., “Luminescent composite films based on LiYF<sub>4</sub>:RE scintillators and polystyrene for application in radiation detectors”. 2022. Trabalho Apresentado no Encontro de Outono da Sociedade Brasileira de Física.

Coura, R. L. C., Andrade, A. B., Monteiro, T. J., Novais, S. M. V., Macedo, Z. S., Valerio, M. E. G.. “Photoluminescent properties of BaF<sub>2</sub> scintillator-polystyrene composite films under vacuum ultraviolet radiation”. 2021. Trabalho Apresentado na Escola Ricardo Rodrigues de Luz Síncrotron, promovida pelo Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

Coura, R.L.C., Andrade, A. B., Macedo, Z. S., Valerio, M. E. G., “Tunable emission in BaF<sub>2</sub> scintillator-polystyrene composite films”. 2021. Trabalho Apresentado no 31st LNLS Annual Users´ Meeting (RAU).

Coura, R.L.C., Andrade, A. B., Monteiro, T. J., Macedo, Z. S., Valerio, M. E. G.. “Synergistic effect in BaF<sub>2</sub> scintillator-polystyrene composite Films”. 2020. Trabalho Apresentado no International Conference on Defects in Insulating Materials.

Coura, R.L.C., Andrade, A. B., Macedo, Z. S., Valerio, M.E.G., “Composite films based on BaF<sub>2</sub> with polymer matrix for X-ray detection”. 2019. Trabalho Apresentado no Encontro de Outono da Sociedade Brasileira de Física.

Resumo da Tese apresentada ao P<sup>2</sup>CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (D.Sc.)

## PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES COMPÓSITOS DE POLIESTIRENO E CINTILADORES PARA APLICAÇÃO EM DETECTORES DE RADIAÇÃO

Rayssa Lima Costa Coura

Novembro/2022

Orientador: Prof. Dr. Mário Ernesto Giroldo Valerio

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

### RESUMO

Neste trabalho foram produzidos filmes compósitos autossustentáveis de partículas de BaF<sub>2</sub> e LiYF<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln = Tb, Ce), incorporadas separadamente, em matriz de poliestireno (PS). Os fluoretos foram sintetizados pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas. As fases cristalinas dos pós foram caracterizadas por difração de raios X (DRX). A morfologia e o tamanho das partículas foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), revelando a formação de nanopartículas para o BaF<sub>2</sub> e micropartículas para o LiYF<sub>4</sub>. Para os filmes de PS e BaF<sub>2</sub>, medidas de fotoluminescência (PL) mostraram que éxcitons auto-armadilhados das nanopartículas de BaF<sub>2</sub> incorporadas na matriz polimérica são excitados a 5,6 eV, devido ao efeito sinérgico, envolvendo efeito antena e transferência de energia Förster. A partir das coordenadas cromáticas, observou-se que a luz de emissão pode ser sintonizável em diferentes tons de cores entre azul e verde, tornando os filmes úteis para novas aplicações em dispositivos emissores de luz. Para os filmes de PS e LiYF<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup>, os resultados de fotoluminescência mostraram que a co-dopagem com Tb,Ce leva a um forte aumento na emissão verde do Tb. Essa emissão é compatível com a sensibilidade espectral do sensor de imagem dos dispositivos de carga acoplada (CCD). Medidas de radioluminescência (RL) foram realizadas para investigar a eficiência da emissão de luz dos filmes sob excitação de raios X. A microestrutura da seção transversal de fratura dos filmes foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) e mapeamento por fluorescência de raios X (XRF) e por luminescência óptica excitada por raios X (XEOL). As imagens obtidas mostraram que a concentração da solução precursora de poliestireno afeta a distribuição do cintilador no corpo dos filmes e, consequentemente, influencia o processo de emissão. Os resultados indicam que os filmes são potenciais candidatos para uso em dispositivos cintiladores com alta eficiência.

Palavras-Chaves: Filmes compósitos; BaF<sub>2</sub>; LiYF<sub>4</sub>; Poliestireno; Luminescência.

Abstract of Thesis presented to P<sup>2</sup>CM/UFS as partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Materials Science and Engineering (D.Sc)

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF SCINTILLATOR-POLYSTYRENE  
COMPOSITE FILMS FOR APPLICATION IN RADIATION DETECTORS

Rayssa Lima Costa Coura

November/2022

Advisors: Prof. Dr. Mário Ernesto Girolodo Valerio

Department: Materials Science and Engineering

In this work, self-sustainable composite films based on BaF<sub>2</sub> and LiYF<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln = Tb, Ce) particles, embedded separately, in polystyrene (PS) matrix were produced. The fluorides were synthesized through the microwave-assisted hydrothermal method. The crystalline phases of powders were characterized by X-ray diffraction (XRD). The morphology and particles size were investigated by scanning electron microscopy (SEM), revealing the formation of nanometric particles for BaF<sub>2</sub> and micrometric particles for LiYF<sub>4</sub>. For PS and BaF<sub>2</sub> films, photoluminescence (PL) analysis showed that self-trapped excitons of BaF<sub>2</sub> nanoparticles incorporated into the polymeric matrix are excited at 5.6 eV, due to a synergistic effect, involving antenna effect and Förster energy transfer. From chromatic coordinates it was possible to observe that the light emission can be tuned to different shades of colors between blue and green, making the films useful for new applications on light emitting devices. For PS and LiYF<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> films, photoluminescence results showed that co-doping with Ce,Tb leads to a strong increase in green emission of Tb. This emission is suitable to the spectral sensitivity of charge coupled devices (CCD) image sensor. Radioluminescence (RL) measurements were performed in order to investigate the efficiency of light output under X-ray excitation. The microstructure fracture cross-section of the films was performed by scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray fluorescence (XRF) and X-ray excited optical luminescence (XEOL) mapping. The images showed that concentration of polystyrene precursor solution affects the scintillator distribution on the film body influencing, consequently, the efficiency of emission process. The results indicate that the films are potential candidates for use in scintillator devices with high efficiency.

Keywords: Composite films; BaF<sub>2</sub>; LiYF<sub>4</sub>; Polystyrene; Luminescence.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....</b>	<b>19</b>
<b>1.1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>20</b>
<b>1.2 OBJETIVO GERAL .....</b>	<b>22</b>
<b>1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....</b>	<b>22</b>
<b>1.4 ORGANIZAÇÃO DA TESE .....</b>	<b>22</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>23</b>
<b>2.1 MATERIAIS FLUORETOS .....</b>	<b>24</b>
<b>2.1.1 FLUORETO DE BÁRIO .....</b>	<b>26</b>
<b>2.1.2 FLUORETO DE LÍCIO E ÍTRIO .....</b>	<b>27</b>
<b>2.2 TERRAS RARAS .....</b>	<b>29</b>
<b>2.3 MÉTODO HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS .....</b>	<b>33</b>
<b>2.4 POLIESTIRENO .....</b>	<b>35</b>
<b>2.5 MÉTODO DE CASTING .....</b>	<b>36</b>
<b>2.6 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA .....</b>	<b>38</b>
<b>2.7 LUMINESCÊNCIA .....</b>	<b>41</b>
<b>2.8 CINTILADORES .....</b>	<b>42</b>
<b>2.8.1 PROPRIEDADES DOS CINTILADORES .....</b>	<b>42</b>
<b>2.9 RADIOLUMINESCÊNCIA .....</b>	<b>45</b>
<b>2.10 DETECÇÃO DE RADIAÇÃO .....</b>	<b>47</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>49</b>
<b>3.1 SÍNTESE HIDROTERMAL DOS FLUORETOS .....</b>	<b>51</b>
<b>3.2 MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....</b>	<b>52</b>
<b>3.2.1 TAMANHO DE CRISTALITO .....</b>	<b>54</b>
<b>3.3 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA .....</b>	<b>54</b>
<b>3.4. PRODUÇÃO DE FILMES COMPÓSITOS CINTILADOR-POLÍMERO .....</b>	<b>56</b>

3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA .....	58
3.6 MAPEAMENTO POR ABSORÇÃO DE RAIOS X .....	61
3.7 MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA .....	66
3.8 MEDIDAS DE FOTOLUMINESCÊNCIA .....	67
3.8.1 ULTRAVIOLETA E VISÍVEL .....	67
3.8.2 ULTRAVIOLETA DE VÁCUO .....	69
3.9 MEDIDAS DE TEMPO DE VIDA .....	71
3.10 MEDIDAS DE RADIOLUMINESCÊNCIA .....	72
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	74
4.1 FILMES DE FLUORETO DE BÁRIO E POLIESTIRENO .....	75
4.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	75
4.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	76
4.1.3 ABSORÇÃO ÓPTICA .....	77
4.1.4 FOTOLUMINESCÊNCIA .....	81
4.1.5 TEMPO DE VIDA .....	87
4.1.6 COR DA EMISSÃO SINTONIZÁVEL .....	92
4.1.7 RADIOLUMINESCÊNCIA .....	94
4.2 FILMES DE FLUORETO DE LÍTIO E ÍTRIO E POLIESTIRENO .....	97
4.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	97
4.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	98
4.2.3 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA .....	101
4.2.4 FOTOLUMINESCÊNCIA .....	102
4.2.5 RADIOLUMINESCÊNCIA .....	110
4.2.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA DOS FILMES COMPÓSITOS .....	116
4.2.7 MAPEAMENTO POR ABSORÇÃO DE RAIOS X .....	122
5. CONCLUSÕES .....	132

<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>136</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>148</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> - Estrutura fluorita cúbica do BaF <sub>2</sub> .....	26
<b>Figura 2.2</b> - Estrutura tetragonal <i>scheelita</i> do LiYF <sub>4</sub> (a), sítios dos íons de Y <sup>3+</sup> (b) e Li <sup>+</sup> (c) coordenados com átomos de flúor .....	28
<b>Figura 2.3</b> - Os principais mecanismos de aquecimento por micro-ondas: polarização dipolo (a) e condução iônica (b) .....	34
<b>Figura 2.4</b> - Estrutura química da unidade de repetição (estireno) do poliestireno (PS) .....	35
<b>Figura 2.5</b> - Ilustração da vista lateral do sistema de detecção para formação de imagens de tomografia .....	38
<b>Figura 2.6</b> - Representação esquemática do efeito fotoelétrico (a) e do efeito Auger (b) .....	40
<b>Figura 2.7</b> - Representação do espalhamento Compton .....	40
<b>Figura 2.8</b> - Representação da produção de pares .....	41
<b>Figura 2.9</b> - Esquema geral para o processo de radioluminescência em um cintilador extrínseco (a) e Esquema para o processo indireto de radioluminescência (b) .....	46
<b>Figura 3.1</b> - Esquema com as principais etapas do trabalho .....	50
<b>Figura 3.2</b> - Difração de raios X por um plano de átomos .....	53
<b>Figura 3.3</b> - Espectrômetro de raios X por dispersão de energia ( <i>Shimadzu</i> EDX – 7000) .....	55
<b>Figura 3.4</b> - Microscópio eletrônico de varredura JSM – 6510LV JEOL (a), microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo JSM7500F (b), esquema dos componentes básicos do MEV .....	59
<b>Figura 3.5</b> - Esquema de mapeamento 2D de uma folha por fluorescência de raios X (XRF) .....	63

<b>Figura 3.6</b> – Aparato experimental para o mapeamento por fluorescência de raios X (XRF) e XEOL .....	64
<b>Figura 3.7</b> – Porta-amostra do tipo <i>frame</i> , usado para o mapeamento por XRF e XEOL .....	65
<b>Figura 3.8</b> - Esquema do aparato experimental para medidas de absorção óptica .....	66
<b>Figura 3.9</b> - Espectrofluorímetro ISS-PC1. Compartimento em que estão montados: 1) fonte de excitação luminosa; 2) monocromador de excitação; 3) acessórios de ajuste da luz de excitação; 4) porta amostra; 5) conjunto de lentes e espectrômetro para o caminho óptico de emissão .....	69
<b>Figura 3.10</b> - Ilustração da linha de luz TGM montada no LNLS .....	70
<b>Figura 3.11</b> – Espectrômetro ISS Chronos-BH. Compartimento em que estão montados: 1) porta amostra; 2) monocromador de excitação e detector PMT; 3) laser de excitação e acessórios de ajuste .....	72
<b>Figura 3.12</b> - Ilustração do arranjo experimental para as medidas de Radioluminescência .....	73
<b>Figura 4.1</b> - Padrão de DRX para a amostra de BaF <sub>2</sub> sintetizada pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas .....	75
<b>Figura 4.2</b> - Imagem de MEV da amostra de BaF <sub>2</sub> sintetizada, mostrando a forma das partículas. A imagem tem 100.000 vezes de magnificação .....	76
<b>Figura 4.3</b> - Distribuição do tamanho de partícula da amostra de BaF <sub>2</sub> . A incerteza da medida de S é igual a 20 nm e representa a largura total na metade do máximo (FWHM) do ajuste de distribuição .....	77
<b>Figura 4.4</b> - Fração da intensidade da luz incidente que é absorvida pelos filmes de poliestireno de 0,15 g/ml (a) e 0,30 g/ml (b) carregados com 0, 5, 10, 20 e 40% em massa de nanopartículas de BaF <sub>2</sub> .....	78
<b>Figura 4.5</b> - Imagens de microscópio óptico dos filmes PS15-5 (a), PS15-10 (b), PS15-20 (c), PS15-40 (d), PS30-5 (e), PS30-10 (f), PS30-20 (g) e PS30-40 (h) .....	79

<b>Figura 4.6</b> - Gráficos dos espectros de porcentagem de transmitância em função da composição do filme para os filmes de poliestireno de 0,15 g/ml (a) e 0,30 g/ml (b) carregados com 5, 10, 20 e 40% em massa de nanopartículas de BaF <sub>2</sub> na região espectral do visível .....	81
<b>Figura 4.7</b> - Espectros de excitação e emissão PL para a amostra de nanopartículas de BaF <sub>2</sub> .....	82
<b>Figura 4.8</b> - Espectros de excitação e de emissão PL para os filmes PS15-5 (a), PS15-10 (b), PS15-20 (c), PS15-40 (d) .....	83
<b>Figura 4.9</b> - Espectros de excitação e de emissão PL para os filmes PS30-5 (a), PS30-10 (b), PS30-20 (c), PS30-40 (d) .....	84
<b>Figura 4.10</b> - Espectros de excitação e de emissão PL para o filme padrão de poliestireno .....	85
<b>Figura 4.11</b> – Curvas de decaimento do tempo de vida luminescente para os filmes PS15-40 (a) e PS30-40 (b). As medidas foram realizadas sob temperatura ambiente e na principal energia de emissão do BaF <sub>2</sub> sob excitação de laser pulsado de 4,7 eV .....	88
<b>Figura 4.12</b> – Esquema do efeito antena e de transferência de energia Foster ocorrendo, em cadeia, entre o poliestireno e o BaF <sub>2</sub> . As setas tracejadas representam decaimentos não-radiativos e ISC é o cruzamento intersistema .....	92
<b>Figura 4.13</b> - Espectro de emissão de PL do filme de PS padrão e dos filmes nanocompósitos PS15 (a) e PS30 (b) sob energia de excitação de 5,6 eV .....	93
<b>Figura 4.14</b> - Diagrama de cromaticidade CIE correspondente obtido a partir do espectro de emissão PL para os filmes nanocompósitos. ....	94
<b>Figura 4.15</b> - Radioluminescência para a amostra de nanopartículas de BaF <sub>2</sub> .....	93
<b>Figura 4.16</b> - Espectro de emissão de radioluminescência dos filmes nanocompósitos PS15 (a) e PS30 (b) .....	94

<b>Figura 4.17</b> – Padrão de difração de raios X das amostras de $\text{LiYF}_4$ e de $\text{LiYF}_4:\text{Tb,Ce}$ .....	97
<b>Figura 4.18</b> – Imagem de microscopia eletrônica de varredura para a amostra de $\text{LiYF}_4:\text{Tb,Ce}$ .....	98
<b>Figura 4.19</b> – Estrutura molecular do EDTA .....	99
<b>Figura 4.20</b> - Histograma da distribuição de tamanho de partícula para a amostra de $\text{LiYF}_4:\text{Tb,Ce}$ , obtida a partir de contagem estatística em um conjunto de imagens de microscopia .....	100
<b>Figura 4.21</b> - Espectro de excitação na região entre o visível e o ultravioleta da amostra co-dopada de $\text{LiYF}_4:\text{Tb,Ce}$ (a) e dopada de $\text{LiYF}_4:\text{Tb}$ (b). Os gráficos foram normalizados em função da intensidade .....	103
<b>Figura 4.22</b> – Espectros de emissão PL na região entre o visível e o ultravioleta da amostra dopada de $\text{LiYF}_4:\text{Tb}$ e co-dopada de $\text{LiYF}_4:\text{Tb,Ce}$ .....	104
<b>Figura 4.23</b> - Esquema de nível de energia da amostra de $\text{LiYF}_4:\text{Tb,Ce}$ mostrando as transições eletrônicas e os processos de transferência de energia .....	105
<b>Figura 4.24</b> - Amostras dos cintiladores em pó sob iluminação de uma lâmpada UV .....	105
<b>Figura 4.25</b> - Espectros de excitação (a) e emissão PL (b) na região entre o visível e o ultravioleta dos filmes compósitos de matriz de poliestireno e de $\text{LiYF}_4:\text{Tb}$ e $\text{LiYF}_4:\text{Tb,Ce}$ .....	106
<b>Figura 4.26</b> - Emissão PL para os filmes P15- $\text{LiYF}_4:\text{Ce,Tb}$ -2,5 ml (a) e P30- $\text{LiYF}_4:\text{Ce,Tb}$ -2,5 ml (b). As emissões foram medidas para cada lado do filme resultando em espectros de diferentes intensidades .....	108
<b>Figura 4.27</b> - Espectros de excitação (a) e emissão PL (b) na região entre o visível e o ultravioleta do filme de poliestireno e $\text{LiYF}_4:\text{Ce}$ .....	109
<b>Figura 4.28</b> - Espectros de excitação (a) e emissão PL (b) na região entre o visível e o ultravioleta do filme de poliestireno padrão .....	110

<b>Figura 4.29</b> - Radioluminescência das amostras de LiYF <sub>4</sub> : Ce (a), LiYF <sub>4</sub> : Tb e LiYF <sub>4</sub> : Tb,Ce (b) .....	111
<b>Figura 4.30</b> - Espectros de emissão PL na região entre o visível e o ultravioleta das amostras de LiYF <sub>4</sub> : Tb,Ce (a), LiYF <sub>4</sub> : Tb (b), LiYF <sub>4</sub> : Ce (c), antes e após a irradiação com raios X .....	113
<b>Figura 4.31</b> - Mecanismos luminescentes no cintilador de LiYF <sub>4</sub> : Tb,Ce sob raios X .....	114
<b>Figura 4.32</b> - Espectros de emissão RL dos filmes compósitos de matriz de poliestireno e de LiYF <sub>4</sub> : Ce (a), LiYF <sub>4</sub> : Tb e LiYF <sub>4</sub> : Tb, Ce (b) .....	116
<b>Figura 4.33</b> - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do filme PS padrão, ao longo da seção transversal de fratura .....	117
<b>Figura 4.34</b> - Imagens de MEV do filme PS30 LiYF <sub>4</sub> : Ce,Tb - 2,5 ml nas regiões da borda inferior (a), meio (b) e borda superior (c), destacando uma região com partículas octaédricas de LiYF <sub>4</sub> (d), ao longo da seção transversal de fratura (e) .....	118
<b>Figura 4.35</b> - Imagens de MEV do filme PS15-LiYF <sub>4</sub> :Ce,Tb - 2,5 ml nas regiões da borda inferior (a), meio (b) e borda superior (c), destacando uma região com partículas octaédricas de LiYF <sub>4</sub> (d), ao longo da seção transversal de fratura (e) .....	119
<b>Figura 4.36</b> - Mapa de EDS da seção transversal do filme PS30-LiYF <sub>4</sub> :Ce,Tb-2,5 ml.....	121
<b>Figura 4.37</b> - Mapa de EDS da seção transversal do filme PS15-LiYF <sub>4</sub> :Ce,Tb-2,5 ml .....	121
<b>Figura 4.38</b> - Mapeamento por XEOL (a), imagem panorâmica 2D de STXM (b), e espectro de emissão XEOL (c) para o filme PS30-LiYF <sub>4</sub> :Ce,Tb-2,5 ml .....	125
<b>Figura 4.39</b> - Mapeamento por XEOL (a), imagem panorâmica 2D de STXM (b), e espectro de emissão XEOL (c) para o filme PS15-LiYF <sub>4</sub> :Ce,Tb-2,5 ml .....	126

<b>Figura 4.40</b> - Mapeamento por XEOL (a), imagem panorâmica 2D de STXM (b), e espectro de emissão XEOL (c) para o filme PS30-LiYF <sub>4</sub> :Tb-2,5 ml .....	128
<b>Figura 4.41</b> - Mapeamento por XEOL (a), imagem panorâmica 2D de STXM (b) e espectro de emissão XEOL (c) para o filme PS30-LiYF <sub>4</sub> :Ce-2,5 ml .....	130
<b>Figura 4.42</b> - Imagem panorâmica 2D de STXM para o filme de poliestireno padrão .....	131

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> - Configuração eletrônica dos elementos terras raras. Os colchetes representam a distribuição eletrônica do gás nobre correspondente .....	31
<b>Tabela 3.1</b> - Razões estequiométricas e condições de síntese usadas na produção dos fluoretos .....	52
<b>Tabela 3.2</b> - Filmes compósitos produzidos usando diferentes concentrações de PS e várias proporções de massa de BaF <sub>2</sub> / PS .....	57
<b>Tabela 3.3</b> - Filmes compósitos produzidos usando diferentes concentrações de PS e 40% de proporção de massa de LiYF <sub>4</sub> / PS.....	57
<b>Tabela 4.1</b> - Parâmetros de tempo de decaimento de PL obtidos após ajustar um modelo de dois componentes aos dados experimentais mostrados na Figura 4.11 .....	89
<b>Tabela 4.2</b> - Composição elementar majoritária das amostras dos pós de LiYF <sub>4</sub> e LiYF <sub>4</sub> :Ln <sup>3+</sup> . Valores correspondentes a % de massa .....	101
<b>Tabela 4.3</b> - Percentual de aumento da intensidade PL dos filmes de PS e LiYF <sub>4</sub> :Ce, Tb .....	107

# **1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

## 1.1 INTRODUÇÃO

Os cintiladores são materiais luminescentes que absorvem eficientemente fótons de alta energia e então convertem a radiação absorvida em luz ultravioleta ou visível. As características exigidas para os cintiladores incluem alta absorção de radiação ionizante, alta densidade, grande número atômico, alta eficiência de conversão e baixo *afterglow*. Contudo, o conjunto de características desejadas pode variar de acordo com a aplicação final [1]. Cintiladores inorgânicos são comumente usados como sensores para detectores de radiação ionizante em uma variedade de aplicações, desde detectores de partículas a imagens médicas [2].

A ampla gama de utilidades dos cintiladores e a dificuldade de produzir detectores de grandes áreas a partir de monocristais [3] estimulam o estudo de materiais compósitos que combinem as vantagens das propriedades ópticas e termomecânicas de matrizes poliméricas (tais como: transparência na região visível, baixo índice de refração, condutividade térmica, estabilidade química e baixo custo) com as propriedades luminescentes de materiais inorgânicos [4]. Nesse sentido, os filmes compósitos cintiladores têm se mostrado promissores [5],[6]. As partículas cintiladoras incorporadas nos filmes desempenham papel importante, pois possuem alto número atômico efetivo ( $Z_{\text{eff}}$ ) que contribui para aumentar o *stopping power* do material, ou seja, a absorção de alta energia de radiação. Além disso, essas partículas fornecem a alta densidade necessária para garantir a eficácia da absorção de radiação ionizante em uma espessura reduzida [6].

Materiais fluoretos estão entre os cintiladores mais estudados devido ao fato de possuírem ampla faixa de transparência óptica, que se estende do infravermelho distante até a região do ultravioleta de vácuo (UVV), e largo *band gap* [7]. O método hidrotermal assistido por micro-ondas [8] tem se destacado na produção de fluoretos por apresentar vantagens como: tempos reduzidos de síntese, baixas temperaturas e obtenção de materiais nanoestruturados [9].

O fluoreto de bário ( $\text{BaF}_2$ ) é um cintilador que apresenta alto número atômico efetivo ( $Z_{\text{eff}} = 52,7$ ) [10], elevado *band gap* (10.5 eV) [11],[12] e baixa higroscopicidade [13], podendo ser utilizado para a detecção de radiação ionizante de alta energia. Apesar da

literatura [14] indicar que filmes compósitos de nanopartículas de BaF<sub>2</sub> e poliestireno possuem potencial para aplicação como detector de raios X, ainda não há estudos sobre as propriedades de absorção óptica e fotoluminescência na faixa de UVV para esses filmes.

O fluoreto de lítio e ítrio (LiYF<sub>4</sub>) é outro cintilador que vem ganhando destaque [15], [16], em virtude de ser um excelente material hospedeiro para dopantes de íons de terras raras (RE) trivalentes [13], podendo ser aplicado em células solares, biomedicina [14] e lasers [12]. Uma das dificuldades da síntese de cristais dopados com lantanídeos é o aumento do seu rendimento luminescente [17]. Nesse sentido, alguns trabalhos [17], [18] mostram que a codopagem com íons de cério e térbio pode levar a um forte aumento na intensidade da emissão na região verde do espectro visível, associada ao térbio. Esta emissão é interessante por ser compatível com a sensibilidade espectral de sensores de imagem de dispositivos de carga acoplada (CCD). Ressalta-se que não há estudos sobre as propriedades ópticas e estruturais de filmes compósitos de partículas de LiYF<sub>4</sub>:Ce,Tb e poliestireno para uso como detectores de radiação.

No presente estudo, filmes compósitos baseados em cintiladores de BaF<sub>2</sub> e LiYF<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup>, incorporados separadamente, em matriz de poliestireno (PS), foram investigados como possíveis candidatos para aplicações como detectores de radiação. Os pós cintiladores foram produzidos através do método hidrotermal assistido por micro-ondas, que permite obter partículas no tamanho nano/microescala. O método de *casting* de solvente foi usado para produzir os filmes compósitos de polímero-cintilador. Em geral, esta técnica apresenta vantagens, como a obtenção de filmes uniformes de espessuras variadas e autossustentáveis [19]. Técnicas de análise estrutural e óptica foram usadas para caracterizar as partículas dos compostos fluoretos e os respectivos filmes compósitos, com o objetivo de investigar as propriedades físicas dos filmes. Os resultados obtidos até o momento indicam que os filmes compósitos são potenciais candidatos para uso como dispositivos cintiladores, pois apresentam características desejáveis de um material cintilador, tais como: flexibilidade, auto-sustentabilidade e resposta luminescente sob excitação por raios X.

## **1.2 OBJETIVO GERAL**

O estudo das propriedades ópticas dos filmes compósitos para uso como detectores de radiação, principalmente de raios X.

## **1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Caracterização das propriedades estruturais e ópticas das partículas cintiladoras de BaF<sub>2</sub> e LiYF<sub>4</sub>: Ln<sup>3+</sup>;
- Confecção de filmes compósitos com nanopartículas de BaF<sub>2</sub> incorporadas na matriz polimérica de poliestireno (PS);
- Confecção de filmes compósitos com as partículas de LiYF<sub>4</sub>: Ln<sup>3+</sup> incorporadas na matriz polimérica de poliestireno (PS);
- Caracterização óptica dos filmes de BaF<sub>2</sub> e poliestireno;
- Caracterização óptica e microestrutural dos filmes de LiYF<sub>4</sub>: Ln<sup>3+</sup> e poliestireno;

## **1.4 ORGANIZAÇÃO DA TESE**

A tese está organizada em 6 capítulos:

- O capítulo 1 apresenta a introdução e as motivações para o desenvolvimento do trabalho;
- O capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica do tema estudado;
- O capítulo 3 apresenta as metodologias e procedimentos usados na produção, caracterização estrutural e óptica das amostras;
- O capítulo 4 apresenta os resultados e discussões obtidos ao longo do trabalho;
- O capítulo 5 apresenta as conclusões obtidas a partir dos resultados;
- O capítulo 6 mostra as referências bibliográficas usadas neste trabalho;

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## 2.1 MATERIAIS FLUORETOS

Os compostos fluoretos vêm sendo pesquisados ao longo dos anos [20], [21][22] para aplicações em cintiladores, monitoramento de exposição a raios X, radiografia médica [23], biosensores, dispositivos ópticos e displays [24]. O interesse por materiais fluoretos se deve às suas propriedades ópticas de baixo índice de refração, a ampla faixa de transmissão desde o infravermelho distante até comprimentos de onda pequenos abaixo de 185 nm (6,7 eV) na região do ultravioleta de vácuo (UVV), e o pequeno deslocamento no espectro de absorção eletrônica das transições 4f de impurezas de íons terras raras. Essas propriedades resultam principalmente de características específicas do íon de flúor, tais como: a alta eletronegatividade, pequena polarizabilidade e fraca covalência nas ligações metal-flúor [7].

Uma característica comum em materiais fluoretos é que o oxigênio pode substituir somente quantidades muito pequenas de flúor, apesar da similaridade dos raios iônicos do O e F. Porém, a contaminação por oxigênio ou até mesmo por grupos OH<sup>-</sup>, mesmo em baixas concentrações, pode originar bandas de absorção óptica criadas por defeitos associados à presença destes íons, devido a formação de estados eletrônicos na região da banda proibida (*band gap*) [7][25].

A contaminação influencia fortemente algumas propriedades físicas, tais como a intensidade do espectro de emissão, que é muito sensível à presença de impurezas. Um dos defeitos mais prováveis de acontecer neste caso são as vacâncias de flúor:  $2F^- = O^{2-} + V_F$ . Quando fluoretos alcalinos são irradiados com radiação ionizante de alta energia são formados principalmente defeitos do tipo centro F (elétrons presos em vacâncias de íons negativos) [7].

A maioria dos fluoretos possui grandes *gaps* de energia, como por exemplo o MgF<sub>2</sub> com *gap* de 12 eV, resultando em propriedades isolantes. Esses largos *gaps* se devem à alta eletronegatividade do flúor. O flúor apresenta configuração eletrônica 1s<sup>2</sup>, 2s<sup>2</sup>, 2p<sup>5</sup>, sendo o orbital 2p o mais externo e que precisa de apenas um elétron para completar o número de ligações do orbital. Dessa forma, o processo de estabilização do orbital 2p no flúor acontece por uma ligação do tipo sigma entre orbitais ligantes, ou seja, do mesmo sentido. As ligações de natureza metal-oxigênio são muitas vezes mais fortes em relação às ligações metal-flúor por causa da necessidade do íon oxigênio em realizar ligações do tipo  $\pi$ . A configuração eletrônica do oxigênio é 1s<sup>2</sup>, 2s<sup>2</sup>, 2p<sup>4</sup>, sendo necessários 2 elétrons para estabilizar o orbital

2p, que ocorre através de duas ligações  $\pi$ , que por vez, ocorrem entre orbitais não ligantes, resultando em uma pequena distância de separação nas ligações metal-oxigênio [7].

Materiais fluoretos, em escala nanométrica, apresentam algumas propriedades ópticas dependentes do tamanho e da morfologia das partículas que os constituem. O tempo de vida e a intensidade luminescente, por exemplo, podem sofrer mudanças em comparação com as propriedades dos materiais *bulk* com mesma composição. Devido ao seu pequeno tamanho, as nanopartículas possuem alta área de superfície e, como resultado, demonstram elevada atividade química [26]. Os nano fluoretos inorgânicos geralmente apresentam eficiência luminescente e podem ser usados para fabricação de dispositivos emissores de luz branca, equipamentos de segurança [26] e como carga inorgânica de dispositivos compósitos cintiladores de matriz polimérica [14],[22],[27].

Dentre os compostos de fluoretos, o fluoreto de bário ( $\text{BaF}_2$ ) vem sendo bastante estudado em virtude de suas propriedades cintiladoras, conforme demonstrado por [28], [29],[14],[11]. Esse material luminescente apresenta alta densidade ( $4,89 \text{ g/cm}^3$ ), sendo utilizado para a detecção de raios X, raios gama ou outras partículas de alta energia [30].

Outro material cintilador que vem sendo pesquisado é o fluoreto de lítio e ítrio ( $\text{LiYF}_4$ ), o qual é considerado uma excelente matriz hospedeira para dopantes de íons terras raras trivalentes [31], podendo ser aplicado em biomedicina [32], lasers e dispositivos eletroluminescentes [33].

Neste trabalho, o fluoreto de bário ( $\text{BaF}_2$ ) e o fluoreto de lítio e ítrio ( $\text{LiYF}_4$ ) foram sintetizados pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas. Esse método permite a produção de materiais fluoretos em menor tempo (5 a 20 minutos) e usando menores temperaturas ( $140 \text{ }^\circ\text{C}$ ), mas com características similares, quando comparado a outros métodos (hidrotermal convencional e o processo sol-gel), que requerem temperaturas acima de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  e tempos de síntese em torno de 10 h [34]. Os fluoretos produzidos foram incorporados separadamente em matriz de poliestireno para a síntese de filmes compósitos cintiladores. As propriedades de cada um desses compostos são discutidas em detalhes nas seções abaixo.

### 2.1.1 Fluoreto de Bário

O fluoreto de bário ( $\text{BaF}_2$ ) é um sólido que cristaliza sob pressão ambiente na estrutura do tipo fluorita cúbica pertencente ao grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ . Nesse caso, há três redes cúbicas de face centrada (CFC) interpenetrantes, com três átomos na célula unitária, estando o Ba em  $(0, 0, 0)$  e F em  $\pm (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) a$ , onde  $a$  é o parâmetro de rede [35]. A representação dessa estrutura cristalina do  $\text{BaF}_2$  pode ser observada na Figura 2.1, em que as esferas cinza e marrom representam os íons de Ba e F, respectivamente.

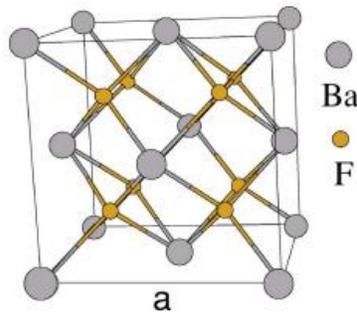


Figura 2.1 - Estrutura fluorita cúbica do  $\text{BaF}_2$ . Fonte: Adaptada de [35].

As vantagens do  $\text{BaF}_2$  como cintilador são seu alto número atômico efetivo ( $Z_{\text{eff}} = 52.7$ ) [10], elevado *band gap* (10,5 eV) [11],[12], estabilidade química e baixa higroscopicidade [13], características que o tornam útil para absorção de radiação ionizante de altas energias.

Em sólidos cristalinos haletos, tais como os compostos fluoretos estudados neste trabalho, os tipos de defeitos intrínsecos mais comuns são os centros de cor. Esses centros são defeitos pontuais que modificam a cor do material, ou seja, modificam a forma do material absorver luz. Dentre os centros de cor mais comuns está o centro F, cujo nome surgiu da palavra alemã *Farbe*, que significa cor. Nos halogênios alcalinos, o centro F é constituído de uma vacância de ânion que capturou um elétron. Uma das formas de produzir centros F é aquecer um cristal na presença de uma atmosfera do metal que constitui o cristal ou por irradiação de raios X. Outros centros de cor presentes em haletos são [36]:

- **Centros  $\text{F}^+$ ,  $\text{F}^-$**  – Centro F que perdeu ou capturou  $e^-$ .

- **Centro  $F_A$**  – Centro F com uma impureza catiônica em um dos primeiros vizinhos.
- **Centro  $F_2$  ou  $F_3$**  – Agregados de 2 ou 3 centros F em uma mesma região do cristal.
- **Centro  $V_k$**  – Um buraco armadilhado por dois íons haletos, formando uma “molécula” do tipo  $X_2^-$ . O buraco armadilhado passa a ser compartilhado por dois ânions.

Quando os cintiladores baseados em cristais de  $BaF_2$  são submetidos a radiações ionizantes, elétrons de alta energia e buracos são criados. Os elétrons e buracos perdem a energia devido ao espalhamento elétron-elétron, elétron-fônon, efeito Auger e outros processos de relaxamento. A recombinação radiativa do elétron da banda de condução com um buraco autoarmadilhado no cristal (centro  $V_k$ ) ou com um buraco livre na banda de valência causa a emissão de éxciton auto-armadilhado (STE) em cristais de fluoreto como no  $BaF_2$ .

Além da emissão STE, os cristais  $BaF_2$  possuem uma a emissão CVL (*Core to Valence Luminescence*), causada pela recombinação radiativa de buracos de níveis de caroço  $5pBa^{2+}$  com os elétrons da banda valência  $2pF^-$  [28]. Os cintiladores baseados em cristais de  $BaF_2$  apresentam o rendimento de luz de cerca de 10.000 fótons/MeV para luminescência STE com tempo de decaimento de 600 ns e 2000 fótons/MeV para a luminescência CVL ( $\lambda = 225$  nm,  $\tau = 0,9$  ns) [28].

Demkiv et al. [14] investigaram as propriedades luminescentes e cinéticas de compósitos de poliestireno e nanopartículas de fluoreto de bário ( $BaF_2$ ) sob excitação de raios X. No entanto, não foi relatado ainda na literatura a investigação da transmissão, reflexão e absorção da luz, propriedades importantes se o dispositivo óptico for destinado a um sistema de detecção de radiação. Além disso, também não foram explorados na literatura os mecanismos de autoabsorção e transferência de energia entre o  $BaF_2$  e o poliestireno, quando esses compósitos estão sob excitação ultravioleta de vácuo (UVV), também muito importantes para o uso desse sistema em dispositivos de detecção.

### 2.1.2. Fluoreto de Lítio e Ítrio

O fluoreto de lítio e ítrio ( $LiYF_4$ ) apresenta estrutura cristalina tetragonal do tipo *scheelita* ( $CaWO_4$ ) tendo como grupo espacial o  $I41/a$ . O íon de lítio está cercado por quatro

íons de flúor equidistantes. O íon de ítrio é cercado por oito íons de flúor formando um dodecaedro tetragonal [37]. A representação dessa estrutura cristalina do  $\text{LiYF}_4$  pode ser observada na Figura 2.2, na qual as esferas vermelhas, roxas e verdes representam os íons de F, Li e Y, respectivamente.

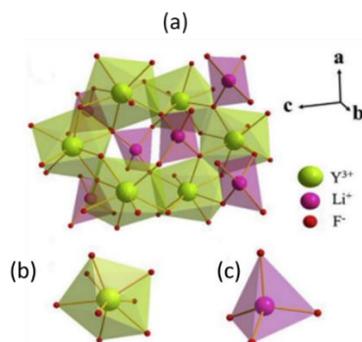


Figura 2.2 - Estrutura tetragonal *scheelita* do  $\text{LiYF}_4$  (a), sítios dos íons de  $\text{Y}^{3+}$  (b) e  $\text{Li}^+$  (c) coordenados com átomos de flúor. Fonte: Adaptada de [38].

O  $\text{LiYF}_4$  é considerado um excelente material hospedeiro para dopantes de íons terras raras trivalentes [31]. Devido à similaridade dos raios iônicos e de valência, esses íons trivalentes tendem a substituir os íons de terras raras da matriz e, então, podem ser incorporados no ambiente cristalino dos cristais de fluoretos sem a necessidade de mecanismos de compensação de carga [39]. Esses fatores estão relacionados com o custo energético envolvido para que a rede cristalina acomode um íon diferente [40]. Essa energia necessária é também chamada de energia de formação do defeito [36].

Os materiais fluoretos ativados por íons terras raras têm atraído interesse devido às suas propriedades ópticas únicas [21], como alta eficiência luminescente, largo *band gap* [41], baixa energia de fônons ( $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$ ) [33], [42], alta estabilidade química [33], forte interação entre os níveis de energia da matriz e os estados excitados dos íons de terras raras [43], emissão multicor e longo tempo de vida [44]. Essas vantagens permitem a esses materiais ter uma eficiência de emissão luminescente muito maior do que óxidos ou sulfetos [37], sendo aplicados como fósforo em lasers de estado sólido [45], monitores de tela plana [46], amplificadores ópticos [47], dispositivos emissores de luz [48], bio-imagem [42] e células solares [49].

Entretanto, um dos principais desafios para a síntese de nanocristais inorgânicos dopados com íons terras raras é aumentar a sua eficiência de conversão de energia e o rendimento quântico da fotoluminescência [17]. Nesse sentido, a literatura tem reportado a co-dopagem com vários íons lantanídeos ( $\text{Ln}^{3+}$ ) [17], [50]–[53] como uma alternativa [44].

Para aplicação em técnicas baseadas em raios X e em ultravioleta profundo, a exemplo da terapia fotodinâmica (PDT), a co-dopagem com  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  é uma alternativa interessante devido ao seu excelente espectro de excitação no UV e raios X [17]. A eficiência da transferência de energia dos íons de  $\text{Ce}^{3+}$  para os íons de  $\text{Tb}^{3+}$  tem sido estudada em diferentes matrizes hospedeiras, como  $\text{LaF}_3$  [17] e  $\text{Na}(\text{Y}, \text{Gd})\text{F}_4$  [18], e mostram que esse mecanismo leva a um forte aumento da emissão verde, relativa ao íon de  $\text{Tb}^{3+}$ , próxima a 545 nm [18]. Essa emissão é desejável por ser compatível com a sensibilidade espectral dos detectores de dispositivo de carga acoplada (CCD) [38].

Apesar da literatura indicar que a co-dopagem com  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  pode levar a um aumento do rendimento luminescente de diferentes materiais, ainda não há estudos sobre as propriedades luminescentes de nano/microcristais de  $\text{LiYF}_4$  co-dopados com cério e térbio sintetizados a partir do método hidrotermal assistido por micro-ondas. Além disso, também não há estudos na literatura sobre filmes compósitos desses cintiladores incorporados em matriz de poliestireno para uso como detectores de radiação.

Neste trabalho, geramos defeitos extrínsecos a partir da dopagem com íons de terras raras ( $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{3+}$ ) na matriz cristalina do  $\text{LiYF}_4$ . Os dopantes usados são isovalentes ao  $\text{Y}^{3+}$  e, assim, não são geradas grandes distorções na matriz. Por outro lado, a introdução dos dopantes gera níveis de energia dentro do *band gap* e interfere nas propriedades ópticas do material.

## 2.2 – TERRAS RARAS

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), são definidos como terras raras os elementos escândio (Sc), ítrio (Y) e mais quinze membros da série dos lantanídeos, que vai do Lantânio (La) ao Lutécio (Lu). A configuração eletrônica dos elementos terras-raras está indicada na Tabela 2.1.

Nesta tabela, apenas os elementos Escândio (Sc) e Ítrio (Y) não derivam da

configuração do gás nobre Xenônio (Xe). Todos os outros elementos possuem a configuração base do Xenônio seguida do preenchimento sequencial da camada 4f. A propriedade mais relevante dos elementos terras raras é que, com exceção dos elementos Sc, Y, La, Yb e Lu, todos possuem o orbital 4f incompleto. Este orbital é interno e acima dele estão os orbitais 5s, 5p, 5d e 6s. As camadas que participam das ligações do elemento são as camadas mais externas 5d e 6s. Desta forma, a camada 4f, ainda que incompleta, fica blindada pelas mais externas [54].

Entre os lantanídeos, todos podem apresentar o estado de oxidação  $3^+$ . Alguns, no entanto, aparecem também em estados  $2^+$  e  $4^+$ . As camadas externas totalmente preenchidas tornam as terras raras quimicamente muito semelhantes. As diferenças aparecem nas propriedades físicas como, por exemplo, as estruturas cristalinas formadas por um único elemento, as propriedades magnéticas provenientes do desemparelhamento de elétrons da camada 4f e principalmente as propriedades óticas [54], [55].

O efeito de blindagem faz com que os terras raras não sintam significativamente a influência do campo cristalino presente no interior das matrizes ou ligantes nos quais estão inseridos. Assim, estes estados de energia apresentam o caráter atômico em diferentes ambientes químicos. Além disso, os íons terras-raras possuem um grande número de níveis que podem proporcionar emissões desde o infravermelho até o ultravioleta, sendo que muitas ocorrem na região do visível [55].

Tabela 2.1: Configuração eletrônica dos elementos terras raras. Os colchetes representam a distribuição eletrônica do gás nobre correspondente. Fonte: Adaptada de [55].

<b>Elemento (número atômico)</b>	<b>Configuração</b>
<b>Sc (21)</b>	<b>[Ar] 3d<sup>1</sup>4s<sup>2</sup></b>
<b>Y (39)</b>	<b>[Kr] 4d<sup>1</sup>5s<sup>2</sup></b>
<b>La (57)</b>	<b>[Xe] 5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup></b>
<b>Ce (58)</b>	<b>[Xe] 4f<sup>1</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup></b>
<b>Pr (59)</b>	<b>[Xe] 4f<sup>3</sup>6s<sup>2</sup></b>
<b>Nd (60)</b>	<b>[Xe] 4f<sup>4</sup>6s<sup>2</sup></b>
<b>Pm (61)</b>	<b>[Xe] 4f<sup>5</sup>6s<sup>2</sup></b>
<b>Sm (62)</b>	<b>[Xe] 4f<sup>6</sup>6s<sup>2</sup></b>
<b>Eu (63)</b>	<b>[Xe] 4f<sup>7</sup>6s<sup>2</sup></b>
<b>Gd (64)</b>	<b>[Xe] 4f<sup>7</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup></b>
<b>Tb (65)</b>	<b>[Xe]4f<sup>9</sup>6s<sup>2</sup></b>
<b>Dy (66)</b>	<b>[Xe] 4f<sup>10</sup>6s<sup>2</sup></b>
<b>Ho (67)</b>	<b>[Xe] 4f<sup>11</sup>6s<sup>2</sup></b>
<b>Er (68)</b>	<b>[Xe] 4f<sup>12</sup>6s<sup>2</sup></b>
<b>Tm (69)</b>	<b>[Xe] 4f<sup>13</sup>6s<sup>2</sup></b>
<b>Yb (70)</b>	<b>[Xe] 4f<sup>14</sup>6s<sup>2</sup></b>
<b>Lu (71)</b>	<b>[Xe] 4f<sup>14</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup></b>

Os íons de terras raras trivalentes possuem características peculiares como bandas definidas e muito estreitas de emissão e absorção. Para explicar a observação experimental de transições eletrônicas entre estados 4f, podemos utilizar a teoria de Judd-Ofelt, no qual Judd [54] e Ofelt [56] trabalhando independentemente, consideraram as transições nas terras-raras como oriundas de uma mistura de estados da configuração 4f e 5d. Desta mistura surge o conceito de transição de dipolo elétrico forçado e as transições podem ser explicadas tanto qualitativamente como quantitativamente. A abordagem desta teoria não será aprofundada neste trabalho.

Os estados eletrônicos dos lantanídeos são representados pelo momento angular orbital  $L$  (0, 1, 2, 3,... correspondendo a S, P, D, F,...), o momento angular de spin total  $S$  e o momento angular total  $J$ , resultando nos termos espectroscópicos  $^{2S+1}L_J$  [54]. A posição dos níveis resulta da repulsão intereletrônica, as diferentes interações spin-órbita e da interação com o ambiente onde o íon está imerso, chamado de campo cristalino, no caso de incorporação de íons terras raras  $TR^{3+}$  em sólidos cristalinos, ou de coordenação do campo ligante, no caso de complexos orgânicos [55], [57].

Os metais de terras raras têm dois tipos de transição, a transição 5d→4f com rotação permitida e a transição 4f→4f com rotação proibida. A transição de rotação permitida 5d→4f pode resultar em tempos de vida de nanossegundos, o que pode ser útil para aplicação em regime de contagem que requer resposta rápida. Tais transições são adequadas para os materiais detectores de cintilação, devido ao fato de terem emissões intensas e rápidas [58]. Os cintiladores dopados com cério ( $Ce^{3+}$ ), em particular, podem apresentar altos valores de rendimento de luz e excelente resolução de energia [59].

Já a transição de rotação proibida 4f→4f apresenta tempo de vida de milissegundos (ms). No entanto, devido à falta de recombinação não-radiativa, a eficiência quântica pode ser muito alta [59]. O íon de térbio ( $Tb^{3+}$ ) apresenta esse tipo de transição e é um ativador cintilante importante para eventos de detecção lentos (milissegundos), como aplicação em imageamento de raios X convencional na área médica [60].

### 2.3 – MÉTODO HIDROTHERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

A busca por novas rotas de produção de nanopartículas tem sido intensificada nos últimos anos [61]. Alguns dos métodos de síntese conhecidos são os de precipitação, hidrotermal e sol-gel [62]. Dentre esses, a síntese hidrotermal é uma das técnicas mais utilizadas na produção de nano fluoretos e é baseada na alta solubilidade dos compostos inorgânicos em água a altas temperaturas (acima de 300 °C) e pressões (acima de 600 psi), não requerendo o uso de solventes tóxicos [63].

Na síntese hidrotermal convencional, o aquecimento da solução ocorre por condução de calor ao longo das paredes do recipiente de reação seguido de difusão para o volume central da solução. Isso torna a síntese pouco eficiente energeticamente, devido a existência de um gradiente de temperatura entre as paredes do vaso e a região central do meio reacional. Esse gradiente pode aumentar o tempo necessário para que a reação ocorra, além de favorecer a cristalização de materiais com uma grande distribuição no tamanho de partículas [64].

O uso da energia de micro-ondas no método hidrotermal permitiu melhorar a cinética da reação, uma vez que a temperatura de todo o meio reacional aumenta de forma simultânea e uniforme, reduzindo o tempo de síntese e tornando esta técnica mais econômica e prática [62][64]. As micro-ondas são um tipo de radiação eletromagnética com faixa de frequência de 0,3 a 300 GHz, que corresponde a comprimentos de onda de 1 mm a 1 m. Os fornos de micro-ondas domésticos operam a uma frequência de 2,45 GHz, longe do valor otimizado de 18 GHz, o qual corresponde à frequência de ressonância da água e garantiria uma conversão mais eficiente da energia de micro-ondas em energia térmica. Essa diferença é devido ao fato que boa parte do espectro de micro-ondas está reservado para aplicações em telecomunicações e radares, no qual valores diferentes desse poderiam causar interferências nas outras aplicações [61].

A síntese hidrotermal assistida por micro-ondas (MAH) é uma rota química que permite a obtenção de uma diversidade de materiais, tais como: monocristais, filmes finos, pós e os compostos policristalinos [64]. Komarmeni *et al* [8] foram os primeiros a relatar o uso desse método na produção de óxidos cristalinos, como TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub> e BaTiO<sub>3</sub>. Essa técnica vem sendo usada com sucesso na produção de compostos nano fluoretos, uma vez que os níveis de contaminação por oxigênio e grupos OH<sup>-</sup> são menores em comparação a outros métodos, tais como a termólise dos precursores e

co-precipitação[63].

No MAH as micro-ondas são produzidas por um magnetron, composto de um diodo termiônico com ânodo e cátodo aquecidos, em que elétrons são liberados pelo cátodo, gerando campos magnético e elétrico ao serem acelerados por ímãs permanentes. Devido ao seu momento de dipolo, a molécula de água é sensível ao campo elétrico oscilante externo gerado pelas micro-ondas, absorvendo então a frequência do conjunto ressonante (2,54 GHz). Dessa forma, a diferença de fase na orientação do campo gera colisões entre as moléculas de água, que sob irradiação entram em um processo de agitação, convertendo a energia cinética em calor através do atrito entre as moléculas, produzindo na solução altas taxas de aquecimento [61].

O mecanismo de aquecimento por micro-ondas envolve dois processos principais, conhecidos como polarização dipolar e condução iônica, como ilustrado na Figura 2.3. As rotações das moléculas polares no líquido, definido como polarização dipolar, tentam se realinhar de acordo com oscilações de campo elétrico, produzindo aquecimento que resulta da rotação, do atrito e das colisões entre as moléculas. Já na condução iônica, as partículas carregadas dissolvidas oscilam sob a influência da irradiação de micro-ondas, colidindo com as moléculas vizinhas e, assim, gerando calor [61].

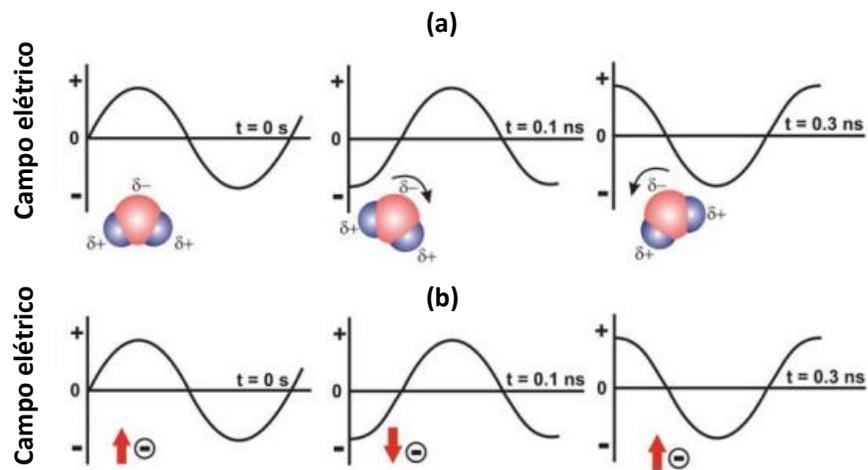


Figura 2.3 - Os principais mecanismos de aquecimento por micro-ondas: polarização dipolo (a) e condução iônica (b). Fonte: Adaptada de [61].

Em comparação à síntese hidrotermal convencional, a MAH apresenta algumas vantagens, tais como: tempo e temperatura de reação reduzidos, baixo custo operacional, produção de resíduos minimizada [9]. Além disso, o uso de micro-ondas durante a síntese está associado a um aumento na taxa de aquecimento, favorecendo assim o número de choques efetivos entre os cátions em solução [61].

## 2.4- POLIESTIRENO

O poliestireno é um polímero aromático que pertence à classe dos termoplásticos e é sólido sob temperatura ambiente, tendo suas propriedades físicas modificadas, quando submetido a um aumento de temperatura e pressão [40]. O poliestireno cristal ou *standard* é um homopolímero amorfo, duro, com brilho e elevado índice de refração, alta transparência e fácil coloração. Os maiores usos são para embalagens e copos descartáveis [65].

O estireno, matéria prima do poliestireno, é um hidrocarboneto aromático insaturado de fórmula  $C_8H_8$ , cuja estrutura química está representada na Figura 2.4. O estireno apresenta-se na forma líquida, com ponto de ebulição  $146\text{ }^\circ\text{C}$  e ponto de fusão  $-30,6\text{ }^\circ\text{C}$ . Geralmente é incolor e apresenta um odor forte, adocicado e penetrante [66].

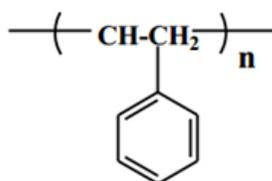


Figura 2.4 - Estrutura química da unidade de repetição (estireno) do poliestireno (PS).

Fonte: Figura adaptada [67].

Quando partículas inorgânicas são incorporadas em uma matriz polimérica, as propriedades térmicas, mecânicas, ópticas e elétricas do material compósito resultante podem ser melhoradas [40]. Nesse contexto, o poliestireno (PS) tem se mostrado promissor na preparação de compósitos cintiladores [68],[14], [22] já que é um material de baixo custo, fácil processamento e alta transparência na região do visível.

Sabe-se que quando um polímero é submetido à radiação ionizante - como raios gama, raios X ou elétrons acelerados - vários efeitos podem ocorrer devido às ionizações. A relação de recombinação, ligação cruzada e cisão da cadeia resultantes deste processo irá variar para cada polímero com base na sua composição química e morfologia, a dose total de radiação absorvida e a taxa em que a dose foi depositada [69]. A intensidade do processo degradativo em um polímero depende, basicamente, da presença de estruturas químicas que possam interagir com a radiação. Polímeros que possuam em sua estrutura grupos carbonila ou aromáticos, tais como os polímeros estirênicos, são caracterizados pela capacidade de absorção da radiação solar na faixa do ultravioleta sendo, portanto, fotossensíveis [70].

Os valores dos comprimentos de onda da radiação UV estão na mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda das principais ligações químicas encontradas nos polímeros. Por essa razão é que a radiação UV pode interferir nas ligações químicas existentes na maioria dos polímeros, induzindo deste modo os processos fotodegradativos [70].

## **2.5 - MÉTODO DE CASTING**

Um dos métodos mais utilizados para produzir filmes compósitos orgânicos-inorgânicos é o de *casting* de solvente, onde as partículas são misturadas com um polímero e a solução é moldada na forma desejada [71][72]. Esse método preserva a transparência óptica, a estabilidade química e a flexibilidade dos polímeros, bem como as propriedades ópticas dos cintiladores. Isso permite a obtenção de filmes flexíveis detectores com eficiência e baixo custo [68].

Na síntese de filmes compósitos por *casting*, as partículas inorgânicas são misturadas em uma solução de polímero. Em seguida, a solução polimérica precursora é espalhada sobre os substratos (geralmente uma placa de vidro) e, depois, o solvente é eliminado por evaporação. Esse processo pode ser acelerado com o aumento da temperatura, resultando na formação de uma película (ou filme) do material desejado. A espessura do filme pode ser controlada ajustando-se a concentração da solução. Embora simples de ser realizado, a qualidade dos filmes formada depende, fortemente, de parâmetros como a concentração da solução e o solvente utilizado [73].

O método de *casting* tem sido empregado com sucesso na síntese de filmes nanocompósitos para aplicação em detecção de raios X [22], [27], [74]. SEN et al. [75] sintetizaram filmes autossustentáveis de  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}: Ce$  dispersos em polímero de poli (metacrilato de metila) (PMMA) e poliestireno (PS) e constataram a sua aplicação em dispositivos de formação de imagens radiográficas. OLIVEIRA et al. [5] prepararam filmes nanocompósitos de  $Gd_2O_3: Eu^{3+}$  e poliestireno (PS) e demonstraram que os filmes são adequados para o desenvolvimento de detectores de radiação de raios X de grandes áreas.

Uma das vantagens do método de *casting* é a obtenção de filmes uniformes de variadas espessuras, incluindo a preparação de filmes autossustentáveis [73]. A capacidade de ser autossustentável é um benefício adicional para aplicações em imagens com raios X, pois o efeito do substrato pode ser totalmente evitado e as imagens podem ser capturadas diretamente no modo de transmissão ou de reflexão da maneira como elas se formam no filme, que age como uma tela. Além disso, esses filmes podem ser montados diretamente em um sensor de carga acoplada (CCD) para melhor sensibilidade e resolução [75].

Existem outras técnicas para a síntese de filmes compósitos, tais como a de *spin coating* [72], [73], [76]. Entretanto, uma das suas principais desvantagens, quando comparada ao método de *casting*, é o tamanho do substrato. À medida que esse tamanho aumenta, a rotação em alta velocidade e o desbaste do filme também se tornam difíceis. A eficiência do material produzido por *spin coating* é muito baixa. Em geral, 95% a 98% do material é descartado e durante o processo apenas 2% a 5% do material é depositado no substrato [76]. Outra desvantagem dessa técnica é o fato de não produzir filmes de maiores tamanhos [77], característica que é necessária em muitas aplicações de detecção de raios X onde grandes áreas precisam ser cobertas [5], [78]–[81].

Sabe-se que a transparência do filme compósito depende da razão em massa entre o cintilador e o polímero, da espessura dos compósitos e da quantidade de surfactante usada na modificação superficial das partículas cintiladoras [82]. Entretanto, a distribuição uniforme do cintilador em ambos os lados do filme e a consequente transparência podem não ser necessárias de acordo com a aplicação do compósito. Quando o compósito for aplicado em sistemas de formação de imagens, que possuem como fonte de excitação os raios X, se o pó do cintilador estiver depositado em um único lado do filme e esse lado contendo o cintilador estiver posicionado na direção do fotodetector, não é necessário que a tela cintiladora seja

transparente, já que os raios X incidentes irão atravessar o filme e a luz produzida pelo cintilador será emitida na direção do fotodetector. Dessa forma, o fato de o cintilador estar depositado em um único lado do filme pode levar à formação de imagens com melhores qualidades óticas [68].

Novais *et al.* [68] sintetizaram filmes cintiladores de  $\text{CdWO}_4$  e poliestireno e analisaram a distribuição do pó inorgânico no polímero através da microtomografia de raios X. Os autores demonstraram a aplicabilidade dos filmes como detectores de raios X para sistemas de imageamento, sendo que aqueles com maior quantidade de cintilador depositado em um dos lados apresentaram melhor desempenho.

O presente trabalho tem como objetivo a síntese de filmes compósitos autossustentáveis para aplicação em detectores de radiação de formação de imagens. Assim, conforme demonstrado na literatura, a técnica de *casting* é adequada e foi adotada aqui para a síntese de todos os filmes de poliestireno e fluoretos. Além disso, buscou-se obter filmes com maior concentração de cintilador em um de seus lados.

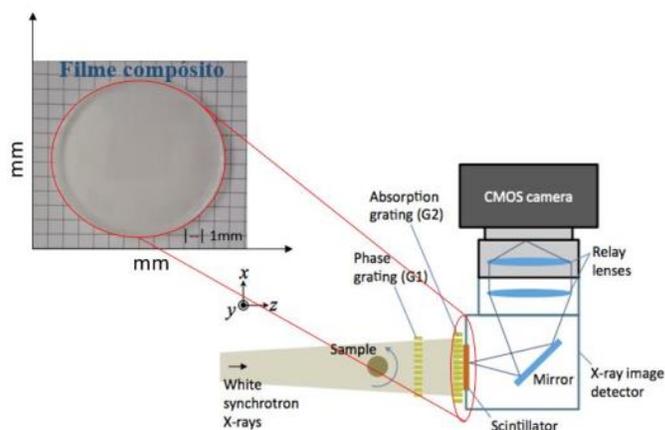


Figura 2.5 - Ilustração da vista lateral do sistema de detecção para formação de imagens de tomografia. Fonte: Adaptada de [83], [84].

## 2.6 – INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA

A radiação eletromagnética pode ser considerada classicamente como onda, sendo constituída por componentes de campo elétrico e de campo magnético que são perpendiculares entre si e também à direção de propagação. O espectro eletromagnético abrange uma larga faixa de comprimentos de onda que vai desde os de raios  $\gamma$ , com

comprimentos da ordem de  $10^{-12}$  m, passando pelos raios X, ultravioleta, visível e infravermelho até as ondas de rádio, com comprimentos de onda de até  $10^5$  m [40].

A radiação eletromagnética sob perspectiva da mecânica quântica, é composta por pacotes de energia chamados de fótons. Diz-se que a energia  $E$  de um fóton é quantizada, ou seja, só pode ter valores específicos, definidos pela relação:

$$E = h\nu \quad (2.1)$$

onde  $h$  é a constante de Planck ( $6,63 \times 10^{-34}$  J.s) e  $\nu$  é frequência da radiação [40].

Quando um feixe de energia radiante é incidido na superfície de um material, a radiação irá interagir com os átomos e moléculas da substância. Essa radiação então pode ser transmitida, absorvida ou refletida a depender basicamente da energia dos fótons incidentes e das propriedades do material [40]. Os fenômenos principais que governam a interação da radiação com a matéria são o efeito fotoelétrico, espalhamento Compton e produção de pares [57].

Se a energia total dos raios X ou gama é transferida ao elétron mais interno do átomo ocorre o efeito fotoelétrico. O elétron é ejetado do átomo com energia cinética  $E_C$  definida por:

$$E_C = h\nu - E_L \quad (2.2)$$

onde  $E_L$  é a energia de ligação do elétron ao orbital. Este elétron ejetado é chamado de fotoelétron e sua emissão não depende da intensidade de luz, mas sim da frequência. O elétron ejetado deixa uma vacância na sua camada de origem que é preenchido imediatamente por um elétron de nível energético acima estabilizando o átomo. Esta transição pode emitir um fóton com energia igual a diferença entre estes dois níveis e os fótons estão geralmente na região de raios X. Este fenômeno é chamado de fluorescência de raios X. Raramente esta vacância é preenchida por um elétron que não pertença a este átomo, por consequência o fóton emitido também pode fornecer energia para outro elétron ser ejetado do átomo e este processo é chamado de processo Auger e o elétron adicionalmente gerado é chamado de elétron Auger. Desta forma, ocorre o efeito em cascata de camadas mais externas para camadas mais internas. A soma da energia dos elétrons Auger resulta na energia de ligação do fotoelétron que desencadeou este processo [85], [57]. A Figura 2.6 ilustra esses efeitos.

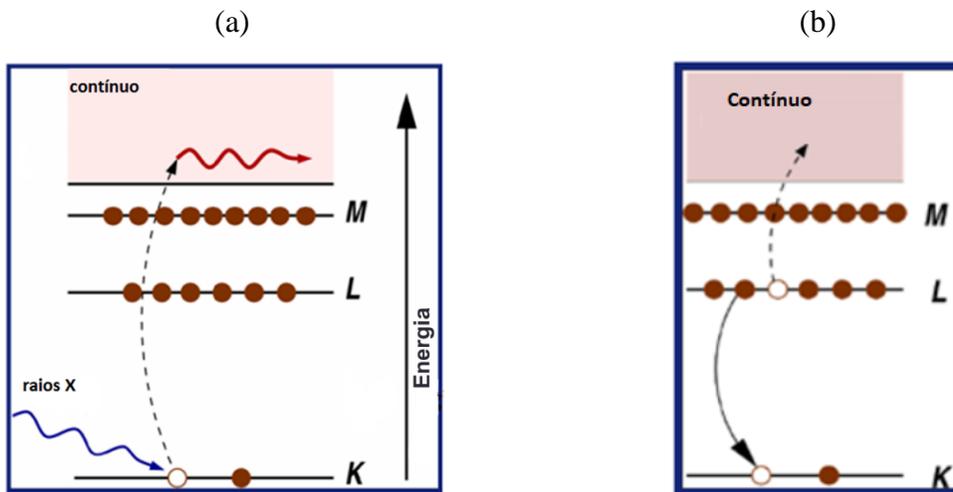


Figura 2.6 - Representação esquemática do efeito fotoelétrico (a) e do efeito Auger (b).

Fonte: Adaptada de [86].

Se a energia do fóton que interage com um elétron é muito maior do que a energia de ligação dos elétrons, esses elétrons são considerados elétrons livres e o efeito Compton é o principal mecanismo de transferência de energia do feixe incidente para o material. Neste tipo de interação, parte da energia dos fótons incidentes é transferida a um elétron do meio atenuador. A energia de recuo do elétron é igual à energia perdida pelo fóton incidente. Consequentemente, o fóton pode sofrer um desvio na sua direção original [85],[57]. A Figura 2.7 ilustra o efeito Compton.

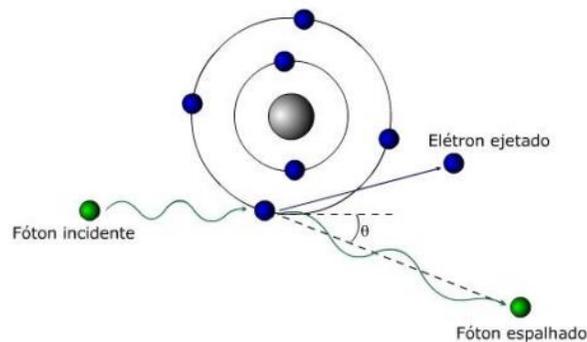


Figura 2.7 - Representação do espalhamento Compton. Fonte: Adaptada de [87].

Já a produção de pares ocorre quando fótons de energia igual ou superior a 1,02 MeV passam próximos a núcleos. Nesse caso, os raios X ou gama interage com o núcleo e é aniquilada, dando origem a um par elétron-pósitron. O pósitron e o elétron perderão sua energia cinética pela ionização e excitação. O pósitron, então interage com algum elétron, ocorrendo a aniquilação de ambos, que gera dois raios gama. A criação de pares é o processo dominante para feixes incidentes de altas energias [57]. A Figura 2.8 ilustra o processo de produção de pares.

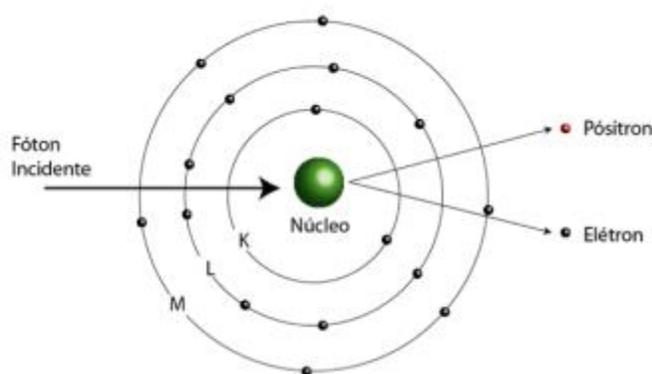


Figura 2.8 - Representação da produção de pares. Fonte: Adaptada de [87].

## 2.7- LUMINESCÊNCIA

Quando o sistema eletrônico é excitado, os elétrons saem de um estado de menor energia para outro de maior energia. A luminescência decorre dos processos de decaimento, ou seja, da volta dos elétrons do estado excitado para o fundamental, resultando na emissão de fótons. É possível estimular a luminescência dos materiais com calor, radiação ionizante (raios X, partículas carregadas e radiação UV, por exemplo) ou não ionizante [88].

Há dois tipos de processos de decaimento radiativos (com emissão de fótons) de emissão luminescente: a fluorescência e a fosforescência. A luminescência pode ser classificada de acordo com o tempo de decaimento ( $\tau_c$ ) da luz após cessada a irradiação. Se a emissão de luz ocorrer após um tempo  $\tau_c < 10^{-8}$  s a luminescência recebe o nome de

fluorescência, se esse tempo for maior que  $10^{-8}$  s ou seja  $\tau_c > 10^{-8}$  s a luminescência é chamada de fosforescência. Mais recentemente uma nova classificação foi adotada para distinguir os fenômenos de fluorescência e fosforescência. Quando a transição eletrônica não envolve mudança no spin do elétron, tem-se a fluorescência, observada com tempos menores que  $10^{-5}$  s. Já a fosforescência envolve a mudança de spin do elétron, resultando em tempos de vida maiores que  $10^{-5}$  s no estado excitado. A emissão fluorescente é considerada como se acontecesse simultaneamente com a absorção da radiação e parasse imediatamente ao cessar a irradiação. A fosforescência, por outro lado, é caracterizada por um intervalo de tempo entre a absorção da radiação e o máximo de emissão, e mesmo após a remoção da excitação, o material continua emitindo luz [1].

Para intervalos de tempo muito curtos a distinção entre fluorescência e fosforescência não é tão fácil. A fosforescência é subdividida em dois grupos: fosforescência de curto período ( $\tau_c < 10^{-4}$ ) e fosforescência de longo período ( $\tau_c > 10^{-4}$ ). Os dois processos podem ser diferenciados fazendo um estudo do efeito da temperatura sobre o decaimento da luminescência. A fluorescência é essencialmente independente da temperatura, enquanto o decaimento fosforescente exibe uma forte dependência desta variável [89].

## **2.8 - CINTILADORES**

Os cintiladores são materiais capazes de emitir radiação ultravioleta, visível ou infravermelho quando excitados por radiação ionizante de alta energia, possuindo diversas aplicações, tais como: radiografia, dosimetria, tomografia computadorizada (CT), física de alta energia e detectores de radiação em segurança [1], [2], [59], [90], [91]. Os fótons produzidos pelos cintiladores são detectados por um fotodetector e convertido em sinais elétricos [92][59]. Este método de detecção é nomeado como detecção indireta [93].

### **2.8.1 Propriedades dos Cintiladores**

As características exigidas para os cintiladores são: alta densidade, rendimento luminoso, resolução energética, tempo de decaimento curto, comprimento de onda de emissão e resistência a radiação. Contudo, o conjunto de propriedades desejadas pode variar

de acordo com a aplicação final [1], [2]. Algumas dessas propriedades estão descritas a seguir.

### **2.8.1.1. Comprimento de Emissão**

A correspondência espectral entre a banda de emissão do cintilador e a sensibilidade espectral do fotodetector é uma característica essencial para a eficiência dos cintiladores e determinará a escolha do melhor fotodetector a ser usado [59] [92] [94]. Diferentes fotodetectores, como por exemplo os tubos fotomultiplicadores, fotodiodos ou dispositivos de carga acoplada (CCD), têm diferentes comprimentos de onda de detecção para um desempenho otimizado [94]. No caso do tubo fotomultiplicador, em geral, a emissão na região do UV ao azul é a ideal, enquanto que para um fotodiodo a região espectral verde-vermelha é considerada a melhor [92]. Já os detectores CCD, possuem sensibilidade espectral na região verde [60][95].

É importante que quase toda a luz de cintilação alcance o detector de fótons. Assim, o material cintilador deve ser opticamente transparente aos seus próprios comprimentos de onda de emissão [96]. Além disso, é necessário que toda a energia incidente seja absorvida pelo material cintilador, para que não venha danificar o sistema de detecção [57].

### **2.8.1.2. Eficiência de Cintilação**

A eficiência de cintilação para um material cintilador é uma característica bastante importante e é definida como a fração da energia de todas as partículas incidentes que é transformada em luz visível [1]. A eficiência real de um cintilador depende da forma e espessura da camada de cintilador e de mecanismos de perdas, como a auto-absorção, que faz com que parte dos fótons emitidos seja absorvida novamente pelo cintilador. A geometria pode influenciar grandemente os fenômenos de reflexão interna e dispersão dentro do cintilador, o que resulta em menos fótons atingindo o fotodetector. As perdas devido a esse fenômeno podem ser atenuadas pela redução da espessura do material e pela otimização da forma do detector de cintilador [59].

A eficiência de cintilação ( $\eta$ ) pode ser escrita como o produto dos três processos representados pelas suas respectivas eficiências:

$$\eta = \gamma S q \quad (2.3)$$

onde  $\gamma$  é a eficiência do processo de conversão,  $S$  é a eficiência do processo de transferência e  $q$  representa a eficiência do centro luminescente (rendimento quântico) [97].

A eficiência de transferência tem valor igual a 1 somente se todos os fótons produzidos pela recombinação dos pares elétron-buraco forem exclusivamente capturados pelo centro luminescente. Na maioria dos casos, porém,  $S$  tem valores menores que 1 quando o par elétron-buraco se recombina de forma não-radiativa ou é capturado por defeitos ou impurezas presentes na matriz cristalina [97], [57].

A eficiência do processo de conversão para formação de pares elétron-buraco  $\gamma$  é usualmente dada pela equação:

$$\gamma = \frac{E}{\beta E_g} \quad (2.4)$$

onde  $E$  é a energia da radiação absorvida,  $E_g$  é a energia de gap, energia que os elétrons têm que vencer para sair da banda de valência para a banda de condução e  $\beta$  é um fator que pode ser considerado um “fator de correção” que pode depender de várias propriedades do material incluindo a estrutura cristalina [57] [97].

O rendimento quântico ( $q$ ) está relacionado à energia absorvida pelo centro de luminescência e a energia aproveitada pelo mesmo para gerar a emissão de luz e é dada pela expressão abaixo:

$$q = \frac{\Gamma}{\Gamma + \delta} \quad (2.5)$$

onde  $\Gamma$  representa a taxa de decaimento acompanhado de emissão radiativa, e  $\delta$  reúne as taxas de todos os processos de decaimento não-radiativo possíveis. O valor de  $q$  depende do tipo do centro luminescente e pode ser modificado como consequência dos danos da radiação [57], [97].

Considerando-se que nem toda radiação incidente é absorvida, a equação 2.3 ficará:

$$\eta = (1 - r) \gamma S q \quad (2.6)$$

onde  $r$  é a quantidade de radiação que não é absorvida pelo material. O valor de  $r$  pode ser minimizado pela escolha de materiais com alta densidade, compostos por elementos de alto número atômico [97].

### 2.8.1.3 Decaimento luminescente

O tempo de decaimento radioluminescente é um fator determinante da resolução em sistemas de formação de imagem por cintilação [57]. Dois mecanismos têm grande importância no atraso de emissão do cintilador:

**a) Decaimento primário:** é o tempo de decaimento intrínseco do sítio emissor ou ativador. A intensidade do decaimento primário ( $I$ ) é dada, dentro do modelo de cinética de 1ª ordem, por:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (2.7)$$

em que  $\tau$  é o tempo de vida no estado excitado. Tempos de vida da ordem de nanosegundo são desejáveis para que o detector tenha boa resolução temporal em processos dinâmicos. Em materiais fluoretos os tempos característicos de decaimento podem variar de dezenas de nanosegundos a milisegundos [57].

**b) Afterglow (emissão tardia):** é um processo de atraso na luminescência, que compete com a cintilação, possuindo o mesmo espectro de emissão, mas caracterizado por um tempo de emissão maior. Essa emissão atrasada, dependendo da aplicação, prejudica na resolução de um cintilador, como por exemplo, provoca artefatos e distorções em imagens geradas por equipamentos médicos. Vários mecanismos podem ser responsáveis pelo “*afterglow*” e o mais comum está relacionado com a presença de armadilhas para elétrons e/ou buracos que podem reter os portadores de cargas atrasando o processo de recombinação do par elétron-buraco. A intensidade do “*afterglow*” depende da profundidade das armadilhas e dos tipos de defeitos presentes na rede cristalina do material [57].

## 2.9. RADIOLUMINESCÊNCIA

O mecanismo de cintilação em materiais inorgânicos depende dos estados de energia definidos pela rede cristalina do material. Os materiais isolantes ou semicondutores possuem banda de valência e banda de condução bem definidas, separadas por uma banda proibida chamada de *band gap* [1]. A estrutura de bandas é definida pelo acoplamento entre as funções de onda que definem as energias dos estados eletrônicos dos átomos da rede. Estes estados possuem energias muito próximas e são limitados pela banda de valência e pela banda de

condução, correspondendo ao estado fundamental e excitado, respectivamente [1].

A emissão de luminescência, tendo como fonte de excitação a radiação ionizante, é chamada de radioluminescência. Com a incidência dos raios X em um cintilador, ocorre a saída dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, sendo então criados vários pares elétron-buraco [1]. O modelo mais simples para a radioluminescência está associado com a emissão de luz a partir da recombinação do elétron com um buraco. Nos casos dos cintiladores intrínsecos, a recombinação produz o fóton responsável pela cintilação ou excita algum centro luminescente de origem intrínseca no material. Já para os cintiladores extrínsecos, aqueles que necessitam da participação de um dopante, o fóton produzido na recombinação excita o centro luminescente formado pelo dopante e este emite a luz de cintilação, após decair para seu estado fundamental [88]. Esse processo está ilustrado na Figura 2.9 (a).

Outra possibilidade para o processo de recombinação ocorre quando o elétron livre na banda de condução é capturado por um centro de elétrons dentro do *gap* [97]. Estes centros são gerados pela incorporação de dopantes, geralmente elementos terras raras, na matriz cristalina. Os elétrons armadilhados com energia menor que a energia de *gap* retornam ao estado fundamental emitindo luz em comprimentos de onda característicos dos níveis de energia do dopante, como mostra a Figura 2.9 (b). O tempo em que estes elétrons permanecem nas armadilhas depende da profundidade do centro de armadilhamento e da temperatura [88].

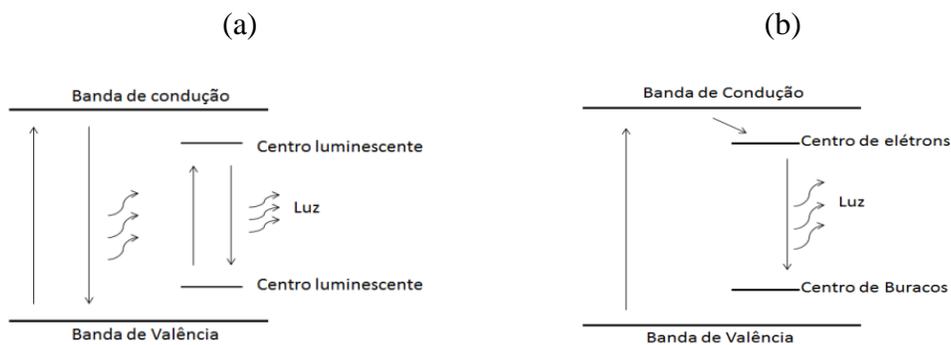


Figura. 2.9 - Esquema geral para o processo de radioluminescência em um cintilador extrínseco (a) e Esquema para o processo indireto de radioluminescência (b). Fonte:

Adaptada de [88].

## 2.10 – DETECÇÃO DE RADIAÇÃO

Desde a descoberta dos raios X por Röntgen em 1895, os raios X têm sido amplamente aplicados em inspeção industrial, radiografia médica, inspeção de segurança e monitoramento de segurança [93]. Para o uso desse tipo de radiação, são necessárias ferramentas especiais que permitam a sua detecção, as quais são chamadas de detectores de radiação [58]. Um dos materiais mais comumente usados como detectores de radiação são os cintiladores [98] [60].

Monocristais inorgânicos, como por exemplo  $Gd_2SiO_5: Ce^{3+}$ ,  $Lu_2SiO_5: Ce^{3+}$  e  $Bi_4Ge_3O_{12}$  (BGO), são cintiladores usados comercialmente [60], [99]. Os monocristais possuem altas densidades que garantem alto poder de parada da radiação incidente [1], além de possuírem os requisitos ópticos de pureza [1]. Entretanto, as técnicas de síntese de monocristais (Czochralski ou Bridgman) são extremamente complexas, demoradas e restringem a preparação de materiais de grandes volumes, sendo estes limitados a alguns centímetros cúbicos. As sínteses de monocristais cintiladores usam fornos de alta temperatura (geralmente acima de 1700 °C para cintiladores óxidos), levando a uma distribuição não homogênea do dopante ao longo do eixo de crescimento do cristal devido a um fenômeno de segregação [98]. Isso causa um rendimento de luz não uniforme que degrada a resolução [100].

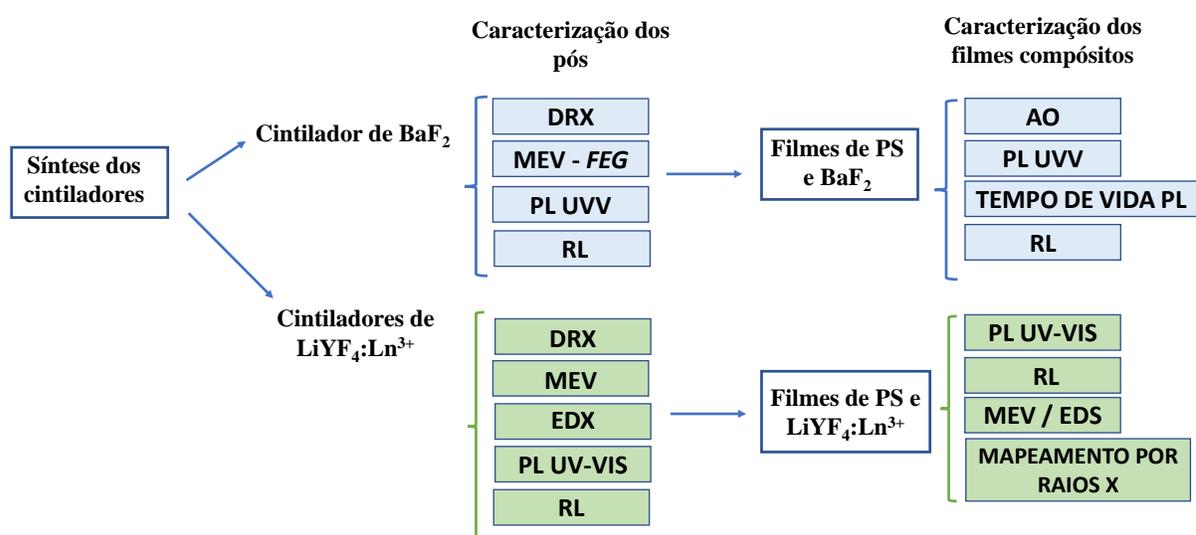
Os filmes compósitos representam uma solução para os problemas de escala limitada, custo e dificuldade de síntese de monocristais grandes, além de possuir qualidade óptica comparável [71]. A vantagem desse tipo de material é a combinação das propriedades ópticas do constituinte inorgânico (tais como: alta emissão de luz, elevado *band gap* e elevada densidade) com a transparência, resistência à radiação, baixo custo, flexibilidade e a facilidade de processamento dos materiais orgânicos [19]. Além disso, partículas incorporadas em uma matriz orgânica também são mais resistentes ao ar e ao embaçamento frequentemente observado em muitos materiais cintiladores monocristalinos sensíveis à umidade.

Os materiais compósitos também podem ser facilmente moldados e obtidos em diferentes formas, o que permite flexibilidade na geometria do detector e, portanto,

otimização da coleta de luz [71]. O uso de filmes compósitos tem sido relatado como promissor para aplicação em dispositivos de imagem de raios X [101]–[104].

## **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

A Figura 3.1 apresenta um esquema ilustrando as principais etapas deste trabalho. Inicialmente, foi realizada a síntese dos pós cintiladores ( $\text{BaF}_2$  e  $\text{LiYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ), através da rota hidrotermal assistida por micro-ondas. Os pós obtidos foram analisados por técnicas de caracterização óptica e estrutural. Em seguida, foi realizada a etapa de preparação dos filmes compósitos das partículas cintiladoras, incorporadas separadamente, em matriz de poliestireno (PS). Por fim, diferentes técnicas de análise óptica e microestrutura foram utilizadas para investigar as propriedades físicas dos compósitos.



**Figura 3.1** - Esquema com as principais etapas do trabalho.

### 3.1 SÍNTESE HIDROTÉRMAL DOS FLUORETOS

As amostras dos compostos fluoretos estudados neste trabalho foram produzidas usando o método hidrotermal assistido por micro-ondas (MHAM) [8], conforme detalhado no capítulo 2. Para as sínteses, foram usados como precursores dos íons metálicos os seguintes sais nitratos: nitrato de bário ( $\text{Ba}[\text{NO}_3]_2$  Geatec 99,9%), nitrato de lítio ( $\text{LiNO}_3$  Fluka 99,9%) e nitrato de ítrio ( $\text{Y}[\text{NO}_3]_3$  Merk 99,9%). Foram utilizados como íons dopantes os sais nitratos de terras raras: nitrato de térbio pentahidratado ( $\text{Tb}[\text{NO}_3]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  Sigma Aldrich 99,99%) e nitrato de cério hexahidratado ( $\text{Ce}[\text{NO}_3]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Sigma Aldrich 99,99%). O precursor utilizado como fonte de flúor foi o fluoreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{F}$  Neon 99,9%).

Para a produção dos compostos de  $\text{BaF}_2$  e  $\text{LiYF}_4$  foram utilizados como agentes quelantes, respectivamente: 3,6 ml de etilenodiamina (EDA) ( $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$  Dinâmica 99,0%) e 1,19 g de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$  Neon 99,0%). Tais agentes foram utilizados para obter partículas com baixo grau de aglomeração e tamanhos nano e micrométricos [105]. A água deionizada foi utilizada como solvente na preparação de todas as amostras. A razão estequiométrica de cada precursor é mostrada na tabela 3.1.

As partículas cintiladoras de  $\text{BaF}_2$  e  $\text{LiYF}_4$  foram sintetizadas seguindo-se as metodologias descritas nas referências [11] e [34], respectivamente. Em todas as amostras, os nitratos e o  $\text{NH}_4\text{F}$  foram dissolvidos separadamente em água deionizada. O processo de agitação de cada solução durou cerca de 25 minutos e feito com o auxílio de agitador magnético. Em seguida, os respectivos agentes quelantes foram gotejados na solução de nitratos, permanecendo sob agitação por mais 10 minutos. A solução de  $\text{NH}_4\text{F}$  foi então adicionada gota a gota na mistura, permanecendo sob agitação intensa até a sua completa homogeneização. Em seguida, a solução final foi transferida para um recipiente de teflon com capacidade de 120 ml e a água deionizada foi adicionada até completar 90% do volume do recipiente, para alcançar eficiência máxima de pressão no sistema [106]. Na sequência, a solução foi colocada em um sistema hidrotermal assistido por micro-ondas com 2,54 GHz e potência de 800 W. A solução foi aquecida até 140 °C e mantida nesta temperatura de patamar durante os tempos mostrados na Tabela 3.1 e sob pressão de 0,4 MPa. Após encerrado o ciclo de tratamento hidrotérmico, o sistema foi naturalmente resfriado até a temperatura ambiente. Os pós formados foram separados do sobrenadante através da centrifugação a 3500 rpm. A etapa de centrifugação foi repetida, utilizando água deionizada

até que o pH do sobrenadante alcançasse valor neutro. Ao final do processo, os pós foram secos em placa Petri a 90 °C.

Tabela 3.1 - Razões estequiométricas e condições de síntese usadas na produção dos fluoretos.

Razão estequiométrica do reagente					Tempo (min)	Produto
1 Ba[NO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	_____	2 NH <sub>4</sub> F	_____	_____	5	BaF <sub>2</sub>
1 LiNO <sub>3</sub>	1 Y[NO <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>	4 NH <sub>4</sub> F	_____	_____	10	LiYF <sub>4</sub>
1 LiNO <sub>3</sub>	0,92 Y[NO <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>	4 NH <sub>4</sub> F	0,04 Ce[NO <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,04 Tb[NO <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	10	LiYF <sub>4</sub> :Ce,Tb

### 3.2 MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A técnica de difração usual emprega uma amostra em pó ou policristalina composta de inúmeras partículas finas e orientadas aleatoriamente, que são expostas a um feixe de raios X monocromático. Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética que possui altas energias e comprimentos de onda curtos. Tais comprimentos de onda são da ordem de grandeza dos espaçamentos interatômicos nos sólidos, que é 10<sup>-10</sup> m. Quando um feixe de raios X incide sobre um material sólido, uma fração desse feixe será espalhada em todas as direções pelos elétrons que estão associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe [40].

O fenômeno da difração consiste no espalhamento da radiação por átomos que formam um arranjo periódico tal que, de acordo com a lei de Bragg, há interferência construtiva se a diferença de caminhos percorridos entre os raios for igual a um número inteiro de comprimentos de onda [40]. A equação abaixo representa a Lei de Bragg:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

Sendo  $n$  um número natural,  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de radiação incidente,  $d$  a distância entre dois planos adjacentes, e  $\theta$  o ângulo em que as condições de

Bragg são satisfeitas, quando ocorre a interferência construtiva. Esse processo é ilustrado na Figura 3.2.

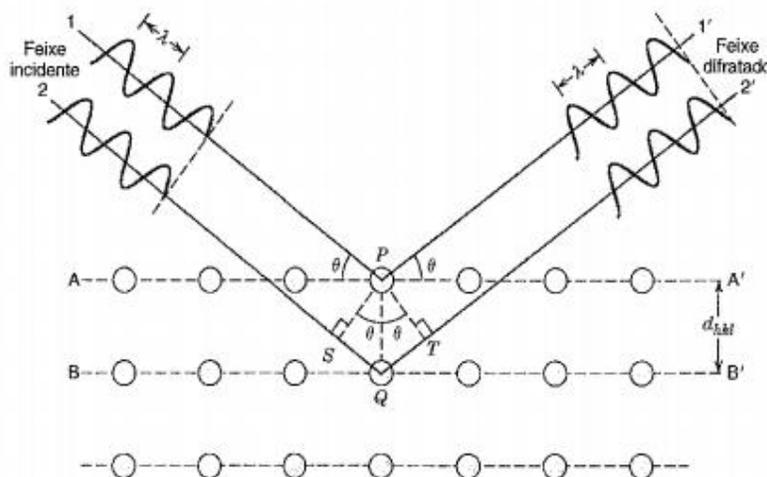


Figura 3.2 - Difração de raios X por um plano de átomos [40].

Experimentalmente, um feixe de raio X monocromático é direcionado para o material fixado em um porta-amostras. A intensidade da difração é medida pelo movimento do detector em diferentes ângulos. O feixe difratado é normalmente expresso através de picos que se destacam do *background* (ou linha de base), registrados num espectro de intensidade versus o ângulo  $2\theta$ , constituindo o padrão difratométrico ou difratograma. O padrão obtido é característico de cada amostra e a sua identificação é feita por meio da comparação com os padrões da base de dados cristalográficos [107].

A partir do difratograma experimental, é possível também calcular os parâmetros de cela unitária, avaliar o grau de cristalinidade e quantificar as fases cristalinas presentes. A quantificação de fases se baseia nas intensidades dos picos do difratograma, as quais, além de guardarem uma relação característica da estrutura cristalina de cada fase componente, refletem a proporção das fases na amostra [107].

Essa técnica foi utilizada neste trabalho para realizar a identificação da formação da fase cristalina dos compostos produzidos. As medidas de difração de raios X foram realizadas em temperatura ambiente e pressão atmosférica em um difratômetro SHIMADZU LabX XRD-6000, equipado com um tubo de raios X com elemento alvo de cobre, utilizando a

radiação características das linhas K alpha 1 e 2, majoritariamente com comprimento de onda de 1,54 Å. O sistema opera com corrente de 30 mA e tensão de aceleração de 30 kV. As medições foram realizadas em modo *step scan*, no intervalo 2θ variando de 20° a 80° com passos de 0,02°. As fases foram identificadas através da comparação com as referências disponíveis no banco de dados cristalográficos da ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) acessado via portal de pesquisa conveniado pela Capes (Centro de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior).

### 3.2.1 Tamanho de Cristalito

O tamanho médio dos cristalitos da amostra do pó de cintilador de BaF<sub>2</sub> foi determinado utilizando a equação de Scherrer [108]:

$$L = \frac{K \lambda}{B \cos \theta_B} \quad (3.6)$$

Em que K é o coeficiente de forma (aqui assumido como sendo k = 0,9, considerando que a forma do cristalito é esférica), λ é o comprimento de onda dos raios X, θ<sub>B</sub> corresponde a posição do pico da fase cristalina identificada e B é a largura a meia altura do pico. Esse cálculo foi aplicado para cada um dos picos do difratograma da respectiva amostra e, ao final, foi obtida a média destes valores. Tal média foi considerada como sendo o tamanho médio do cristalito.

### 3.3 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDX)

A espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX) é uma técnica de análise química não destrutiva e de instrumentação simples, que permite investigar qualitativamente e semiquantitativamente os elementos químicos presentes em uma amostra. Essa investigação ocorre a partir da emissão de raios X característicos pelo material [109], [110].

Ao incidir um feixe de raios X na matéria, elétrons de camadas internas dos átomos poderão ser ejetados, criando uma vacância nestes orbitais. Dessa forma, ocorrem transições eletrônicas das camadas externas para as mais internas para preencher a vacância disponível, fazendo com que o átomo volte ao estado fundamental de energia. Como resultado dessas

transições, há a emissão de radiação com energia igual à diferença energética entre as camadas dos átomos. Este processo induz a emissão de raios X secundários que são particulares de cada átomo e, por isso, são chamados de raios X característicos. Assim, é possível obter informações sobre a composição química de cada espécie [109].

Um outro processo que pode acontecer, devido às transições eletrônicas, é o processo Auger, que foi discutido em detalhes no capítulo 2 deste trabalho. A probabilidade para a ocorrência deste fenômeno não radiativo, que compete com a emissão de raios X, decresce com o aumento do número atômico (Z) do elemento absorvedor [111].

Neste trabalho, a espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia foi utilizada com o objetivo de investigar a composição dos pós cintiladores de  $\text{LiYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ . As medidas foram realizadas em um espectrômetro de raios X por dispersão de energia Shimadzu EDX-7000, cujo modelo está na Figura 3.3. As amostras foram depositadas em porta-amostras com diâmetro de 5mm, próprios do equipamento, sem preparação prévia. O tubo de raios X utilizado tem como elemento alvo o ródio, sendo o detector de silício. A faixa de detecção do equipamento vai do sódio ao urânio. A tensão e corrente máximas no tubo de raios X são de 50 kV e 1 mA, respectivamente. Para as medidas aqui realizadas, foram usados os valores de 50kV e 100  $\mu\text{A}$ .



Figura 3.3 - Espectrômetro de raios X por dispersão de energia (*Shimadzu EDX – 7000*).

### 3.4 PRODUÇÃO DE FILMES COMPÓSITOS CINTILADOR-POLÍMERO

Os filmes compósitos de partículas cintiladoras e poliestireno foram sintetizados pelo método de *casting* [19]. Inicialmente, cristais de poliestireno (Innova N2560) foram dissolvidos em clorofórmio, usando duas diferentes concentrações de solução, 0,15 g/ml e 0,30 g/ml. Estas condições serão referidas neste trabalho como PS15 e PS30, respectivamente. Foram produzidos filmes usando volumes de 4,0 ml e 2,5 ml da solução do polímero.

Em ambos os casos, as quantidades estequiométricas de poliestireno e carga inorgânica foram pesadas em uma balança eletrônica de precisão. A mistura de poliestireno e clorofórmio foi colocada em um béquer e submetida a agitação intensa em um agitador magnético até que houvesse uma completa dissolução do poliestireno. Tal processo durou cerca de 40 minutos, sob temperatura ambiente, ao final do qual uma solução viscosa e transparente foi obtida.

Em seguida, as partículas cintiladoras foram adicionadas à solução de poliestireno. Para os filmes de BaF<sub>2</sub> e poliestireno, o cintilador foi adicionado em diferentes percentuais em massa (5%, 10%, 20% e 40%), a fim de estudar o efeito dessa variação na eficiência dos filmes na detecção de raios X. As misturas foram mantidas sob agitação em agitador magnético durante 1 hora. Em seguida foram depositadas em placa de Petri de 5,5 cm de diâmetro e colocadas dentro de uma caixa de vidro sob temperatura ambiente, com sílica dissecante para diminuir a umidade, permitindo assim a completa evaporação do solvente.

A Tabela 3.2 resume as condições de produção e a nomenclatura dos filmes de PS e BaF<sub>2</sub>. Os filmes PS30 e PS15 apresentaram espessura uniforme de  $0,24 \pm 0,03$  mm e  $0,22 \pm 0,02$  mm, respectivamente, medidas usando um micrômetro, em 3 diferentes regiões dos filmes.

Tabela 3.2 - Filmes compósitos produzidos usando diferentes concentrações de PS e várias proporções de massa de BaF<sub>2</sub> / PS.

BaF <sub>2</sub> /PS (%)	Concentração de PS na solução	
	0,15 g/ml	0,30 g/ml
	Volume 4 ml	Volume 2,5 ml
5	PS15-5	PS30-5
10	PS15-10	PS30-10
20	PS15-20	PS30-20
40	PS15-40	PS30-40

O mesmo processo de síntese foi feito para a confecção dos filmes compósitos de LiYF<sub>4</sub> e PS, sendo que o percentual em massa das partículas cintiladoras foi de 40%. Esse percentual foi adotado em virtude de ter sido observado, ao longo dos estudos com os filmes de PS-BaF<sub>2</sub>, que resultou em filmes com emissão luminescente mais intensa. A Tabela 3.3 resume as condições de produção dos filmes de PS e LiYF<sub>4</sub>. Os filmes PS30 e PS15 apresentaram espessura de  $0,62 \pm 0,06$  mm e  $0,22 \pm 0,03$  mm, respectivamente, medidas usando um micrômetro, em 3 diferentes regiões dos filmes.

Tabela 3.3 - Filmes compósitos produzidos usando diferentes concentrações de PS e 40% de proporção de massa de LiYF<sub>4</sub>/ PS.

LiYF <sub>4</sub> /PS (%)	Concentração de PS na solução	Volume	Carga inorgânica
40	0,15 g/ml	4 ml	LiYF <sub>4</sub> :Ce,Tb
40	0,15 g/ml	2,5 ml	LiYF <sub>4</sub> :Ce,Tb
40	0,30 g/ml	2,5 ml	LiYF <sub>4</sub> :Ce,Tb
40	0,30 g/ml	2,5 ml	LiYF <sub>4</sub> :Ce
40	0,30 g/ml	2,5 ml	LiYF <sub>4</sub> :Tb

Todos os filmes sintetizados são translúcidos e com aspecto homogêneo. Essas são características importantes para o material a ser usado, por exemplo, como um detector de radiação [14].

### **3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)**

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um aparelho que pode fornecer informações sobre a morfologia e microestrutura de uma amostra [112]. Para a microscopia eletrônica de varredura de alta resolução, é usada a emissão por campo (*Scattering Electron Microscopy-Field Emission Electron Guns – FEG-SEM*) que utiliza normalmente um monocristal de tungstênio com uma ponta extremamente fina, sendo capaz de gerar altos campos e produzir uma elevada densidade de corrente [105].

O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento de tungstênio (W) e o ânodo. Em seguida, ele é focalizado sobre a amostra por uma série de lentes eletromagnéticas. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo [112]. Uma característica da emissão por campo é a profundidade de foco, possibilitando a obtenção de imagens com efeito tridimensional, uma vez que a imagem é resultado da interação de natureza eletrônica [105]. As Figuras 3.4 (a) e (b) mostram os modelos de microscópio utilizados neste trabalho e a Figura 3.4 (c) apresenta o desenho esquemático dos componentes básicos do MEV.

Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra, sendo que os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados. Os elétrons secundários resultam da interação inelástica do feixe eletrônico com o material da amostra e são de baixa energia ( $< 50$  eV). Esse mecanismo de interação forma imagens com alta resolução e o seu contraste é dado pelo relevo da amostra [112].

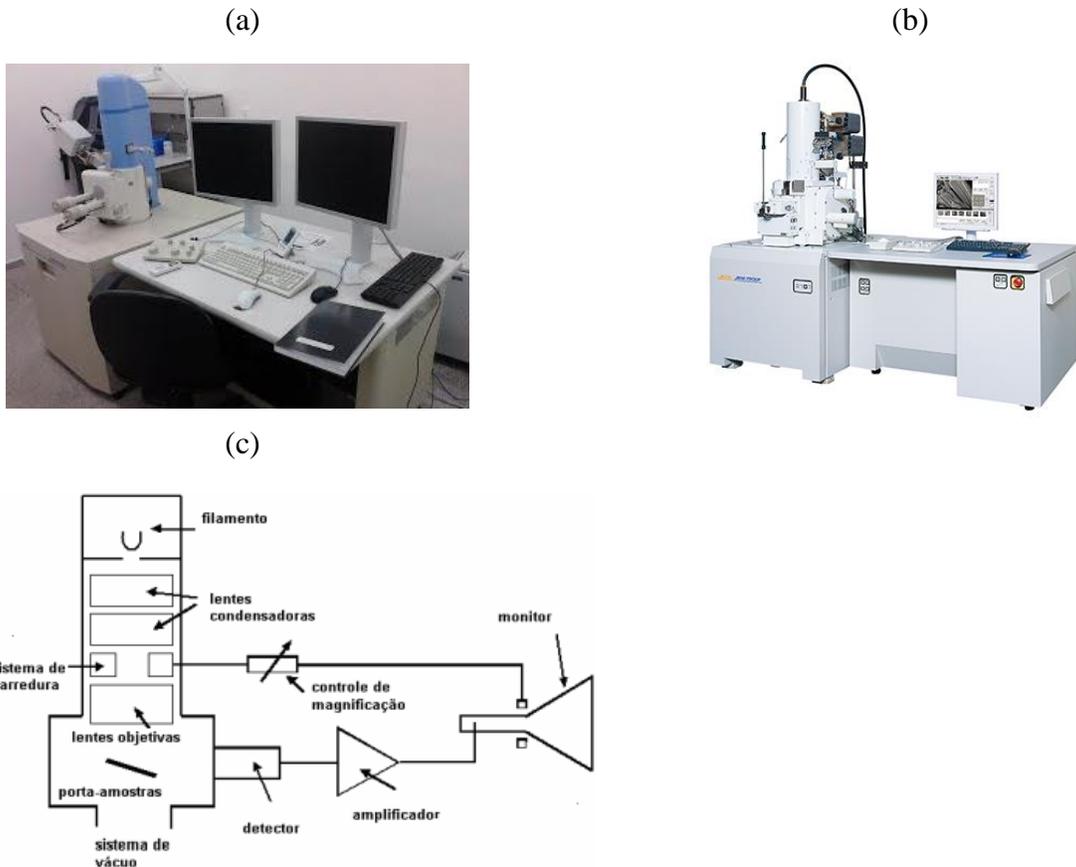


Figura 3.4 - Microscópio eletrônico de varredura JSM – 6510LV JEOL (a), microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo JSM7500F (b), esquema dos componentes básicos do MEV. Figura adaptada de [112] (c).

Os elétrons retroespalhados (“*backscattering electron*” - BSE) possuem energia que varia entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário. Os elétrons retroespalhados com energia próxima à dos elétrons primários são aqueles que sofreram espalhamento elástico e são estes que formam a maior parte do sinal. Esses elétrons provêm de camadas mais superficiais da amostra. Esse mecanismo fornece imagem topográfica (contraste em função do relevo) e também uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra) [112].

Geralmente, um detector de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) é acoplado ao instrumento de MEV e permite separar os raios X característicos de diferentes

elementos em um espectro de energia [113]. O EDS permite também criar mapas de composição de elementos em uma determinada área do material [114]. A partir do bombardeamento de feixe de elétrons na superfície da amostra, feito pela fonte do microscópio altamente energética, ocorre a emissão de raios X característicos, permitindo a identificação dos elementos químicos presentes. A energia emitida será lida por um detector de acordo com a voltagem apresentada e um espectro de contagens de raio X (cps/eV) versus energia (keV) é gerado. O eixo de contagens é referente às unidades de fótons, relativos à energia das transições eletrônicas de cada elemento químico, que atingem o detector por unidade de área [113].

Neste trabalho, a morfologia e o tamanho das partículas do composto de BaF<sub>2</sub> foram caracterizados por microscopia eletrônica de alta resolução por emissão de campo (FEG SEM), usando um JEOL JSM-7500F, com poder de magnificação de 25 a 1 milhão de vezes. O modo de detecção foi o de elétrons secundários com tensão de aceleração de 1 keV, permitindo a obtenção de imagens com resolução de superfície. Já para os compostos de LiYF<sub>4</sub>, a morfologia e o tamanho das partículas foram caracterizados usando um microscópio JSM – 6510LV JEOL, com poder de magnificação de 5 a 300.000 vezes. O modo de detecção foi o de elétrons secundários com tensão de aceleração de 15 keV.

A preparação de todas as amostras em pó foi feita com a dispersão das mesmas em solução de álcool isopropílico e ultrasonicação através de um ultrassom de ponta tipo sonicador. A suspensão das amostras foi depositada em substratos de grafite polido. As medidas foram realizadas no Centro Multiusuário de Nanotecnologia da Universidade Federal de Sergipe (CMNano-UFS).

Os estudos de distribuição de tamanho foram realizados a partir da análise de imagem de MEV usando o software comercial ImageJ<sup>22</sup>. A partir da análise do tamanho das partículas, o tamanho mediano e a dispersão do tamanho foram estimados através do melhor ajuste dos dados experimentais usando uma função matemática.

As técnicas de MEV e EDS foram usadas na análise da microestrutura da seção transversal de fratura dos filmes compósitos de LiYF<sub>4</sub> e poliestireno, com o objetivo de estudar a morfologia e a distribuição das partículas cintiladoras na matriz polimérica. A preparação das amostras envolveu o corte de uma pequena região dos filmes, que foi resfriada em um congelador convencional com temperatura média de - 6 °C, durante cerca de 24h.

Essa temperatura é menor que a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do poliestireno, que está na faixa de 90-100 °C [40], permitindo facilmente a fratura dos filmes. As amostras foram depositadas em um porta-amostra de aço, de tal forma que a região da fratura ficasse exposta à interação com o feixe de elétrons durante as medidas. Em seguida, foi feito o recobrimento metálico das amostras com ouro (Au) em uma metalizadora Denton Vacuum modelo Desk V. A metalização foi necessária, uma vez que o  $\text{LiYF}_4$  e o poliestireno são materiais isolantes e o contínuo bombardeio com feixe de elétrons do microscópio cria artefatos nas imagens produzidas, devido ao carregamento da superfície da amostra. Dessa forma, a deposição de uma camada condutora auxilia na dissipação das cargas elétricas de superfície. A escolha do ouro para a metalização dos filmes foi pelo fato do Au ser um material com linhas de fluorescência de raios X (XRF) bem distantes das linhas do carbono, do ítrio e do flúor, evitando-se sobreposição espectral no mapa de composição de EDS. O modo de detecção utilizado foi o de elétrons secundários com tensão de aceleração de 15 keV. O microscópio utilizado foi o JSM – 6510LV JEOL, disponível no CMNano-UFS.

### **3.6 MAPEAMENTO POR ABSORÇÃO DE RAIOS X**

A radiação síncrotron é um tipo de radiação eletromagnética que se estende por um amplo espectro, desde o infravermelho, passando pela luz visível e pela radiação ultravioleta até aos raios X. Essa radiação possui alto brilho, que permite executar experimentos extremamente rápidos e a investigação de detalhes dos materiais na escala de nanômetros [115]. Para a produção de radiação síncrotron, elétrons são inicialmente acelerados em um acelerador linear e posteriormente injetados em um anel de armazenamento. O anel de armazenamento é mantido sob alto vácuo, no qual as partículas com velocidades relativísticas são defletidas de uma trajetória retilínea por campos magnéticos produzidas em irmãos de dipolos, gerando a radiação síncrotron [115].

No caso dos filmes compósitos cintiladores, as técnicas de imageamento por raios X provenientes de radiação síncrotron são importantes, uma vez que permitem analisar com maior resolução a distribuição das partículas inorgânicas ao longo do corpo do filme. Essa é uma característica chave na otimização da saída de luz e resolução espacial dos detectores [68]. Neste trabalho, mapeamentos 2D por fluorescência de raios X (XRF) e por

luminescência óptica excitada por raios X (XEOL) foram feitos para os filmes compósitos de  $\text{LiYF}_4:\text{Ln}^{3+}$  e poliestireno. Os experimentos foram realizados na linha CARNAÚBA (*Coherent X-ray Nanoprobe Beamline*), cobrindo a faixa de energia de 2,05 a 15 keV, do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron). Todas as medidas foram executadas na estação experimental TARUMÃ (*Tender-to-hard X-ray for sub-micro analysis*), com tamanho de feixe submicrométrico, que possibilita análises onde regiões específicas de uma amostra podem ser excitadas dependendo da faixa de energia do feixe incidente. Para isso, a linha possui um conjunto de motores (para manipulação da amostra), de detectores e de um sistema óptico para focalização do feixe [116].

Para o mapeamento 2D por fluorescência de raios X (XRF), definem-se regiões de interesse (ROIs) no espectro relacionadas ao sinal de fluorescência emitido pela amostra excitada pelo feixe. Esse sinal é identificado no espectro de fluorescência. A Figura 3.5 ilustra um esquema de mapeamento 2D por fluorescência de raios X para uma folha de árvore. Na figura pode-se observar três sinais distintos de três ROIs que representam três elementos diferentes (S, Si e P). No processo de reconstrução, as áreas destas curvas são normalizadas e associadas a uma cor do espectro RGB. Portanto, o resultado é um mapeamento do sinal de fluorescência originado por diferentes elementos [116].

O processo de formação da imagem consiste na análise da aquisição dos dados de fluorescência em cada região da amostra. A imagem obtida por XRF indica três parâmetros que estão totalmente relacionados com as condições experimentais: o tamanho do pixel da imagem, a intensidade e/ou brilho e coloração. O tamanho do pixel está relacionado com o tamanho do passo do motor. A intensidade está relacionada com a excitação da amostra pelo feixe, ou seja, o tempo de exposição e o perfil do espectro modulam o brilho observado. Já as cores da imagem são geradas no padrão RGB, de modo que a composição das cores está relacionada à distribuição dos elementos, sendo cada elemento relacionando a uma respectiva cor [116].

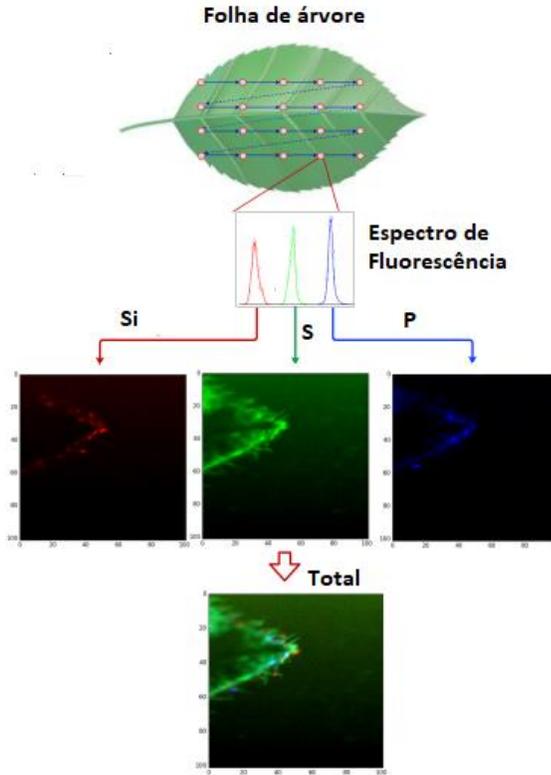


Figura 3.5 - Esquema de mapeamento 2D de uma folha por fluorescência de raios X (XRF). Adaptada de [116].

Para a execução do experimento de mapeamento por XRF, as amostras foram alinhadas a um ângulo de  $30^\circ$  com o eixo do feixe incidente, com o detector fixado a um ângulo de  $90^\circ$ . O ângulo de  $30^\circ$  foi escolhido em virtude da redução do ruído do feixe espalhado. Para ângulos maiores pode-se ter redução da contagem de fótons detectados e menor resolução [116]. Há um microscópio óptico instalado na estação experimental para identificar mais rapidamente as posições das amostras. A Figura 3.6 mostra um esquema da configuração experimental usada. O imageamento foi realizado através da varredura da amostra em relação ao feixe, detectando informações provindas da excitação desta. Os espectros de fluorescência foram medidos usando o detector Vortex ME4-Asic, Hitachi. O mapeamento por XRF foi feito para os filmes compósitos de matriz de poliestireno e carga inorgânica de  $\text{LiYF}_4:\text{Ce,Tb}$  e  $\text{LiYF}_4:\text{Tb}$ , monitorando-se as linhas de fluorescência do térbio.

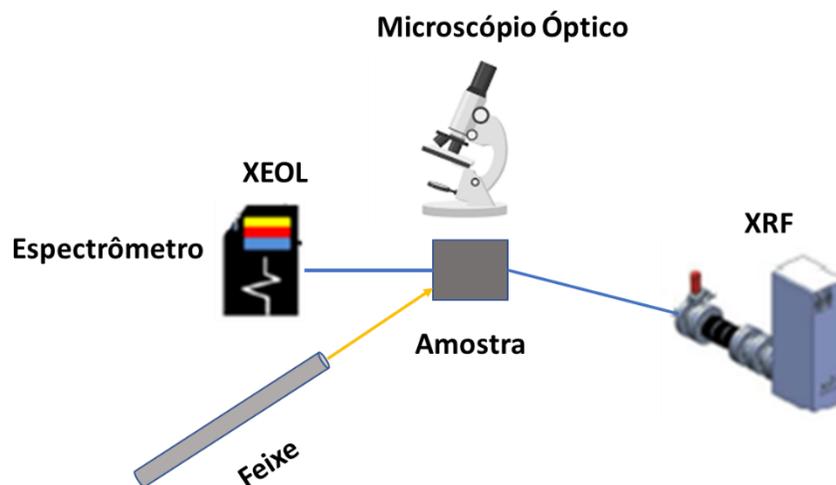


Figura 3.6 – Aparato experimental para o mapeamento por fluorescência de raios X (XRF) e XEOL.

Em fontes de luz síncrotron, a energia de raios X pode ser ajustada ao longo da borda de absorção de um elemento específico da amostra para estudar suas propriedades de emissão. A formação das imagens por XEOL, similarmente a XRF, é baseada na distribuição das diferentes linhas de emissão na área selecionada para análise [117]. Para o mapeamento por XEOL, foi utilizado o mesmo aparato experimental indicado na Figura 3.6, sendo que os espectros de emissão XEOL foram coletados com o auxílio de uma fibra óptica conectada a um espectrômetro Ocean Optics QE-PRO, cujo intervalo espectral vai de 200 a 950 nm. O imageamento foi realizado através da varredura da amostra em relação ao feixe, detectando informações provindas da excitação desta. Assim, foi possível obter espectro de emissão em função da energia de excitação e analisar as características luminescentes nas bordas de emissão dos elementos cério e térbio. As medidas de XEOL foram realizadas para os filmes com partículas de  $\text{LiYF}_4:\text{Ce}$ , excitando a amostra na borda de absorção L1 do Ce em 9750 eV, e também para os filmes com carga de  $\text{LiYF}_4:\text{Ce,Tb}$  e  $\text{LiYF}_4:\text{Tb}$ , excitando a amostra na borda L3 do térbio em 9750 eV.

As amostras foram preparadas a partir do corte de uma pequena região dos filmes, com o auxílio de um bisturi. Em seguida, as amostras foram montadas em um porta-amostra de aço do tipo *frame*, com área externa de  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  e diâmetro interno de 2,5 mm, que está

ilustrado na Figura 3.7. O porta-amostras foi revestido com fita de kapton e as amostras tiveram suas duas extremidades fixadas, de tal forma que a região da fratura ficou exposta na direção do feixe de raios X. Essa montagem foi usada tanto para o mapeamento por XRF quanto por XEOL.



Figura 3.7 – Porta-amostra do tipo *frame*, usado para o mapeamento por XRF e XEOL.

Para todos os filmes foram obtidos também mapas 2D de microscopia de raios X de transmissão de varredura (*Scanning Transmission X-ray Microscopy – STXM*), com campo de visão de 250  $\mu\text{m}$  x 250  $\mu\text{m}$  e tamanho de pixel de 5  $\mu\text{m}$ , que auxiliou na localização do centro das respectivas amostras para as análises de XEOL e XRF. As medidas foram do tipo *step scan*, que faz aquisições sincronizadas dos detectores de fluorescência, fotodiodos anteriores e posteriores à amostra e detector de área, com tempo de aquisição, por pixel, da ordem de 10 ms.

Todas as medidas foram realizadas sob temperatura ambiente e geradas por absorção, onde o contraste na imagem é obtido por meio da diferença do coeficiente de atenuação do feixe incidente entre os elementos constituintes da amostra. O mapeamento por XRF, XEOL e STXM forneceu imagens contendo informações detalhadas sobre a distribuição dos cintiladores de  $\text{LiYF}_4:\text{Ln}^{3+}$  na matriz polimérica dos filmes compósitos, em sua seção transversal.

### 3.7 MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA

As medidas de absorção óptica (AO) foram realizadas para os filmes compósitos de BaF<sub>2</sub> e poliestireno em ambos os modos de transmitância e refletância, que foram medidos simultaneamente. As medidas permitiram estudar a fração de luz absorvida pelos filmes. Esse processo ocorre a partir da incidência de luz na região UV-VIS sobre a amostra, resultando em transições eletrônicas devido à presença de centros absorvedores de luz no material [40].

A montagem experimental foi feita com duas esferas integradoras *Ocean Optics*, uma ISP-REF e uma FOIS-1, conforme ilustrado na Figura 3.8. As esferas possuem diâmetro do porta-amostras de 10.32 mm, onde foram colocados os filmes compósitos. O ISP-REF, que coletou a luz refletida, também é equipado com uma luz de excitação policromática com um espectro de 200 a 1000 nm. Os sinais transmitidos e refletidos foram coletados por duas fibras ópticas, acoplando cada esfera integradora a um espectrômetro *Ocean Optics HR2000*. Os sinais de referência de transmitância e refletância foram obtidos, respectivamente, pela transmissão de luz no ar e pela luz refletida com um padrão de refletância branca (*Labsphere SRS-99-010*). A ausência de sinal de transmitância foi obtida fechando a entrada do sistema óptico, obtendo assim a condição de transmitância zero. A ausência de refletância foi obtida separadamente, fechando a entrada de luz do espectrômetro, considerando a não reflexão no sistema óptico. Um filme de poliestireno sem carga inorgânica foi utilizado como referência padrão, o que permitiu a análise dos espectros de absorção óptica dos filmes compósitos.

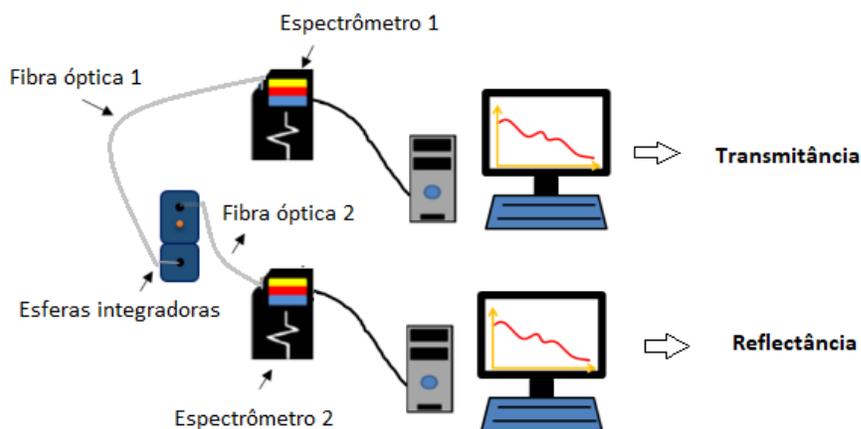


Figura 3.8 - Esquema do aparato experimental para medidas de absorção óptica. Figura adaptada de [88].

A intensidade do incidente feixe,  $I_0$ , na superfície do meio sólido é a soma das intensidades dos feixes transmitidos, absorvidos e refletidos, denotados como  $I_T$ ,  $I_A$  e  $I_R$ , respectivamente. A transmissividade ( $I_T/I_0$ ), absorvidade ( $I_A/I_0$ ) e refletividade ( $I_R/I_0$ ), ou as frações de luz incidente que são transmitidas, absorvidas e refletidas por um material e sua soma deve ser igual à unidade [40], conforme descrito na Equação 3.8.

$$I_A/I_0 = 1 - I_T/I_0 - I_R/I_0 \quad (3.8)$$

A equação 3.8 pode ser utilizada para avaliar indiretamente a fração de luz incidente que é absorvida pelo material e, conseqüentemente, obter sua curva correspondente em função do comprimento de onda do fóton incidente.

### **3.8 MEDIDAS DE FOTOLUMINESCÊNCIA**

A fotoluminescência (PL) é o fenômeno de emissão da luz por um material sob excitação com radiação eletromagnética na faixa do ultravioleta ou visível. A espectroscopia de fotoluminescência é uma técnica que se baseia no processo de absorção da luz por um material, o que leva à excitação do seu sistema eletrônico, e a emissão de fótons é uma consequência dos processos de relaxação dos elétrons quando estes decaem do estado excitado para o estado fundamental.

Nesse trabalho, foram usados dois métodos para o estudo dos espectros de excitação e emissão PL das amostras, os quais diferem em relação à faixa de energia utilizada e, conseqüentemente, possuem diferentes aparatos experimentais. Para a região ultravioleta e visível, a faixa de energia de excitação variou de 3,1 eV a 6,5 eV, enquanto que para a região entre o ultravioleta e ultravioleta de vácuo a energia variou de 5,6 eV a 11,0 eV.

#### **3.8.1. Ultravioleta e Visível**

Essa região é convencionalmente dividida em três subfaixas: ultravioleta próximo (185–400 nm), visível (400–700 nm) e infravermelho próximo (700–1100 nm). Em geral, na fotoluminescência a intensidade dos fótons emitidos é proporcional ao número de pares elétron-buraco criados pela absorção de um fóton incidente com energia  $h\nu$  [118].

Os estudos nessa faixa de energia são devido ao fato de que a excitação ocorre com fótons de baixa energia, que é menor que o *band gap* dos materiais fluoretos analisados neste trabalho. Esses fluoretos apresentam *band gap* maior que 10,0 eV (~125 nm). Logo, é possível excitar diretamente as transições eletrônicas dos íons dopantes terras-raras ( $\text{RE}^{3+}$ ), e obter informações sobre a estrutura local do sítio emissor [36], [105].

Neste trabalho, as medidas de PL UV-VIS foram realizadas para as amostras dos pós de  $\text{LiYF}_4:\text{Ln}^{3+}$  e também para os respectivos filmes compósitos. As medidas de comprimento de onda de excitação e emissão foram realizadas em um espectrofluorímetro comercial modelo ISS-PC1, que é equipado com uma lâmpada de xenônio de 300 W, monocromador de excitação operando entre 200 e 800 nm e um monocromador de emissão com intervalo de varredura entre 190 a 800 nm. A Figura 3.9 ilustra o espectrofluorímetro ISS-PC1 usado nos experimentos. Para evitar a superposição entre a luz de excitação e a luz de emissão foram utilizados filtros “passa baixa”, que foram escolhidos de acordo com o espectro de emissão de cada amostra. Além disso, os espectros de emissão das amostras em pó de  $\text{LiYF}_4:\text{Ln}^{3+}$  também foram coletados acoplando ao ISS-PC1 uma fibra óptica e um espectrômetro de alta resolução da Ocean Optics QE65-PRO, operando entre 350 e 1100 nm.

Para a execução do experimento, as amostras em pó de  $\text{LiYF}_4:\text{Ln}^{3+}$  foram depositadas no porta-amostra. No caso dos filmes compósitos, os mesmos foram fixados no porta-amostra com fita de carbono dupla face. Todas as medidas foram realizadas sob temperatura ambiente, usando fendas de excitação de 1 mm. Os espectros foram organizados em gráficos bidimensionais, usando o *software* Origin® (2018).



Figura 3.9 - Espectrofluorímetro ISS-PC1. Compartimento em que estão montados: 1) fonte de excitação luminosa; 2) monocromador de excitação; 3) acessórios de ajuste da luz de excitação; 4) porta amostra; 5) conjunto de lentes e espectrômetro para o caminho óptico de emissão [SSI *focus and discover*].

### 3.8.2. Ultravioleta de Vácuo

A região do ultravioleta de vácuo (UVV) abrange a faixa de energia de 6,2 a 125 eV ( $\sim 10$  a 200 nm) do espectro eletromagnético [118]. As análises nessa região são importantes para o estudo direto da energia de formação de *band gap* e das várias transições inter-banda responsáveis pelas propriedades ópticas de excitação e emissão nos materiais fluoretos [105]. Devido à presença de oxigênio no ar, comprimentos de onda abaixo de 185 nm são facilmente absorvidos, fazendo-se necessário que aparatos experimentais como caminho óptico, fonte de radiação, espectrômetro e porta-amostras sejam mantidos em ultra alto vácuo [118].

Neste trabalho, as medidas de PL na região UVV foram realizadas no LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron) utilizando a linha TGM (*Toroidal Grating Monochromator*), que possui espectro de excitação sintonizável entre 3 e 330 eV. A Figura 3.10 apresenta uma ilustração dessa linha de luz. A radiação proveniente de elétrons acelerados em uma órbita circular até velocidades relativísticas é defletida por dipolos magnéticos (posição a), incidindo em um espelho focalizador vertical primário (posição b) antes de atingir a grade de difração no monocromador (posição d), que seleciona e sincroniza a energia ou intervalos de energia (nm) a serem usados nos experimentos. O feixe síncrotron

monocromático incide sobre um segundo espelho focalizador horizontal (posição e) e segue pelo caminho óptico até a câmara experimental. A posição (c) representa a proteção de concreto que evita a exposição dos usuários à radiação espalhada a partir do anel sincrotron [105].

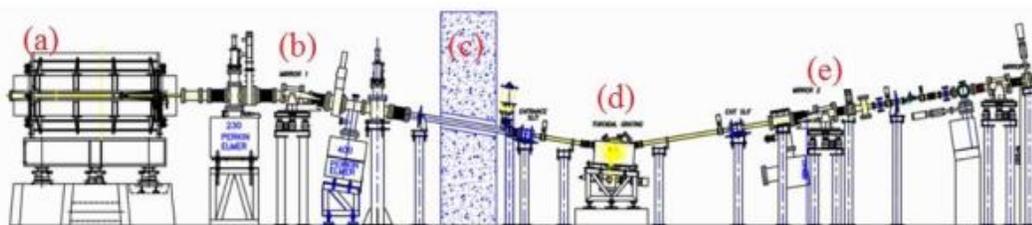


Figura 3.10 - Ilustração da linha de luz TGM montada no LNLS [105].

Todo o caminho óptico da linha TGM é mantido em ultra alto vácuo através de bombeamento diferencial e bombas turbo moleculares. O sistema de bombeamento diferencial é necessário devido às diferenças de pressão na região do monocromador e espelhos focalizadores da linha TGM. Na câmara experimental, uma região na qual se mantém à pressão de 0,6 a 2,1 mbar com composição de gases especiais, geralmente Ne+Kr ou Ne+Ar, funciona como filtros absorvedores para eliminar os harmônicos gerados no sistema monocromador, obtendo então um feixe de excitação que pode ser facilmente corrigido pela dependência temporal e pela dependência do fluxo de fótons na linha. Filtros sólidos também podem ser utilizados a depender da faixa de energia utilizada [105].

As medidas de PL com a excitação na região do ultravioleta ao ultravioleta de vácuo (VUV) foram feitas para todos os filmes nanocompósitos de BaF<sub>2</sub> e poliestireno. Um filtro sólido de fluoreto de magnésio (MgF<sub>2</sub>) foi usado para eliminar os harmônicos gerados no monocromador e permitiu variar a energia de excitação de 5,6 eV a 11 eV com passos de 0,05 eV. Os espectros de emissão foram coletados simultaneamente com o auxílio de um espectrômetro Ocean Optics QE65000 como uma função da energia de excitação. As respectivas curvas foram normalizadas pela absorção de uma folha de alumínio padrão, na mesma posição da amostra para levar em conta a variação temporal e a dependência energética da intensidade de fótons incidentes [119], permitindo assim obter a intensidade

luminescente real de cada amostra. Todos os experimentos na região UVV foram realizados sob temperatura ambiente.

### **3.9 MEDIDAS DE TEMPO DE VIDA DE LUMINESCÊNCIA**

O tempo de vida está relacionado ao tempo médio que o centro luminescente fica no estado excitado antes de voltar para o estado fundamental. Para realizar este tipo de medida é necessário que a fonte de excitação seja pulsada, cuja duração seja significativamente curta quando comparada com o tempo de vida do processo de emissão [57].

Neste trabalho foram realizadas medidas de curvas de tempo de decaimento da luminescência para os filmes compósitos de poliestireno e BaF<sub>2</sub>. Essas medidas auxiliaram no estudo sobre os mecanismos de transferência de energia entre a matriz polimérica e as partículas inorgânicas. As medidas de tempo de vida da PL foram realizadas em um equipamento de bancada, cujo aparato experimental utilizado consiste de um espectrômetro de tempo de vida ISS Chronos-BH acoplado a um laser de diodo pulsado de 265 nm (~ 4,7 eV) e um monocromador de grade única acoplado a um detector PMT de alta velocidade (PMC-100– 4 Becker & Hickl GmbH) com resolução de tempo medida de 70 ps. A Figura 3.11 apresenta o modelo de espectrômetro utilizado neste trabalho.

Para a execução do experimento, os filmes compósitos foram fixados no porta-amostra com fita de carbono dupla face. Todas as medidas foram realizadas sob temperatura ambiente. As curvas obtidas foram ajustadas considerando a soma de duas componentes de decaimento do tipo exponencial e os ajustes foram feitos simultaneamente com a deconvolução da resposta experimental e do perfil de excitação usando o pacote de *software* ISS Vinci. Assim, foi possível obter as constantes de tempo de decaimento, bem como as componentes de decaimento e as suas intensidades relativas.



Figura 3.11 – Espectrômetro ISS Chronos-BH. Compartimento em que estão montados: 1) porta amostra; 2) monocromador de excitação e detector PMT; 3) laser de excitação e acessórios de ajuste [SSI *focus and discover*].

### 3.10 MEDIDAS DE RADIOLUMINESCÊNCIA

A radioluminescência (RL) é a emissão de luz por um material a partir da sua excitação com radiação ionizante de alta energia. O termo radioluminescência é também conhecido com XEOL (*X-ray Excited Optical Luminescence*) quando a fonte de radiação usada é monocromática, como por exemplo, a luz sincrotron [88]. O processo de cintilação é, geralmente, dividido em três partes: (i) conversão - a energia da radiação é convertida em um grande número de pares elétron-buraco, (ii) transferência - a energia de um par elétron-buraco é transferida para o íon luminescente, (iii) emissão - o íon luminescente retorna radiativamente de um estado excitado para o estado fundamental [97].

Neste trabalho, as medidas de RL foram realizadas para os compostos fluoretos em pó e também para os filmes compósitos. Assim, foi possível comparar a eficiência de cintilação das amostras através da intensidade da luminescência estimulada por raios X. As medidas foram feitas sob temperatura ambiente, utilizando como fonte um tubo blindado de raios X, modelo Oxford Jupiter 5000, com elemento alvo de tungstênio (W). Os parâmetros de operação do tubo foram: tensão de 45 kV e corrente de 0,75 mA.

Os espectros emitidos pelas amostras foram captados por uma fibra óptica acoplada a um espectrômetro de alta resolução da Ocean Optics HR2000. Este espectrômetro possui

uma matriz de 2048 linhas com detectores CCD que permitem em uma única medida obter um espectro de emissão entre 200 e 1100 nm. A leitura e conversão do sinal elétrico gerado pelo espectrômetro é feita através do *software* SpectraSuite. Para todas as amostras analisadas foram utilizadas as mesmas condições e geometria. A Figura 3.12 ilustra o aparato experimental usado para executar as medidas de radioluminescência.

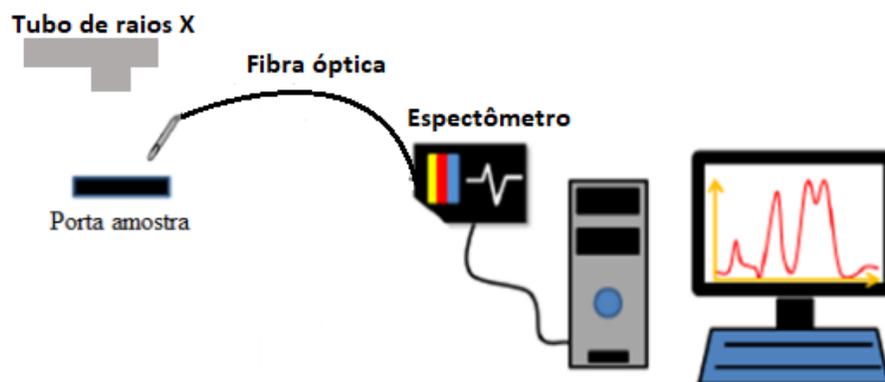


Figura 3.12 - Ilustração do arranjo experimental para as medidas de Radioluminescência.

Figura adaptada de [88].

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

## 4.1 FILMES DE FLUORETO DE BÁRIO (BaF<sub>2</sub>) E POLIESTIRENO

### 4.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os resultados obtidos através da técnica de DRX foram utilizados para investigar a formação da fase cristalina das amostras de BaF<sub>2</sub>. A Figura 4.1 mostra o padrão de DRX das partículas de BaF<sub>2</sub> produzidas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas. A figura mostra barras sólidas de cor vermelha que representam as posições e intensidades padrões dos picos de difração de raios X, obtido a partir do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), e uma linha preta que é o difratograma experimental da amostra. Todos os picos de difração podem ser indexados ao BaF<sub>2</sub> tipo fluorita, pertencente ao grupo  $Fm\bar{3}m$  (ICSD 64717). Não foi observada a presença de nenhum pico adicional, confirmando que a fase única do BaF<sub>2</sub> foi formada. O tamanho médio de cristalito calculado a partir da equação de Scherer [108] foi de  $64 \pm 18$  nm, condizente com o observado por Andrade et al. 2017 [11].

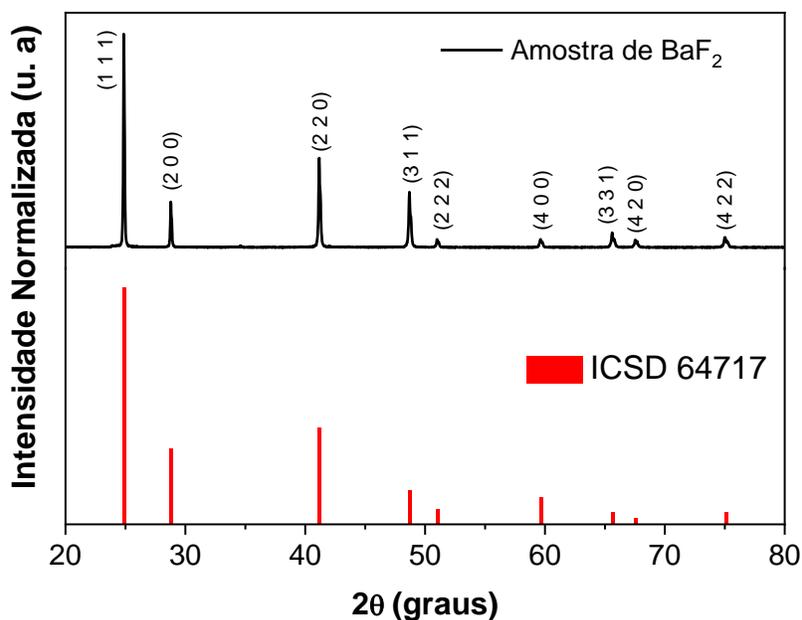


Figura 4.1 - Padrão de DRX para a amostra de BaF<sub>2</sub> sintetizada pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.

#### 4.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia e o tamanho de partícula foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução por emissão de campo (FEG-MEV). A Figura 4.2 mostra a imagem obtida para a amostra sintetizada de BaF<sub>2</sub>. É possível observar que há a coexistência de formas cúbicas e esféricas. Isso indica um processo de coalescência das partículas devido ao tempo de tratamento hidrotérmico usado na síntese, uma vez que a estrutura BaF<sub>2</sub> tipo fluorita sem tratamento hidrotérmico apresenta uma forma cúbica bem definida [11].

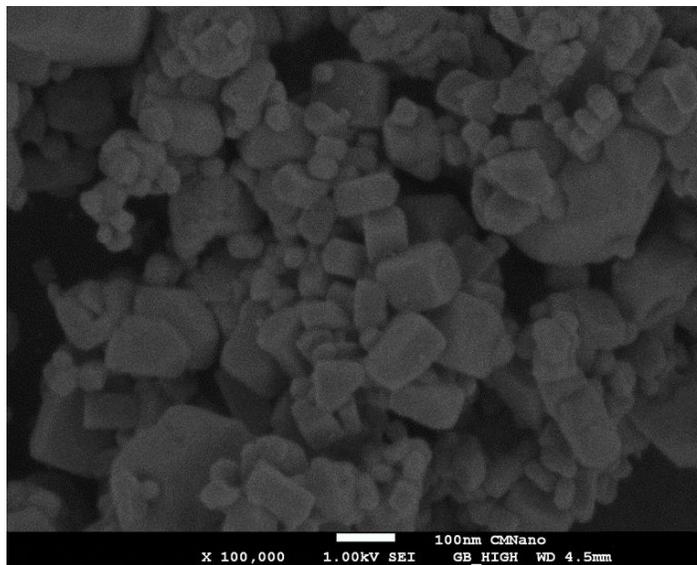


Figura 4.2 – Imagem de MEV da amostra de BaF<sub>2</sub> sintetizada, mostrando a forma das partículas. A imagem tem 100.000 vezes de magnificação.

O tamanho médio das nanopartículas de BaF<sub>2</sub> também foi estimado usando a imagem de MEV. A distribuição de tamanho foi ajustada usando uma função do tipo log-normal e o desvio padrão utilizado também se refere ao melhor ajuste para os dados experimentais usando a função log-normal, conforme mostrado na Equação 4.1.

$$D(x) = I_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi}Wx} \exp \left[ \frac{-\ln \left( \frac{x}{x_c} \right)^2}{2W^2} \right] \quad (4.1)$$

em que  $x_c$  e  $W$  são o diâmetro médio e a dispersão de tamanho, respectivamente.

A Figura 4.3 mostra o histograma de tamanho de partícula obtido a partir das imagens, sendo  $N$  o número de partículas analisadas e  $S$  é o tamanho máximo médio obtido pelo ajuste. O histograma indica que o tamanho médio de partícula para a amostra  $\text{BaF}_2$  é de cerca de  $52 \pm 20$  nm. Este resultado está de acordo com o tamanho do cristalito obtido a partir dos dados de DRX usando a equação de Scherer, indicando que cada partícula de  $\text{BaF}_2$  pode ser constituída por um único cristalito.

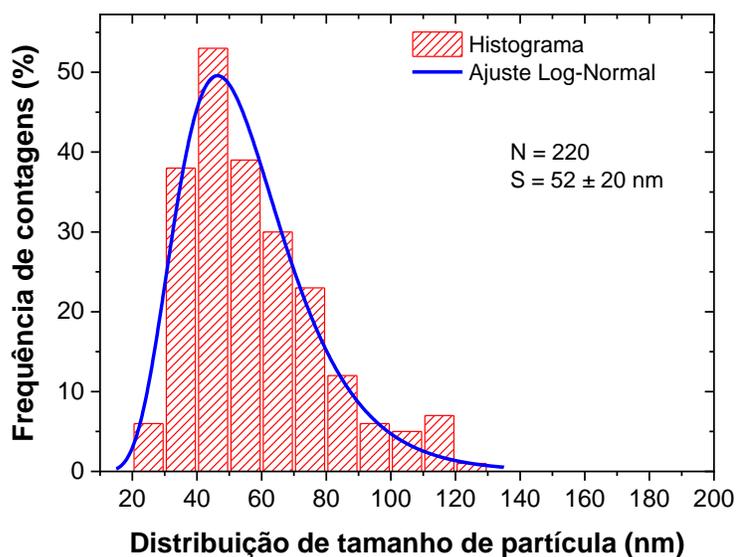


Figura 4.3- Distribuição do tamanho de partícula da amostra de  $\text{BaF}_2$ . A incerteza da medida de  $S$  é igual a 20 nm e representa a largura total na metade do máximo (FWHM) do ajuste de distribuição.

### 4.1.3 ABSORÇÃO ÓPTICA (AO)

A Figura 4.4 (a) e (b) apresenta a fração de luz incidente que é absorvida ( $I_A/I_0$  %) pelos filmes nanocompósitos sintetizados com duas diferentes concentrações da solução precursora de poliestireno, 0,15 g/ml e 0,30 g/ml, com 5, 10, 20 e 40% de carga inorgânica de  $\text{BaF}_2$ . O filme de poliestireno sem carga inorgânica produzido com concentração de solução de 0,15 g/ml (PS15-0), foi adotado como padrão.

Pode-se observar na Figura 4.4 que todos os filmes apresentam uma larga banda de

absorção localizada na região do ultravioleta, de 350 a 450 nm ( $\sim 3,5$  a  $2,7$  eV), característica da absorção do poliestireno. Isso ocorre devido ao fato de os valores dos comprimentos de onda (ou energia de fóton) da radiação UV serem da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda de absorção das principais ligações químicas encontradas nos polímeros [67]. Essa banda de absorção é típica dos grupos cromóforos do poliestireno, tais como a dupla ligação do anel benzênico, que absorvem facilmente radiação UV [67]. Todos os filmes apresentam essa banda, independentemente da concentração da solução precursora de poliestireno usada e da quantidade de cintilador.

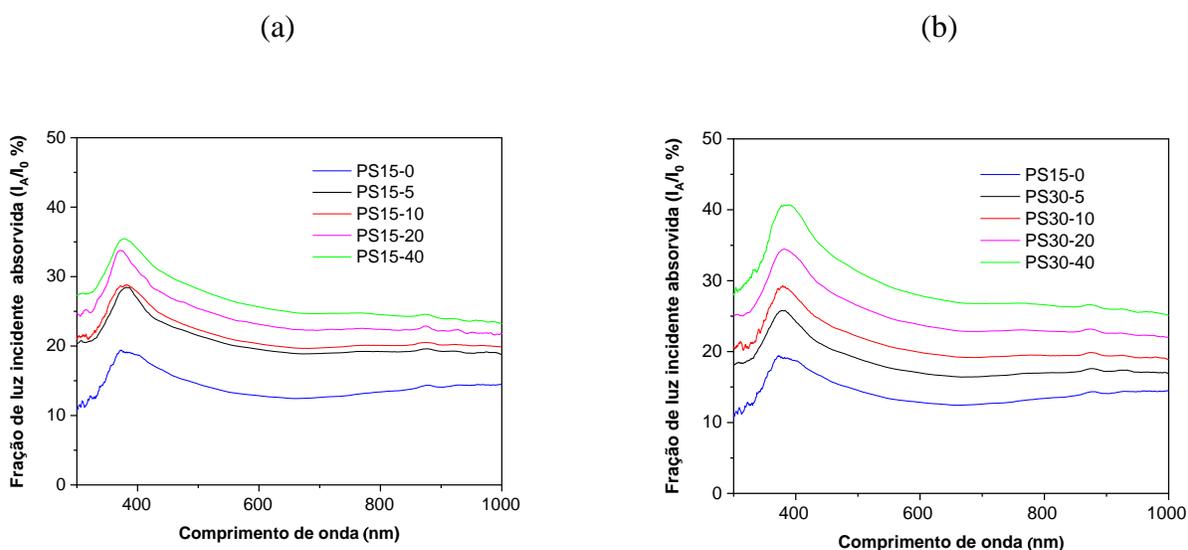


Figura 4.4 – Fração da intensidade da luz incidente que é absorvida pelos filmes de poliestireno de 0,15 g/ml (a) e 0,30 g/ml (b) carregados com 0, 5, 10, 20 e 40% em massa de nanopartículas de BaF<sub>2</sub>.

Ainda na Figura 4.4, nenhuma banda de absorção relacionada ao BaF<sub>2</sub> foi identificada. Esse resultado pode ser explicado pelo fato de que esse fluoreto apresenta propriedade típica de material isolante, com absorção de energia fundamental na região do ultravioleta profundo devido ao seu largo *band gap*, de aproximadamente 10,5 eV ( $\sim 118,2$  nm), para esse material em escala nanométrica [43],[12]. Assim, o espectro de absorção óptica dos filmes nanocompósitos refletiu apenas o comportamento do filme padrão de

poliestireno. Nessa mesma figura, o comportamento observado, para os filmes nanocompósitos com diferentes percentuais em massa de cintilador, é que a fração da intensidade da luz incidente absorvida é diretamente proporcional à quantidade de carga inorgânica. Apesar do  $BaF_2$  não absorver radiação do UV próximo ao VIS, uma maior quantidade dessas nanopartículas inorgânicas na matriz polimérica induz a um aumento no espalhamento de luz, uma vez que o comprimento de onda é da mesma ordem de grandeza do tamanho das nanopartículas, como mostrado nas Figuras 4.2 e 4.3. Consequentemente, menos intensidade de luz será transmitida pelo material e, portanto, aumentará a absorção e o espalhamento.

A Figura 4.5 mostra as imagens dos filmes nanocompósitos PS15 e PS30. Todas as fotos foram obtidas com o auxílio de um microscópio óptico, com uma lente ocular de 12,5 vezes e uma lente objetiva de 3,2 vezes, o que permitiu uma ampliação da imagem de cerca de 40 vezes. Algumas regiões pontuais podem ser observadas nas imagens e, provavelmente, correspondem aos aglomerados de nanopartículas de fluoreto de bário. Também é possível notar que quanto maior a quantidade de  $BaF_2$  incorporado na matriz polimérica, menor é o grau de transparência dos filmes, tornando mais translúcida a imagem ao fundo.

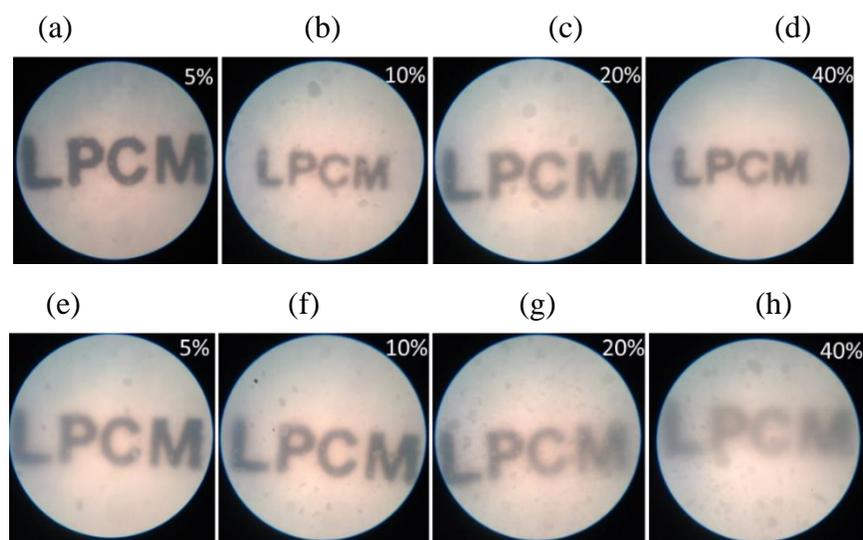
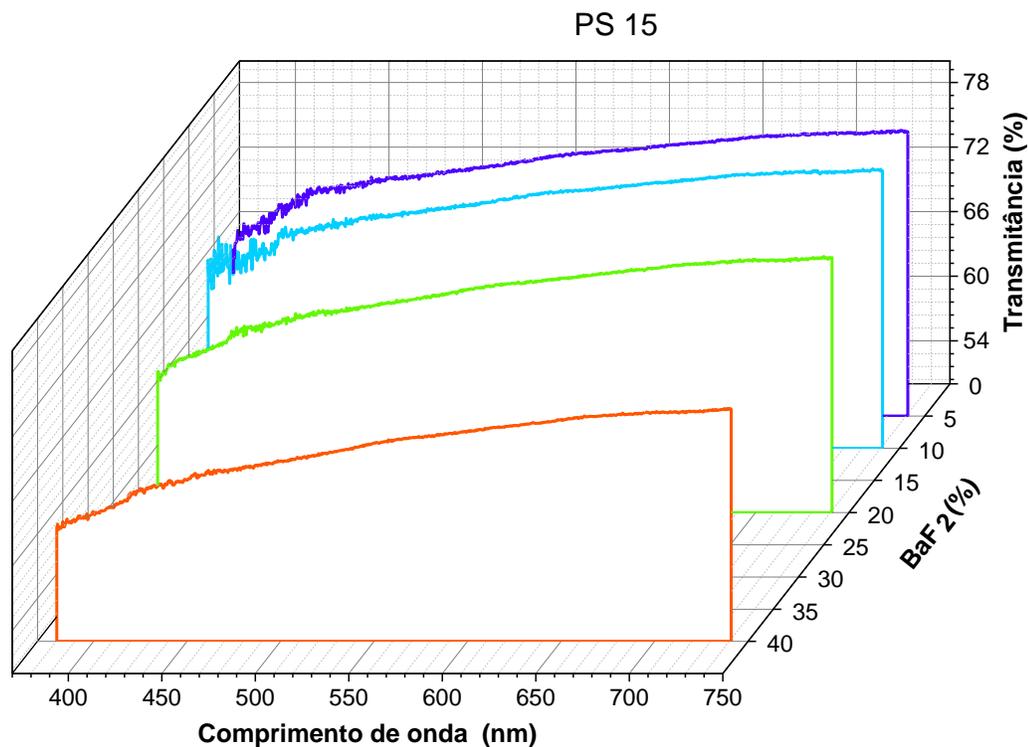


Figura 4.5 - Imagens de microscópio óptico dos filmes PS15-5 (a), PS15-10 (b), PS15-20 (c), PS15-40 (d), PS30-5 (e), PS30-10 (f), PS30-20 (g) e PS30-40 (h).

A Figura 4.6 apresenta o gráfico dos espectros de transmitância em função da composição do filme, ao longo de todas as regiões do espectro visível, desde o violeta ( $\lambda=380$  nm) até o vermelho ( $\lambda=740$  nm). Os espectros foram obtidos para os filmes compósitos sintetizados com duas concentrações diferentes de solução precursora, 0,15 e 0,30 g/ml, e preparados com 5, 10, 20 e 40% em massa de BaF<sub>2</sub>. Pode-se observar que à medida que o teor de BaF<sub>2</sub> aumentou, a transmitância diminuiu, sendo essa tendência observada para todos os filmes compósitos em todas as regiões espectrais, independente da concentração da solução precursora. Este resultado está de acordo com o discutido para as imagens da Figura 4.5.

(a)



(b)

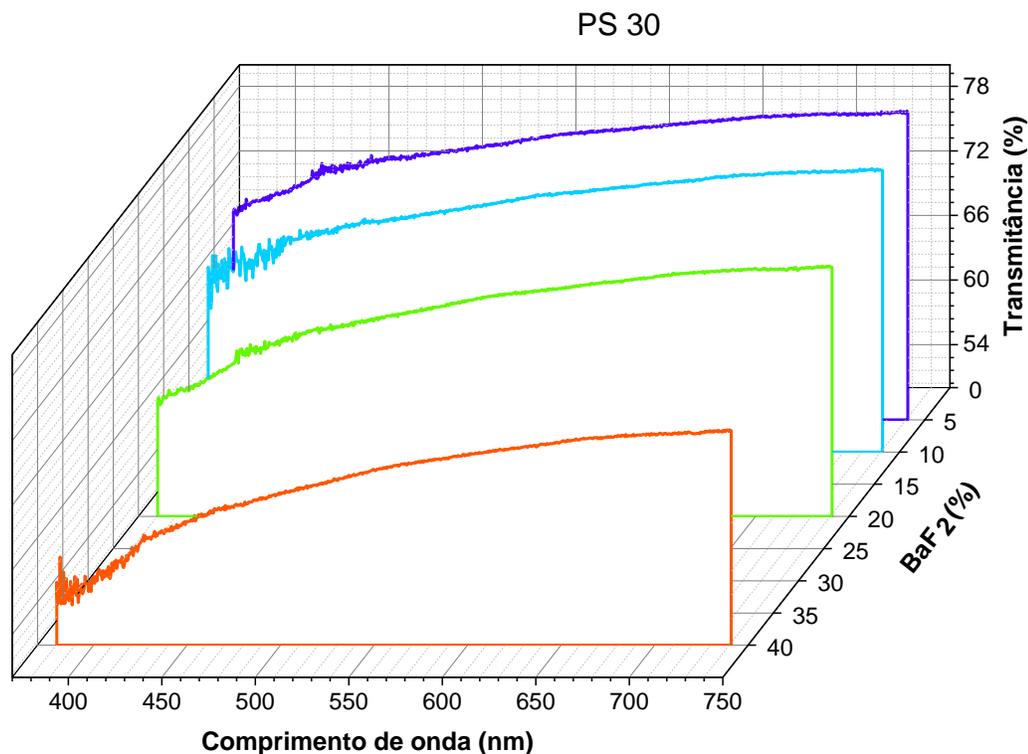


Figura 4.6 – Gráficos dos espectros de porcentagem de transmitância em função da composição do filme para os filmes de poliestireno de 0,15 g/ml (a) e 0,30 g/ml (b) carregados com 5, 10, 20 e 40% em massa de nanopartículas de BaF<sub>2</sub> na região espectral do visível.

#### 4.1.4 MEDIDAS DE FOTOLUMINESCÊNCIA

A Figura 4.7 apresenta os espectros de excitação e de emissão da fotoluminescência (PL) para a amostra em pó das nanopartículas de BaF<sub>2</sub>. Pode-se observar que sob energia de excitação de 9,0 eV (137,7 nm) há uma larga banda de emissão variando de 250 a 350 nm, centrada em 304 nm (4,1 eV). Essa banda de emissão é atribuída à luminescência de éxciton auto-armadilhado (*self-trapped exciton luminescence* - STE), a qual é resultado da recombinação do elétron da banda de condução com um buraco auto-armadilhado no cristal, em um defeito do tipo centro  $Vk^-$ , quando a amostra é excitada com energia menor que a sua

energia de *band gap* ( $h\nu \leq E_g$ ) [28], [29]. Outra possibilidade para essa emissão é devido a recombinação de portadores de carga livres, quando  $h\nu \geq E_g$  [11]. Esse comportamento é similar ao observado para o cristal *bulk* de BaF<sub>2</sub>, que possui uma banda de emissão mais estreita entre 275 nm e 325 nm, com máximo em aproximadamente 300 nm, a qual é responsável por 80% do seu rendimento total de luz [14], [29].

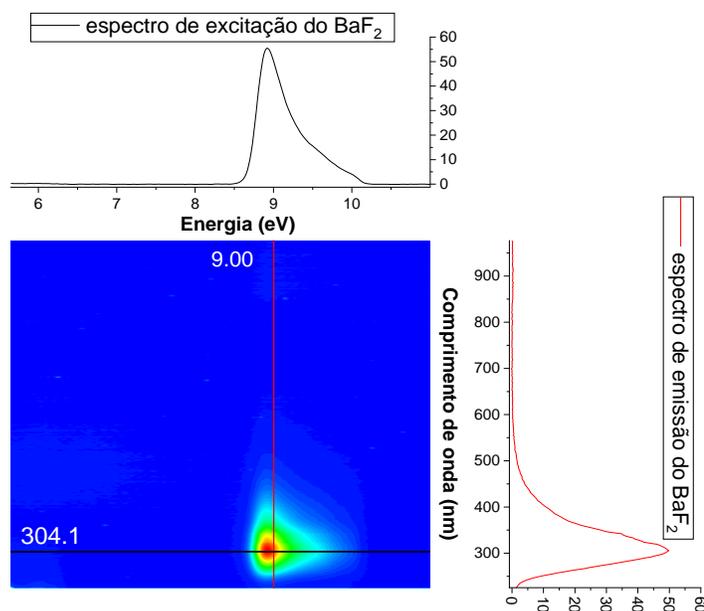


Figura 4.7 – Espectros de excitação e emissão PL para a amostra de nanopartículas de BaF<sub>2</sub>.

As Figuras 4.8 e 4.9 mostram os espectros de emissão e de excitação PL para todos os filmes nanocompósitos PS15 e PS30, respectivamente. Nota-se que em todas as amostras há duas bandas de emissão principais centradas em 327 nm (3,8 eV) e 527 nm (2,3 eV) e duas bandas de excitação, sendo a primeira centrada em 5,6 eV (221,4 nm) e a segunda em 7,0 eV (177,1 nm). A banda de emissão localizada em 327 nm é similar à emissão observada apenas para as nanopartículas de BaF<sub>2</sub> [11],[28] conforme discutido anteriormente. Já a segunda banda de emissão, localizada em 527 nm, está relacionada ao comportamento do poliestireno quando este é irradiado com luz ultravioleta, na faixa do UVV [120]. Nesse processo, a emissão de luz na região verde do espectro visível está associada à geração de

hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) como resultado da reação fotoquímica do polímero. Essa reação ocorre quando a energia dos fótons incidentes é inicialmente absorvida pelos anéis de benzeno e posteriormente transferida para as ligações entre carbono e hidrogênio. Devido ao processo de eliminação do hidrogênio vários radicais reativos são formados e estes podem se recombinar aumentando o número de ligações cruzadas presentes na estrutura e, conseqüentemente, o número de PAHs na estrutura aumenta consideravelmente [120] , [121].

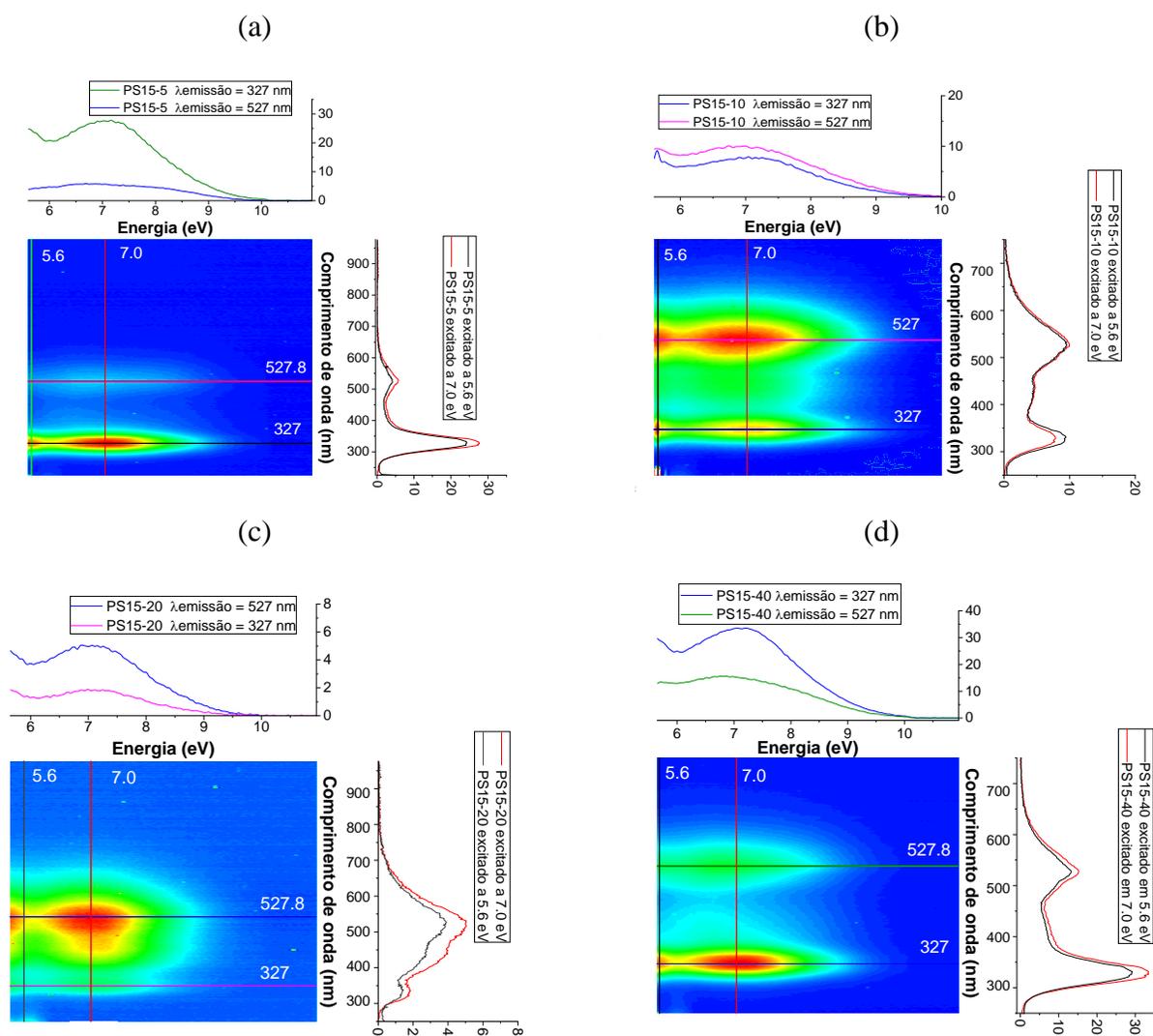


Figura 4.8 – Espectros de excitação e de emissão PL para os filmes PS15-5 (a), PS15-10 (b), PS15-20 (c), PS15-40 (d).

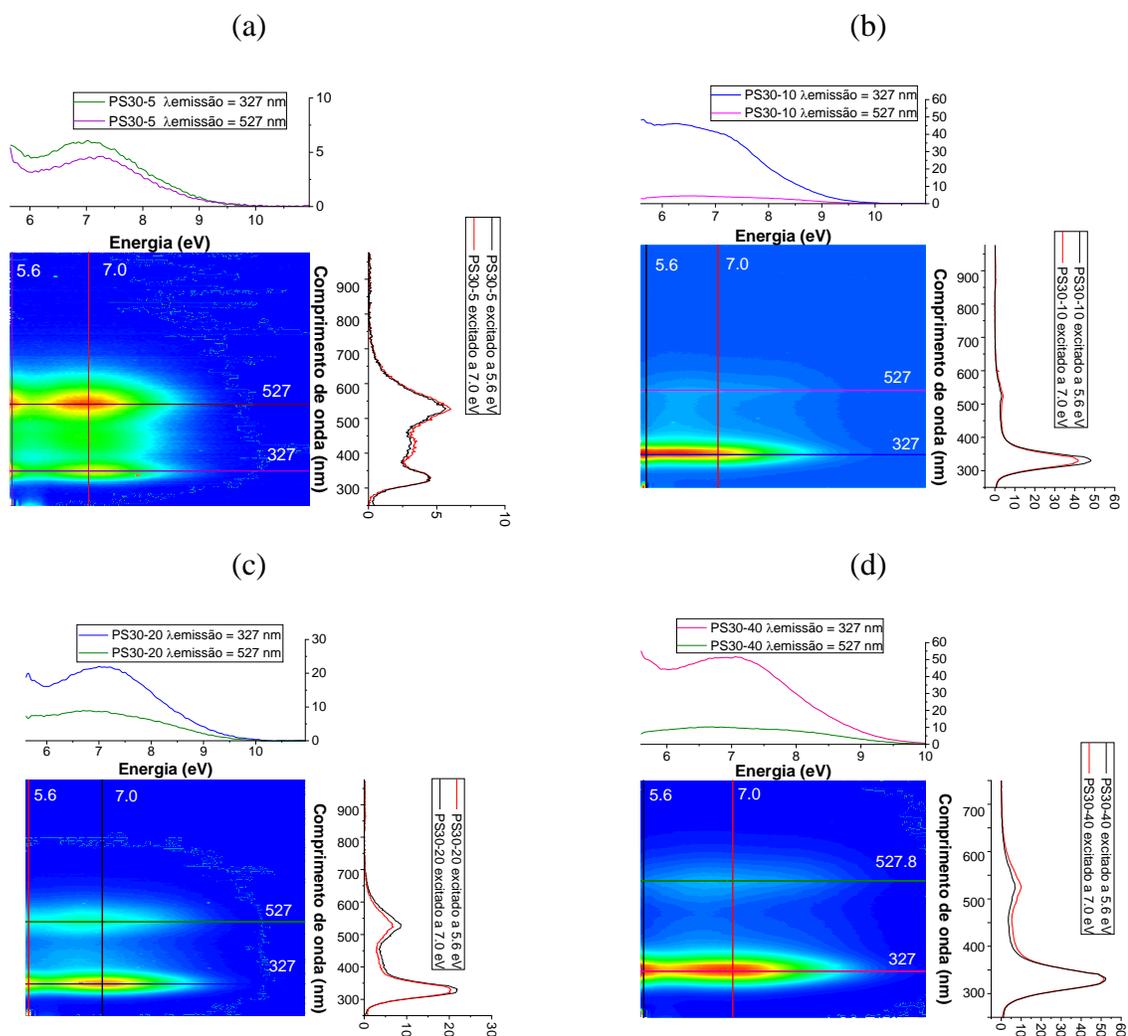


Figura 4.9 – Espectros de excitação e de emissão PL para os filmes PS30-5 (a), PS30-10 (b), PS30-20 (c), PS30-40 (d).

As propriedades fotoluminescentes do filme de poliestireno sem carga inorgânica incorporada foram previamente reportadas por Novais et al. [82] e os espectros PL característicos foram inclusos na Figura 4.10. Os espectros luminescentes do filme de poliestireno padrão apresentam duas bandas principais de emissão centradas em 324 nm (3,8 eV) e 445 nm (2,8 eV). Além disso, existem duas bandas de excitação localizadas em 5,2 eV (238,5 nm) e 5,6 eV (221,4 nm). Essas bandas estão relacionadas à presença de impurezas luminescentes orgânicas como 2,5-Difeniloxazol (PPO), 1,4-Bis(5-fenil-2-oxazolil)benzeno (POPOP) e Para-terfenil (PTP) na composição do poliestireno [14], [82], [122].

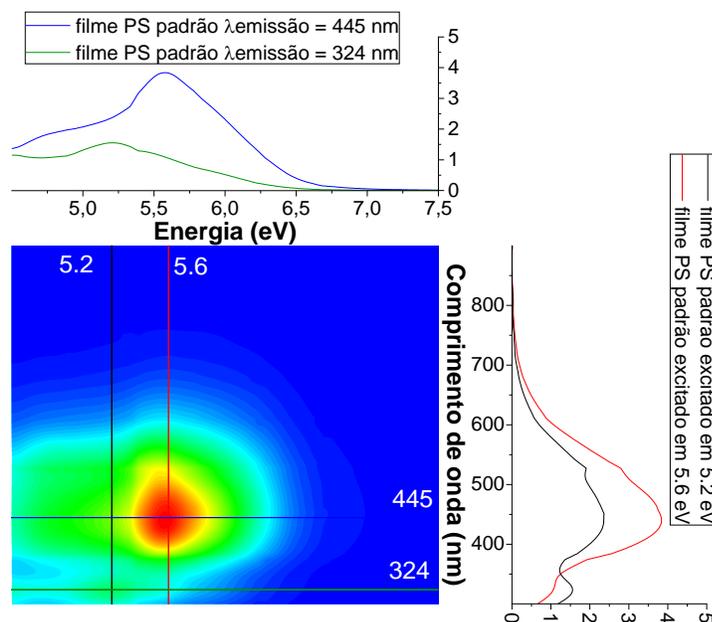


Figura 4.10 – Espectros de excitação e de emissão PL para o filme padrão de poliestireno [82].

Comparando os resultados das Figuras 4.7, 4.8 e 4.9, pode-se observar que há um deslocamento de pico do comprimento de onda da emissão da luminescência STE do BaF<sub>2</sub> de 304 nm para 327 nm. Isso ocorre devido à contribuição da emissão de poliestireno, que também ocorre nesta mesma região, com uma banda centrada em 324 nm, como pode ser observado no espectro de emissão PL para o filme de poliestireno padrão (ver Figura 4.10).

Como mostrado nas Figuras 4.8 e 4.9, quando as nanopartículas de fluoreto de bário são incorporadas na matriz de poliestireno, há um deslocamento da principal energia de excitação de 9,0 eV, a qual é observada para as nanopartículas de BaF<sub>2</sub> isoladas, para 5,6 eV nos filmes nanocompósitos. A banda de excitação em 5,6 eV é uma característica da impureza luminescente de PPO presente na matriz de poliestireno, conforme discutido anteriormente. A explicação para a redução da energia de excitação da luminescência característica do BaF<sub>2</sub> pode ser dada pelo fenômeno conhecido como efeito antena, que é definido como um processo de conversão de luz por meio de uma sequência de absorção, transferência de energia e emissão. Esse efeito envolve a absorção por um coletor de luz e a emissão por um composto contendo um elemento metálico [123], [124]. Neste processo há a

excitação indireta do composto usando um cromóforo sensibilizador (chamado de antena) [125], geralmente através de um processo de transferência de energia intramolecular [126]. Sistemas aromáticos são comumente usados como antenas no processo de sensibilização [1].

No caso dos filmes compósitos de poliestireno e BaF<sub>2</sub> aqui estudados, o composto orgânico (poliestireno) funciona como uma antena e a luminescência do BaF<sub>2</sub> começa com a excitação do cromóforo antena do estado fundamental para o estado excitado singlete. Esse processo de excitação, causado pela radiação ultravioleta de vácuo (UUV), fará com que esses níveis de energia mais altos sejam povoados por elétrons em seus vários subníveis [1]. Após a formação do estado excitado, vários processos são possíveis, como por exemplo o decaimento não-radiativo para o estado excitado tripleto formado via cruzamento intersistema. Os estados excitados singlete e tripleto compartilham uma geometria comum onde suas curvas de potencial se interceptam. No entanto, o cruzamento intersistema a partir de um singlete para um estado excitado tripleto é um processo proibido por spin. Porém, transições singlete-triplete podem ocorrer na presença de acoplamento spin-órbita, que é amplamente promovido pela presença de átomos pesados, o que torna esse processo mais eficiente [123]. Em seguida, a luminescência do BaF<sub>2</sub> é obtida pela transferência de energia intramolecular não-radiativa dos estados excitados do poliestireno para o nível de emissão do fluoreto de bário [127].

Estes são fortes indicativos de que há uma interação entre a matriz polimérica do filme e as nanopartículas inorgânicas, de forma que o poliestireno influencia o comportamento luminescente do BaF<sub>2</sub>. Nestes filmes compósitos, é possível ocorrer outra transferência de energia entre as partículas inorgânicas incorporadas e a matriz polimérica, e então as propriedades luminescentes do compósito serão determinadas por estes processos. Se a luminescência das nanopartículas coincide espectralmente com a faixa de absorção da matriz polimérica, a transferência de energia ressonante para o poliestireno é possível. Neste caso, a energia de excitação do BaF<sub>2</sub> pode, parcialmente, ser transferida de forma não radiativa para os ativadores de poliestireno [74].

Para os filmes aqui analisados, esta interação pode ocorrer através do mecanismo de transferência de energia de Forster [128],[129],[130], que envolve uma molécula doadora inicialmente em seu estado eletrônico excitado que pode transferir energia para um receptor,

outro cromóforo, através do acoplamento dipolo-dipolo não-radiativo. À medida que o doador excitado relaxa, sua energia é transferida através de uma forte interação coulombiana para a molécula receptora. A vantagem deste tipo de processo é que a interação dipolo-dipolo pode ser muito forte em longas distâncias, permitindo transferência eficiente de energia em distâncias de até 100 Å [129].

Uma das condições necessárias para que esse tipo de transferência de energia ocorra é que a emissão do doador e a absorção do receptor devem se sobrepor espectralmente [128]. Esta condição é satisfeita para todos os filmes nanocompósitos aqui estudados, uma vez que a matriz de poliestireno absorve fortemente a radiação na região do UV (ver Figura 4.4) e o fluoreto de bário apresenta emissão fotoluminescente com máximo nesta região (ver Figura 4.7).

#### **4.1.5 MEDIDAS DE TEMPO DE VIDA DE LUMINESCÊNCIA**

Geralmente, o estudo dos mecanismos de transferência de energia entre a matriz e a partícula inorgânica é auxiliado por medidas de curvas de decaimento do tempo de vida luminescente [14], [29], [131], [132]. Neste trabalho, as medidas de tempo de vida da PL foram realizadas em um equipamento de bancada, excitando-se as amostras com LED UV pulsado. A Figura 4.11 (a) e (b) mostra as medidas de tempo de vida obtidas após a excitação dos filmes nanocompósitos PS15-40 e PS30-40 com luz UV de 265 nm ( $\sim 4,7$  eV), que está localizada na região da banda de excitação do poliestireno (ver Figura 4.10), e monitorando a emissão em 330 nm ( $\sim 3,7$  eV). Esta energia de emissão está localizada muito próxima da máxima emissão do BaF<sub>2</sub> nos filmes nanocompósitos (ver Figuras 4.8 e 4.9). O tempo de vida é uma característica intrínseca ao material e o ajuste das curvas de decaimento foi obtido apenas para os filmes com 40% de carga inorgânica, devido ao fato de conter maior teor de BaF<sub>2</sub> e possuir uma melhor relação sinal x ruído.

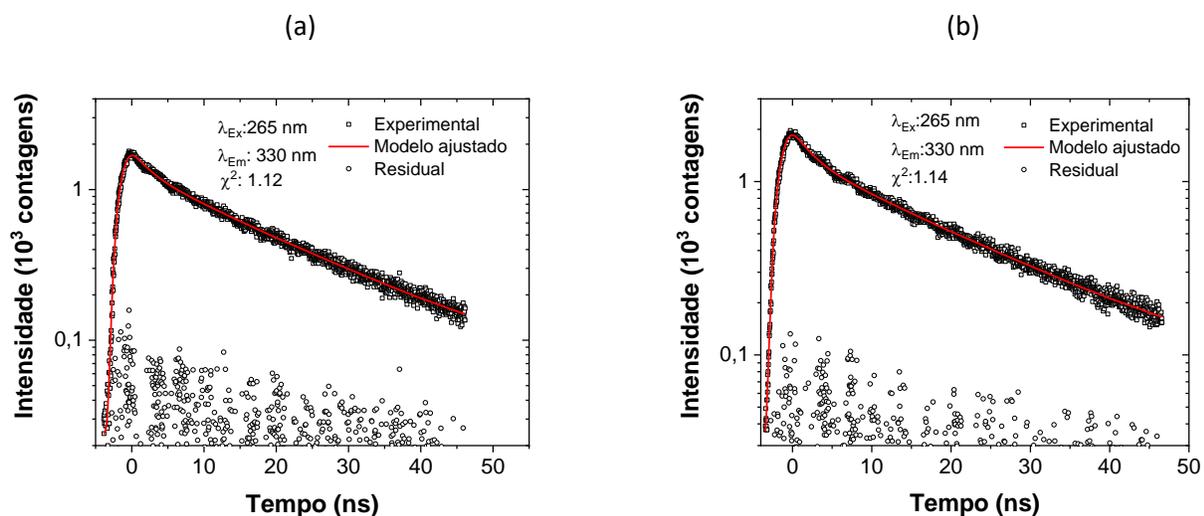


Figura 4.11 – Curvas de decaimento do tempo de vida luminescente para os filmes PS15-40 (a) e PS30-40 (b). As medidas foram realizadas sob temperatura ambiente e na principal energia de emissão do BaF<sub>2</sub> sob excitação de laser pulsado de 4,7 eV.

As curvas foram ajustadas considerando a soma de duas componentes de decaimento do tipo exponencial e os ajustes foram feitos simultaneamente com a deconvolução da resposta experimental e o perfil de excitação usando o pacote de *software* ISS Vinci. As constantes de tempo de decaimento, bem como as componentes de decaimento e suas intensidades relativas estão listados na Tabela 4.1.

O equipamento usado para essas medidas tem uma resolução temporal de ~70 ps e uma janela de tempo (tempo entre pulsos consecutivos) de cerca de 100 ns. Assim, a componente de longo tempo de vida incluiu toda a contribuição para o processo de decaimento com constantes de tempo características superiores a 100 ns.

Tabela 4.1 - Parâmetros de tempo de decaimento de PL obtidos após ajustar um modelo de dois componentes aos dados experimentais mostrados na Figura 4.11.

Amostra	1ª componente		2ª componente		Componente de tempo de vida longo Intensidade (%)
	Tempo de vida (ns)	Intensidade (%)	Tempo de vida (ns)	Intensidade (%)	
PS15-40	2,2	23,7	17,7	73,6	2,7 (> 100 ns)
PS30-40	2,2	28,3	18,4	68,9	2,8 (> 100 ns)

No caso dos filmes nanocompósitos PS15-40 e PS30-40, as constantes de tempo de decaimento ajustadas são muito semelhantes para a energia de emissão analisada. As duas curvas mostram uma componente com constante de tempo de decaimento de  $\tau = 2,2$  ns, que é característico da matriz de poliestireno [14],[29]. Além disso, há uma segunda componente com constante de tempo de decaimento de  $\tau \cong 18$  ns, que é predominante.

Os cintiladores baseados em monocristais de BaF<sub>2</sub> apresentam uma luminescência de núcleo-valência (*core-valence luminescence* - CVL), a qual possui componente de decaimento rápido ( $\tau \sim 0,9$  ns) [28]. Essa luminescência CVL é interpretada como sendo resultado da recombinação radiativa entre os buracos mais externos do núcleo e os elétrons de valência [28], [29]. Neste processo, os buracos criados devido à transição eletrônica relaxam para o topo da banda 5pBa<sup>2+</sup> que está mais próxima do núcleo (níveis de caroço) e então se recombinam com elétrons da banda de valência 2pF<sup>-</sup>. A criação de buracos na banda de caroço é a condição suficiente para o aparecimento da luminescência CVL no BaF<sub>2</sub>, uma vez que a componente eletrônica para o processo de recombinação está sempre presente na banda de valência. Os processos de migração de buracos mais próximos ao núcleo têm influência significativa, uma vez que o comportamento do buraco na banda 5pBa<sup>2+</sup> do núcleo é determinante para a CVL [133].

Os processos de *quenching* da luminescência CVL no BaF<sub>2</sub> podem ocorrer devido ao relaxamento não-radiativo dos buracos mais próximos do núcleo. No caso das nanopartículas, a relaxação não-radiativa desses buracos pode estar associada com a difusão

deles para a superfície. Portanto, o principal parâmetro que determina os processos de *quenching* de CVL nas nanopartículas é o comprimento de difusão dos buracos na banda de caroço [133]. Esse mecanismo de *quenching* é caracterizado pela fraca sensibilidade da intensidade de emissão aos tamanhos das nanopartículas em comparação com a luminescência STE [28] , [133].

Nas medidas aqui realizadas, a componente de tempo de decaimento observada  $\tau \sim 18$  ns (Tabela 4.1) provavelmente ocorre devido a processos de *quenching* da luminescência CVL das nanopartículas de BaF<sub>2</sub> incorporadas à matriz de poliestireno. No entanto, podemos ver que o *quenching* da CVL está sendo ainda mais intensificado, quando comparamos o valor de  $\tau \sim 18$  ns com o observado apenas para nanopartículas de BaF<sub>2</sub> ( $\tau \sim 0,95$  ns), mostrado por Chylyi *et al* [133]. Isso pode estar relacionado à transferência de energia intramolecular não-radiativa dos estados excitados do poliestireno para o nível de emissão de fluoreto de bário, como discutido anteriormente. As perdas de superfície das nanopartículas também podem afetar o tempo de decaimento da emissão CVL, devido ao aparecimento adicional de um canal sem radiação para os buracos. A transferência de energia ressonante é um processo que leva a essas perdas [134].

Ainda na Figura 4.11 (a) e (b), observe que as curvas de tempo de vida não decaem completamente. Isso significa que existe outra componente de emissão com um tempo de decaimento muito maior (superior a 100 ns), mas de baixa intensidade, como mostra a Tabela 4.1. Tal componente pode ser a constante de emissão lenta do BaF<sub>2</sub> ( $\tau \sim 600$  ns), que é típica para a luminescência de éxciton auto-armadilhado (STE) em cristais de BaF<sub>2</sub> [14], [28]. A presença da componente de decaimento longo na luminescência dos compósitos de poliestireno pode indicar a presença de mecanismos não-radiativos de transferência de energia dos estados excitados da luminescência STE ou CVL para a matriz de poliestireno no caso de nanocompósitos com nanopartículas incorporadas [29].

Outra condição para a transferência de energia ressonante é que o tempo de vida do doador seja suficientemente maior do que o do receptor [131]. Esta condição também é satisfeita para os filmes compósitos aqui analisados, uma vez que o principal tempo de vida observado é de 18 ns, devido ao *quenching* da luminescência CVL do BaF<sub>2</sub>, e o do poliestireno é de 2 ns [29]. Além disso, espera-se que a constante de tempo de decaimento

da luminescência do compósito tenha uma componente de tempo comparável com a constante de tempo de decaimento da carga inorgânica [14]. Isso é observado no caso dos filmes nanocompósitos, pois além da componente CVL, existe também uma componente de decaimento muito lento, provavelmente inerente à luminescência de éxciton auto-armadilhado (STE) do BaF<sub>2</sub>. Nas Figuras 4.8 e 4.9 pode-se observar que os espectros de fotoluminescência dos nanocompósitos mostram emissão muito fraca do BaF<sub>2</sub> quando excitados a 9,0 eV, e essa é a energia de excitação típica da luminescência STE do BaF<sub>2</sub>. Todos esses fatores indicam fortemente que a fotoluminescência tem uma contribuição da transferência de energia ressonante das nanopartículas de BaF<sub>2</sub> para o poliestireno [132].

Diante disso, neste trabalho é proposto um efeito de interação sinérgica entre o polímero e as nanopartículas de BaF<sub>2</sub> nos filmes compósitos, de modo que ocorrem dois eventos em cadeia: o efeito antena e a transferência de energia Förster. Os grupos cromóforos do poliestireno são excitados a 5,6 eV e essa energia é transferida para o BaF<sub>2</sub> pelo efeito antena, resultando em sua luminescência nesta faixa de energia mais baixa. Como a região de emissão do BaF<sub>2</sub> está dentro da faixa de absorção do poliestireno, o polímero absorve parcialmente a energia de emissão do BaF<sub>2</sub>. Conseqüentemente, os grupos cromóforos do poliestireno são excitados, iniciando novamente o efeito antena. A Figura 4.12 mostra um diagrama que ilustra esses processos.

As propriedades luminescentes dos filmes nanocompósitos dependem da eficiência dessa transferência de energia entre o poliestireno e o BaF<sub>2</sub>. Nesse processo de interação, as variáveis que contribuem para a intensidade da luminescência são a intensidade de absorção do poliestireno, a eficiência da transferência de energia para o BaF<sub>2</sub> e a eficiência da luminescência do BaF<sub>2</sub> [124].

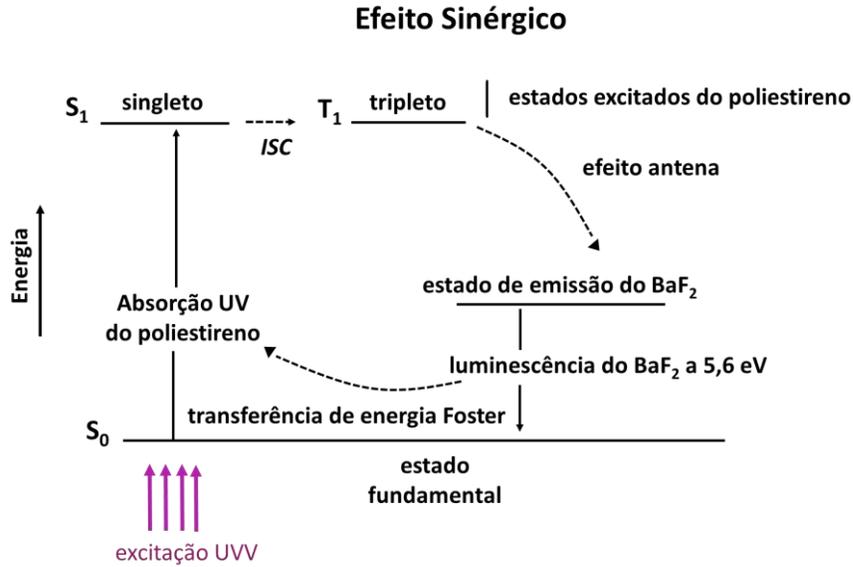


Figura 4.12 – Esquema do efeito antena e de transferência de energia Foster ocorrendo, em cadeia, entre o poliestireno e o BaF<sub>2</sub>. As setas tracejadas representam decaimentos não-radiativos e ISC é o cruzamento intersistema. Adaptado de [135], [124].

#### 4.1.6. COR DA EMISSÃO SINTONIZÁVEL

A Figura 4.13 mostra a comparação entre os espectros de emissão PL para todos os filmes nanocompósitos PS30 e PS15 sob excitação de energia em torno de 5,6 eV. Para efeitos de comparação, o espectro de emissão PL relatado por Novais et al. [82] para o filme de poliestireno padrão sob excitação a 5,6 eV também foi incluso nesta figura. Há uma forte variação dos rendimentos de luz desses filmes e uma diferença marcante nas intensidades relativas das bandas de emissão características dos do BaF<sub>2</sub> e do poliestireno, considerando apenas as intensidades máximas. Isso pode ser justificado pelo fato de que a concentração da solução precursora afeta diretamente a distribuição das nanopartículas no corpo do filme influenciando, conseqüentemente, a eficiência dos mecanismos de transferência de energia e do processo de emissão.

Além disso, as intensidades relativas das bandas de emissão dependem da quantidade de BaF<sub>2</sub> incorporada na matriz polimérica. Pode-se notar que o rendimento de PL é máximo quando a porcentagem de BaF<sub>2</sub> é a mais alta (40%), para ambas as concentrações da solução

precursora. Para quantidades mais baixas de BaF<sub>2</sub>, pode ser observado uma redução da intensidade emissão relacionada ao BaF<sub>2</sub> dependente da concentração na emissão do BaF<sub>2</sub>. Esta redução pode ser entendida em termos da distribuição das nanopartículas na matriz polimérica, transferência de energia e da auto-absorção. No entanto, estudos sobre a relação entre a redução e a distribuição das nanopartículas de BaF<sub>2</sub> nesses filmes nanocompósitos não serão foco deste trabalho.

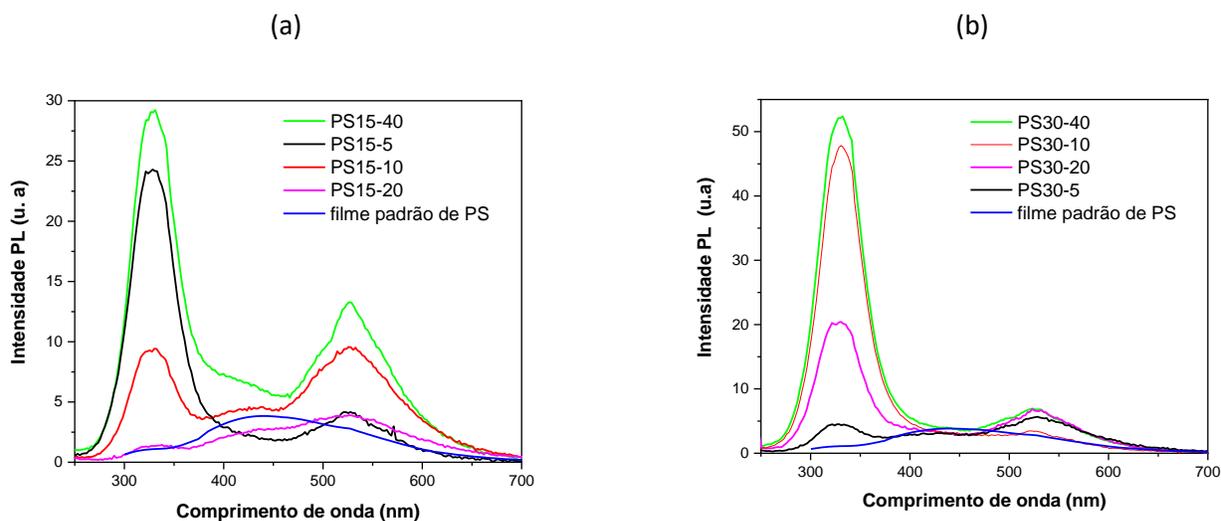


Figura 4.13 - Espectro de emissão de PL do filme de PS padrão e dos filmes nanocompósitos PS15 (a) e PS30 (b) sob energia de excitação de 5,6 eV.

A Figura 4.14 mostra o diagrama de cromaticidade CIE (*Commision International de l'Eclairage*) de todos os filmes nanocompósitos. As coordenadas foram calculadas usando o *software* SpectraLux 2.0 [136], a partir de seus respectivos espectros de emissão de fotoluminescência sob excitação de 5,6 eV. Através das diferentes concentrações da solução precursora de poliestireno e quantidades de BaF<sub>2</sub>, foi possível obter uma faixa de cor de emissão variando do azul, observado para o filme PS30-10 (coordenadas  $x = 0,1984$ ;  $y = 0,1975$ ;  $z = 0,6039$ ), até o verde, observado para o filme PS15-10 (coordenadas  $x = 0,2518$ ;  $y = 0,3821$ ;  $z = 0,3660$ ).

Conforme discutido anteriormente, as intensidades relativas das bandas de emissão mudam e, portanto, a cor geral da emissão varia para cada filme. Este controle da cor de emissão sintonizável é necessário para materiais a serem usados como dispositivos emissores de luz [4], [128], [137], [138]. Assim, os resultados aqui alcançados indicam o potencial de uma nova aplicação para filmes de poliestireno e BaF<sub>2</sub>.

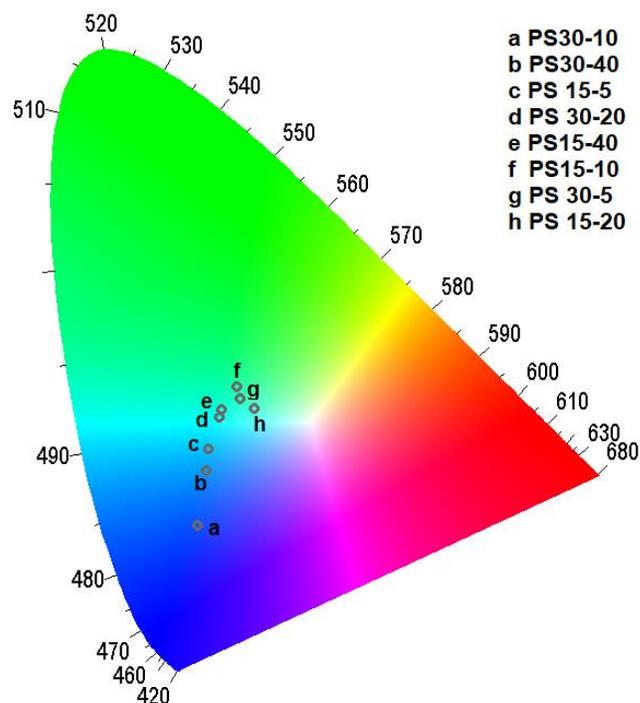


Figura 4.14 - Diagrama de cromaticidade CIE correspondente obtido a partir do espectro de emissão PL para os filmes nanocompósitos.

#### 4.1.7 RADIOLUMINESCÊNCIA (RL)

Medidas de radioluminescência foram realizadas a fim de investigar a emissão do pó cintilador e dos compósitos de PS e BaF<sub>2</sub>, quando excitados por raios X. A Figura 4.15 mostra a curva de emissão radioluminescente para as nanopartículas de BaF<sub>2</sub>. Há uma banda pouco intensa, variando de 200 a 240 nm e que está centrada em aproximadamente 225 nm, sendo correspondente à luminescência CVL do BaF<sub>2</sub> [28], [29] discutida anteriormente. Já a outra

banda de emissão, localizada em 350 nm, está associada à luminescência STE do BaF<sub>2</sub> [28], [29]. Quando a excitação ocorre com energia na região de fotoionização do Ba<sup>2+</sup> ( $h\nu \geq 18$  eV), as luminescências CVL e STE são observadas [29]. A razão entre as intensidades relativas dessas bandas de emissão depende da energia dos fótons incidentes. O aumento da energia de excitação leva a um aumento da contribuição da luminescência STE nos espectros [28]. A intensidade da banda luminescente STE do BaF<sub>2</sub> depende fortemente do tamanho das nanopartículas e é influenciada pela razão entre esse tamanho e o raio de excitação do elétron, o comprimento de termalização e o caminho livre médio do fotoelétron. Já para a luminescência CVL, o raio de excitação do elétron e o comprimento de difusão dos buracos mais próximos do núcleo podem influenciar na dependência de sua intensidade com o tamanho das partículas [28]. Uma vez que as nanopartículas de BaF<sub>2</sub> aqui estudadas possuem tamanho médio da ordem de 64 nm, que é superior ao comprimento de difusão dos buracos (1,5-7 nm), a intensidade CVL é praticamente insensível ao tamanho dessas partículas [28]. Assim, a banda correspondente à luminescência STE é muito mais intensa que a da CVL.

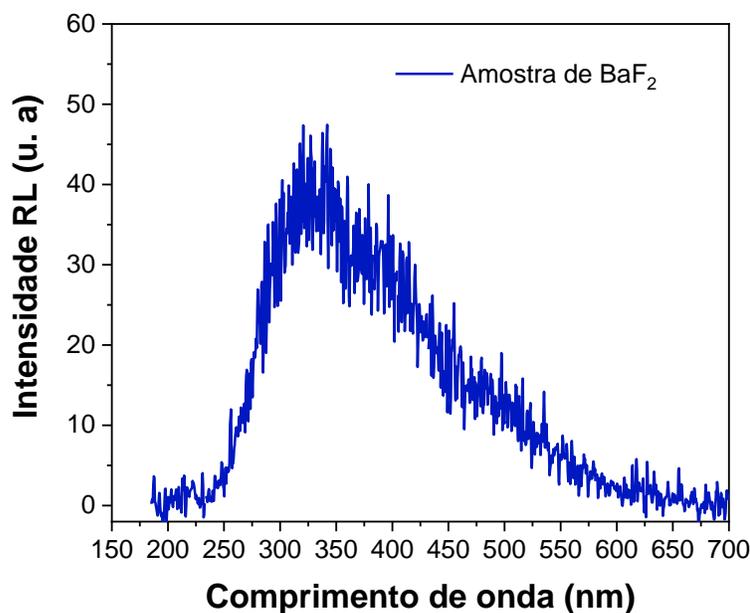


Figura 4.15 - Radioluminescência para a amostra de nanopartículas de BaF<sub>2</sub>.

As Figuras 4.16 (a) e (b) mostram as curvas de emissão radioluminescente dos filmes compósitos preparados usando o BaF<sub>2</sub> com variadas razões em massa do cintilador/polímero, e concentração da solução de poliestireno de 0,15 g/ml e 0,30 g/ml, respectivamente. Os espectros apresentam a média do rendimento de luz dos dois lados do filme, sendo observado que o rendimento de luz aumenta à medida em que a concentração do material cintilador aumenta. Nota-se que há duas bandas de emissão principais centradas em 225 nm e 350 nm, correspondentes, respectivamente, às emissões CVL e STE do BaF<sub>2</sub> discutidas anteriormente.

Nenhuma banda de emissão corresponde ao polímero foi identificada. O poliestireno quando exposto aos raios X mais energéticos (raios X duros), não absorve a radiação incidente, uma vez que o comprimento de onda dos raios X é diferente da ordem de grandeza dos comprimentos de onda de absorção das principais ligações químicas encontradas no polímero, que ocorre principalmente na região UV [67]. Isso pode explicar o fato de não ter sido observado um *quenching* de concentração para a radioluminescência, ao contrário dos resultados de PL, uma vez que não há o processo de auto-absorção sob excitação de raios X nesses filmes compósitos.

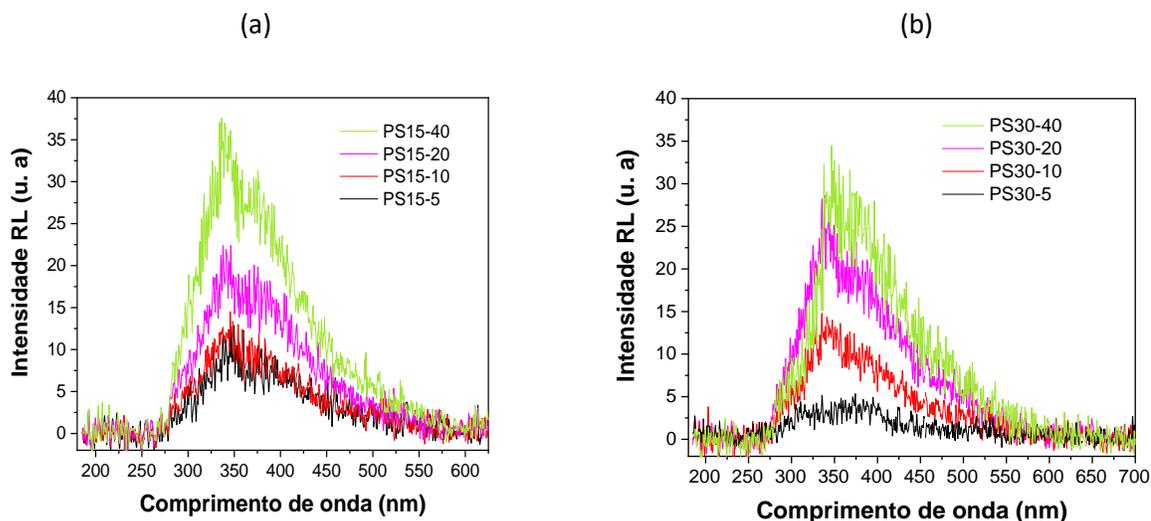


Figura 4.16 - Espectro de emissão de radioluminescência dos filmes nanocompósitos PS15 (a) e PS30 (b).

## 4.2 FILMES DE FLUORETO DE LÍCIO E ÍTRIO (LiYF<sub>4</sub>) E POLIESTIRENO

### 4.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A literatura tem reportado a produção de microcristais de LiYF<sub>4</sub> produzidos através de outros métodos, tais como o hidrotérmal convencional [37], [16]. Zhang et al [15] mostraram que a formação estrutural do LiYF<sub>4</sub> depende dos tempos de tratamento hidrotérmico e que para a formação da sua fase única são necessários longos tempos de tratamento, entre 16 e 36 h, sob temperatura de 120 °C.

A Figura 4.17 mostra o padrão de DRX das partículas de LiYF<sub>4</sub> produzidas pelo método hidrotérmal assistido por micro-ondas. Nesta figura, observa-se uma barra sólida preta, que representa o diagrama padrão obtido a partir do ICSD. Há uma linha azul e uma linha verde, as quais correspondem respectivamente aos difratogramas experimentais das amostras não dopada de LiYF<sub>4</sub> e co-dopada de LiYF<sub>4</sub>: Tb,Ce. Para ambas as amostras, todos os picos de difração podem ser indexados à estrutura *scheelita* pertencente ao grupo espacial I41/a Z (88) (ICSD 39563), confirmando a formação da fase única de LiYF<sub>4</sub>. Nota-se que, para a amostra co-dopada, nenhum pico referente a fases secundárias é observado, o que sugere que os íons dopantes foram incorporados com sucesso na matriz no LiYF<sub>4</sub>.

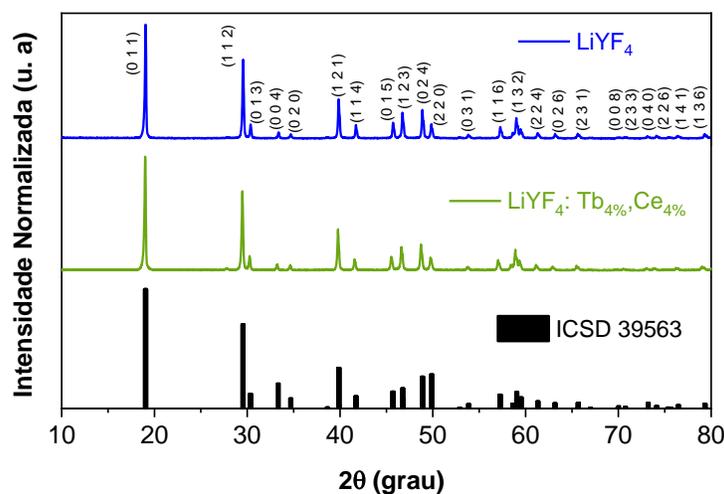


Figura 4.17 – Padrão de difração de raios X das amostras de LiYF<sub>4</sub> e de LiYF<sub>4</sub>: Tb,Ce.

#### 4.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O estudo da morfologia das partículas cintiladoras foi realizado por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 4.18 mostra uma imagem obtida para o pó de  $\text{LiYF}_4:\text{Tb,Ce}$ , na qual observa-se uma formação predominantemente de octaedros, característicos da fase tetraédrica do  $\text{LiYF}_4$ . Esse resultado está de acordo com a literatura [34], em que os autores observaram que as partículas de  $\text{LiYF}_4$  não dopadas apresentam essa mesma morfologia e concluíram que a dopagem não afeta a sua formação microestrutural. Assim, o estudo através de MEV foi realizado apenas para a amostra co-dopada com térbio e cério.

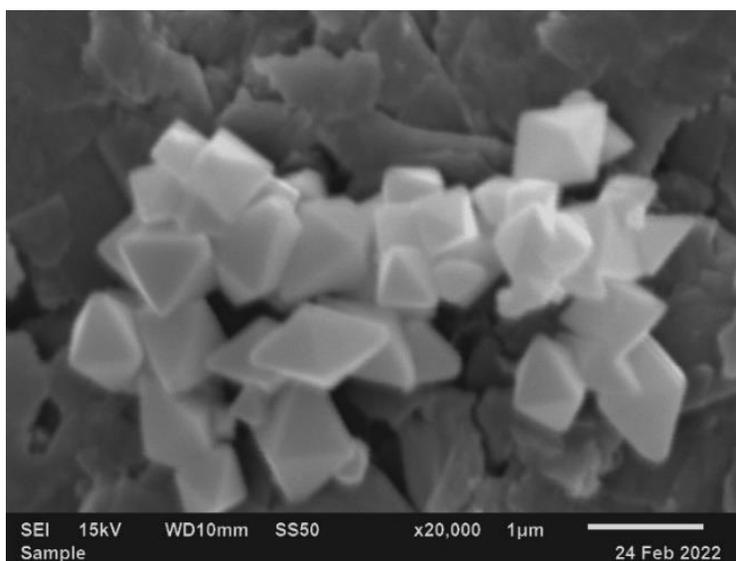


Figura 4.18 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura para a amostra de  $\text{LiYF}_4:\text{Tb,Ce}$ .

A síntese de compostos de fluoretos com terras raras tendo controle de fase, morfologia e tamanho é necessária quando se pretende aumentar a intensidade luminescente do material [139]. O ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) é um forte agente quelante com alta estabilidade térmica sob condições hidrotermais [139], [16], e foi usado neste trabalho para a obtenção de partículas de  $\text{LiYF}_4:\text{Ln}^{3+}$  com baixo grau de aglomeração e tamanho micrométrico, conforme mostrado na Figura 4.18.

A molécula de EDTA tem seis átomos doadores, incluindo quatro átomos de oxigênio e dois átomos de nitrogênio [140], como ilustrado na Figura 4.19. Zhang et al. [15] observaram que quando uma molécula de EDTA se liga com os íons metálicos presentes na superfície das partículas do  $\text{LiYF}_4$ , todos os seus seis átomos doadores participam da reação resultando em uma interação mais forte. As oito faces do octaedro de  $\text{LiYF}_4$  podem alinhar várias camadas de moléculas de EDTA, facilitando a orientação dessas moléculas na interface. Essas camadas do EDTA que adsorvem na superfície octaédrica do  $\text{LiYF}_4$  podem se ligar com íons na superfície do  $\text{YF}_3$  e estabilizá-los antes da sua transformação em  $\text{LiYF}_4$ . Assim, o EDTA é necessário para estabilizar as estruturas octaédricas do  $\text{LiYF}_4$ . Ainda no estudo de Zhang et al. [15] foi observado que os micro-octaedros sofrem uma modificação estrutural para reduzir a sua energia de superfície, atingindo a morfologia octaédrica bem definida.

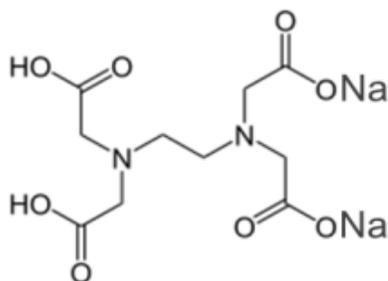


Figura 4.19 – Estrutura molecular do EDTA. Figura Adaptada de [140].

A Figura 4.20 mostra a distribuição de tamanho de partículas obtida a partir de contagem estatística em um conjunto de imagens de MEV. Para uma melhor representação do tamanho das partículas, foram medidos os eixos maior (comprimento) e menor (largura) de cada partícula separadamente, mostrando então, uma distribuição de tamanho para cada eixo. O ajuste da distribuição de tamanho de partícula foi realizado usando a função Normal, uma vez que apresenta perfil similar ao comportamento da distribuição. O desvio padrão utilizado também se refere ao melhor ajuste para os dados experimentais usando a função Normal, conforme mostrado na Equação 4.2.

$$D(x) = I_0 + \frac{A}{W\sqrt{\pi/2}} \exp\left[-2\frac{(X-X_c)^2}{W^2}\right] \quad (4.2)$$

onde  $X_c$  e  $W$  são o diâmetro médio e a dispersão de tamanho, respectivamente.

Ainda na Figura 4.20, o  $N$  representa o número de partículas observadas e  $S$  representa o tamanho médio da distribuição. O tamanho médio de partícula foi de  $841 \pm 248$  nm para o eixo maior e  $457 \pm 161$  nm para o eixo menor das partículas de  $\text{LiYF}_4: \text{Tb,Ce}$  mostrando que a formação tem caráter sub micrométrico. Esse resultado é similar ao obtido por [34], em que essa tendência de distribuição de tamanho foi observada para amostras de  $\text{LiYF}_4$  não dopadas, indicando que o processo de dopagem não afeta o tamanho das partículas.

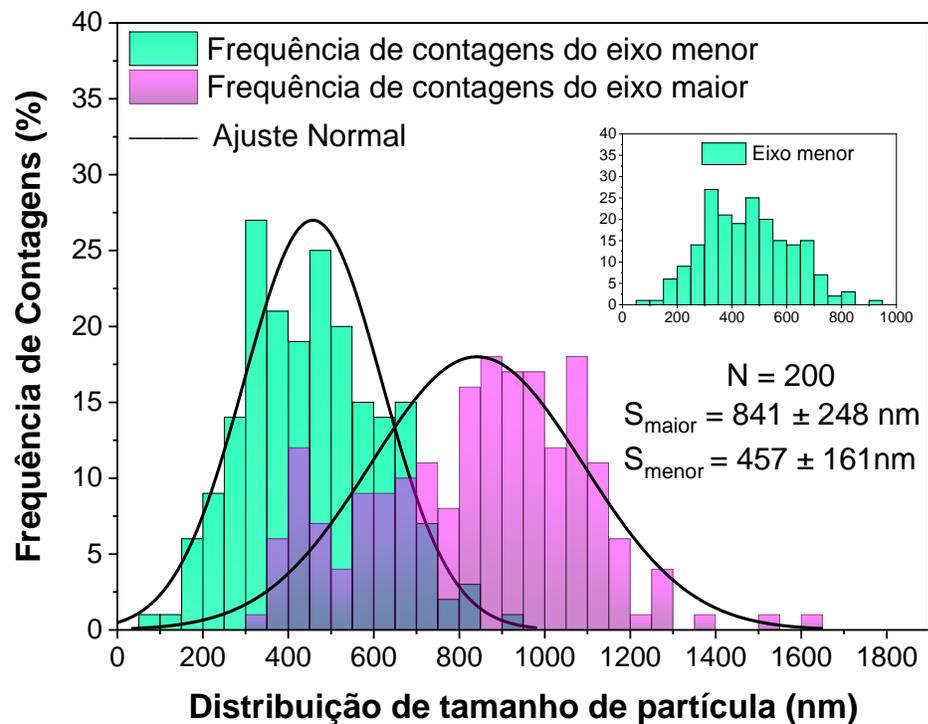


Figura 4.20 - Histograma da distribuição de tamanho de partícula para a amostra de  $\text{LiYF}_4: \text{Tb,Ce}$ , obtida a partir de contagem estatística em um conjunto de imagens de microscopia.

## **5. CONCLUSÕES**

Neste trabalho, filmes compósitos cintiladores de partículas de BaF<sub>2</sub> e LiYF<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup>, incorporadas separadamente, em matriz de poliestireno (PS) foram investigados como possíveis candidatos para detectores de radiação. Todos os fluoretos foram sintetizados pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas. Os filmes cintilador-polímero foram produzidos pelo método de *casting*. Análises de difração de raios X (DRX) revelaram a formação da fase cristalina única dos compostos fluoretos.

A análise morfológica do pó de BaF<sub>2</sub> através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou a formação de partículas de tamanho nanométrico, em torno de  $52 \pm 20$  nm, com coexistência de formas cúbicas e esféricas. Para a síntese dos filmes de PS e BaF<sub>2</sub>, soluções de poliestireno em clorofórmio com diferentes volumes e concentrações (0,15 g/ml e 0,30 g/ml) foram usadas e a cada uma dessas soluções foram adicionadas diferentes quantidades de BaF<sub>2</sub> (5% a 40%) separadamente. As espessuras médias para os filmes PS30 e PS15 foram em torno de 0,24 mm.

Medidas de fotoluminescência (PL) na região ultravioleta do vácuo (UVV) foram realizadas para os filmes de PS e BaF<sub>2</sub>. Os resultados mostraram que quando os nanocompósitos são excitados a 5,6 eV, a matriz polimérica absorve a luz de excitação e essa energia é transferida para o BaF<sub>2</sub> através do efeito antena, deslocando a banda de excitação do BaF<sub>2</sub> para valores mais baixos. Além disso, as análises de absorção óptica (AO) mostraram que a matriz de poliestireno absorve fortemente na região do UV, que é muito próxima da região de máxima emissão do BaF<sub>2</sub>. Assim, a transferência de energia Foster entre o polímero e a carga inorgânica também é favorecida. Com base nos resultados, foi proposto um modelo de interação sinérgica em cadeia entre o polímero e o BaF<sub>2</sub> nos filmes compósitos, o que representa um avanço no entendimento dos mecanismos ligados aos fenômenos luminescentes em sistemas cintilador-polímero.

Medições de tempo de vida de fotoluminescência foram realizadas excitando os filmes nanocompósitos a 4,7 eV. Os processos de decaimento foram investigados na energia de emissão de BaF<sub>2</sub> e mostraram duas componentes principais. As constantes de tempo observadas estão relacionadas à matriz de poliestireno e ao *quenching* CVL das nanopartículas de BaF<sub>2</sub>. Além disso, há uma componente de decaimento lento com intensidade muito baixa, provavelmente inerente à luminescência STE do BaF<sub>2</sub>. O tempo de

decaimento da PL confirmou a presença de transferência de energia não radiativa entre a matriz de poliestireno e o BaF<sub>2</sub>.

Além disso, os resultados da PL mostram que o poliestireno é mais do que apenas uma matriz de suporte para as partículas de BaF<sub>2</sub>, uma vez que a eficiência da transferência de energia de emissão entre o poliestireno e o BaF<sub>2</sub> tem uma contribuição significativa para a fluorescência dos filmes. As intensidades relativas das bandas de emissão do BaF<sub>2</sub> e do poliestireno variaram com a concentração da solução precursora e a quantidade de carga inorgânica utilizada na preparação do filme. Como resultado, as cores de emissão exibidas pelos filmes compósitos variaram de azul a verde, tornando-os úteis para aplicação em dispositivos emissores de luz.

Para os pós cintiladores de LiYF<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup>, a microestrutura foi analisada através de MEV e mostrou a formação predominante de partículas octaédricas. A produção dos filmes de PS e LiYF<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> foi feita usando diferentes concentrações da solução precursora de poliestireno (0,15 g/ml e 0,30 g/ml) e 40% de carga inorgânica.

As propriedades luminescentes dos filmes compósitos de LiYF<sub>4</sub>: Ln<sup>3+</sup> e poliestireno foram investigadas por fotoluminescência (PL) sob excitação na região do ultravioleta ao visível (UV-VIS). Os resultados de PL indicam que a co-dopagem com Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> leva a um forte aumento na emissão verde de Tb<sup>3+</sup>. Este processo ocorre devido à energia de excitação ser absorvida pela transição 4f - 5d do Ce<sup>3+</sup> e ser transferida para os estados excitados mais altos do Tb<sup>3+</sup>. Os estados de excitação mais altos do Tb<sup>3+</sup> relaxam não radiativamente para o estado de excitação mais baixo <sup>5</sup>D<sub>4</sub>, a partir do qual os elétrons decaem para diferentes componentes do estado fundamental do Tb<sup>3+</sup>, resultando em emissão fluorescente na região entre 450 e 650 nm. Esta emissão visível é compatível com a sensibilidade espectral do sensor de imagem do dispositivo de carga acoplada (CCD). O aumento da eficiência fotoluminescente é interessante também para aplicação em detectores de radiação na região UV.

Medidas de radioluminescência (RL) foram realizadas para investigar a eficiência da emissão de luz para os filmes compósitos, sob excitação de raios X. Os resultados de RL obtidos mostraram que os filmes com partículas de LiYF<sub>4</sub>:Tb possuem maior eficiência em comparação com aqueles com carga de LiYF<sub>4</sub>:Tb,Ce e um modelo físico dos fenômenos

luminescentes envolvidos foi proposto para explicar esse comportamento. Os filmes apresentaram intensa emissão na região verde relativa ao  $Tb^{3+}$ , o que é desejável para uso na detecção de raios X por ser compatível com a sensibilidade do aparelho CCD, usado para formação de imagens radiográficas.

A microestrutura da seção transversal de fratura dos filmes foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) e mapeamento por fluorescência de raios X (XRF) e por luminescência óptica excitada por raios X (XEOL). As imagens obtidas mostraram que a concentração da solução precursora de poliestireno afeta a distribuição do cintilador no corpo dos filmes e, conseqüentemente, influencia o processo de emissão. Observou-se uma tendência da concentração do cintilador em um dos lados dos filmes, que é uma característica desejável para aplicação em telas cintiladoras. Os resultados indicam que os filmes são potenciais candidatos para uso em dispositivos cintiladores com alta eficiência.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G. Knoll, “Radiation Detection and Measurement“, third ed., *John Wiley & Sons*, Hoboken, New Jersey, 2000.
- [2] M. Salomoni, R. Pots, E. Auffray, e P. Lecoq, “Enhancing light extraction of inorganic scintillators using photonic crystals,” *Crystals (Basel)*, vol. 8, no. 2, pp. 1–35, 2018, doi: 10.3390/cryst8020078.
- [3] A. Gektin, N. Shiran, N. Pogorelova, S. Neicheva, E. Sysoeva, e V. Gavriilyuk, “Inorganic-organic rubbery scintillators,” *Nucl Instrum Methods Phys Res A*, vol. 486, no. 1–2, pp. 191–195, 2002, doi: 10.1016/S0168-9002(02)00701-5.
- [4] A. Jusza, L. Lipińska, M. Baran, A. Olszyna, A. Jastrzębska, M. Gil, P. Mergo, R. Piramidowicz, “Praseodymium doped nanocrystals and nanocomposites for application in white light sources,” *Opt Mater (Amst)*, vol. 95, no. July, p. 109247, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.optmat.2019.109247.
- [5] J. Oliveira, P. M. Martins, P. Martins, V. Correia, J. G. Rocha, e S. Lanceros-Mendez, “Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>/PPO/POPOP/PS composites for digital imaging radiation detectors,” *Appl Phys A Mater Sci Process*, vol. 121, no. 2, pp. 581–587, 2015, doi: 10.1007/s00339-015-9435-2.
- [6] P. M. Martins, P. Martins, V. Correia, J. G. Rocha, e S. Lanceros-Mendez, “Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu Nanoparticle-Based Poly(vinylidene fluoride) Composites for Indirect X-ray Detection,” *J Electron Mater*, vol. 44, no. 1, pp. 129–135, 2015, doi: 10.1007/s11664-014-3407-8.
- [7] P. Hagenmuller, *Inorganic Solid Fluorides: Chemistry and Physics*. Elsevier, 1985.
- [8] S. Komarneni, R. Roy, e Q. H. Li, “Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders,” *Mater Res Bull*, vol. 27, no. 12, pp. 1393–1405, 1992, doi: 10.1016/0025-5408(92)90004-J.
- [9] M. L. Moreira, “Titanatos de Alcalinos Terrosos: A Orden Associada à Desordem.” Universidade Federal de São Carlos, 2010.
- [10] Y. Lv, X. Wu, D. Wu, D. Huo, e S. Zhao, “Synthesis of barium fluoride nanoparticles by precipitation in ethanol-aqueous mixed solvents,” *Powder Technol*, vol. 173, no. 3, pp. 174–178, 2007, doi: 10.1016/j.powtec.2006.12.018.
- [11] A. B. Andrade, N. S. Ferreira, e M. E. G. Valerio, “Particle size effects on structural and optical properties of BaF<sub>2</sub> nanoparticles,” *RSC Adv*, vol. 7, no. 43, pp. 26839–26848, 2017, doi: 10.1039/c7ra01582h.
- [12] V. S. Singh, C. P. Joshi, e S. v. Moharil, “Wet chemical synthesis of LiBaF<sub>3</sub> phosphor,” *J Alloys Compd*, vol. 579, pp. 165–168, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.04.163.

- [13] C. M. Bender, J. M. Burlitch, D. Barber, e C. Pollock, “Synthesis and fluorescence of neodymium-doped barium fluoride nanoparticles,” *Chemistry of Materials*, vol. 12, no. 7, pp. 1969–1976, 2000, doi: 10.1021/cm9904741.
- [14] T. M. Demkiv, O. O. Halyatkin, V. v. Vistovskyy, A. v. Gektin, e A. S. Voloshinovskii, “Luminescent and kinetic properties of the polystyrene composites based on BaF<sub>2</sub> nanoparticles,” *Nucl Instrum Methods Phys Res A*, vol. 810, pp. 1–5, 2016, doi: 10.1016/j.nima.2015.11.130.
- [15] X. Zhang, M. Wang, J. Ding, J. Deng, C. Ran, e Z. Yang, “The synthesis and mechanism exploration of europium-doped LiYF<sub>4</sub> micro-octahedron phosphors with multilevel interiors,” *Dalton Transactions*, vol. 43, no. 14, pp. 5453–5461, Apr. 2014, doi: 10.1039/c3dt53087f.
- [16] W. Gao, H. Zheng, E. He, Y. Lu, e F. Gao, “Luminescence investigation of Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> codoped single LiYF<sub>4</sub> microparticle,” *J Lumin*, vol. 152, pp. 44–48, 2014, doi: 10.1016/j.jlumin.2013.10.046.
- [17] Q. Wang, Y. You, R. D. Ludescher, e Y. Ju, “Syntheses of optically efficient (La<sub>1-x-y</sub>Ce<sub>x</sub>Tb<sub>y</sub>)F<sub>3</sub> nanocrystals via a hydrothermal method,” *J Lumin*, vol. 130, no. 6, pp. 1076–1084, 2010, doi: 10.1016/j.jlumin.2010.01.028.
- [18] S. Y. Kim, K. Woo, K. Lim, K. Lee, e H. S. Jang, “Highly bright multicolor tunable ultrasmall β-Na(Y,Gd)F<sub>4</sub>:Ce,Tb,Eu/β-NaYF<sub>4</sub> core/shell nanocrystals,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 19, pp. 9255–9263, 2013, doi: 10.1039/c3nr02591h.
- [19] H. Althues, J. Henle, and S. Kaskel, “Functional inorganic nanofillers for transparent polymers,” *Chem Soc Rev*, vol. 36, no. 9, pp. 1454–1465, 2007, doi: 10.1039/b608177k.
- [20] S. P. Deshpande, S. J. Dhoble, W. K. Pokale, B. T. Deshmukh, R. B. Pode, e T. K. Gundurao, “Radiation effect on the luminescence of LiYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,” *Nucl Instrum Methods Phys Res B*, vol. 134, pp. 385–392, 1998, doi: 10.1016/S0168-583x(97)00732-5
- [21] C. Lu, W. Huang, Y. Ni, e Z. Xu, “Hydrothermal synthesis and luminescence properties of octahedral LiYbF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> microcrystals,” *Mater Res Bull*, vol. 46, no. 2, pp. 216–221, 2011, doi: 10.1016/j.materresbull.2010.11.008.
- [22] T. M. Demkiv, V.V. Vistovskyy, O.O. Halyatkin, Malyi T., P.M. Yakibchuk, A.V. Gektin, A.S. Voloshinovskii “Luminescence of polystyrene composites loaded with CeF<sub>3</sub> nanoparticles,” *Nucl Instrum Methods Phys Res A*, vol. 908, no. May, pp. 309–312, 2018, doi: 10.1016/j.nima.2018.07.077.
- [23] Z. Qiu, S. Wang, W. Wang, e S. Wu, “Polymer Composites Entrapped Ce-Doped LiYF<sub>4</sub> Microcrystals for High-Sensitivity X-ray Scintillation and Imaging,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 12, no. 26, pp. 29835–29843, Jul. 2020, doi: 10.1021/acsami.0c07765.
- [24] J. Ma, W. Zhu, L. Lei, D. Deng, Y. Hua, Y. M. Yang, S. Xu, P. N. Prasad “Highly Efficient NaGdF<sub>4</sub>:Ce/Tb Nanoscintillator with Reduced Afterglow and

- Light Scattering for High-Resolution X-ray Imaging,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 13, no. 37, pp. 44596–44603, Sep. 2021, doi: 10.1021/acsami.1c14503.
- [25] S. L. Baldochi, “Síntese e crescimento de cristais de BaLiF<sub>3</sub> puros e dopados com Pb”, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 1993.
- [26] P. P. Fedorov, A. A. Luginina, S. v. Kuznetsov, e V. v. Osiko, “Nanofluorides,” *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 132, no. 12. Elsevier B.V., pp. 1012–1039, 2011. doi: 10.1016/j.jfluchem.2011.06.025.
- [27] T. M. Demkiv, O.O. Halyatkin, V.V. Vistovskyy, V.B. Hevyk, P.M. Yakibchuk, A.V. Gektin, A.S. Voloshinovskii, “X-ray excited luminescence of polystyrene composites loaded with SrF<sub>2</sub> nanoparticles,” *Nucl Instrum Methods Phys Res A*, vol. 847, no. July, pp. 47–51, 2017, doi: 10.1016/j.nima.2016.11.028.
- [28] V. V. Vistovskyy, A. V. Zhyshkovych, Ya. M. Chornodolskyy, O. S. Myagkota, A. Gloskovskii, A. V. Gektin, A. N. Vasil’ev, P. A. Rodnyi, e A. S. Voloshinovskii, “Self-trapped exciton and core-valence luminescence in BaF<sub>2</sub> nanoparticles,” *J Appl Phys*, vol. 114, no. 19, 2013, doi: 10.1063/1.4831953.
- [29] V. V. Vistovskyy, A. V. Zhyshkovych, O.O. Halyatkin, N.E. Mitina, A.S. Zaichenko, P.A. Rodnyi, A.N. Vasil’Ev, A. V. Gektin, A.S. Voloshinovskii, “The luminescence of BaF<sub>2</sub> nanoparticles upon high-energy excitation,” *J Appl Phys*, vol. 116, no. 5, 2014, doi: 10.1063/1.4892112.
- [30] M. Laval, M. Moszyński, R. Allemand, E. Cormoreche, P. Guinet, R. Odru, J. Vacher, “Barium fluoride - inorganic scintillator for subnanosecond timing,” *Nucl Instrum Methods*, vol. 206, no. 1983, pp. 169–176, 1983.
- [31] K. Ogasawara, S. Watanabe, H. Toyoshima, T. Ishii, M.G. Brik, H. Ikeno, I. Tanaka, “Optical spectra of trivalent lanthanides in LiYF<sub>4</sub> crystal,” *J Solid State Chem*, vol. 178, no. 2, pp. 412–418, 2005, doi: 10.1016/j.jssc.2004.11.001.
- [32] D. Gao, X. Zhang, e J. Zhang, “The effects of structural characterization on the luminescence of Eu<sup>3+</sup>-doped fluoride nano/microcrystals,” *CrystEngComm*, vol. 16, no. 48, pp. 11115–11121, 2014, doi: 10.1039/c4ce01726a.
- [33] X. Zhang, M. Wang, J. Ding, J. Deng, C. Ran, e Z. Yang, “The synthesis and mechanism exploration of europium-doped LiYF<sub>4</sub> micro-octahedron phosphors with multilevel interiors,” *Dalton Transactions*, vol. 43, no. 14, pp. 5453–5461, 2014, doi: 10.1039/c3dt53087f.
- [34] A. B. Andrade, G. F. C. Bispo, Z. S. Macedo, e M. E. G. Valerio, “Synthesis and characterization of luminescent Ln<sup>3+</sup> (Ln = Eu, Tb and Dy)-doped LiYF<sub>4</sub> microcrystals produced by a facile microwave-assisted hydrothermal method,” *J Lumin*, vol. 219, no. October, pp. 0–7, 2020, doi: 10.1016/j.jlumin.2019.116843.

- [35] K. Schmalzl, "Volume and pressure dependence of ground-state e lattice-dynamical properties of BaF<sub>2</sub> from density-functional methods," *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 75, no. 1, pp. 1–11, 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.75.014306.
- [36] A R. West, '*Solid state chemistry and its applications*', Wiley, 2 ed., vol. 41, no. 6. 1985. doi: 10.1107/s0108768185002476.
- [37] Z. Xu, W. Gu, H. Feng, Z. Zhang, e J. Zhao, "Enhancement of structure stability and luminescence intensity of LiYF<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> nanocrystals," *Journal of Rare Earths*, vol. 35, no. 9, pp. 844–849, 2017, doi: 10.1016/S1002-0721(17)60985-2.
- [38] Z. Gu, C. Chen, e Y. Zhang, "Enhanced luminescence in Tb<sup>3+</sup>-doped glass-ceramic scintillators containing LiYF<sub>4</sub> nanocrystals," *Vacuum*, vol. 169, no. July, p. 108832, 2019, doi: 10.1016/j.vacuum.2019.108832.
- [39] C. Lin, L. Li, S. Dai, C. Liu, Z. Zhao, C. Bocker C. Russel "Oxyfluoride Glass-Ceramics for Transition Metal Ion Based Photonics: Broadband Near-IR Luminescence of Nickel Ion Dopant and Nanocrystallization Mechanism," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 8, pp. 4556–4563, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b00683.
- [40] W. D. Callister e D. G. Rethwisch," *Materials Science and Engineering*'', vol. 42, no. 1, p. 181, 1980.
- [41] E. Sarantopoulou, Z. Kollia, e A. C. Cefalas, "Wide band gap fluoride dielectric crystals doped with trivalent rare earth ions as optical materials for 157 nm photolithography," *Microelectron Eng*, vol. 53, no. 1, pp. 105–108, 2000, doi: 10.1016/S0167-9317(00)00274-4.
- [42] Z. L. Wang, Z. W. Quan, P. Y. Jia, C. K. Lin, Y. Luo, Y. Chen, J. Fang, W. Zhou, C. J. O'Connor, e J. Lin , "A facile synthesis and photoluminescent properties of redispersible CeF<sub>3</sub>, CeF<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>, and CeF<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>/LaF<sub>3</sub> (core/shell) nanoparticles," *Chem Mater*, vol. 18, no. 8, pp. 2030–2037, 2006, doi: 10.1021/cm052360x.
- [43] J. C. Krupa e M. Queffelec, "UV and VUV optical excitations in wide band gap materials doped with rare earth ions: 4f-5d transitions," *J Alloys Compd*, vol. 250, no. 1–2, pp. 287–292, 1997, doi: 10.1016/S0925-8388(96)02725-9.
- [44] P. Ghosh, A. Kar, e A. Patra, "Energy transfer study between Ce<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> ions in doped and core-shell sodium yttrium fluoride nanocrystals," *Nanoscale*, vol. 2, no. 7, p. 1057, 2010, doi: 10.1039/c005273f.
- [45] T. Sandrock, H. Scheife, E. Heumann, e G. Huber, "High-power continuous-wave upconversion fiber laser at room temperature," *Opt Lett*, vol. 22, no. 11, p. 808, 1997, doi: 10.1364/ol.22.000808.
- [46] E. Downing, L. Hesselink, J. Ralston, e R. Macfarlane, "A Three-Color, Solid State, Three-Dimensional Display," *Science*, vol. 273, pp. 1185–1190, 1996.

- [47] G. A. Kumar, C. W. Chen, J. Ballato, e R. E. Riman, “Optical characterization of infrared emitting rare-earth-doped fluoride nanocrystals and their transparent nanocomposites,” *Chemistry of Materials*, vol. 19, no. 6, pp. 1523–1528, 2007, doi: 10.1021/cm051567n.
- [48] J. W. Stouwdam e F. C. J. M. Van Veggel, “Near-infrared Emission of Redispersible Er<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, and Ho<sup>3+</sup> Doped LaF<sub>3</sub> Nanoparticles,” *Nano Lett*, vol. 2, no. 7, pp. 733–737, 2002, doi: 10.1021/nl025562q.
- [49] B. S. Richards, “Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Down-conversion,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, no. 9, pp. 1189–1207, 2006, doi: 10.1016/j.solmat.2005.07.001.
- [50] L. Tang, H. Xia, P. Wang, J. Peng, Y. Zhang, H. Jiang, H. Chen “White light emission from Eu<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup> co-doped LiYF<sub>4</sub> crystal excited by UV light,” *Mater Lett*, vol. 104, pp. 37–40, 2013, doi: 10.1016/j.matlet.2013.03.141.
- [51] Y. Jiang, H. Xia, e S. Yang, “Luminescence of Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> codoped LiYF<sub>4</sub> single crystals under UV excitation for white-light LEDs,” vol. 13, no. 7, pp. 1–5, 2015, doi: 10.3788/COL201513.071601.Recently.
- [52] A. R. Hong, S. Y. Kim, S. H. Cho, K. Lee, e H. S. Jang, “Facile synthesis of multicolor tunable ultrasmall LiYF<sub>4</sub>:Yb,Tm,Er/LiGdF<sub>4</sub> core/shell upconversion nanophosphors with sub-10 nm size,” *Dyes and Pigments*, vol. 139, pp. 831–838, 2017, doi: 10.1016/j.dyepig.2016.12.048.
- [53] P. Wang, H. Xia, J. Peng, H. Hu, L. Tang, Y. Zhang, B. Chen, H. Jiang “Concentration effect of Nd<sup>3+</sup> ion on the spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> co-doped LiYF<sub>4</sub> single crystal,” *Mater Chem Phys*, vol. 144, no. 3, pp. 349–354, 2014, doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.01.001.
- [54] B. R. Judd, *Optical absorption intensities of rare-earth ions*. Phys. Rev., 127: 750, 1962.
- [55] W. G. Quirino, “Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β-dicetonatos de Terras-Raras”, Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2007.
- [56] G. S. Opelt, “Intensities of crystal spectra of rare-earth ions,” *J Chem Phys*, vol. 37, no. 3, pp. 511–520, 1962, doi: 10.1063/1.1701366.
- [57] A. C. M. Santos, “Mecanismos de emissão luminescente nos cintiladores de BaY<sub>2</sub>F<sub>8</sub> dopado com terras raras.” Tese de Doutorado, Universidade Federal De Sergipe, 2013.
- [58] T. Yanagida, “Inorganic scintillating materials and scintillation detectors,” *Proc. Jpn. Acad.*, vol. 94, no. 2, pp. 75–97, 2018.
- [59] F. Maddalena, L. Tjahjan , A. Xie, S. Zeng, H. Wang, P. Coquet, W. Drozdowski , C. Dujardin, C. Dang e M. D. Birowosuto , “Inorganic, organic,

and perovskite halides with nanotechnology for high-light yield x- and  $\gamma$ -ray scintillators,” *Crystals*, vol. 9, no. 2, 2019, doi: 10.3390/cryst9020088.

- [60] W. Chen, J. Cao, F. Hu, R. Wei, L. Chen, X. Sun e H. Guo, “Highly efficient  $\text{Na}_5\text{Gd}_9\text{F}_{32}:\text{Tb}^{3+}$  glass ceramic as nanocomposite scintillator for X-ray imaging,” *Optical Materials Express*, vol. 8, no. 1, pp. 127–130, 2018.
- [61] I. Bilecka e M. Niederberger, “Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis,” *Nanoscale*, vol. 2, no. 8, pp. 1358–1374, Aug. 2010, doi: 10.1039/b9nr00377k.
- [62] G. Yang e S. J. Park, “Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A review,” *Materials*, vol. 12, no. 7. MDPI AG, 2019. doi: 10.3390/ma12071177.
- [63] P. Parhi, J. Kramer, e V. Manivannan, “Microwave initiated hydrothermal synthesis of nano-sized complex fluorides,  $\text{KMF}_3$  (K = Zn, Mn, Co, and Fe),” *J Mater Sci*, vol. 43, no. 16, pp. 5540–5545, Aug. 2008, doi: 10.1007/s10853-008-2833-5.
- [64] C. A. Zito, M. O. Orlandi, e D. P. Volanti, “Accelerated microwave-assisted hydrothermal/solvothermal processing: Fundamentals, morphologies, and applications,” *J Electroceram*, vol. 40, no. 4, pp. 271–292, Jun. 2018, doi: 10.1007/s10832-018-0128-z.
- [65] R. S. Peixoto, M. Moysés, e E. Serfaty, “Aspectos gerais do poliestireno.” BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 16, p. 123-136, set. 2002.
- [66] “SM Monômero De Estireno Ficha Técnica.”, Innova, 2020.
- [67] S. Kiatkamjornwong, M. Sonsuk, S. Wittayapichet, P. Prasassarakich, e P. C. Vejjanukroh, “Degradation of styrene-g-cassava starch filled polystyrene plastics,” *Polym Degrad Stab*, vol. 66, no. 3, pp. 323–335, 1999, doi: 10.1016/S0141-3910(99)00082-8.
- [68] S. M. V. Novais, T.J. Monteiro, A.B. Andrade, M.A. Gomes, C.S.B. Dias, M.E.G. Valerio, Z.S. Macedo “, Development of  $\text{CdWO}_4$  -polystyrene scintillator composites for X-ray detection in imaging systems ,” *Nucl Instrum Methods Phys Res A*, vol. 1025, no. December 2021, p. 166196, 2021, doi: 10.1016/j.nima.2021.166196.
- [69] K. J. Hemmerich, “Polymer Materials Selection for Radiation-Sterilized Products. Medical Device and Diagnostic Industry,” 2000.
- [70] V. Agopyan, A. Figueiredo, “Princípios Da Ciência Dos Materiais Aplicados Aos Materiais De Construção Civil.” Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Construção Civil, pp. 1–40, 2002.
- [71] R. K. Feller, G. M. Purdy, D. Ortiz-Acosta, S. Stange, A. Li, E. A. McKigney, E. I. Esch, R. E. Muenchausen, R. Gilbertson, M. Bacrania, B. L. Bennett, K. C. Ott, L. Brown, C. S. Macomber, B. L. Scott e R. E. D. Sesto, “Large-scale

- synthesis of  $Ce_xLa_{1-x}F_3$  nanocomposite scintillator materials,” *J Mater Chem*, vol. 21, no. 15, pp. 5716–5722, 2011, doi: 10.1039/c0jm04162a.
- [72] A. Singhal, K. A. Dubey, Y. K. Bhardwaj, D. Jain, S. Choudhury, e A. K. Tyagi, “UV-shielding transparent PMMA/ $In_2O_3$  nanocomposite films based on  $In_2O_3$  nanoparticles,” *RSC Adv*, vol. 3, no. 43, pp. 20913–20921, 2013, doi: 10.1039/c3ra42244e.
- [73] R. F. Bianchi, “Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos,” *Tese de Doutorado*, p. 141, 2002.
- [74] T. M. Demkiv, O. O. Halyatkin, V. v. Vistovskyy, A. v. Gektin, e A. S. Voloshinovskii, “X-ray excited luminescence of polystyrene-based scintillator loaded with  $LaPO_4$ -Pr nanoparticles,” *J Appl Phys*, vol. 120, no. 14, 2016, doi: 10.1063/1.4964334
- [75] S. Sen, M. Tyagi, K. Sharma, P. S. Sarkar, S. Sarkar, C. B. Basak, S. Pitale, M. Ghosh e S. C. Gadkari, “Organic-Inorganic Composite Films Based on  $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$ :Ce Scintillator Nanoparticles for X-ray Imaging Applications,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 9, no. 42, pp. 37310–37320, 2017, doi: 10.1021/acsami.7b11289.
- [76] B. S. Yilbas, A. Al-Sharafi, e H. Ali, “*Self-Cleaning of Surfaces and Water Droplet Mobility*”, Elsevier, 1 ed, 2019. doi: 10.1016/b978-0-12-814776-4.00003-3.
- [77] L. C. P. Almeida, “Filmes finos multicamadas de polímeros condutores, nanotubos de carbono e fulerenos modificados aplicados na conversão de energia solar,” *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, 2012.
- [78] M. M. Silva, S. M. V. Novais, E. S. S. Silva, T. Schimitberger, Z. S. Macedo, e R. F. Bianchi, “ $CdWO_4$ -on-MEH-PPV:PS as a candidate for real-time dosimeters,” *Mater Chem Phys*, vol. 136, no. 2–3, pp. 317–319, 2012, doi: 10.1016/j.matchemphys.2012.08.022.
- [79] M. J. Weber, “Inorganic scintillators: Today and tomorrow,” *J Lumin*, vol. 100, no. 1–4, pp. 35–45, 2002, doi: 10.1016/S0022-2313(02)00423-4.
- [80] M. C. Righetti, A. Boggioni, M. Laus, D. Antonioli, K. Sparnacci, e L. Boarino, “Thermal and mechanical properties of PES/PTFE composites and nanocomposites,” *J Appl Polym Sci*, vol. 130, no. 5, pp. 3624–3633, 2013, doi: 10.1002/app.39613.
- [81] P. M. Martins, P. Martins, V. Correia, J. G. Rocha, e S. Lanceros-Mendez, “ $Gd_2O_3$ :Eu Nanoparticle-Based Poly(vinylidene fluoride) Composites for Indirect X-ray Detection,” *J Electron Mater*, vol. 44, no. 1, pp. 129–135, 2015, doi: 10.1007/s11664-014-3407-8.
- [82] S. M. V. Novais, T.J. Monteiro, V.C. Teixeira, M.A. Gomes, M.E.G. Valerio, Z.S. Macedo, L.B. Barbosa, “Hydrothermal synthesis of  $CdWO_4$  for

- scintillator-polymer composite films development,” *J Lumin*, vol. 199, no. December 2017, pp. 225–231, 2018, doi: 10.1016/j.jlumin.2018.03.056.
- [83] T. J. Monteiro, “Produção e caracterização de CdWO<sub>4</sub> e filmes compósitos cintilador-polímero,” Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal De Sergipe, 2020.
- [84] W. Yashiro, R. Ueda, K. Kajiwara, D. Noda, e H. Kudo, “Millisecond-order X-ray phase tomography with compressed sensing,” *Jpn J Appl Phys*, vol. 56, no. 11, 2017, doi: 10.7567/JJAP.56.112503.
- [85] W. R. Hendee e E. R. Ritenour, *Medical imaging physics*, 4 ed. New York: Wiley- Liss – A John Wiley & Sons, INC., 2002.
- [86] S. Pascarelli, “Fundamentals of X-ray Absorption Fine Structure: basic principles,” ESRF The European Synchrotron, 2015, pp. 1–67.
- [87] I. L. O. Matos, “Produção de cintiladores cerâmicos de germanato de bismuto (Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) através da prensagem a quente”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, 2018.
- [88] A. B. Andrade, “Mecanismo de emissão luminescente do cintilador BaY<sub>2</sub>F<sub>8</sub> dopado com Pr<sup>3+</sup>,” Dissertação de Mestrado, Universidade Federal De Sergipe, 2012.
- [89] R. S. Silva, “Caracterização de cerâmicas de germanato de bismuto para aplicação como cintiladores”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal De Sergipe, 2003.
- [90] C. Dujardin, E. Auffray, E. Bourret-Courchesne, P. Dorenbos, P. Lecoq, M. Nikl, A. N. Vasil’ev, A. Yoshikawa, e R.-Y. Zhu, “Needs, trends, and advances in inorganic scintillators,” *IEEE Trans Nucl Sci*, vol. 65, no. 8, pp. 1977–1997, 2018, doi: 10.1109/TNS.2018.2840160.
- [91] Q. Chen, J. Wu, X. Ou, B. Huang, J. Almutlaq, A. A. Zhumekenov, X. Guan, S. Han, L. Liang, Z. Yi, J. Li, X. Xie, Y. Wang, Y. Li, D. Fan, D. B. L. Teh, A. H. All, O. F. Mohammed, O. M. Bakr, T. Wu, M. Bettinelli, H. Yang, W. Huang e X. Liu “All-inorganic perovskite nanocrystal scintillators,” *Nature*, vol. 561, no. 7721, pp. 88–93, 2018, doi: 10.1038/s41586-018-0451-1.
- [92] M. Nikl, “Scintillation detectors for x-rays,” *Meas Sci Technol*, vol. 17, no. 4, Apr. 2006, doi: 10.1088/0957-0233/17/4/R01.
- [93] Z. Luo, J. G. Moch, S. S. Johnson, and C. C. Chen, “A Review on X-ray Detection Using Nanomaterials,” *Curr Nanosci*, vol. 13, no. 4, pp. 364–372, 2017, doi: 10.2174/1573413713666170329164615.
- [94] A. K. Tam, O. Boyraz, J. Unangst, P. Nazaretas, M. Schreuder, and M. Nilsson, “Quantum-dot doped polymeric scintillation material for radiation detection,” *Radiat Meas*, vol. 111, no. December 2017, pp. 27–34, 2018, doi: 10.1016/j.radmeas.2018.02.008

- [95] G. Lee, N. Savage, B. Wagner, Y. Zhang, B. Jacobs, H. Menkara, C. Summers, Z. Kang, “Synthesis and luminescence properties of transparent nanocrystalline GdF<sub>3</sub>:Tb glass-ceramic scintillator,” *J Lumin*, vol. 147, pp. 363–366, 2014, doi: 10.1016/j.jlumin.2013.11.073.
- [96] B. D. Milbrath, A. J. Peurrung, M. Bliss, and W. J. Weber, “Radiation detector materials: An overview,” *J Mater Res*, vol. 23, no. 10, pp. 2561–2581, 2008, doi: 10.1557/jmr.2008.0319
- [97] G. Blasse, B. C. Grabmaier, “Luminescent Materials,” Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994.
- [98] M. Nikl and A. Yoshikawa, “Recent R&D Trends in Inorganic Single-Crystal Scintillator Materials for Radiation Detection,” *Adv Opt Mater*, vol. 3, no. 4, pp. 463–481, Apr. 2015, doi: 10.1002/adom.201400571.
- [99] J. Cao, L. Chen, W. Chen, D. Xu, and X. Sun, “Enhanced emissions in self-crystallized oxyfluoride scintillating glass ceramics containing KTb<sub>2</sub>F<sub>7</sub> nanocrystals,” vol. 6, no. 7, pp. 324–327, 2016, doi: 10.1364/OME.6.002201.
- [100] N. J. Cherepy, Z. M. Seeley, S.A. Payne, P.R. Beck, E.L. Swanberg, S. Hunter, L. Ahle, S.E. Fisher, C. Melcher, H. Wei, T. Stefanik, Y.-S. Chung, J. Kindem, “High energy resolution with transparent ceramic garnet scintillators,” *Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XVI*, vol. 9213, no. 6, p. 921302, 2014, doi: 10.1117/12.2062959.
- [101] M. B. W. Benhadjala, M. Gravouelle, I. Bord-Majek, L. Bechou, E. Suhir and Y. O. M. Louarn, M. Weiss, F. Rouge, V. Gaud, “Viscosity using core-shell structured nanoparticles Inorganic / organic nanocomposites: Reaching a high filler content without increasing viscosity using core-shell structured nanoparticles,” *Appl Phys Lett*, vol. 211903, no. 2015, 2017.
- [102] S. Chen e R. Gaume, “Transparent bulk-size nanocomposites with high inorganic loading,” *Appl Phys Lett*, vol. 107, no. 24, 2015, doi: 10.1063/1.4938001.
- [103] Z. Kang, Y. Zhang, H. Menkara, B. K. Wagner, C. J. Summers, W. Lawrence, e V. Nagarka “CdTe quantum dots and polymer nanocomposites for x-ray scintillation and imaging,” *Appl Phys Lett*, vol. 98, no. 18, pp. 2011–2014, 2011, doi: 10.1063/1.3589366.
- [104] W. G. Lawrence, S. Thacker, S. Palamakumbura, K. J. Riley, and V. V. Nagarkar, “Quantum dot-organic polymer composite materials for radiation detection and imaging,” *IEEE Trans Nucl Sci*, vol. 59, no. 1 PART 2, pp. 215–221, 2012, doi: 10.1109/TNS.2011.2178861.
- [105] A. B. Andrade, “Síntese, caracterização estrutural e óptica de compostos fosfato e fluoretos micro e nanoestruturados,” Tese de Doutorado, Universidade Federal De Sergipe, 2016.

- [106] R. I. Walton, “Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials,” *Chem Soc Rev*, vol. 31, no. 4, pp. 230–238, 2002, doi: 10.1039/b105762f.
- [107] L. A. Gobbo, “Os compostos do clínquer portland: sua caracterização”, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2003.
- [108] R. Zsigmondy e P. Scherrer, “Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen,” *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, vol. 277, no. 1916, pp. 387–409, 1912, doi: 10.1007/978-3-662-33915-2\_7.
- [109] H. Kuzmany, *Solid-State Spectroscopy: An Introduction*. 1. ed. Berlin: Springer, 1998.
- [110] Y. Leng e J. Wiley, “Materials characterization introduction to microscopic and spectroscopic methods”, 1. ed. Singapore: Wiley, 2008.
- [111] R. V. Grieken e A. Markowicz, *Handbook of X-ray spectrometry*. Marcel Dekker, 2002.
- [112] B. Anina Dedavid, C. Isse Gomes, e G. Machado, “Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras”, *Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul*, 2007.
- [113] M. E. M. Vieira, M. L. S. Silva, L. F. C. de Oliveira, Í. T. Perrone, e R. Stephani, “Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV): fundamentos e aplicações em produtos lácteos,” *Research, Society and Development*, vol. 10, no. 10, p. e262101018622, Aug. 2021, doi: 10.33448/rsd-v10i10.18622.
- [114] R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy*. 2016. doi: 10.1007/978-3-319-39877-8.
- [115] Chunhai Fan e Zhentang Zhao, *Synchrotron Radiation in Materials Science*. China: Wiley-VCH, 2019.
- [116] L. Carneiro Guedes, “Otimização do Imageamento por fluorescência de raios X na Linha SX.”, Universidade de São Paulo, Trabalho de Conclusão de Curso, 2018.
- [117] B. H. Lin, Y. Wu, X. Li, H. Hsu, Y. Chiu, C. Lee, B. Chen, G. Yin, S. Tseng, S. Chang, M. Tang e W. Hsieh, “Capabilities of time-resolved X-ray excited optical luminescence of the Taiwan Photon Source 23A X-ray nanoprobe beamline <https://orcid.org/0000-0002-8978-5478> Lin Bi-Hsuan,” *J Synchrotron Radiat*, vol. 27, pp. 217–221, Jan. 2020, doi: 10.1107/S1600577519013675.
- [118] F. Rouessac, A. Rouessac, e S. Brooks, “Chemical Analysis Modern Instrumentation Methods and Techniques”, 2 ed. England.

- [119] A. B. Andrade e M. E. G. Valerio, “Structural and optical properties of the nanopowder of the  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  produced by sol gel route,” *Radiat Meas*, 2014, doi: 10.1016/j.radmeas.2014.04.014.
- [120] E. Kim, J. Kyhm, J. H. Kim, G. Y. Lee<sup>1</sup>, D. Ko, I. Ki Han e H. Ko, “White light emission from polystyrene under pulsed ultra violet laser irradiation,” *Sci Rep*, vol. 3, pp. 3–6, 2013, doi: 10.1038/srep03253.
- [121] H. M. Lee, Y. N. Kim, B. H. Kim, S. O. Kim, and S. O. Cho, “Fabrication of luminescent nanoarchitectures by electron irradiation of polystyrene,” *Advanced Materials*, vol. 20, no. 11, pp. 2094–2098, 2008, doi: 10.1002/adma.200702221.
- [122] S. Chakraborty, K. Harris, and M. Huang, “Photoluminescence properties of polystyrene-hosted fluorophore thin films,” *AIP Adv*, vol. 6, no. 12, 2016, doi: 10.1063/1.4972989.
- [123] J. P. Leonard, C. B. Nolan, F. Stomeo, e T. Gunnlaugsson, “Photochemistry and photophysics of coordination compounds: Lanthanides,” *Top Curr Chem*, vol. 281, no. July, pp. 1–43, 2007, doi: 10.1007/128\_2007\_142.
- [124] N. Sabbatini e M. Guardigli, “Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices,” vol. 123, pp. 201–228, 1993.
- [125] S. Petoud, G. Muller, E.G. Moore, J. Xu, J. Sokolnicki, J.P. Riehl, U.N. Le, S. M. Cohen, K.N. Raymond,, “Brilliant Sm , Eu , Tb , and Dy Chiral Lanthanide Complexes with Strong Circularly Polarized Luminescence,” no. 9, pp. 77–83, 2007.
- [126] D. Parker, “Luminescent lanthanide sensors for pH, p  $\text{O}_2$  and selected anions,” *Coord Chem Rev*, vol. 205, no. 1, pp. 109–130, 2000, doi: 10.1016/s0010-8545(00)00241-1.
- [127] L. H. Oliveira, A. P. de Moura, E. Longo, J. A. Varela, e I. L. V. Rosa, “Luminescent properties of hybrid materials prepared by the polymeric precursor method,” *J Alloys Compd*, vol. 579, pp. 227–235, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.06.051.
- [128] J. H. Park, J. Y. Kim, B. D. Chin, Y. C. Kim, J. K. Kim, e O. O. Park, “White emission from polymer/quantum dot ternary nanocomposites by incomplete energy transfer,” *Nanotechnology*, vol. 15, no. 9, pp. 1217–1220, 2004, doi: 10.1088/0957-4484/15/9/018.
- [129] A. A. Shoustikov, Y. You, e M. E. Thompson, “Electroluminescence color tuning by dye doping in organic light-emitting diodes,” *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 4, no. 1, pp. 3–13, 1998, doi: 10.1109/2944.669454.
- [130] D. L. Andrews, “Resonance energy transfer: Theoretical foundations and developing applications,” *Tutorials in Complex Photonic Media*, pp. 439–478, 2009, doi: 10.1117/3.832717.Ch14.

- [131] T. Förster, “10th Spiers Memorial Lecture. Transfer mechanisms of electronic excitation,” *Discuss Faraday Soc*, vol. 27, no. 10, pp. 7–17, 1959, doi: 10.1039/DF9592700007.
- [132] S. Sahi, W. Chen, e K. Jiang, “Luminescence enhancement of PPO/PVT scintillators by CeF<sub>3</sub> nanoparticles,” *J Lumin*, vol. 159, pp. 105–109, 2015, doi: 10.1016/j.jlumin.2014.11.004.
- [133] M. Chylli, T. Malyia, I. Rovetskyi , T. Demkiv , V. Vistovskyy , P. Rodnyib , A. Gektin , A. Vasil'ev , A. Voloshinovskii “Diffusion of 5p-holes in BaF<sub>2</sub> nanoparticles,” *Opt Mater (Amst)*, vol. 91, no. November 2018, pp. 115–119, 2019, doi: 10.1016/j.optmat.2019.03.011.
- [134] N. Y. Kirikova e V. N. Makhov, “Simulation of cross-luminescence excitation spectra of BaF<sub>2</sub> and CsBr crystals,” *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A*, vol. 359, no. 1–2, pp. 354–356, 1995, doi: 10.1016/0168-9002(94)01384-5
- [135] R. L. C. Coura, A. B. Andrade, T. J. Monteiro, S. M. V. Novais, Z. S. Macedo, e M. E. G. Valerio, “Photoluminescent properties of BaF<sub>2</sub> scintillator-polystyrene composite films under vacuum ultraviolet radiation,” *Mater Res Bull*, vol. 135, no. November 2020, 2021, doi: 10.1016/j.materresbull.2020.111159.
- [136] F. S. ; Santa-Cruz, P. A.; Teles, “SpectraLux Software, version 2.0; Ponto Quântico Nanodispositivos/RENAMI.” Recife, PE, Brazil, 2003.
- [137] B. P. Wittmershaus, T. T. Baseler, G. T. Beaumont, e Y. Z. Zhang, “Excitation energy transfer from polystyrene to dye in 40-nm diameter microspheres,” *J Lumin*, vol. 96, no. 2–4, pp. 107–118, 2002, doi: 10.1016/S0022-2313(01)00410-0.
- [138] D. H. Lee, J. S. Choi, H. Chae, C. H. Chung, e S. M. Cho, “Screen-printed white OLED based on polystyrene as a host polymer,” *Current Applied Physics*, vol. 9, no. 1, pp. 161–164, 2009, doi: 10.1016/j.cap.2008.01.004.
- [139] J. H. Zeng, Z. H. Li, J. Su, L. Wang, R. Yan, e Y. Li, “Synthesis of complex rare earth fluoride nanocrystal phosphors,” *Nanotechnology*, vol. 17, no. 14, pp. 3549–3555, Jul. 2006, doi: 10.1088/0957-4484/17/14/032.
- [140] C. S. Bezerra, “Estudo estrutural e óptico do CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> e LiCaAlF<sub>6</sub> Produzidos pelo Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas,” *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Sergipe, 2016.
- [141] J. Boyer, J. Gagnon, L. A. Cuccia, e J. A. Capobianco, “Synthesis , characterization , and spectroscopy of NaGdF<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>/NaYF<sub>4</sub> core/shell nanoparticles,” no. 15, pp. 3358–3360, 2007.
- [142] P. Y. Jia, J. Lin, e M. Yu, “Sol-gel deposition and luminescence properties of LiYF<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> thin films,” *J Lumin*, vol. 122–123, no. 1–2, pp. 134–136, 2007, doi: 10.1016/j.jlumin.2006.01.125.