

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
DE GOIÁS  
CÂMPUS ITUMBIARA  
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**LUANA ALVES DE QUEIROZ**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO TELURATO DE GADOLÍNIO  
DOPADO COM TÉRBIO ( $\text{Gd}_2\text{TeO}_6:\text{Tb}^{3+}$ )**

**ITUMBIARA-GO  
2022**



**INSTITUTO FEDERAL**  
Goiás

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA  
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA PRÓ-  
REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
SISTEMA INTEGRADO DE BIBLIOTECAS

**TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAÇÃO  
NO REPOSITÓRIO DIGITAL DO IFG - ReDi IFG**

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Digital (ReDi IFG), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IFG.

**Identificação da Produção Técnico-Científica**

- |                                                                      |                                                         |
|----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> Tese                                        | <input type="checkbox"/> Artigo Científico              |
| <input type="checkbox"/> Dissertação                                 | <input type="checkbox"/> Capítulo de Livro              |
| <input type="checkbox"/> Monografia – Especialização                 | <input type="checkbox"/> Livro                          |
| <input checked="" type="checkbox"/> TCC - Graduação                  | <input type="checkbox"/> Trabalho Apresentado em Evento |
| <input type="checkbox"/> Produto Técnico e Educacional - Tipo: _____ |                                                         |

Nome Completo do Autor: **Luana Alves de Queiroz**

Matrícula: **20172040030051**

Título do Trabalho: **Síntese e Caracterização do Telurato de Gadolínio Dopado com Térbio (Gd<sub>2</sub>TeO<sub>6</sub>:Tb<sup>3+</sup>).**

**Autorização - Marque uma das opções**

- ☐ Autorizo disponibilizar meu trabalho no Repositório Digital do IFG (acesso aberto);
- ☒ Autorizo disponibilizar meu trabalho no Repositório Digital do IFG somente após a data 19/06/2022 (Embargo);
- ☐ Não autorizo disponibilizar meu trabalho no Repositório Digital do IFG (acesso restrito).

Ao indicar a opção **2 ou 3**, marque a justificativa:

- ☐ O documento está sujeito a registro de patente.  
☒ O documento pode vir a ser publicado como livro, capítulo de livro ou artigo.  
☐ Outra justificativa: \_\_\_\_\_

**DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA**

O/A referido/a autor/a declara que:

- o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- obteve autorização de quaisquer materiais inclusos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.

Itumbiara-GO, 19/04/2022.

Local Data

Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

**LUANA ALVES DE QUEIROZ**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO TELURATO DE GADOLÍNIO  
DOPADO COM TÉRBIO ( $\text{Gd}_2\text{TeO}_6:\text{Tb}^{3+}$ )**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Banca examinadora do Curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Câmpus Itumbiara, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Licenciado em Química.

**Área de Concentração:** Química de Materiais

**Orientador(a):** Prof(a). Dra. Katiúscia Daiane Ferreira.

**ITUMBIARA-GO  
2022**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**

Q3s

Queiroz, Luana Alves de

Síntese e caracterização do telurato de gadolínio dopado com térbio ( $\text{Gd}_2\text{TeO}_6:\text{Tb}^{3+}$ ). Luana Alves de Queiroz. -- Itumbiara, 2022.

43 p. : il. color.

Trabalho de conclusão de curso (Licenciatura em Química) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Câmpus Itumbiara, 2022.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Katiúscia Daiane Ferreira

1. Luminescência 2. Metais de terras-raras - Lantanídeos 3. Metais de terras-raras - Gadolínio.

I. Título. II. Ferreira, Katiúscia Daiane. III. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.

CDD 553.494

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás  
Biblioteca Maria Gabriela Pacheco Pardey / Câmpus Itumbiara  
Bibliotecário: Rosiane Gonçalves de Lima CRB1/1684



**INSTITUTO FEDERAL**  
Goiás

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA  
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS  
CÂMPUS ITUMBIARA

**LUANA ALVES DE QUEIROZ**

## **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO TELURATO DE GADOLÍNIO DOPADO COM TÉRBIO ( $Gd_2TeO_6:Tb^{3+}$ )**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Banca examinadora do Curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás (IFG), Câmpus Itumbiara, como parte dos requisitos para a conclusão do Curso de Licenciatura em Química e obtenção do título de licenciado em Química.  
**Área de concentração:** Química Inorgânica.

Aprovado em 10 de março de 2022.

*(Assinado eletronicamente)*

Profa. Dra. Kátiuscia Daiane Ferreira  
Orientadora - IFG – Câmpus Itumbiara

*(Assinado eletronicamente)*

Prof. Dr. Carlos Eduardo Silva  
IFG – Câmpus Itumbiara

*(Assinado eletronicamente)*

Profa. Esp. Jordana Américo Zei Andrade  
Secretaria Municipal de Educação de Itumbiara

ITUMBIARA - GO  
2022

Documento assinado eletronicamente por:

- Jordana Américo Zei Andrade, Jordana Américo Zei Andrade - 231210 - Professor das séries iniciais - Prefeitura Municipal de Itumbiara (02204196000161), em 12/04/2022 19:13:49.
- Carlos Eduardo Silva, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 08/04/2022 12:41:18.
- Luana Alves de Queiroz, 20172040030051 - Discente, em 08/04/2022 12:13:32.
- Kátiuscia Daiane Ferreira, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 08/04/2022 11:34:26.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 08/04/2022. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifg.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 268844  
Código de Autenticação: c93339bd2f



Dedico este trabalho a Deus e a toda a minha família.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por tudo.

A professora Dra. Katiúscia Daiane Ferreira pela orientação, paciência, dedicação e apoio que se iniciou deste a iniciação científica. Muito obrigada de coração, por todo conhecimento transmitido durante sua orientação.

Aos meus pais, Renata Alves Pereira Queiroz e Vitalbino Alves de Queiroz, por todo o suporte.

Ao meu namorado Leocádio Narciso de Sousa Filho por todo carinho e motivação.

Aos meus amigos que estiveram comigo nesses anos de faculdade, desejo tudo de melhor em suas jornadas.

Ao Instituto Federal de Goiás (IFG), por me proporcionar oportunidades acadêmicas e profissionais, tirei muito proveito dos conhecimentos que obtive durante o curso.

E por fim, ao Grupo de Física de Materiais (GFM) do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás (UFG) pela parceria e cooperação.

## RESUMO

As composições  $\text{Gd}_2\text{TeO}_6$  puro e dopadas com íons  $\text{Tb}^{3+}$  (0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0 e 3,0%) foram obtidas através de síntese por reação no estado sólido. Medidas de difração de raios X e espectroscopia de fotoluminescência foram realizadas para proceder a caracterização estrutural e óptica. O difratograma resultante para o  $\text{Gd}_2\text{TeO}_6$  mostraram uma estrutura ortorrômbica com parâmetros  $a = 5.3229 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.1574 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.0528 \text{ \AA}$ . Os resultados mostraram que as composições dopadas com  $\text{Tb}^{3+}$  também apresentaram uma fase única ortorrômbica e evidenciaram uma tendência para o decréscimo nos parâmetros de rede, uma vez que o raio iônico dos íons  $\text{Tb}^{3+}$  (1,063  $\text{ \AA}$ ) é ligeiramente menor que os do  $\text{Gd}^{3+}$  (1,078  $\text{ \AA}$ ). No estudo das propriedades luminescentes, os espectros de excitação foram medidos com monitoramento da emissão luminescente em 411nm, 488nm e 547nm e os espectros de emissão com excitação em 312nm, 318nm, 350nm, 369nm e 377nm. As excitações em comprimentos de onda mais baixos foram mais eficientes para induzir emissões na região azul (415 – 450nm), relacionadas aos defeitos cristalinos. Os comprimentos de onda maiores foram mais eficientes para excitar as emissões relacionadas a íons  $\text{Tb}^{3+}$  (490nm =  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ ; 548nm =  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ; 585nm =  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ; 620nm =  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ ). A emissão centrada em 548nm (excitação em 369nm), característica do  $\text{Tb}^{3+}$ , para a amostra de  $\text{Gd}_2\text{TeO}_6:\text{Tb}^{3+}$  3,0% apresentou dois valores de tempo de vida 0,122mse e 1,094ms. Os resultados mostraram que o  $\text{Gd}_2\text{TeO}_6$  é uma matriz promissora para hospedar íons  $\text{Tb}^{3+}$ .

**Palavras-chave:**  $\text{Tb}^{3+}$ , Telurato de Gadolínio, Luminescência, Telurato de Lantanídeos.

## ABSTRACT

*The  $Gd_2TeO_6$  compositions and  $Tb^{3+}$  ions doped  $Gd_2TeO_6$  (0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0 and 3.0%) were obtained through solid state reaction. X-ray diffraction measurements and photoluminescence spectroscopy were performed to carry out structural and optical characterization. The resulting diffractogram for  $Gd_2TeO_6$  showed an orthorhombic structure with parameters  $a = 5.3229 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.1574 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.0528 \text{ \AA}$ . The results showed that the compositions doped with  $Tb^{3+}$  also presented a single orthorhombic phase and showed a tendency towards a decrease in the lattice parameters, since the ionic radius of  $Tb^{3+}$  ions ( $1.063 \text{ \AA}$ ) is slightly smaller than those of  $Gd^{3+}$  ( $1.078 \text{ \AA}$ ). In the study of luminescent properties, the excitation spectra were measured with monitoring of the luminescent emission at 411nm, 488nm and 547nm. The emission ones with excitation at 312nm, 318nm, 350nm, 369nm and 377nm. The excitations at lower wavelengths were more efficient to induce emissions in the blue region (415 – 450nm), related to crystalline defects. The larger wavelengths were more efficient to excite the emissions related to  $Tb^{3+}$  ions (490nm =  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ; 548nm =  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ; 585nm =  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ ; 620nm =  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ ). The emission centered at 548nm (excitation at 369nm), characteristic of  $Tb^{3+}$ , for the sample of  $Gd_2TeO_6$ :  $Tb^{3+}$  3.0% presented two lifetime values 0.122ms and 1.094ms. The results showed that  $Gd_2TeO_6$  is a promising matrix to host  $Tb^{3+}$  ions.*

**Keywords:**  $Tb^{3+}$ , Gadolinium Tellurate, Luminescence, Lanthanide Tellurates

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1-</b> Representação das estruturas de $\alpha$ -TeO <sub>2</sub> (A) e estrutura de $\beta$ -TeO <sub>2</sub> (B).....                                                                                                                                                                                                                          | 17 |
| <b>Figura 2-</b> Diagrama de energia parcial com as principais emissões de íons luminescentes Tb <sup>3+</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                       | 19 |
| <b>Figura 3-</b> Diagrama de energias pra os íons Gd <sup>3+</sup> , que emitem na região do ultravioleta e para os íons Tb <sup>3+</sup> que emitem na região do visível. ....                                                                                                                                                                            | 20 |
| <b>Figura 4-</b> À esquerda os poliedros de coordenação do oxigênio nos sítios Gd1, Gd2 e Te no Gd <sub>2</sub> TeO <sub>6</sub> . À direita a estrutural cristalina do Gd <sub>2</sub> TeO <sub>6</sub> em que os poliedros Gd1: cinza médio, poliedros Gd2: cinza claro, os átomos de oxigênio são de coloração branca e as esferas pretas telúrio. .... | 21 |
| <b>Figura 5-</b> Decorrencia da homogeneidade na mistura das fases. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 23 |
| <b>Figura 6-</b> Programa usado na síntese da amostra.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 24 |
| <b>Figura 7-</b> Esquema de difração de raios X em estrutura cristalina com distância interplanar d. ....                                                                                                                                                                                                                                                  | 25 |
| <b>Figura 8-</b> Espectros de emissão e excitação devido ao relaxamento dos elétrons para seus níveis de energia fundamentais.....                                                                                                                                                                                                                         | 26 |
| <b>Figura 9-</b> Estados excitados singleto e tripleto.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 27 |
| <b>Figura 10-</b> Difratoograma de Gd <sub>2</sub> TeO <sub>6</sub> dopadas com 0,5%, 1%, 1,5%, 2% e 3% de íons Tb <sup>3+</sup> . ....                                                                                                                                                                                                                    | 28 |
| <b>Figura 11-</b> Espectro de excitação com monitoramento da emissão em 411nm.....                                                                                                                                                                                                                                                                         | 30 |
| <b>Figura 12-</b> Espectro de excitação com monitoramento da emissão em 488nm.....                                                                                                                                                                                                                                                                         | 30 |
| <b>Figura 13-</b> Espectro de excitação com monitoramento da emissão em 547nm.....                                                                                                                                                                                                                                                                         | 31 |
| <b>Figura 14-</b> Espectro de emissão com excitação 312nm.....                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 32 |
| <b>Figura 15-</b> Espectro de emissão com excitação 318nm.....                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 32 |
| <b>Figura 16-</b> Espectro de emissão com excitação 350nm.....                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 33 |
| <b>Figura 17-</b> Espectro de emissão com excitação 369nm.....                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 33 |
| <b>Figura 18-</b> Espectro de emissão com excitação 377nm.....                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 34 |
| <b>Figura 19-</b> Coordenadas de cromaticidade CIE 1931 para as emissões fotoluminescentes das composições Gd <sub>2</sub> TeO <sub>6</sub> :Tb <sup>3+</sup> - a) 0,5%; b) 1,0%; c) 1,5%; d) 2,0%; e) 3,0% - com excitações em 312nm, 318nm, 350nm, 369nm e 377nm. ....                                                                                   | 35 |
| <b>Figura 20-</b> Curva exponencial de decaimento da intensidade da emissão em função do tempo para determinação do tempo de vida da emissão em 547nm da composição Gd <sub>2</sub> TeO <sub>6</sub> :Tb <sup>3+</sup> 3,0%.....                                                                                                                           | 36 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 1</b> – Matérias utilizados para preparação da síntese.....                                                                           | 22 |
| <b>Tabela 2</b> - Parâmetros de rede das composições de $\text{Gd}_2\text{TeO}_6$ dopadas com $\text{Tb}^{+3}$ (0,5%, 1%, 1,5%, 2% e 3%). ..... | 29 |

## **LISTA DE ABREVIATURAS**

|       |   |                       |
|-------|---|-----------------------|
| DRX   | - | Difração de Raios X.  |
| cm    | - | Centímetro.           |
| nm    | - | Nanômetro.            |
| TR    | - | Terras raras.         |
| LED's | - | Light Emission Diode. |

## SUMÁRIO

|     |                                                         |    |
|-----|---------------------------------------------------------|----|
| 1   | <b>INTRODUÇÃO .....</b>                                 | 14 |
| 1.1 | Objetivos. ....                                         | 16 |
| 1.1 | Objetivos Específicos.....                              | 16 |
| 1.2 | Justificativa .....                                     | 16 |
| 2   | <b>REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>                         | 17 |
| 2.1 | Óxido de telúrio - $\text{TeO}_2$ .....                 | 17 |
| 2.2 | Óxido de gadolínio – $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .....      | 18 |
| 2.3 | Íons $\text{Tb}^{+3}$ .....                             | 18 |
| 2.4 | Telurato de gadolínio – $\text{Gd}_2\text{TeO}_6$ ..... | 21 |
| 3   | <b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>                          | 22 |
| 3.1 | Materiais.....                                          | 22 |
| 3.2 | Métodos.....                                            | 23 |
| 4   | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                     | 29 |
| 4.1 | Difração de raios X (DRX) .....                         | 29 |
| 4.2 | Fotoluminescência.....                                  | 30 |
| 5   | <b>CONSIDERAÇÃO FINAIS .....</b>                        | 38 |
|     | <b>REFERÊNCIAS .....</b>                                | 39 |

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, as pesquisas em química de materiais inorgânicos têm sido direcionadas para os desenvolvimentos de grupos de materiais com características e propriedades específicas, nesse sentido, os materiais estequiométricos ou dopados com lantanídeos tem rendido muitos estudos devidos as suas propriedades para aplicações ópticas (LLANOS; CASTILHO; ALVAREZ, 2008).

O termo "terra rara" (TR) é considerado inadequado, porque os elementos encontrados na crosta terrestre são “abundantes”. Os elementos TR são o escândio (Sc, Z= 21), ítrio (Y, Z= 39) e o grupo de elementos químicos integrantes da família dos lantanídeos (com número atômico 57 a 71), são o Cério (Ce), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd), Promécio (Pm), Samário (Sm), Európio (Eu), Gadolínio (Gd), Térbio (Tb), Disprósio (Dy), Hólmio (Ho), Lantânio (La), Érbio (Er), Túlio (Tm), Itérbio (Yb) e Lutécio (Lu) (SERRA et al, 2014). Alguns deles apresentam propriedades ópticas e magnéticas muito interessantes e tem sido utilizado em diversas aplicações tecnológicas, tais como magnetos, catálise, luminóforos, vidros, cerâmicas, polimento, ligas metálicas, entre outros. (ARAÚJO, 2016; SOUSA, 2014; HOATSON, 2011).

Os TR apresentam configuração eletrônica  $[Xe]4f^n6s^2$ , em que possuem elétrons nos orbitais  $6s^2$  e, na camada interna 4f, no estado fundamental. O Lantânio (La), Gadolínio (Gd) e Lutécio (Lu) detém elétrons no orbital 5d e os elementos Escândio (Sc), Ítrio (Y) e Lantânio (La), não dispõe de elétrons no orbital 4f. Os estados de oxidação com NOX +II e +IV são menos estáveis em comparação aos íons trivalente (+III). A ocorrência comum dos íons  $TR^{+3}$  é normalmente atribuída ao fato de que quando os elétrons de valência s e d são removidos os elétrons f se tornam fortemente atraídos pelo núcleo (SHRIVER et al, 2008; SOLÉ et al, 2005).

Os compostos de  $TR^{+3}$  possuem variadas aplicações, sendo que muitas delas são dependentes das propriedades ópticas associadas às transições eletrônicas f-f (SHRIVER et al, 2008). Segundo Alves (2017), íons  $TR^{+3}$  podem ser responsáveis pela emissão de luz em dispositivos como lasers, lâmpadas fluorescentes e diodos emissores de luz (LED's – Light Emission Diode). Estes íons luminescentes geralmente estão inseridos como dopantes em matrizes de outros óxidos como o óxido de telúrio ( $TeO_2$ ), óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ), óxido de germânio ( $GeO_2$ ), óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ), entre outros (FERREIRA, 2020; CHOE, 2001; ANDRES, 1995).

Em especial os teluratos de terras raras têm sido bastante explorados como matrizes para hospedar íons fluorescentes (LLANOS; CASTILHO; ALVAREZ, 2008, ALEMANY et al., 2012, LLANOS; CASTILLO, 2009, LLANOS et al., 2009, PANKAJAVALLI et al., 2013, MEIER; SCHLEID, 2003, HOSS; SCHLEID, 2007). Dentre esses teluratos, o de gadolínio,  $\text{Gd}_2\text{TeO}_6$ , apresenta-se como uma promissora matriz, uma vez que o gadolínio não é emissor luminescente no visível, característica que não interfere na emissão do íon luminescente hospedeiro, que neste trabalho é o íon  $\text{Tb}^{3+}$ .

O térbio é um elemento terra rara que apresenta cátions com NOX +3 e +4. Os íons  $\text{Tb}^{+3}$  apresentam uma emissão luminescente característica, na região do verde, em aproximadamente 545 nm, devido às transições entre os níveis  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  (KAMAL et al., 2015). Essa emissão possui potencial aplicação em dispositivos tecnológicos de estado sólido como LEDs e LASERs (KAMAL et al., 2015; ZHANG; ZHOU; WANG, 2016, PRASANNAKUMAR et al., 2015).

A luminescência é uma propriedade muito importante e envolve pesquisas para dispositivos muito aplicados no cotidiano que dependem da emissão de luz (lâmpadas de LED e dispositivos eletrônicos de imagem: televisores, celulares, tablets, computadores e etc.) (ELISEEVA; BUNZLI, 2011, KIDO; OKAMOTO, 2002, KALYANI; DHOBLE, 2012). Este fenômeno ocorre quando uma substância previamente excitada por elétrons sofre decaimento radiativo, por meio da absorção de energia, a fonte de excitação caracteriza o tipo de luminescência: fótons (fotoluminescência); campos elétricos (eletroluminescência); processo biológico (bioluminescência) (ALBANI; 2008, LAKOWICZ; 2006).

Esta pesquisa teve como objetivo sintetizar e caracterizar as composições de  $\text{Gd}_2\text{TeO}_6$  dopadas com íons  $\text{Tb}^{+3}$ . Para o presente trabalho, utilizou-se os métodos de síntese no estado sólido que consiste em uma reação entre os óxidos, difração de raio-x para identificação das fases cristalinas dos materiais e espectroscopia de fotoluminescência para caracterização óptica.

## 1.1 Objetivos

**Objetivo geral:** Sintetizar, identificar as fases e realizar a caracterização óptica por fotoluminescência das composições de  $\text{Gd}_2\text{TeO}_6$  dopadas com 0,5%, 1%, 1,5%, 2% e 3% de íons  $\text{Tb}^{+3}$ .

### Objetivos específicos:

- Compreender a técnica de síntese por reação no estado sólido.
- Analisar os dados obtidos das medidas de Difração de raios X (DRX) para as composições estudadas identificando as fases cristalinas presentes.
- Determinar os parâmetros de rede através do Programa Powder-X.
- Analisar os espectros de excitação e emissão luminescente das amostras.

## 1.2 Justificativa

Materiais emissores de luz são muito estudados devidas as possibilidades de contribuições tecnológicas e desenvolvimento de novos materiais mais sustentáveis. Por exemplo, os LEDs possuem grande importância ambiental uma vez que elimina fontes de iluminação que incluem metais tóxicos como o mercúrio (HIROSAKI; XIE, 2006).

Para que materiais possam ser utilizados como matrizes hospedeiras de íons fluorescentes, é necessário que suas composições sejam transparentes à radiação incidente e possuam energia de fônon relativamente baixa para evitar perdas de eficiência por meio do relaxamento não radiativo. Deste modo, os hexaoxoteluratos de terras raras têm propriedades físicas e químicas peculiares, com energia de fônon especialmente baixa, em torno de  $700\text{ cm}^{-1}$ , que os tornam promissores para aplicações ópticas (LLANOS; CASTILLO, 2009). Neste trabalho o hexaoxotelurato de gadolínio ( $\text{Gd}_2\text{TeO}_6$ ) será estudado como matriz hospedeira para íons  $\text{Tb}^{+3}$ .

As composições  $\text{Gd}_2\text{TeO}_6$  dopada com  $\text{Tb}^{+3}$  serão caracterizadas por difração de raios X e por Espectroscopia de fotoluminescência, a fim de compreender a influência da matriz na emissão do  $\text{Tb}^{+3}$ . Um esforço empenhado neste sentido é justificado pela promissora luminescência deste íon, que pode proporcionar materiais com propriedades interessantes para aplicações tecnológicas, como dispositivos emissores de luz.

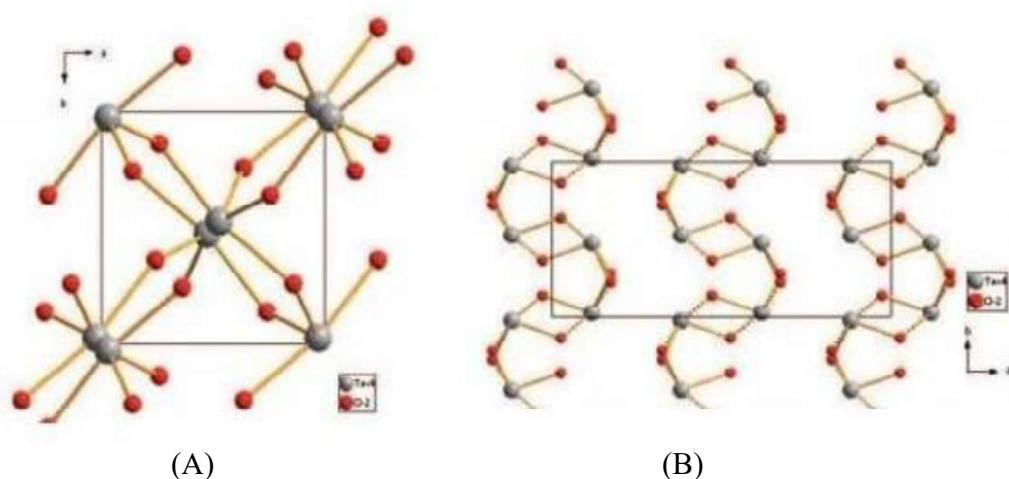
## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

Os óxidos são compostos inorgânicos que apresentam importantes propriedades físico-químicas que proporcionam diversas aplicações. Possuem propriedades individuais e quando combinados podem formar óxidos binários/ternários com propriedades diferentes das iniciais, tendo como resultado novas características interessantes para aplicações tecnológicas. A composição investigada neste trabalho é um óxido binário formado pela combinação dos óxidos de gadolínio ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) e de telúrio ( $\text{TeO}_2$ ) dopada com íons térbio ( $\text{Tb}^{+3}$ ). Assim, serão expostos aqui uma breve revisão das propriedades individuais e da respectiva combinação.

### 2.1 Óxido de telúrio - $\text{TeO}_2$

Dentre os óxidos de telúrio: monóxido de telúrio ( $\text{TeO}$ ), trióxido de telúrio ( $\text{TeO}_3$ ), pentóxido de ditelúrio ( $\text{Te}_2\text{O}_5$ ) e dióxido de telúrio ( $\text{TeO}_2$ ), o último é o mais abundante e aquele sobre o qual há mais informações disponíveis. O  $\text{TeO}_2$  é um sólido cristalino branco que funde em  $733^\circ\text{C}$ . As formas mais estáveis do  $\text{TeO}_2$  são o  $\alpha\text{-TeO}_2$  (ortorrômbica) e o  $\beta\text{-TeO}_2$  (tetragonal) como apresentados na Figura 1.

**Figura 1-** Representação das estruturas de  $\alpha\text{-TeO}_2$  (A) e estrutura de  $\beta\text{-TeO}_2$  (B).



Fonte: Gulenko (2014).

A sua geometria estrutural é do tipo gangorra com o par de elétrons no sítio equatorial  $[\text{TeO}_4:]$ , mas também pode se apresentar de forma tri coordenada por uma pirâmide trigonal e pentacoordenada em uma pirâmide de base quadrada (EL-MALLAWANY, 2011). Devido às estruturas flexíveis formadas com os pares eletrônicos isolados, os teluratos podem exibir uma química estrutural variada, especialmente quando combinados com metais de transição e lantanídeos (BÂATI, 2019; LLANOS, 2009).

## 2.2 Óxido de gadolínio - $\text{Gd}_2\text{O}_3$

O gadolínio é um elemento da família dos lantanídeos com número atômico (Z) 64, configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^7 5d^1 6s^2$  e estado de oxidação estável +3. O óxido de gadolínio ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ), corresponde a aproximadamente 0,7% a 4,0% da composição dos minerais de gadolínio. Sua concentração apresenta-se em maior quantidade na crosta terrestre do que o elemento da prata, por exemplo.

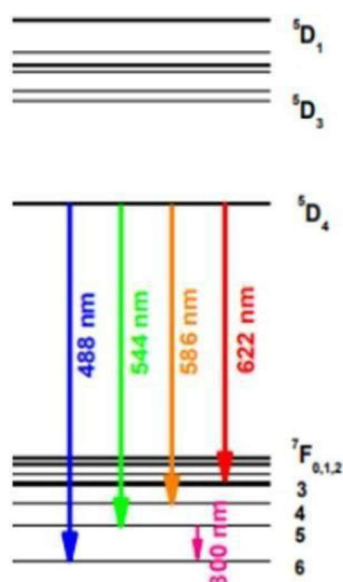
O  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  é utilizado em materiais luminescentes, pois matrizes que possuem íons  $\text{Gd}^{+3}$  proporcionam aumento na eficiência do processo de transferência de energia para os centros luminescentes (FERREIRA, 2017). Além disso, de acordo com Corrêa (2017), os íons  $\text{Gd}^{+3}$  apresentam interessantes propriedades paramagnéticas, pois possuem 7 elétrons desemparelhados no orbital 4f, tendo aplicações em tecnologia de gravação magneto-óptico para tratamento de dados de computador, bem como, na medicina como contraste de ressonância magnética e quando misturado com ítrio formam estruturas de granada que são aplicadas em dispositivos de micro-ondas. Possuem aplicações também em cristais para absorção de nêutrons, cerâmicas, vidros óticos, eletrônica, materiais GGG (Granada de Gd-Gl) (CONCEIÇÃO, 2019; FERREIRA; NASCIMENTO, 2013).

## 2.3 Íons $\text{Tb}^{+3}$

O Térbio é um lantanídeo que se apresenta como cátions com NOX +3 e +4. O óxido misto de térbio é muito estável,  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , e é constituído por  $\text{TbO}_2$  e  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ . Em solução aquosa o  $\text{Tb}^{+4}$  é instável (KISELEV; BARANOV, 2002). Os íons  $\text{Tb}^{+3}$  apresentam uma emissão luminescente

característica, na região do verde (544 nm), relativa à transição  $^5D_4 - ^7F_5$  que são influenciadas pela matriz hospedeira. Como ilustrado na Figura 2.

**Figura 2-** Diagrama de energia parcial com as principais emissões de íons luminescentes  $Tb^{3+}$ .

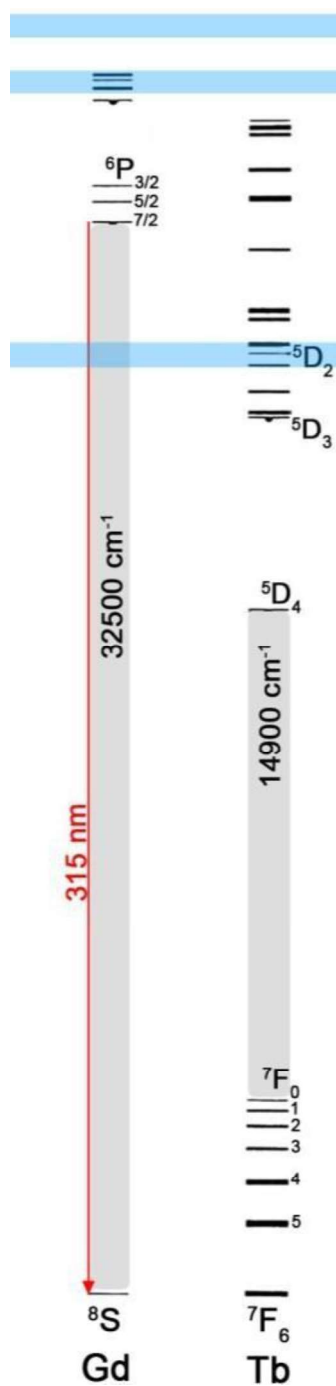


Fonte: Ferreira (2020).

KAMAL et al. (2015), estudaram as propriedades desse íon sintetizando nano fósforos a base de molibdato ( $MoO_4^{2-}$ ), bem como ZHANG; ZHOU; WANG; (2016) em composições de  $Ca_3La_6(SiO_4)_6$ . Os resultados apresentaram características ópticas adequadas para aplicação em dispositivos ópticos como LEDs.

A Figura 3 mostra a comparação dos esquemas de distribuição de níveis de energia do  $Gd^{3+}$  e  $Tb^{3+}$  e evidencia que os íons  $Gd^{3+}$  emitem na região do ultravioleta e o  $Tb^{3+}$  na região do visível.

**Figura 3**– Diagrama de energias pra os íons  $\text{Gd}^{3+}$ , que emitem na região do ultravioleta e para os íons  $\text{Tb}^{3+}$  que emitem na região do visível.



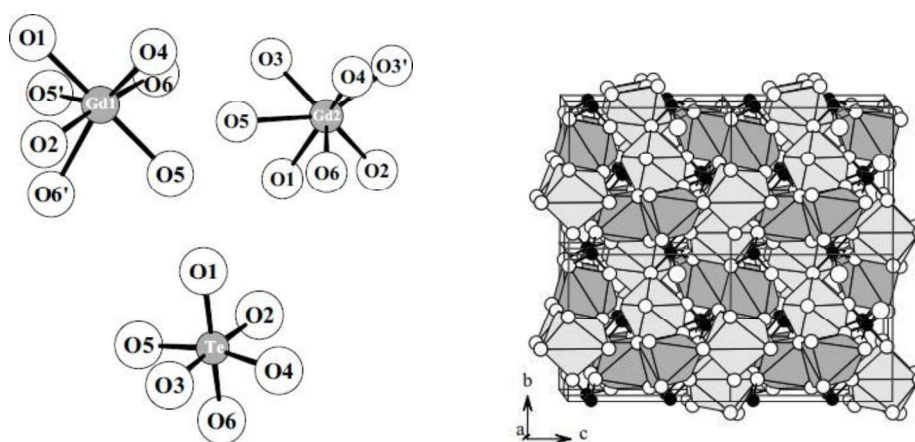
Fonte: Nicholls, et al., (2010).

## 2.4 Telurato de gadolínio – $\text{Gd}_2\text{TeO}_6$

Existem dois tipos de teluratos: o íon metatелurato ( $\text{TeO}_4^{2-}$ ) e o ortotelurato ( $\text{TeO}_6^{2-}$ ). No entanto, para os teluratos de lantanídeos, apenas os ortoteluratos, de fórmula  $\text{Ln}_2\text{TeO}_6$  são conhecidos. Os primeiros ortoteluratos de terras raras foram preparados por reação direta de óxido de terras raras e ácido ortotelúrico em alta temperatura. Os resultados mostraram que ambas as composições de  $\text{La}_2\text{TeO}_6$  e  $\text{Y}_2\text{TeO}_6$  cristalizam no sistema ortorrômbico com grupo espacial  $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$  (BAATI *et al.*, 2019). Nos últimos anos outras pesquisas relataram que a estruturacristalina dos outros ortoteluratos de terras raras cristalizam-se isoestruturalmente ao  $\text{La}_2\text{TeO}_6$ , com exceção dos  $\text{Yb}_2\text{TeO}_6$  e  $\text{Lu}_2\text{TeO}_6$ , que cristalizam no sistema trigonal (BAATI *et al.*, 2019).

A estrutura cristalina do telurato de gadolínio possui nove posições independentes, como indicado pela sua fórmula química, em grupo espacial de  $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$ . Os íons  $\text{Gd}^{3+}$  ocupam dois sítios distintos heptacoordenados ao oxigênio com estrutura de poliedro ( $\text{Gd}_1\text{O}_7$  e  $\text{Gd}_2\text{O}_7$ ) e os íons  $\text{Te}^{+6}$  estão em unidades octaédricas discretas de  $\text{TeO}_6$  que compartilham arestas e vértices com os poliedros  $\text{Gd}_1\text{O}_7$  e  $\text{Gd}_2\text{O}_7$ . As unidades  $\text{GdO}_7$  formam cadeias por compartilhamento de oxigênios. No  $\text{Gd}_1\text{O}_7$  isso ocorre através das arestas pelos átomos de oxigênio  $\text{O}_5$  e  $\text{O}_6$  e no  $\text{Gd}_2\text{O}_7$  pelos vértices via  $\text{O}_3$ , como mostrado na Figura 4 (STEFFEN; SCHLEID; 2003).

**Figura 4-** À esquerda os poliedros de coordenação do oxigênio nos sítios  $\text{Gd}_1$ ,  $\text{Gd}_2$  e  $\text{Te}$  no  $\text{Gd}_2\text{TeO}_6$ . À direita a estrutura cristalina do  $\text{Gd}_2\text{TeO}_6$  em que os poliedros  $\text{Gd}_1$ : cinza médio, poliedros  $\text{Gd}_2$ : cinza claro, os átomos de oxigênio são de coloração branca e as esferas pretas telúrio.



Fonte: STEFFEN; SCHLEID (2003).

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho, amostras de  $\text{Gd}_2\text{TeO}_6$  dopadas com 0,5%, 1%, 1,5%, 2% e 3% de  $\text{Tb}^{+3}$  foram obtidas através de síntese por reação no estado sólido. As amostras resultantes foram analisadas por DRX e espectroscopia de fotoluminescência. Ferramentas como programas de construção de gráficos na versão OriginPro 9.0 64Bit e o Programa Powder-X (DONG, 1999) foram utilizadas para identificação e elucidação das estruturas resultantes.

#### 3.1 Materiais

Os materiais utilizados para obtenção das amostras das composições estudadas por meio de reação no estado sólido estão discriminados na Tabela 1. Os reagentes foram os óxidos dos elementos precursores, tais como dióxido de telúrio, óxido de gadolínio e óxido de térbio.

**Tabela 1**– Matérias utilizados para preparação da síntese.

| <b>Materiais</b>         | <b>Fórmula</b>          | <b>Marca</b>                             | <b>Pureza</b> |
|--------------------------|-------------------------|------------------------------------------|---------------|
| Dióxido de Telúrio       | $\text{TeO}_2$          | Aldrich                                  | 99,995%       |
| Óxido de Gadolínio       | $\text{Gd}_2\text{O}_3$ | Aldrich                                  | 99,9%         |
| Óxido de Térbio          | $\text{Tb}_4\text{O}_7$ | Aldrich                                  | 99,9%         |
| Álcool Isopropílico      | -                       | Neon                                     | -             |
| Almofariz de Alumina     | -                       | -                                        | -             |
| Cadinho de Platina       | -                       | -                                        | -             |
| Balança                  | -                       | -                                        | -             |
| Forno tubular horizontal | -                       | Eurotherm                                | -             |
| Difratômetro de Raios X  | -                       | Bruker D8 Discover                       | -             |
| Espectrofluorímetro      | -                       | Horiba Jobin-Yvon<br>(Fluorolog FL3-221) | -             |

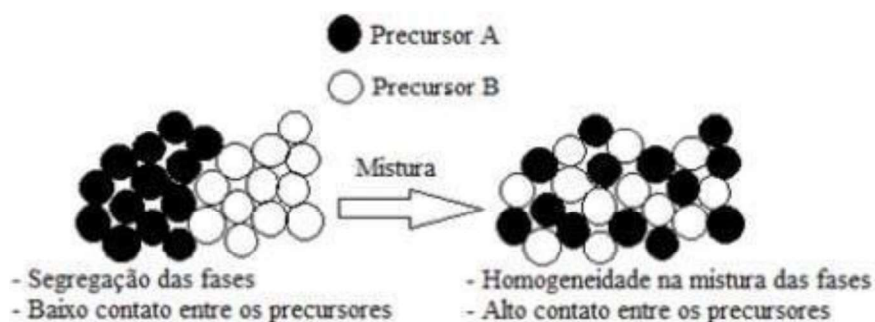
**Fonte:** Autoria Própria (2022).

## 3.2 Métodos

### a) Síntese por Reação no Estado Sólido

Este método de síntese consiste em uma reação entre os precursores dos cátions, geralmente óxidos ou carbonatos. Os óxidos foram pesados para dar aproximadamente 5g, nas quantidades estequiométricas apropriadas a cada composição a ser sintetizada ( $\text{Gd}_{2-x}\text{Tb}_x\text{TeO}_6$ ,  $\text{Gd}_{1,985}\text{Tb}_{0,015}\text{TeO}_6$  (0,5%),  $\text{Gd}_{1,97}\text{Tb}_{0,03}\text{TeO}_6$  (1%),  $\text{Gd}_{1,955}\text{Tb}_{0,045}\text{TeO}_6$  (1,5%),  $\text{Gd}_{1,94}\text{Tb}_{0,06}\text{TeO}_6$  (2%) e  $\text{Gd}_{1,91}\text{Tb}_{0,09}\text{TeO}_6$  (3%)). Depois disso os pós de cada composição foram moídos em um almofariz de alumina e homogeneizados no estado sólido possíveis na presença de álcool isopropílico, de forma a adquirir os menores grãos para gerar a homogeneidade necessária para a difusão dos reagentes e síntese (FERREIRA, 2020). A Figura 5 ilustra este método.

**Figura 5**— Decorrência da homogeneidade na mistura das fases.



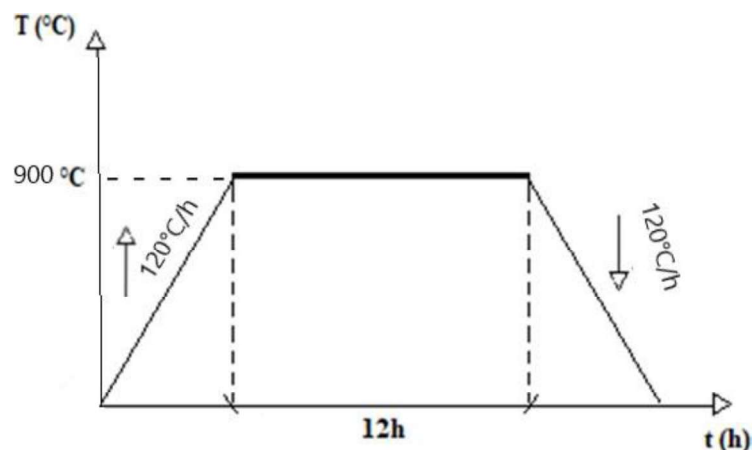
Fonte: Cabrelon et. al (2007).

Logo após total evaporação do álcool, o pó seco misturado foi transferido para um cadinho de platina coberto e levado a um forno tubular horizontal equipado com um controlador de temperatura microprocessado, disponível no laboratório do Instituto Federal de Goiás (IFG), por meio de parceria estabelecida com o Grupo de Física de Materiais (GFM) do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás (UFG).

A reação é realizada por tratamento térmico em alta temperatura, por 24h sob atmosfera de ar próxima ao ponto de fusão, sem, no entanto, atingi-lo. O programa usado (Figura 6) consistiu em aquecer a amostra em taxa de  $120^{\circ}\text{C}/\text{h}$  até alcançar a temperatura de  $900^{\circ}\text{C}$ , que permaneceu

em síntese durante 12 h. As amostras foram resfriadas de forma controlada com razão de  $120^{\circ}\text{C} / \text{h}$ .

**Figura 6**— Programa usado na síntese da amostra.



Fonte: Ferreira (2020).

O método de síntese por reação no estado sólido possui uma barreira de difusão, assim é primordial escolher atentamente a temperatura para o processo de síntese. Esta temperatura deve ser o maior possível, muito próximo ao ponto de fusão dos reagentes, concedendo uma boa difusão de massa e proporcionar a energia de ativação para ultrapassar a barreira termodinâmica entre o reagente e o produto. Além disso esta metodologia requer reagentes com a maior área de superfície possível para aumentar o contato efetivo entre os óxidos primários (FERREIRA, 2020).

A principal desvantagem desse método é a possibilidade de decomposição do produto pelas altas temperaturas adotadas e a formação de fases indesejáveis devido à baixa uniformidade química. No entanto quando comparada com rotas químicas em via úmida apresenta vantagens como custo reduzido, facilidade de manuseio e possibilidade de produção de grandes quantidades de materiais (CABRELON et al., 2007).

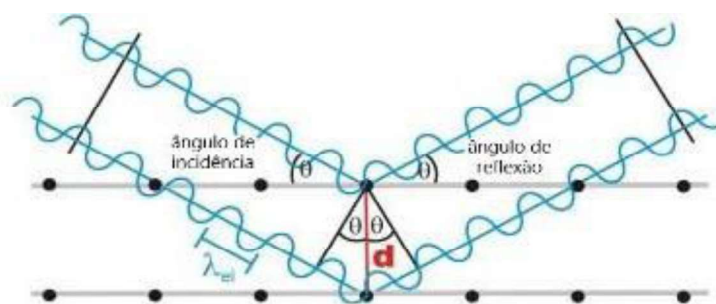
## **b) Difração de Raios X (DRX)**

O método de difração de raios X é capaz de fornecer as propriedades estruturais dos materiais cristalinos, tais como estruturas cristalinas e parâmetros de rede (CULLITY; STOCK, 2001). De acordo com SANSONE (2018) a DRX consiste na análise por meio da incidência de raios X no material para estudar, a partir das interações estabelecidas. A difração de raios X pelo

método do pó é capaz de identificar substâncias por meio da comparação dos difratogramas com outros de uma base de dados (FERREIRA, 2020).

Quando um cristal com espaçamento interplanar  $d$  é irradiado por um feixe de raios-X de um determinado comprimento de onda  $\lambda$ , a difração de raios X pode ser observada a ângulos de  $2\theta$  Figura 7 (SILVA, 2020), que satisfaça a lei de Bragg na equação 1, onde  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X,  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de incidência da radiação sobre a amostra (CULLITY, 2001). A lei de Bragg relaciona o comprimento de onda da radiação eletromagnética ao ângulo de difração e ao espaçamento da rede em uma determinada amostra.

**Figura 7-** Esquema de difração de raios X em estrutura cristalina com distância interplanar  $d$ .



Fonte: Cullity and Stock (2001).

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Equação 1

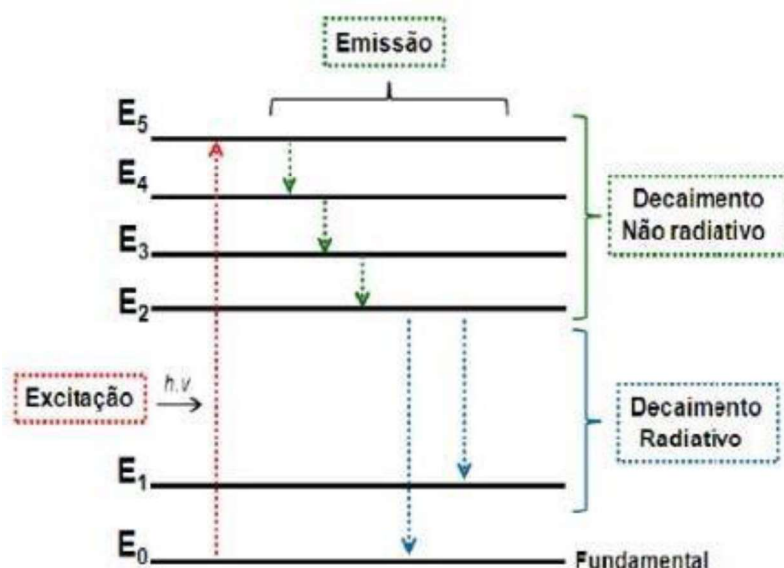
As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação da Universidade Federal de Goiás (CRTI/UFG). Utilizou-se radiação monocromática de um tubo com anodo de cobre acoplado a um monocromador Johansson para  $K\alpha_1$ , intervalo  $2\theta$  de  $15^\circ$  a  $80^\circ$ , com passo de  $0,01^\circ$ .

### c) Espectroscopia de Fotoluminescência

A luminescência é um fenômeno óptico resultante da emissão de fótons, devido ao relaxamento dos elétrons para seus níveis de energia fundamentais, depois que a amostra tenha sido

excitada por uma fonte de luz de frequência adequada. Geralmente, o comprimento de onda da luz emitida é maior do que o comprimento de onda eletromagnética usada na ativação (FERREIRA, 2020). Quando a excitação ocorre por fótons de uma fonte de luz de frequência adequada, a técnica é intitulada fotoluminescência. Segundo Gaspar (2010) dois tipos de espectros podem ser gerados, o de emissão e o de excitação, sendo que a identificação e eficiência das emissões são informações retiradas deles, conforme mostra a Figura 8, onde  $E_0$  é o estado fundamental e os outros  $E$  são os estados excitados.

**Figura 8-** Espectros de emissão e excitação devido ao relaxamento dos elétrons para seus níveis de energia fundamentais.

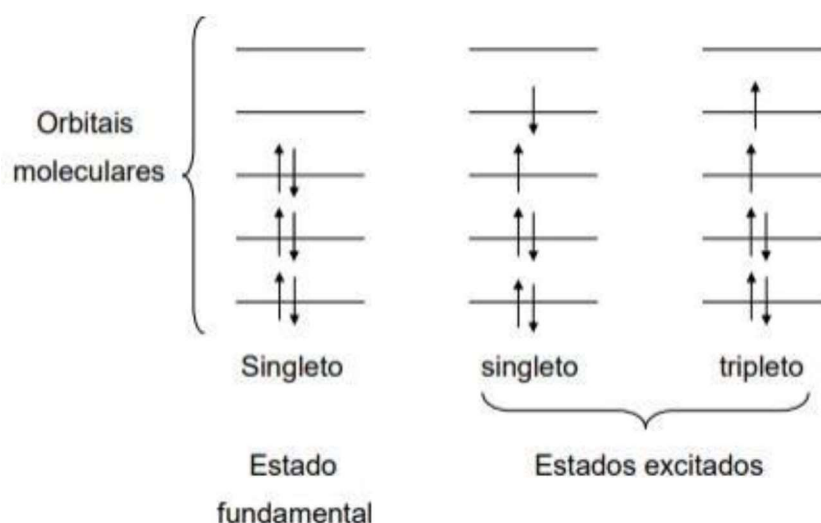


Fonte: Pinatti (2014).

A fotoluminescência é dividida em dois fenômenos, fluorescência e fosforescência que apresentam uma fonte de energia de excitação denominada fótons, que são provenientes da radiação eletromagnética (LAKOWICZ, 2006). Na fluorescência, ocorre a emissão de fótons e a substância excitada retorna imediatamente ao estado fundamental. Em relação a fosforescência, pode ocorrer um cruzamento intersistema com multiplicidade de spins diferentes, ou seja, os elétrons são transferidos para um estado de tripleto (spin com direção invertida) excitado, consequentemente decaindo não-radiativamente para o nível vibracional mais baixo (FALEIROS, 2007). Os estados excitados singlete (spin com direção original) e tripleto geram emissões com tempo de vida diferentes. Na fluorescência (singlete) a emissão exibe um tempo de vida pequeno

( $10^{-5}$  a  $10^{-8}$ s) sendo instantânea. Na fosforescência (triplete) a emissão apresenta um tempo de vida ( $10^{-4}$  a  $10^1$ s), relativamente maior que a fluorescência, conforme Figura 9 (CAMPOS, 2007; SOUZA, 2008).

**Figura 9-** Estados excitados singlete e triplete.



**Fonte:** Souza (2008).

Neste trabalho, os espectros foram medidos à temperatura ambiente, utilizando um espectrofluorímetro do Grupo de Física de Materiais do IF/UFG equipado com um detector Hamamatsu e monocromadores duplos, usando uma lâmpada de Xe de 450W. As amostras foram pulverizadas em fita de carbono. As faixas espectrais de excitação e detecção para cada amostra serão exibidas nos resultados. Utilizou-se fendas de emissão e excitação variando de 1,5 a 3,0 nm, incremento de 0,5 nm e tempo de integração de 0,1 e 0,2s.

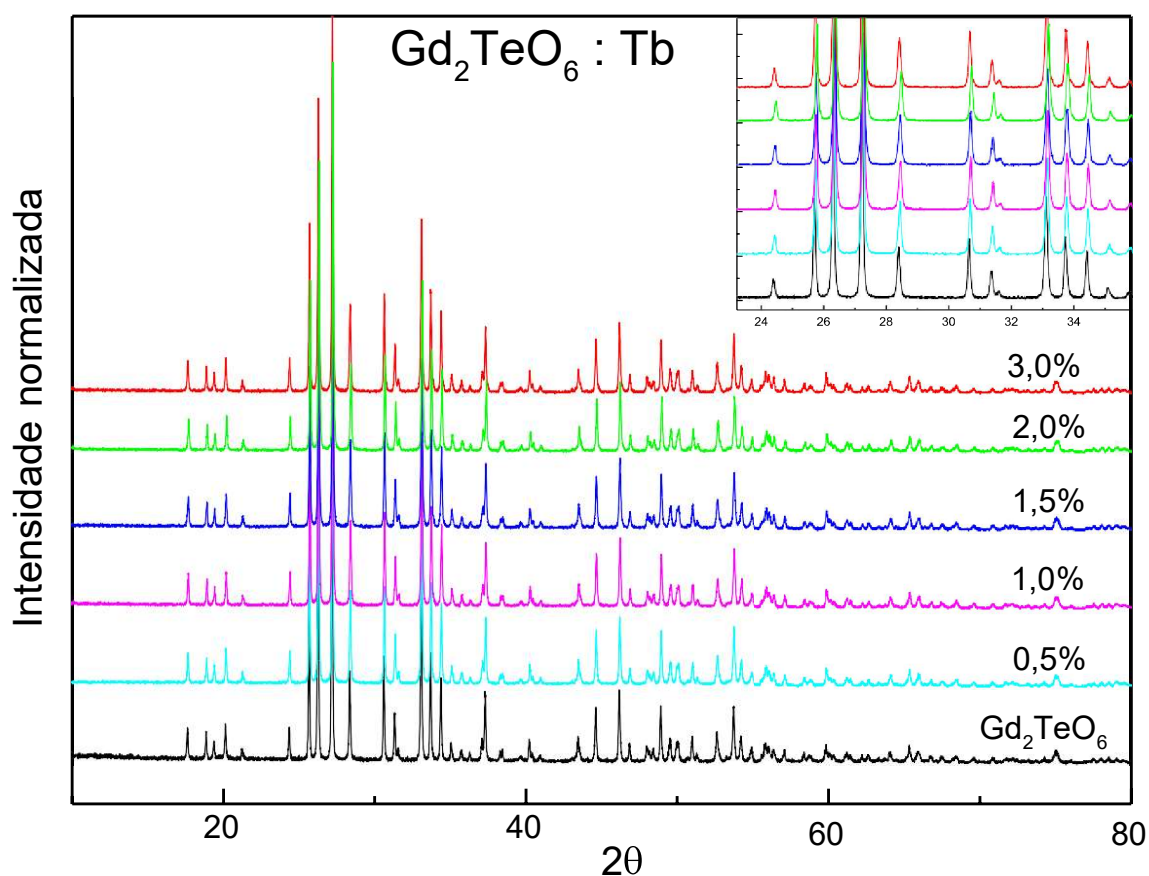
As coordenadas x, y para o diagrama de cromaticidade CIE 1931 (Comissão Internacional d'Eclairage) foram determinadas usando os métodos definidos por Wyman et al. (2013) para os espectros de emissão obtidos para as amostras. As curvas de decaimento de fotoluminescência foram registradas usando lâmpada de Xe com excitação em 369nm. A emissão em 547nm foi monitorada, discriminada por monocromadores duplos e coletada por um detector de fótons de picossegundos (PPD-850) instalado no equipamento.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Difração de raios X (DRX)

Os resultados das medidas de difração de raio X das amostras sintetizadas estão apresentados nos difratogramas da Figura 10. Para facilitar a visualização, no lado direito superior da figura 10 foi inserido uma ampliação na região de  $2\theta$  entre  $23^\circ$  e  $35^\circ$ . Observa-se uma completa concordância entre os picos da fase pura de  $\text{Gd}_2\text{TeO}_6$  e os picos das composições dopadas com diferentes percentuais de íons  $\text{Tb}^{+3}$  (0,5%, 1%, 1,5%, 2% e 3%).

**Figura 10-** Difratograma de  $\text{Gd}_2\text{TeO}_6$  dopadas com 0,5%, 1%, 1,5%, 2% e 3% de íons  $\text{Tb}^{+3}$ .



Fonte: Autoria Própria (2022).

Estes resultados indicam que ocorreram as dopagens de térbio em diferentes concentrações na matriz de telurato de gadolínio.

O  $\text{Gd}_2\text{TeO}_6$  puro apresentou uma estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede  $a = 5.3229\text{Å}$ ,  $b = 9.1574\text{Å}$ ,  $c = 10.0528\text{Å}$ , calculadas usando o programa Powder-X (DONG, 1999). Estes valores são muito próximos aos parâmetros  $a = 5,3252(4)\text{Å}$ ,  $b = 9,1603(8)\text{Å}$ ,  $c = 10,0460(9)\text{Å}$  indicados por (LLANOS; CASTILHO; ALVAREZ, 2008).

Os parâmetros de rede das composições dopadas estão apresentados na tabela 2. Os resultados confirmam o comportamento esperado para a substituição de íons  $\text{Gd}^{3+}$  por  $\text{Tb}^{3+}$ . A diminuição dos parâmetros da célula unitária da estrutura cristalina é explicada devido ao raio iônico do íon  $\text{Tb}^{3+}$  ( $1,063\text{Å}$ ) ser ligeiramente menor que o de  $\text{Gd}^{3+}$  ( $1,078\text{Å}$ ) (LLANOS; CASTILHO; ALVAREZ, 2008).

**Tabela 2-** Parâmetros de rede das composições de  $\text{Gd}_2\text{TeO}_6$  dopadas com  $\text{Tb}^{+3}$  (0,5%, 1%, 1,5%, 2% e 3%).

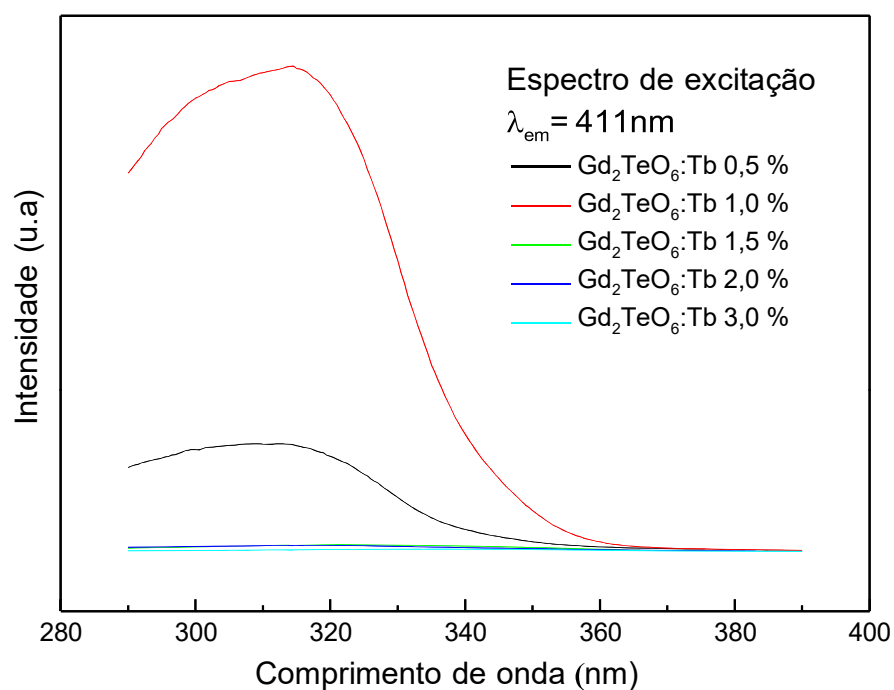
| Composição                                    | a (Å)  | b (Å)  | c (Å)   |
|-----------------------------------------------|--------|--------|---------|
| $\text{Gd}_2\text{TeO}_6:\text{Tb}^{3+}$ 0,5% | 5,3207 | 9,1603 | 10,0510 |
| $\text{Gd}_2\text{TeO}_6:\text{Tb}^{3+}$ 1,0% | 5,3198 | 9,1601 | 10,0545 |
| $\text{Gd}_2\text{TeO}_6:\text{Tb}^{3+}$ 1,5% | 5,3196 | 9,1599 | 10,0538 |
| $\text{Gd}_2\text{TeO}_6:\text{Tb}^{3+}$ 2,0% | 5,3191 | 9,1411 | 10,0477 |
| $\text{Gd}_2\text{TeO}_6:\text{Tb}^{3+}$ 3,0% | 5,3188 | 9,1396 | 10,0473 |

Fonte: Autoria Própria (2022).

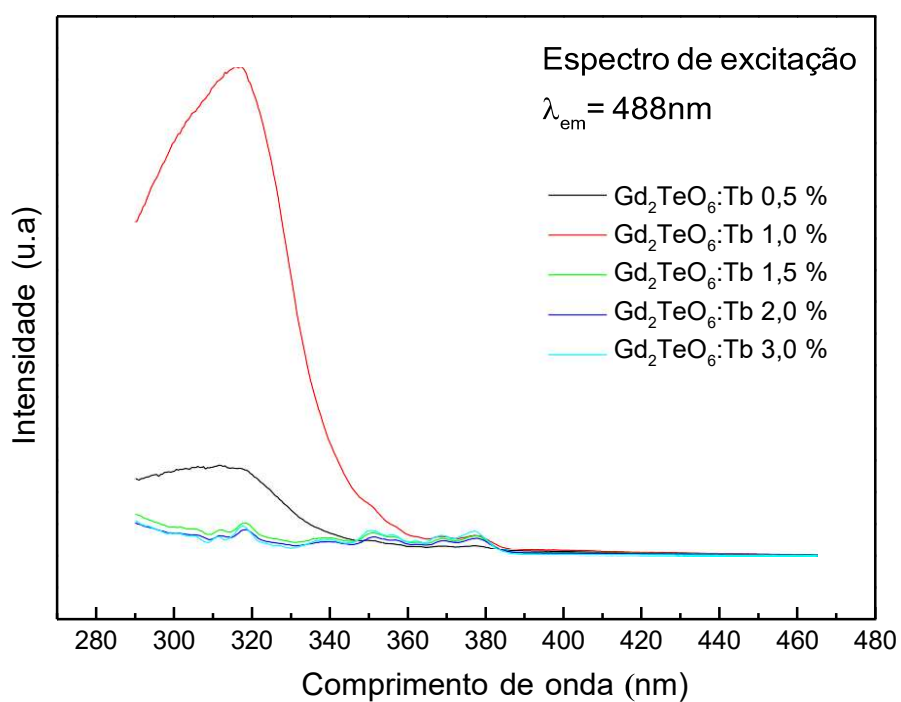
## 4.2 Fotoluminescência

Na investigação das propriedades luminescentes das composições  $\text{Gd}_2\text{TeO}_6:\text{Tb}^{3+}$  (0,5%; 1,0%; 1,5%; 2,0% e 3,0%), espectros de excitação foram medidos monitorando as emissões em 411nm (emissões de defeito da rede cristalina), 488nm ( $\text{Tb}^{3+} : ^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ ) e 547nm ( $\text{Tb}^{3+} : ^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ). O objetivo consistia em verificar qual é o comprimento de excitação ideal para excitar essas transições.

As Figura 11, 12 e 13 apresentam os espectros obtidos para as respectivas emissões nas variadas composições.

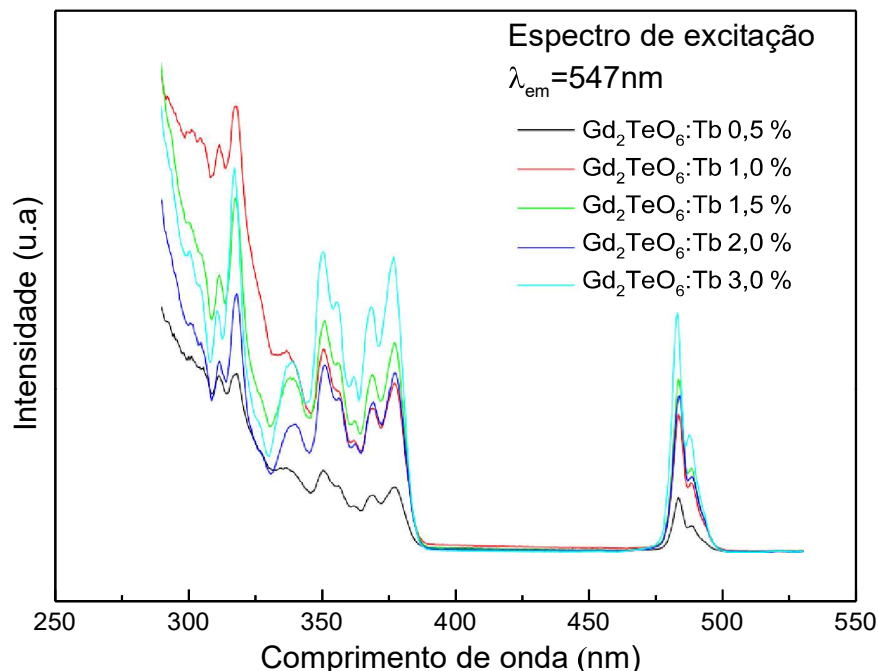
**Figura 11-** Espectro de excitação com monitoramento da emissão em 411nm.

Fonte: Autoria Própria (2022).

**Figura 12-** Espectro de excitação com monitoramento da emissão em 488nm.

Fonte: Autoria Própria (2022).

**Figura 13-** Espectro de excitação com monitoramento da emissão em 547nm.

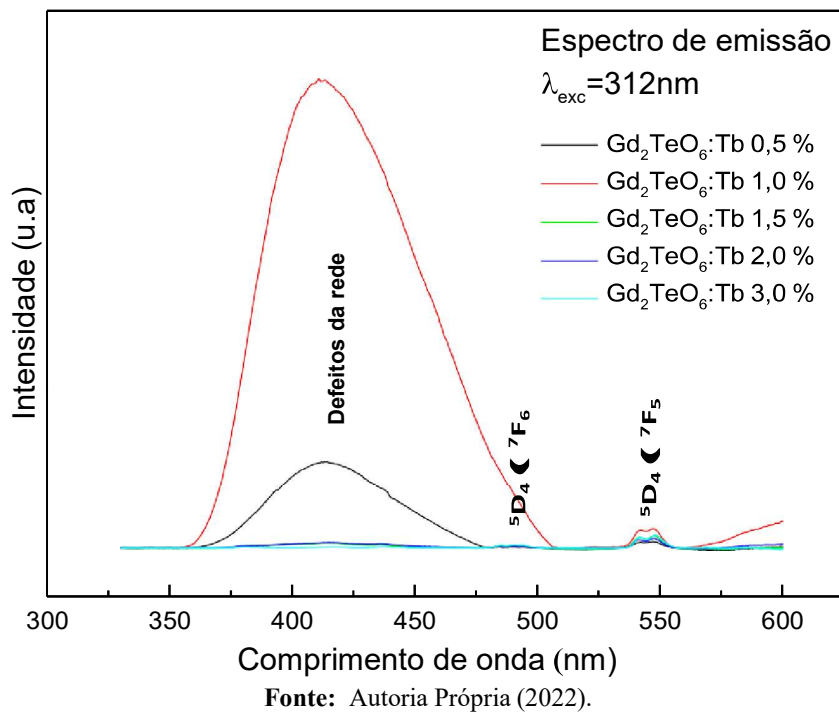


Fonte: Autoria Própria (2022).

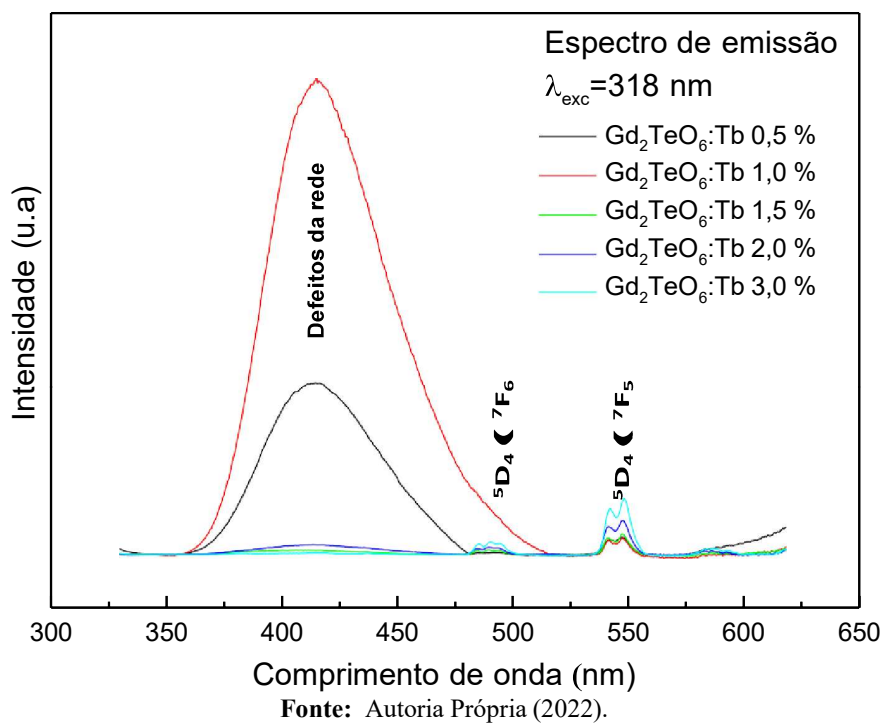
Os resultados mostram que as excitações em 312nm; 318nm ( $^7\text{F}_6 \rightarrow \text{J}$ ); 350nm ( $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_2$ ); 369nm ( $^7\text{F}_6 \rightarrow \text{D}$ ); 377nm ( $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$ ) e 484nm ( $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ ) são eficientes para excitar as emissões investigadas. A excitação em 318nm é mais eficiente para excitar as emissões de defeitos da rede cristalina (Figura 11) mas também excita as emissões em 488nm (Figura 12) e 547nm (Figura 13) relativas aos íons  $\text{Tb}^{3+}$ . As excitações em 350nm, 369nm, 377nm e 484nm são mais eficientes para excitar a emissão verde em 547nm característica dos íons  $\text{Tb}^{3+}$ . A excitação em 377nm foi aquela utilizada em outro trabalho para excitar íons  $\text{Tb}^{3+}$  numa matriz de mesma composição, mas sintetizada por outro método (LLANOS, CASTILLO, ALVAREZ, 2008).

Portanto os espectros de emissão foram construídos usando as excitações em 312nm, 318nm, 350nm, 369nm e 377nm como apresentados nas Figuras 14, 15, 16, 17 e 18.

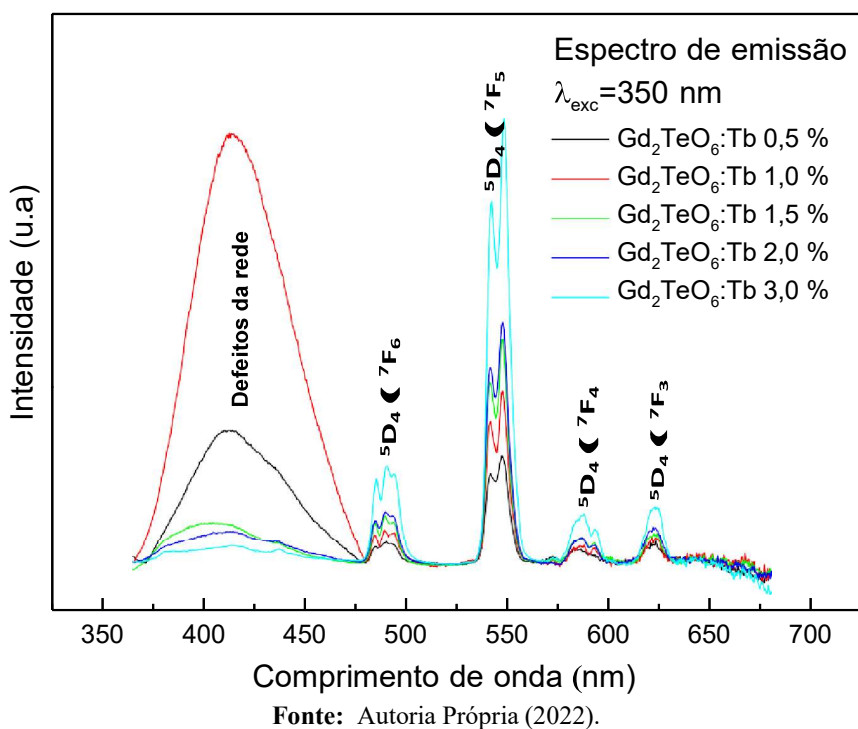
**Figura 14-** Espectro de emissão com excitação 312nm.



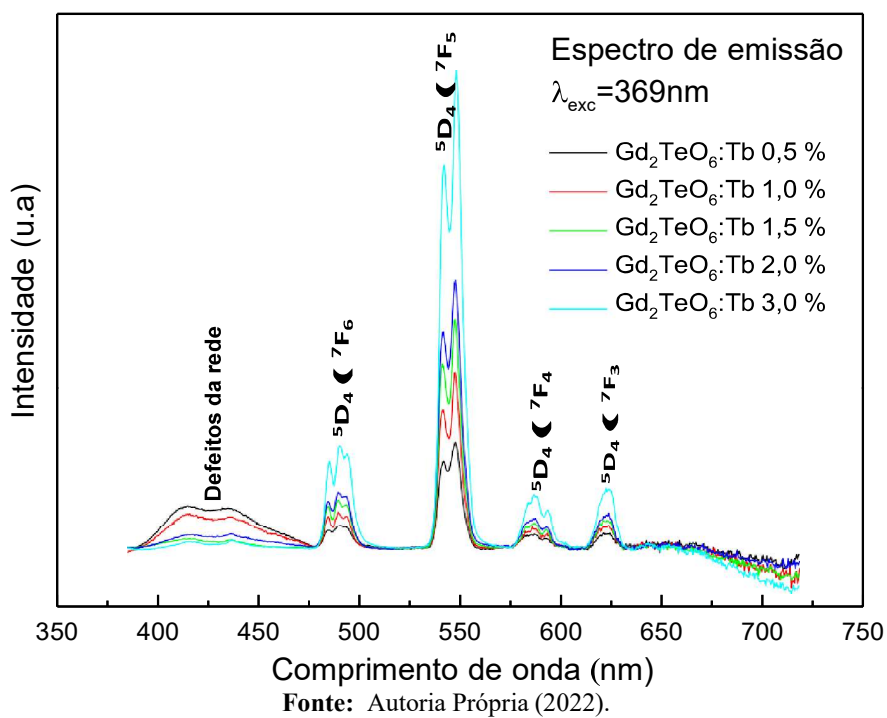
**Figura 15-** Espectro de emissão com excitação 318nm.



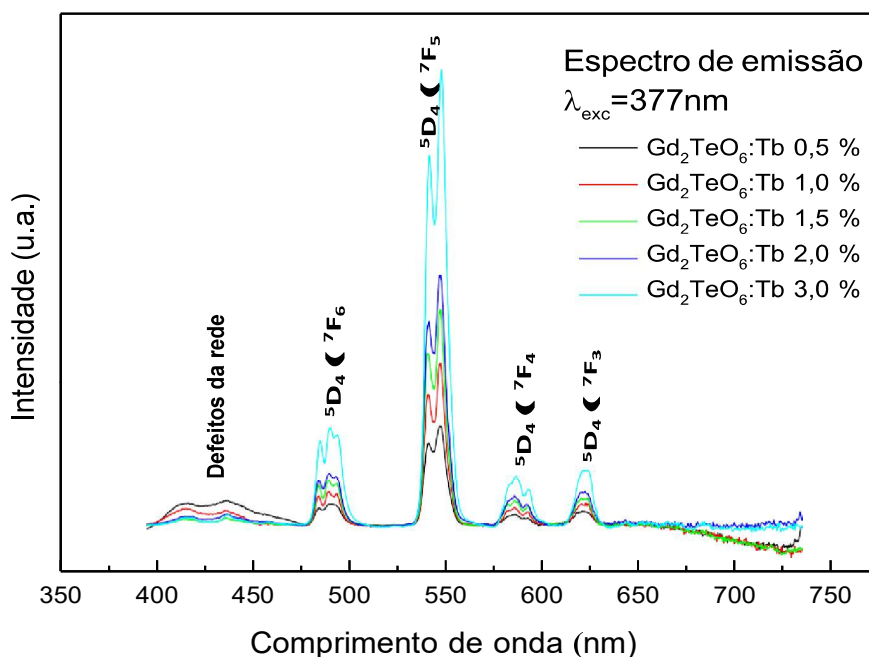
**Figura 16-** Espectro de emissão com excitação 350nm.



**Figura 17-** Espectro de emissão com excitação 369nm.



**Figura 18-** Espectro de emissão com excitação 377nm.



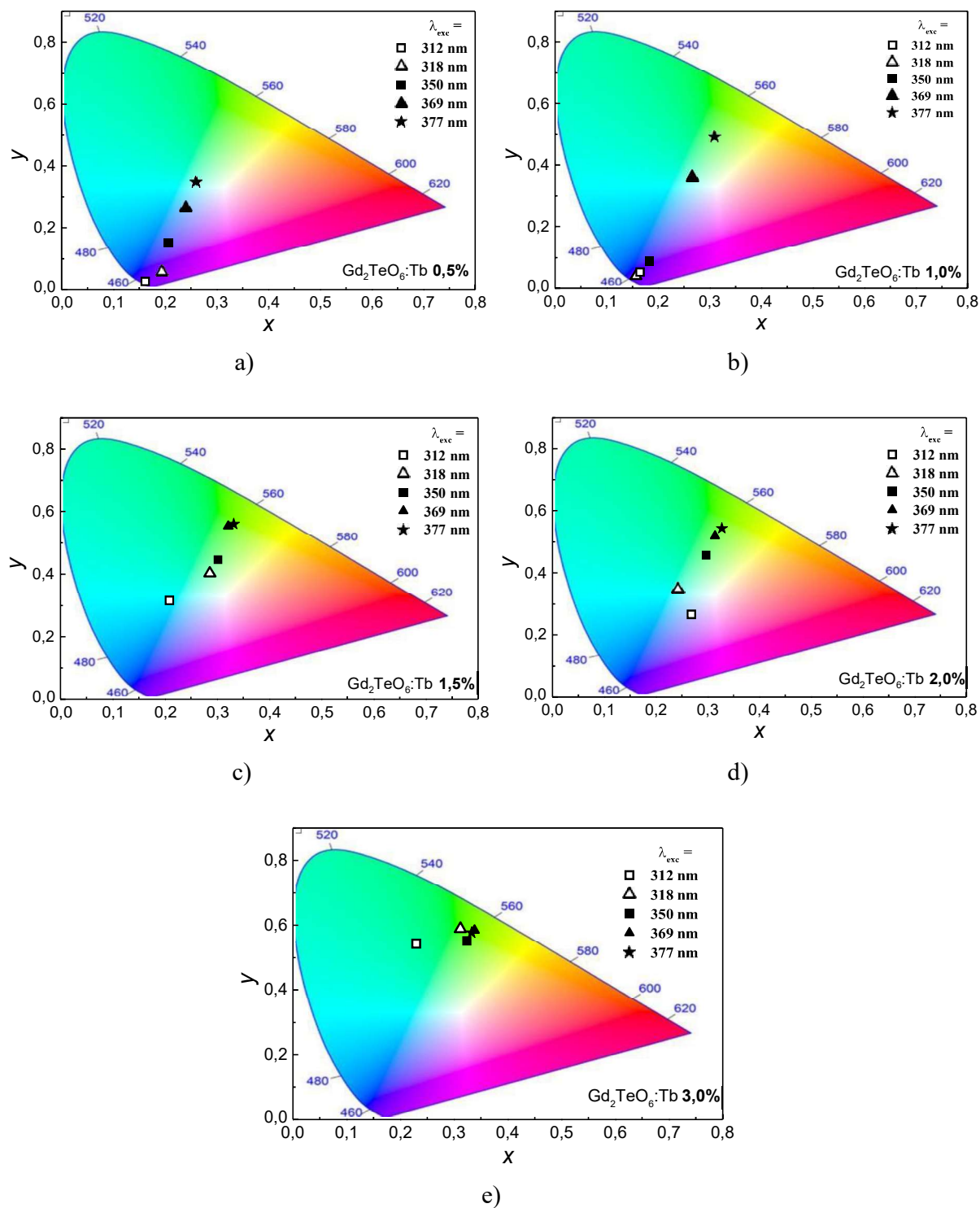
Fonte: Autoria Própria (2022).

A banda de emissão entre 400 e 450nm não está relacionada a transições do  $Tb^{3+}$  e são atribuídas a defeitos na rede cristalina (FERREIRA, 2020). As bandas em 480nm, 547nm, 585nm, 620nm são características dos íons  $Tb^{3+}$  como pode ser observado na Figura 2 e as transições estão devidamente identificadas nos espectros.

Observa-se que as excitações de maior energia, portanto menores comprimentos de onda, são mais eficientes para excitar os defeitos da estrutura cristalina, resultando em emissões mais intensas na região do azul/violeta, enquanto aquelas de comprimento de ondas mais altas contribuem mais para a emissão das transições dos íons  $Tb^{3+}$  na região do verde.

As coordenadas de cromaticidade CIE 1931 (Comissão internacionais d'Eclairage) das emissões do íon  $Tb^{3+}$  na composição  $Gd_2TeO_6$  foram determinadas utilizando os espectros de emissão fotoluminescente medidos. Os valores foram determinados com base em um observador padrão à  $10^\circ$  e estão mostrados na Figura 19.

**Figura 19-** Coordenadas de cromaticidade CIE 1931 para as emissões fotoluminescentes das composições  $\text{Gd}_2\text{TeO}_6:\text{Tb}^{3+}$  - a) 0,5%; b) 1,0%; c) 1,5%; d) 2,0%; e) 3,0% - com excitações em 312nm, 318nm, 350nm, 369nm e 377nm.



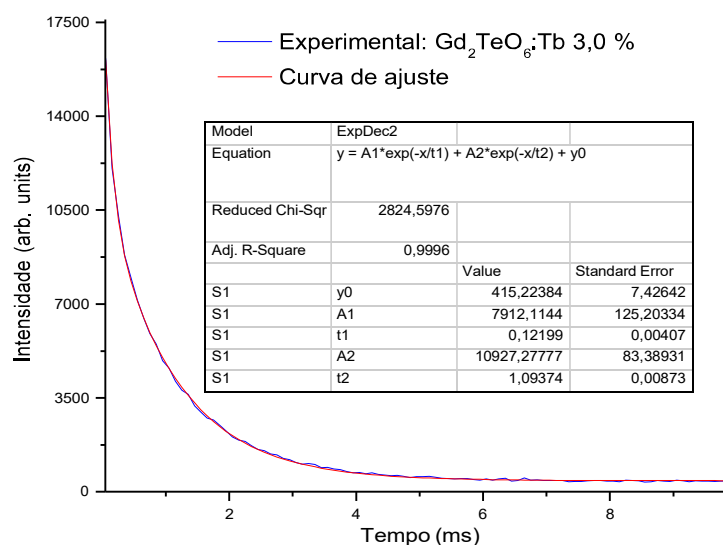
Fonte: Autoria Própria (2022)

Observa-se que, para mesmas composições, os menores comprimentos de onda de excitação selecionados excitam as emissões de defeitos da rede cristalina com maior intensidade resultando em uma cor mais no azul/violeta no diagrama. Os maiores comprimentos de onda excitam as emissões do  $Tb^{3+}$ , especialmente a 547nm, direcionando mais para a cor verde no diagrama. Nota-se também que, para uma mesma excitação, há uma tendência das composições com maior concentração de  $Tb^{3+}$  apresentarem uma maior intensidade de emissão luminescente características do íon (cor verde) e menos intensas para os defeitos (azul/violeta).

O tempo de vida da emissão em 547nm, para todas as amostras  $Gd_2TeO_6:Tb^{3+}$ , foram medidos experimentalmente pela curva exponencial de decaimento da intensidade de emissão em relação ao tempo, depois de interrompida a excitação em 369nm. As curvas exponenciais que melhor descreveram o fenômeno indicaram dois valores para cada amostra, com variações insignificantes entre elas. A Figura 20 mostra a curva de decaimento para a amostra  $Gd_2TeO_6:Tb^{3+}$  3,0% que apresenta dois valores de ajuste 0,122ms e 1,094ms.

Os valores são concordantes com o tempo de vida dos lantanídeos que apresentam valores na ordem de  $\mu s$ -ms dependendo do ambiente químico. Os valores diferentes podem ser atribuídos a íons de  $Tb^{3+}$  ocupando dois sítios ou ambiente cristalino diferentes ou também um dos valores está associado ao decaimento da emissão do  $Tb^{3+}$  e o outro das emissões de defeito da estrutura.

**Figura 20-** Curva exponencial de decaimento da intensidade da emissão em função do tempo para determinação do tempo de vida da emissão em 547nm da composição  $Gd_2TeO_6:Tb^{3+}$  3,0%.



Fonte: Autoria Própria (2022).

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As terras raras tem sido de grande interesse devido às suas propriedades luminescentes, que são muito eficazes para a produção de novas tecnologias. Os difratogramas obtidos da dopagem de íons térbio (0,5%, 1%, 1,5%, 2% e 3%) e de fase pura  $\text{Gd}_2\text{TeO}_6$ , ouve a concordância total dos picos, que confirma a dopagem do térbio na matriz.

$\text{Gd}_2\text{TeO}_6$  cristaliza em uma célula unitária ortorrômbica com parâmetros de rede  $a = 5,3252(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,1603(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,0460$ . Como o raio iônico do íon  $\text{Tb}^{3+}$  ( $1,063 \text{ \AA}$ ) é ligeiramente menor que o do íon  $\text{Gd}^{3+}$  ( $1,078 \text{ \AA}$ ), a composição de dopagem causa uma ligeira diminuição no parâmetro de rede unitário.

A excitação em comprimentos de onda mais baixos é mais eficiente para induzir emissões relacionadas aos defeitos de rede na região azul/violeta ( $415 - 450\text{nm}$ ) e excitações de comprimento de onda maiores são mais eficientes para induzir emissões relacionadas a íons  $\text{Tb}^{3+}$  na região do verde ( $490\text{nm} = {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ ;  $548\text{nm} = {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ ;  $585\text{nm} = {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ ;  $620\text{nm} = {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ ). A emissão característica em  $548\text{nm}$  é mais intensa usando excitação em  $377\text{nm}$ .

O tempo de vida da emissão em  $547\text{nm}$ , usou-se excitação em  $369\text{nm}$ , onde a curva exponencial de decaimento experimental para a amostra  $\text{Gd}_2\text{TeO}_6:\text{Tb}^{3+}$  3,0% apresentou dois valores de ajuste  $0,122\text{ms}$  e  $1,094\text{ms}$ .

Portanto conclui-se que as composições  $\text{Gd}_2\text{TeO}_6:\text{Tb}^{3+}$  3,0% com excitação entre  $350\text{nm}$  a  $377\text{nm}$  são as mais eficientes para emitir a luz verde do  $\text{Tb}^{3+}$  em  $547\text{nm}$ , podendo ser usado puros ou combinados com outros materiais luminescentes para construção de dispositivos ópticos emissores de luz.

## REFERÊNCIAS

ALBANI, J. R., **Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy** 1<sup>a</sup> ed.; John Wiley & Sons: New Jersey, 2008. 39.

ALEMANY, P., MOREIRA, I., CASTILLO, R., LLANOS, J. Electronic, structural, and optical properties of host materials for inorganic phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**. V. 513, p. 630-640, 2012.

ALVES, L. **Preparação, Caracterização e Estudo das Propriedades Estruturais e Óptica do Sistema SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contendo Eu<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup>**. 2017. 24 f. Monografia (Especialização) - Curso de Bacharel em Química., Universidade Federal de São João Del-Rei Coordenadoria do Curso de Química, São João Del-Rei, 2017.

ANDRES, J., BELTRAN, A., LLUSAR., R. Theoretical study of lattice stability and selective doping effects of V<sup>4+</sup> and Tb<sup>4+</sup> in the ZrGeO<sub>4</sub> lattice. **Chemical Physics Letters**. V. 236, p. 521-53, 1995.

ARAUJO, L. Obtenção, Caracterizações Estrutural e Óptica do Óxido de Ítrio Dopado Com Íons Térbio (Tb<sup>3+</sup>). 2016. 24 f. **Monografia (Especialização)** - Curso de Bacharel em Química., Universidade Federal de São João Del-Rei, São João Del-Rei, 2016.

BAATI, E., KABADOU, A., ALONSO, J.A. Crystal structure and phase transitions in R<sub>2</sub>TeO<sub>6</sub> (R= La, Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm, Lu) oxides: A neutron diffraction study. **Arabian Journal of Chemistry**. V. 12, p. 4407-4413, 2019.

CABRELON, M.D., ZAUBERAS, R.T., BOSCHI, A. O. Influência da temperatura e do método de mistura na formação do ZrSiO<sub>4</sub> via reação em estado sólido. **Cerâmica**. V. 53, p. 83-88, 2007.

CAMPOS, A. B. **Preparação e caracterização de pós cerâmicos de Ca (Mo, W) O<sub>4</sub> obtidos pelo método dos precursores poliméricos**. 2007. (Doutorado em

Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara/SP.

CHOE, J.Y., RAVICHANDRAN, D., BLOMQUIST, S.M., KIRCHNER, K.W., FORSYTHE E.W., MORTON, D.C. Cathodoluminescence study of novel sol–gel derived  $Y_{3-x}Al_5O_{12}:Tb_x$  phosphors. **Journal of Luminescence**. V. 93, p. 119–128, 2001.

CONCEIÇÃO, E. **Produção e Caracterização Óptica e Estrutural de Nanopartículas de  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$** . Dissertação (Mestrado) - Curso De Mestre Em Física., Instituto De Física Programa De Pós-Graduação Em Física, Universidade De Brasília, Brasília, 2019.

CORREIA, L. **Síntese, Caracterização e Estudos Luminescentes de Novos Híbridos Orgânico-Inorgânicos: complexos de Eu (III), Tb (III) e Gd (III) com ligantes 1,3-dicarbonílicos não usuais**. 2017. 111 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química Orgânica, Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

CULLITY, B.D., STOCK, S.R. **Elements of X-ray Diffraction**. Prentice Hall, Universidade de Michigan, 2001.

DONG, C. PowderX: Windows-95-based program for powder X-ray diffraction data processing. **Journal applied crystallography**. V.32, p.838, 1999.

ELISEEVA, S. V.; BUNZLI, J.-C. G. Y. Rare earths: jewels for functional materials of the future. **New Journal of Chemistry**. V. 6, p. 1165, 2011.

EL-MALLAWANY, R. **Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data**. CRC PRESS LLC, Florida, USA, 2011.

FALEIROS, M. M. **Fotoluminescência excitada no ultravioleta em polímeros conjugados**. (Mestrado em Ciências - Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

FERREIRA, F. A., NASCIMENTO, M. **Terras Raras: Aplicações atuais e reciclagem**. Rio de Janeiro: Série Tecnologia Mineral, 72 p, 2013.

FERREIRA, K. **Estudo de fases cristalinas com composições  $Tb_2TeO_6$ ,  $Bi_6Te_2O_{13+\delta}$  ( $\delta = 0$  ou  $2$ ),  $Bi_{6-x}Tb_xTe_2O_{13+\delta}$  e  $Bi_6Te_{2-y}R_yO_{13+\delta}$  ( $R = Ti^{+4}$ ,  $Ce^{+4}$  e  $Si^{+4}$ )**. 2020. 118 f. Tese (Doutorado) - Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2020.

FERREIRA, R. Síntese e caracterização de ciclotrifosfatos de gadolínio dopados com íons terras raras. 2017. 87 f. **Dissertação (Mestrado)** - Curso de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2017.

GASPAR, R. Controle de tamanhos de nanopartículas de óxido de gadolínio dopado com európio (III). 2010. 93 f. **Dissertação (Mestrado)**, Química Inorgânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

GULENKO, A., **Structural study of amorphous  $TeO_2$  and disordered  $\delta$ - $TeO_2$  phase by molecular dynamics simulations**. 2014. 171 f. Tese (Doutorado) - Université de Limoges École Doctorale 522 Faculté Des Sciences Et Techniques, França, 2014.

HIROSAKI, N.; XIE, R. J. **NIMS Now Intern**, 4, p.1, 2006.

HOATSON, D. M. The major rare-earth deposits of Australia: geological setting, exploration, and resources; **Geoscience Australia: Canberra**, 2011.

HOSS, P., SCHLEID, T.  $Y_2TeO_6$  with the  $La_2TeO_6$ -type structure. **Acta Crystallographica Section E**. V.63, P. i133–i135, 2007.

KALYANI, N. T.; DHOBLE, S. Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, V. 16 (5), p. 2696-2723, 2012.

KAMAL P. M., VIMAL G., BIJU P. R.; JOSEPH C., UNNIKRISHNAN N. V., ITTYACHEN A. M. Structural and spectral investigation of terbium molybdate nanophosphor. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. V. 148, p. 412-419, 2015.

KIDO, J.; OKAMOTO, Y. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials. **Chemical Reviews**. V. 102 (6), p. 2357-2368, 2002.

KISELEV, Y. M., BARANOV, A. S. Periodate and tellurite complex of terbium (IV). **Russian Journal of Inorganic Chemistry**. V. 47, p. 688-691, 2002.

LAKOWICZ, Joseph R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3 ed. Baltimore: Springer, 2006.

LLANOS, J., CASTILHO, R., ALVAREZ, W. Preparation, characterization and luminescence of a new green-emitting phosphor:  $\text{Gd}_2\text{TeO}_6$  doped with  $\text{Tb}^{3+}$ . **Materials Letters**. V. 62, p. 3597-3599, 2008.

LLANOS, J., CASTILLO, R., BARRIONUEVO, D., ESPINOZA, D., CONEJEROS, S. The family of  $\text{Ln}_2\text{TeO}_6$  compounds ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Sm}$  and  $\text{Gd}$ ): Characterization and synthesis by the Pechini sol-gel process. **Journal of Alloys and Compounds**. V. 485, p.565-568, 2009.

LLANOS, J., CASTILLO, R. Synthesis and luminescent properties of a new red-emitting phosphor for solid-state lighting:  $\text{Eu}_{0.1}\text{Gd}_x\text{La}_{1.9x}\text{TeO}_6$  ( $0.02 < x < 0.1$ ). **Journal of Luminescence**. V. 129, p. 465, 2009.

MEIER, S. F., SCHLEID, T. Synthesis and crystal structure of  $\text{Gd}_2\text{TeO}_6$ . **Journal of Solid State Chemistry**. V.171, p. 408–411, 2003.

NICHOLLS, J. R., WELLMAN R. G., STEENBAKKER, R., FEIST, F. Self Diagnostic EB-PVD Thermal Barrier Coatings. **Advances in Science and Technology**, V. 72, p. 65–74, 2010.

PANKAJAVALLI, R., JAIN, A., BABU, R., ANTHONYSAMY, S. Thermodynamic investigation on M–Te–O (M 5 Sc, Y) system. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. V.112, p. 83–93, 2013.

PINATTI, I. M., Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas do  $\text{CaTiO}_3$  puro e dopado com samário e sua caracterização óptica e morfológica. 2014. 103f. **Dissertação (Mestrado)**. Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2014.

PRASANNAKUMAR, J. B., VIDYA, Y.S., ANANTHARAJU, K.S., RAMGOPAL, G., NAGABHUSHANA, H., SHARMA, S. C., PRASAD, B. D., PRASHANTHA, S.C., BASAVARAJ, R.B., RAJANAİK, H., LINGARAJU, K., PRABHAKARA, K.R, NAGASWARUPA, H.P. Bio-mediated route for the synthesis of shape tunable  $\text{Y}_2\text{O}_3$ :  $\text{Tb}^{3+}$  nanoparticles: Photoluminescence and antibacterial properties. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. V.151, p. 131-140, 2015.

SANSONE, A. **Estudo da Formação de Fases Cristalinas por Difração de Raios-X no Sistema  $\text{UO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$** . 2018. 109 f. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

SERRA, O. A.; LIMA, J. F.; SOUSA, P. C. F.; A Luz e as Terras Raras. **Revista Virtual de Química**, Ribeirão Preto-Sp, v. 7, n. 1, p. 242-266, 28 out. 2014.

SHRIVER, D. F; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P. **Química inorgânica**, 4<sup>a</sup> ed., Porto Alegre: Bookman, 2008.

SILVA, R. F. DA. A Difração de Raios X: uma Técnica de Investigação da Estrutura Cristalina de Materiais. **Revista Processos Químicos**, v. 14, n. 27, p. 73-82, 22 set. 2020.

SOLÉ, J. G.; BAUSÁ, L.; JAQUE, D. **An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids**. 1. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2005

SOUZA, C. F. d. Desenvolvimento e aplicação de métodos analíticos para determinação de picoxistrobina e piraclostrobina por cromatografia eletrocinética capilar micelar e de enrofloxacin por fosforimetria em temperatura ambiente. 2008. **(Mestrado em química)** - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ.

SOUZA, P. C. S. F.; OSVALDO, A. Terras raras no Brasil: Histórico, Produção e Perspectivas. **Química Nova**, Ribeirão Preto - Sp, v. 37, n. 4, p. 753-760, 21 mar. 2014.

STEFFEN F.; SCHLEID T.; Synthesis and crystal structure of  $\text{Gd}_2\text{TeO}_6$ . **Journal of Solid State Chemistry**. V. 171(1), p. 408-411 (2003).

ZHANG, J., ZHOU, B., WANG, X. Investigations on photoluminescence and cathodoluminescence properties of  $\text{Ca}_3\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6$ :  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ . **Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. V. 165, p. 85-89, 2016.

WYMAN, C., SLOAN P. P., SHIRLEY, P. Simple Analytic Approximations to the CIE XYZ Color Matching Functions. **Journal of Computer Graphics Techniques**. V. 2. N. 2, 2013.