



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Crescimento da Radioluminescência do ZnO induzido pelo Tm_2O_3

Karoline Ferreira Batista

São Cristóvão - SE

2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Crescimento da Radioluminescência do ZnO induzido pelo Tm_2O_3

Karoline Ferreira Batista

Dissertação de Mestrado apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Andrade Macêdo.

São Cristóvão – SE 2018

RESUMO

Dispondo-se da propriedade radioluminescente do óxido de zinco e aspirando um aumento de sua resposta RL por meio da incorporação de Tm_2O_3 , o presente estudo expõe um mecanismo promissor para a dosimetria de radiações ionizantes. O mesmo conta com o auxílio de uma cerâmica proveniente da mistura dos dois óxidos resultando em uma cerâmica a qual fora designada de óxido misto ($\text{ZnO-Tm}_2\text{O}_3$). Realizou-se medidas de radioluminescência da cerâmica de óxido misto e da cerâmica de ZnO puro a fim de comparar a intensificação da resposta RL das amostras. Através de dois métodos diferentes tornou-se possível coletar os dados referentes às emissões radioluminescentes das cerâmicas, enquanto varia-se a dose absorvida pelas mesmas (Espectrofotômetro com fibra ótica e Radiocolorimetria RGB). A partir dos dados obtidos para o primeiro método é possível constatar uma dupla emissão RL do óxido misto na região azul e verde do espectro visível. Já no segundo método é possível observar o comportamento das três componentes que constituem o código RGB de cores das emissões RL, constatando-se uma tendência à saturação da componente verde e uma propensão ao saturamento tardio das componentes vermelho e azul. Respalhando assim, a possibilidade de detecção de radiação para faixas de doses maiores do que as reportadas neste trabalho. Além disso, medidas de difração de raios X foram realizadas com o intuito de verificar fases alusivas ao Tm_2O_3 , confirmando assim que de fato a cerâmica em questão se trata da mistura dos dois óxidos. Medidas de espectroscopia vibracional Raman demonstram que a cerâmica em questão apresenta modos vibracionais indicativos de vacância de oxigênio (V_O), solidificando desta forma a origem da luminescência verde da cerâmica. A termoluminescência da cerâmica de óxido misto exibe um pico principal de TL a aproximadamente 280°C e um pico de menor intensidade a 170°C quando irradiada dentro da faixa de 10 a 1600 Gy, atendendo satisfatoriamente a curva de dose-resposta. A partir da fotoluminescência da cerâmica de óxido misto foi possível constatar as transições intra-configuracionais $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ e $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$ pertencentes ao íon de túlio. A partir desses resultados foi possível constatar que, a emissão azul no espectro RL é oriunda da transição $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ do túlio, assim como o crescimento da radioluminescência no verde da cerâmica de óxido misto, pode ser atribuído tanto as vacância de oxigênio presentes na matriz de ZnO quanto as transições $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$ do íon de túlio que compõe a matriz de Tm_2O_3 .

Palavras-chave: Radioluminescência, $\text{ZnO-Tm}_2\text{O}_3$, código RGB de cores.

ABSTRACT

Using the radioluminescent property of zinc oxide and aspiring an increase in its RL response by incorporating Tm_2O_3 , the present study presents a promising mechanism for the dosimetry of ionizing radiation. The same one counts on the aid of a ceramic from the mixture of the two oxides resulting in a ceramic that was designated as mixed oxide ($\text{ZnO-Tm}_2\text{O}_3$). Radioluminescence measurements of mixed oxide ceramics and pure ZnO ceramics were performed in order to compare the intensification of the RL response of the samples. By means of two different methods, it was possible to collect the data concerning the radioluminescent emissions of ceramics, while varying the dose absorbed by them (Spectrometer with fiber optic and RGB Radiocolorimetry). From the data obtained for the first method it is possible to verify a double emission RL of the mixed oxide in the blue and green region of the visible spectrum. In the second method, it is possible to observe the behavior of the three components that constitute the RGB color code of the RL emissions, showing a tendency to saturation of the green component and a tendency to the late saturation of the red and blue components. Supporting this, the possibility of detecting radiation for doses ranges higher than those reported in this work. In addition, X-ray diffraction measurements were performed with the purpose of verifying phases alluding to Tm_2O_3 , thus confirming that the ceramic in question is the mixture of the two oxides. Measurements of Raman vibration spectroscopy demonstrate that the ceramic in question presents vibrational modes indicative of oxygen vacancy (V_O), thus solidifying the origin of the green luminescence of the ceramic. The thermoluminescence of the mixed oxide ceramic exhibits a major TL peak at approximately 280°C and a peak of lower intensity at 170°C when irradiated within the range of 10-1600 Gy, satisfying the dose-response curve satisfactorily. From the photoluminescence of the mixed oxide ceramics it was possible to verify the intra-configurational transitions $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ and $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$ belonging to the thulium ion. From these results it was possible to verify that the blue emission in the RL spectrum originates from the transition $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ of the thulium, as well as the growth of the radioluminescence in the green of the mixed oxide ceramic, can be attributed both the oxygen vacancy present in the matrix of ZnO as well as the $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$ transitions of the thulium ion composing the Tm_2O_3 matrix.

Keywords: Radioluminescence, $\text{ZnO-Tm}_2\text{O}_3$, RGB color code.

Dedicatória

*Dedico essa dissertação a
minha mãe Silvan, ao meu
pai João, aos meus irmãos
João Neto e João Paulo e o
meu noivo Bruno Ribeiro.*

Agradecimentos

Sou eternamente grata a DEUS por toda proteção, força, saúde e chuva de bênçãos que o senhor proporciona em minha vida e a Santa Luzia, luz dos meus olhos, e Jesus das Santas Chagas pela devoção que vos dedico.

Aos grandes amores da minha vida, minha querida mãe Silvan e ao meu querido pai João, por todo amor, carinho, afeto, atenção, ternura, pelos conselhos e por sempre me motivarem, por se desdobrarem e sempre buscarem o melhor para mim e para os meus irmãos, o senhor e a senhora são minhas maiores inspirações, são meu alicerce, minha base, de coração muito obrigado por sempre estarem comigo em todos os momentos de minha vida, o tamanho do amor que eu sinto por vocês é inenarrável, indescritível.

Aos meus irmãos João Neto e João Paulo por todo amor, carinho e companheirismo, muito obrigada por sempre me apoiarem e me motivarem eu amo muito vocês.

Agradeço a uma pessoa especial que eu sei que posso chamar de amigo, na verdade irmão de coração Diogo Gonçalves Martins, sou grata por você se fazer tão presente em minha vida desde a graduação, por sempre me dar os melhores conselhos, por não poupar esforços sempre que precisei de ti amigo, você tem a capacidade de motivar todos a sua volta, você é um irmão que a UFS me presenteou, agradeço de coração por tudo que você fez e faz por mim, muito obrigada mesmo.

A meu amigo Anderson Manuel por todo carinho, atenção e pelas palavras de apoio, muito obrigada por tudo meu amigo, você mora em meu coração. E a Iraján Moreira por todos os conselhos e pela amizade, muito obrigada por tudo amigo.

Agradeço aos meus amigos do mezanino por todo apoio, pelas palavras e pela vivência também de bons momentos.

Agradeço ao Professor Dr. Marcelo Andrade Macêdo por todos os ensinamentos, por me orientar na realização deste trabalho, sou muito grata ao senhor por tudo, muito obrigada mesmo professor.

Ao meu grupo de pesquisa pelos conselhos, ensinamentos e críticas que me ajudaram a evoluir, muito obrigada.

Agradeço ao Prof. José Joathan, Prof. Frederico Cunha, Prof. Divanília, Danilo Junot, Yvens Pereira, Wellisson e Diogo por toda contribuição nas medidas realizadas neste trabalho.

Agradeço a uma pessoa muito especial em minha vida, meu noivo Bruno Ribeiro de Mesquita, muito obrigada por se fazer tão presente em todos os momentos, por me ajudar e me apoiar sempre nas horas que mais precisei e por me incentivar sempre, sou grata por todo seu amor, carinho, conselhos, companheirismo e paciência, muito obrigada por tudo vida, você é muito especial para mim, amo você meu bem.

Agradeço ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da UFS (NPGFI), a Universidade Federal de Sergipe e a CAPES por todo suporte e apoio para o desenvolvimento desse trabalho, muito obrigada.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação das estruturas cristalinas do ZnO, onde as esferas mais escuras representam os átomos de oxigênio (O) e as mais claras os átomos de zinco (Zn) [19].....	3
Figura 2: Diagrama dos níveis de energia dos defeitos presentes em ZnO. Onde as vacâncias de zinco e oxigênio são representadas pelas cores azul e vermelho, o zinco e o oxigênio intersticial pelas cores verde e roxo, o antisítio pela cor amarela e a combinação de vacância de oxigênio e zinco intersticial pela cor rosa [25,26].....	5
Figura 3: Esquema representativo de algumas transições intra-configuracionais para o íon de túlio (Tm^{3+}) [36].....	7
Figura 4: Diagrama esquemático dos processos de fluorescência e fosforescência [38].....	8
Figura 5: Diagrama de bandas de energia para um isolante, semicondutor e condutor [41].....	10
Figura 6: Mecanismo de cintilação em um cristal inorgânico [42].....	11
Figura 7: Diagrama de energia ilustrando os níveis: aceitadores, doadores e de Fermi [46].....	12
Figura 8: Diagrama de energia ilustrando alguns níveis aceitadores e doadores ocupados por elétrons [46].....	13
Figura 9: Diagrama de energia ilustrando o mecanismo de emissão termoluminescente [47].....	13
Figura 10: Esquema ilustrativo da difração de raios X.....	16
Figura 11: Esquema representativo dos processos de espalhamento Rayleigh e Raman (Stokes e Anti-Stokes) [56].....	18
Figura 12: Ilustração dos modos vibracionais: longitudinal acústico (LA), longitudinal ótico (LO), transversal acústico (TA) e transversal ótico (TO). A seta preta indica a direção de propagação da onda [57].....	20
Figura 13: Círculos cromáticos RGB [58].....	22
Figura 14: Sistema tridimensional de mistura de cores do sistema RGB [62,63].....	22
Figura 15: Diagrama de cromaticidade (CIE) e triângulo RGB no interior do diagrama [65,66].....	23

Figura 16: Medições de radioluminescência normalizadas pelo tempo de exposição, em (a). Medidas de difração de raios X de ZnO aquecido no ar a 500, 600.800, 1000, 1200 e 1400 ° C por 1h, em (b) [4].....	25
Figura 17: Espectro de radioluminescência a 300 k para a amostra 1, em (a). Espectro de radioluminescência a 300 k para a amostra 2, em (b), onde o <i>inset</i> mostra a dependência da intensidade com o tempo de irradiação [11].....	26
Figura 18: TSL e dependência da intensidade TSL com o tempo de irradiação (<i>inset</i>) para a cerâmica 1, em (a). TSL e dependência da intensidade TSL com o tempo de irradiação (<i>inset</i>) para a amostra 2, em (b) [11].....	27
Figura 19: Curvas de brilho de amostras em forma de pastilha de ZnO sinterizadas a diferentes temperaturas, após serem expostas a 100 Gy de irradiação de partículas beta, em (a). Termoluminescência integrada de amostras de ZnO submetidas a diferentes temperaturas de sinterização em função da dose, de 25 até 800 Gy de partículas beta, em (b) [72].....	27
Figura 20: Fotoluminescência de três tipos de filmes de ZnO não dopados à temperatura ambiente. A curva (1) é para um filme crescido a 190 ° C, (2) e (3) são filmes laranja e verdes, em (a). Espectros de fotoluminescência de filmes de ZnO não dopados crescidos a 190 ° C e recozidos em gás de formação a diferentes temperaturas: (a) como crescido, (b) recozido a 400 ° C, (c) 2600 ° C, (d) 2700 ° C, (e) 2750 ° C, em (b) [8].....	28
Figura 21: Espectros PL de temperatura ambiente de um filme de ZnO crescido e filme de ZnO recozido em oxigênio [10].....	29
Figura 22: Espectros de PL das amostras recozidas em ar a 850 ° C, em (a) e em atmosfera de oxigênio a 1000 ° C, em (b) [70].....	29
Figura 23: DRX padrão para: (a) ZnO não dopado, (b) Tm ₂ O ₃ puro, (c) 1% mol, (d) 2% mol (e) 3% mol, (f) 4% mol, (g) 5% mol, (h) 6% mol ZnO dopado com Tm ₂ O ₃ (após aquecimento a 1000 °C) (Asterisco picos de Tm ₂ O ₃) [16].....	30
Figura 24: Espectro de emissão PL de ZnO puro e de ZnO dopado 1, 2, 3 e 4%mol de Tm ₂ O ₃ [16].....	30
Figura 25: Espectros de emissão de PL da temperatura ambiente de nanoestruturas de ZnO dopadas com Tm ³⁺ sob $\lambda_{exc.} = 310$ nm [71].....	31
Figura 26: Fotografias das amostras de vidro, após irradiação a 5.3 kGy, sobre os padrões de cores [73].....	32

Figura 27: Curvas de calibração das intensidades das amostras de vidro, sobre 6 padrões de cores, em função da dose absorvida. Em (A) o padrão de cor utilizado é 0.0, em (B) o padrão de cor 1.0 [73].....	32
Figura 28: Espectrômetro Raman do Núcleo de Petróleo e Gás (NUPEG) da UFS.....	33
Figura 29: Leitora TL/OSL da Risø do Centro de Metrologia das Radiações (CMR) do IPEN-SP.....	34
Figura 30: Máscara contendo as amostras (a direita o $\text{ZnO-Tm}_2\text{O}_3$ e a esquerda o ZnO) dispostas sobre o porta amostra do difratômetro (DRX) em (a) e tubo de raios X do equipamento em (b).....	35
Figura 31: Câmera utilizada para as fotografias apoiada no tripé em (a), máscara utilizada para cobrir a sinalização dos leds do braço do equipamento em (b) e máscara com as amostras dispostas sobre o porta amostra em (c).....	36
Figura 32: Radioluminescência em função do comprimento de onda da cerâmica de $\text{ZnO-Tm}_2\text{O}_3$ com a variação da corrente aplicada no tubo de raios X e tensão mantida fixa a 40 kV.....	39
Figura 33: Integral da radioluminescência em função da corrente no tubo de raios X da cerâmica de $\text{ZnO-Tm}_2\text{O}_3$	40
Figura 34: Radioluminescência em função do comprimento de onda da cerâmica de $\text{ZnO-Tm}_2\text{O}_3$ (pontos em vermelho) com a cerâmica de ZnO (pontos em preto) [74], cuja corrente do tubo de raios X é mantida a 50mA e a tensão a 40 kV.....	41
Figura 35: Radioluminescência em função do comprimento de onda da cerâmica de $\text{ZnO-Tm}_2\text{O}_3$ com a variação da tensão aplicada no tubo de raios X e corrente mantida fixa a 40mA.....	42
Figura 36: Integral da radioluminescência em função da tensão no tubo de raios X da cerâmica de $\text{ZnO-Tm}_2\text{O}_3$	43
Figura 37: Difratometria de raios X da cerâmica de óxido misto de $\text{ZnO-Tm}_2\text{O}_3$. Os picos indexados com asterisco (*) representam a fase pertencente ao Tm_2O_3	43
Figura 38: Espectro Raman em função do número de onda da cerâmica de óxido misto ($\text{ZnO-Tm}_2\text{O}_3$). O pico identificado com um asterisco (*) corresponde a um modo vibracional não identificado neste trabalho.....	44
Figura 39: Radiocolorimetria RGB das cerâmicas de ZnO e $\text{ZnO-Tm}_2\text{O}_3$ em função da corrente e tensão aplicadas no tubo de raios X.....	50

Figura 40: Intensidade das componentes RGB em função da taxa de dose para a cerâmica de ZnO em (a) e ZnO-Tm ₂ O ₃ em (b), onde a tensão do tubo de raios X foi mantida fixa a 20 kV.....	53
Figura 41: Intensidade das componentes RGB em função da taxa de dose para a cerâmica de ZnO em (a) e ZnO-Tm ₂ O ₃ em (b), onde a tensão do tubo de raios X foi mantida fixa a 30 kV.....	54
Figura 42: Intensidade das componentes RGB em função da taxa de dose para a cerâmica de ZnO em (a) e ZnO-Tm ₂ O ₃ em (b), onde a tensão do tubo de raios X foi mantida fixa a 40 kV.....	55
Figura 43: Intensidade das componentes RGB em função da taxa de dose para a cerâmica de ZnO em (a) e ZnO-Tm ₂ O ₃ em (b), onde a tensão do tubo de raios X foi mantida fixa a 50 kV.....	56
Figura 44: Intensidade RGB das cerâmicas ZnO e ZnO-Tm ₂ O ₃ , em (a) a tensão do tubo de raios X foi mantida fixa a 20 kV e em (b) 30 kV.....	58
Figura 45: Intensidade RGB das cerâmicas ZnO e ZnO-Tm ₂ O ₃ , em (a) a tensão do tubo de raios X foi mantida fixa a 40 kV e em (b) 50 kV.....	59
Figura 46: Intensidade TL em função da temperatura da cerâmica de ZnO-Tm ₂ O ₃	60
Figura 47: Resposta TL em função da dose para a cerâmica de ZnO-Tm ₂ O ₃	61
Figura 48: Espectro de excitação da cerâmica de ZnO-Tm ₂ O ₃ , sob monitoramento para $\lambda_{\text{emissão}} = 470 \text{ nm}$	62
Figura 49: Espectro de excitação da cerâmica de ZnO-Tm ₂ O ₃ , sob monitoramento para $\lambda_{\text{emissão}} = 530 \text{ nm}$	62
Figura 50: Espectro de emissão em função do comprimento de onda da cerâmica de ZnO-Tm ₂ O ₃ , sob monitoramento para $\lambda_{\text{excitação}} = 220 \text{ nm}$	63
Figura 51: Espectro de emissão da cerâmica em função do comprimento de onda de ZnO-Tm ₂ O ₃ , sob monitoramento para $\lambda_{\text{excitação}} = 375 \text{ nm}$	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tabela contendo algumas cores RGB [5].....21

Tabela 2: Modos vibracionais de primeira e segunda ordem do espectro Raman da cerâmica de óxido misto ($\text{ZnO-Tm}_2\text{O}_3$), em comparação com os modos do ZnO presentes na literatura.....47

SUMÁRIO

1-INTRODUÇÃO.....	1
2-FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	3
2.1-Óxido de Zinco (ZnO).....	3
2.2-Óxido de Túlio (Tm ₂ O ₃).....	6
2.3-Luminescência.....	7
2.4-Radioluminescência (RL).....	9
2.5-Termoluminescência (TL).....	11
2.7-Difratometria de Raios X (DRX).....	15
2.8-Espectroscopia Raman.....	17
2.9-Código RGB de Cores.....	20
3-ESTADO DA ARTE.....	25
4-MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1-Amostras.....	33
4.2-Difração de Raios X.....	33
4.3-Espectroscopia Raman.....	33
4.4-Radioluminescência.....	34
4.5-Termoluminescência.....	34
4.6-Aquisição e Análise das Imagens – Radiocolorimetria RGB.....	35
4.7-Fotoluminescência.....	38

5-RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1-Radioluminescência (RL).....	39
5.2-Difração de Raios X (DRX).....	43
5.3-Espectroscopia Raman.....	44
5.4-Análise das Imagens (Radiocolorimetria RGB).....	48
5.5-Termoluminescência (TL).....	60
5.6-Fotoluminescência (PL).....	61

6-CONCLUSÕES.....65

7-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....67

1-INTRODUÇÃO

O óxido de zinco é um semicondutor que apresenta vastas aplicações em virtude de seu amplo *band gap*, que assume valores por volta de 3,37 eV, o mesmo pode apresentar-se sob a forma de pastilhas ou cerâmicas, filmes-finos e em forma de pó, além disso o ZnO demonstra uma forte resistência a radiação [1,2,3]. O ZnO pode cristalizar-se sob três formas, a saber: hexagonal wurtzita, sal de rocha e blenda de zinco, contudo nosso estudo limita-se a cerâmicas de ZnO cuja estrutura apresenta-se sob a forma hexagonal wurtzita, sendo esta a mais estável termodinamicamente [2].

O óxido de zinco possui uma energia de *gap* na região do ultravioleta (UV), contudo quando o mesmo apresenta níveis de energia na banda proibida o fenômeno de luminescência pode ser desencadeado, onde esses níveis de energia podem ser atribuídos a defeitos presentes na estrutura do material [4].

Na presença de radiação ionizante (raios X, partículas alfa, beta e raios gama) o óxido de zinco tem a capacidade de emitir fótons de luz, a essa emissão dá-se o nome de radioluminescência. O fenômeno da radioluminescência é um reflexo do processo de interação da radiação ionizante com a matéria, onde esta radiação provoca a excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução de um determinado material. Estes elétrons ao tentarem retornar a banda de valência acabam sendo aprisionados em níveis de energia presentes na banda proibida, as quais se denominam de armadilhas. Estes elétrons permanecem nas armadilhas por um determinado intervalo de tempo e ao serem desarmadilhados, por conservação de energia acabam emitindo fótons de luz [5]. Eles podem apresentar comprimento de onda equivalente a região verde do espectro eletromagnético, podendo ser atribuídos a defeitos intrínsecos em ZnO [4].

Até o momento não se têm um posicionamento definitivo a respeito da origem da luminescência verde em ZnO, sabe-se que defeitos intrínsecos tais como: vacâncias de oxigênio (V_O) [6,7,8] e vacâncias de zinco (V_{Zn}) [9,10] apresentam-se como potenciais candidatos para a atribuição deste fenômeno, contudo a divergência entre autores ainda se faz presente.

A termoluminescência é um fenômeno que também se manifesta no óxido de zinco [11]. Trata-se de um mecanismo de emissão de fótons de luz por parte de um

material quando este é previamente irradiado por radiações ionizantes e posteriormente exposto a estímulos térmicos. O primeiro processo tem por finalidade aprisionar os elétrons excitados pela radiação ionizante que incidem no material. Já o segundo processo tem o intuito de fornecer energia suficiente para que o elétron saia da armadilha e ao perder energia este mesmo elétron acaba emitindo fótons de luz, de maneira semelhante a radioluminescência [5].

A inserção de alguns elementos químicos tais como, metais de transição e terras raras na rede cristalina de alguns materiais é amplamente utilizada com a finalidade de criar níveis de energia na banda proibida de semicondutores. Desse modo, intensifica algumas de suas propriedades luminescentes, a este método que se utiliza da adição de impurezas em cristais dá-se o nome de dopagem.

Análises que relatam a investigação de propriedades luminescentes do ZnO voltados a dopagem especificamente com o íon de túlio (Tm) são extremamente limitantes na literatura. Pouquíssimos estudos abordam propriedades luminescentes de ZnO:Tm e quando apresentam são basicamente voltados a eletroluminescência [12,13, 14] e fotoluminescência [15,16,17]. Até o presente momento a radioluminescência e a termoluminescência do ZnO com o túlio seja este agindo como dopante (ZnO:Tm) ou como uma mistura de óxidos (ZnO:Tm₂O₃) não foram explanados.

Tendo-se em vista a ausência de trabalhos voltados ao ZnO acrescido de Tm₂O₃, o presente estudo explana algumas das propriedades luminescentes da cerâmica de óxido-misto de ZnO-Tm₂O₃. Além de evidenciar sua potencial aplicação no que se refere à detecção de radiação ionizante por meio da associação de um código RGB de cores a medidas de radioluminescência das cerâmicas (Radiocolorimetria RGB). Corroborando assim sua eficiência e resposta satisfatoriamente superior quando comparada com a cerâmica de ZnO, uma vez que, a adição de Tm₂O₃ induz o aumento da emissão radioluminescente em ZnO. Mostrando-se auspiciosamente exequível em dosimetria de radiações ionizantes.

2-FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1-ÓXIDO DE ZINCO (ZnO)

Composto inorgânico de coloração branca, o óxido de zinco cuja fórmula química é designada como (ZnO) apresenta uma variedade de aplicações em virtude de suas propriedades óticas e elétricas, além dessas propriedades outras também chamam a atenção como: dureza, rigidez, resistência à radiação de alta energia e piezoeletricidade além de aplicações em varistores, sensores, fósforos e dispositivos optoeletrônicos dentre outros [2,3,18].

O óxido de zinco é um semicondutor que apresenta uma banda energia larga direta de 3,37 eV e uma grande energia de ligação excíton de 60 meV à temperatura ambiente. As transições banda a banda em ZnO, faz com que o mesmo emita na região do ultra-violeta (UV). Durante extensos longos anos algumas de suas propriedades vêm sendo analisadas, o que indica que o interesse em óxido de zinco não é atual [2,3].

Semicondutor binário II-VI, o óxido de zinco pode cristalizar-se de três formas de estrutura, tais como cúbica sal de rocha, cúbica blenda de zinco e hexagonal wurtzita. Das três estruturas a única que é estável em relação à termodinâmica é a estrutura hexagonal wurtzita [19]. A Figura 1 mostra as três estruturas cristalinas possíveis do ZnO.

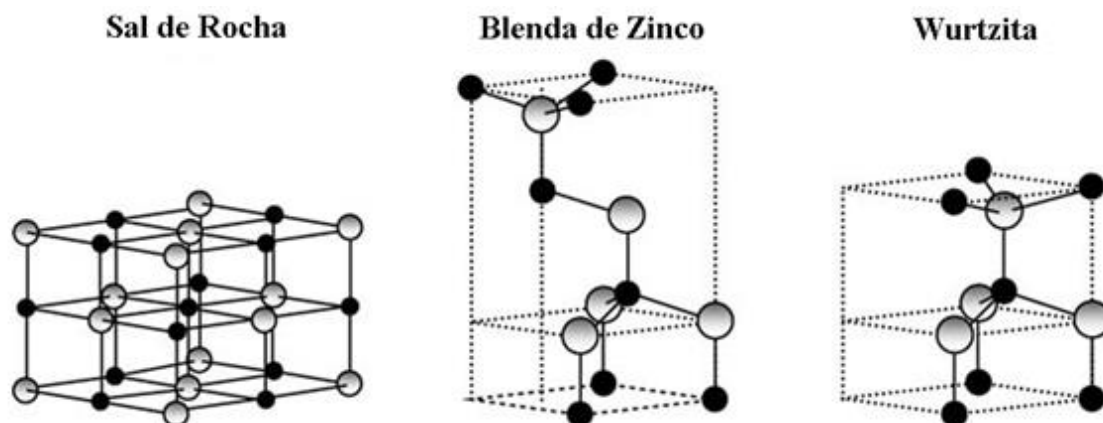


Figura 1: Representação das estruturas cristalinas do ZnO, onde as esferas mais escuras representam os átomos de oxigênio (O) e as mais claras os átomos de zinco (Zn) [19].

Pertencente ao grupo espacial P6₃mc, a estrutura cristalina hexagonal, possui uma célula unitária que apresenta parâmetros denotados pelas letras: a e c. A razão axial desses dois parâmetros da rede hexagonal é definida como $\frac{c}{a} = 1,633$, isso para uma rede hexagonal wurtzita ideal. A estrutura hexagonal compacta, designada pelas iniciais

(hcp) é constituída por duas sub-redes que estão conectadas, interligadas, onde ao longo do eixo c da estrutura hcp os átomos que constituem a estrutura apresentam-se recuados entre si. O parâmetro u e a razão axial estão relacionadas através da equação $u \frac{c}{a} = \sqrt{\frac{3}{8}}$, onde $u = \frac{3}{8}$ ou $u = 0,375$ e $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$ ou $\frac{c}{a} = 1,633$, contudo esses valores são referentes apenas a uma estrutura cristalina cujo arranjo é dito ideal. O arranjo é dito ideal quando as direções paralelas que constituem o cristal são iguais entre si, contudo, em si tratando do óxido de zinco esses valores são alterados em virtude do desvio do arranjo ideal [19,20 e 21].

A rede cristalina apresenta defeitos e estes são responsáveis por algumas propriedades físicas do material, onde os defeitos presentes no cristal, assim como a adição de impurezas alteram as propriedades luminescentes, como é o caso do ZnO. Os defeitos são classificados como sendo: intrínsecos e extrínsecos [22].

Os defeitos de um cristal podem ser classificados como sendo um defeito: pontual, linear, planar e volumétrico [23]. O objetivo não é tratar detalhadamente a classificação dos defeitos, mas abordar os defeitos mais recorrentes em ZnO, dessa forma explana-se somente alguns dos defeitos pontuais.

Os defeitos pontuais também chamados de puntiformes são classificados como, lacunas, interstícios e antisítio. As lacunas ou vacâncias se referem a ausência de um átomo da rede cristalina, enquanto os interstícios ou auto-intersticial representa a presença de um átomo em um local que regularmente está vazio na rede cristalina. O antisítio por sua vez, ocorre através da troca da posição de dois átomos que constituem o cristal, ou seja, intrínsecos do cristal, átomos do próprio material [23,24].

A Presença de defeitos intrínsecos, como vacâncias de oxigênio (V_O) e vacâncias de zinco (V_{Zn}) em ZnO faz com que o fenômeno da luminescência verde seja observado, porém a origem da luminescência verde em ZnO é uma questão que causa divergência entre muitos autores, alguns atribuem a luminescência verde em ZnO como sendo oriunda da vacância de oxigênio (V_O) e outros a vacância de zinco (V_{Zn}).

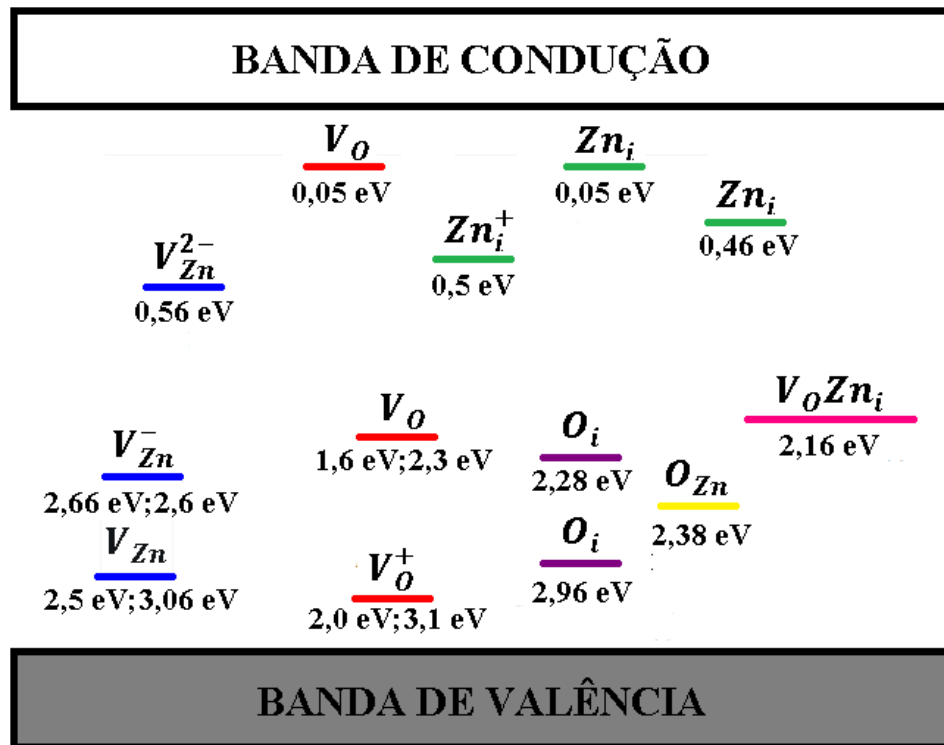


Figura 2: Diagrama dos níveis de energia dos defeitos presentes em ZnO. Onde as vacâncias de zinco e oxigênio são representadas pelas cores azul e vermelho, o zinco e o oxigênio intersticial pelas cores verde e roxo, o antisítio pela cor amarela e a combinação de vacância de oxigênio e zinco intersticial pela cor rosa [25,26].

Todos os defeitos ilustrados na Figura 2 são intrínsecos do ZnO. Pode-se observar as vacâncias de zinco, vacâncias de oxigênio, zinco intersticial e oxigênio intersticial, denotadas respectivamente como: V_{Zn} , V_O , Zn_i e O_i , onde cada um dos respectivos defeitos apresentam-se neutros ou com sua respectiva carga e sinal. Além desses defeitos, observa-se também a combinação de vacância de oxigênio e zinco intersticial $V_O Zn_i$ e o antisítio O_{Zn} que se trata de uma troca entre os dois elementos que constituem o ZnO, nesse caso, um átomo de oxigênio (O) ocupa a posição de um átomo de zinco (Zn) na rede cristalina do ZnO.

As energias de cada um dos defeitos correspondem a distância desde o fundo da banda de condução até o nível onde o defeito se encontra na banda proibida. Os defeitos que apresentam mais de uma energia, representam os diferentes estados de carga [26].

2.2-ÓXIDO DE TÚLIO (Tm_2O_3)

O túlio, cuja simbologia química é denotada por Tm, é um elemento químico da família dos lantanídeos e recebe a denominação de elemento terra-rara. Trata-se de um metal de número atômico 69 descoberto em 1968 por Per Teodor Cleve, que ao segregar os constituintes do mineral érbia acabou se deparando com um novo elemento ao qual nomeou de túlio, bem como o seu óxido [27,28,29,30].

O óxido de túlio é intitulado como um sesquióxido de terra rara em virtude da disposição dos átomos que o compõe segundo sua fórmula química ($\text{O}/\text{RE}=1,5$). Sesquióxidos nada mais são do que compostos químicos que se apresentam da seguinte maneira: RE_2O_3 , onde a simbologia usada para o RE é relativo ao elemento terra-rara [31].

O sesquióxido Tm_2O_3 tende a cristalizar-se sob a forma cúbica em virtude do tamanho do raio iônico do íon de túlio [32]. O uso de sesquióxidos de terras raras cada vez mais vem ganhando o seu espaço, já que o mesmo apresenta potenciais tecnológicos e propriedades voltadas à eletroluminescência, propriedades magnéticas, dielétricos e dentre outros [33,34].

O íon de túlio assim como os demais íons que constituem os elementos químicos conhecidos como lantanídeos apresentam uma característica singular de transição intra-iônica ou intra-configuracional denominada de transição $4f \rightarrow 4f$. Isso acontece em virtude desses elementos especificamente, não apresentarem este subnível totalmente completo, portanto ao se percorrer a família dos lantanídeos na tabela periódica desde o lantânio (La) até o lutécio (Lu) observa-se que os elétrons, à medida que o número atômico aumenta, são distribuídos justamente nesse subnível $4f$ e não na última camada eletrônica. Graças a essa característica tão peculiar dos lantanídeos, que algumas propriedades de luminescência são observadas especialmente para estes íons de terras raras [35].

O íon de túlio trivalente (Tm^{3+}) exibe luminescência proveniente de suas transições intra-configuracionais como exibido na Figura 3. Observa-se que as transições $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ e $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ emitem respectivamente no azul e no vermelho, sendo a emissão no azul a mais provável para o íon Tm^{3+} .

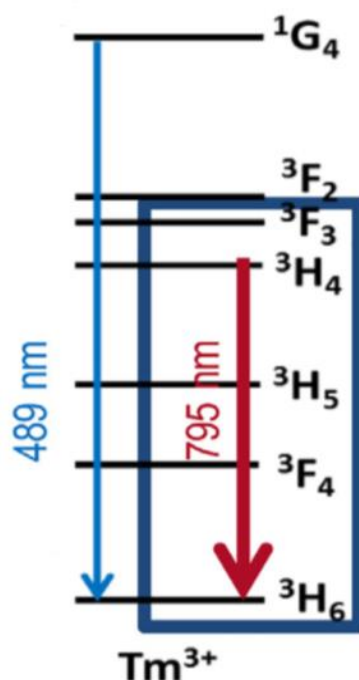


Figura 3: Esquema representativo de algumas transições intra-configuracionais para o íon de túlio (Tm^{3+}) [36].

2.3-LUMINESCÊNCIA

O fenômeno de emissão de luz por parte de um material, quando este é exposto a uma fonte de excitação é chamado de luminescência, onde para cada processo luminescente lhe é conferido um nome específico que depende do modo como o material fora excitado.

A luminescência não deve ser confundida com a incandescência (mecanismo de emissão de luz quando um material é exposto a temperaturas elevadas), a luminescência é um fenômeno de emissão de luz, onde esta é gerada, vale ressaltar, que de forma alguma por aquecimento. Existem diversos tipos de luminescência, como por exemplo: radioluminescência, termoluminescência, luminescência opticamente estimulada, quimioluminescência, eletroquimioluminescência, fotoluminescência, catodoluminescência, bioluminescência, triboluminescência, dentre outras, ressaltando que cada uma delas se divide segundo o tipo de excitação que é utilizado para relatar o mecanismo em que a luz é gerada [37].

No processo de luminescência, quando a radiação incide em um material, os elétrons absorvem parte da energia proveniente da radiação incidente e saltam do estado fundamental para o estado excitado, seguida da emissão da luz quando esses são desexcitados. A emissão da luz é classificada segundo o tempo de emissão desses fótons de luz e assim dessa forma subdividimos o mecanismo de luminescência em: fluorescência e fosforescência [5].

A fluorescência trata de um mecanismo de emissão dos fótons de luz durante o processo de excitação da amostra, ou seja, a emissão de luz ocorre somente no período de tempo que a amostra é exposta a radiação, dessa forma, retirando-se o estímulo a emissão de luz cessa. Enquanto na fosforescência, o processo de emissão dos fótons de luz persiste mesmo após a retirada do estímulo.

O mecanismo da fluorescência não depende da temperatura e o intervalo de tempo requerido para a emissão dos fótons de luz é inferior à 10^{-8} segundos, enquanto a fosforescência, cujo mecanismo depende da temperatura, o intervalo de tempo requerido para a emissão dos fótons de luz é superior à 10^{-8} segundos, cuja emissão pode persistir durante alguns minutos e até mesmo anos, isto no que lhe concerne, é chamado de termoluminescência [5]. Na Figura 4 pode-se observar uma ilustração do diagrama esquemático dos processos de fluorescência e fosforescência.

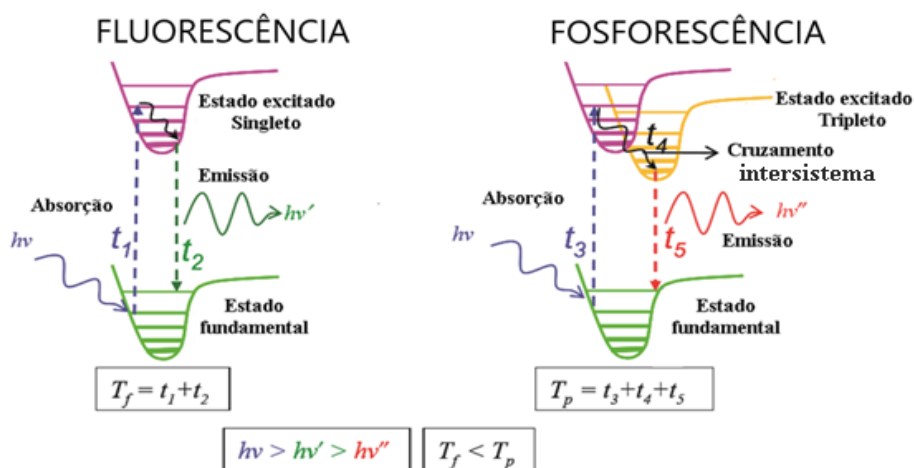


Figura 4: Diagrama esquemático dos processos de fluorescência e fosforescência [38].

No processo de fluorescência os fótons que atingem a matéria são absorvidos e os elétrons recebem energia suficiente para saírem do estado fundamental para o estado

excitado, no caso o singleto (estado quando não ocorre a mudança do spin). Os elétrons no estado excitado são considerados instáveis e tendem a estabilidade, isto é, retornam para o estado fundamental (também singleto) emitindo um fóton de luz. Já no processo de fosforescência, os fótons que atingem a matéria são absorvidos e os elétrons recebem energia suficiente para saírem de seu estado fundamental para o estado excitado singleto, ocorre um processo denominado de cruzamento intersistema, onde transcorre a alteração da multiplicidade do spin do elétron do estado excitado singleto para o estado excitado tripleto. A transição do estado excitado tripleto para o estado fundamental singleto, devido à mudança no momento de spin faz com que a liberação de energia, emissão do fóton de luz, seja mais lenta [38,39].

2.4-RADIOLUMINESCÊNCIA (RL)

Quando fótons ou partículas de energia provenientes de radiação ionizante (raios X, raios gama, partículas alfa e beta) incidem em um devido material e transcorre a emissão de fótons de luz confere-se a este fenômeno o nome de radioluminescência.

Os materiais que na presença da radiação ionizante emitem fótons de luz (visível ou ultravioleta) são chamados de cintiladores. Existem vários tipos de materiais cintiladores, podendo ser inorgânicos ou orgânicos e neste último tipo apresenta-se nos três estados físicos da matéria [40]. Materiais cintiladores são muito utilizados no que se refere à detecção de radiações ionizantes e por este motivo são também chamados de detectores de cintilação.

A radioluminescência é um tipo de luminescência, cuja emissão dos fótons de luz ocorre de maneira rápida, mais especificamente o tempo de emissão é inferior a 10^{-8} segundos, ou seja, a radioluminescência é um tipo de fluorescência, assim dessa forma, quando a fonte de excitação é removida, a emissão radioluminescente cessa.

Os cristais semicondutores são utilizados como detectores de radiação devido à mudança de suas propriedades que ocorre através da adição de pequenas quantidades de impurezas, isto é, a dopagem. Nas estruturas cristalinas a teoria de bandas dos sólidos é utilizada para descrever o mecanismo em materiais isolantes, semicondutores e condutores [41]. Através da Figura 5 pode-se observar o diagrama de bandas de energia.

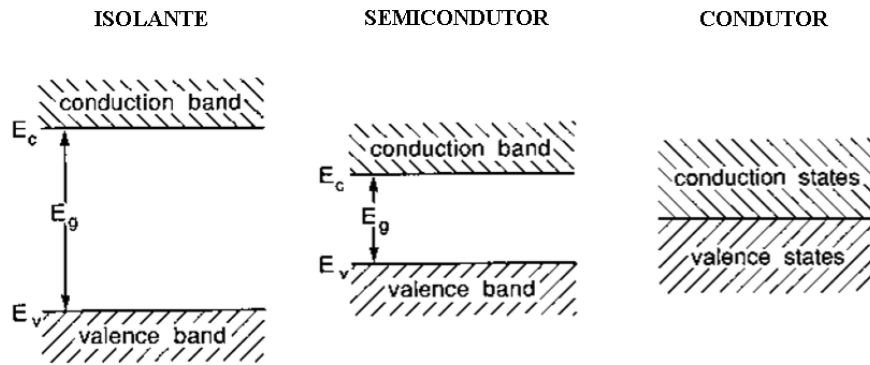


Figura 5: Diagrama de bandas de energia para um isolante, semicondutor e condutor [41].

Nota-se a presença de três bandas distintas, a banda inferior denominada de banda de valência, a banda superior denominada de banda de condução e uma terceira banda que compreende desde o topo da banda de valência até fundo da banda de condução, a esta banda dá-se o nome de banda proibida. Observa-se que para o caso de um condutor, o topo da banda de valência coincide exatamente com o fundo da banda de condução, enquanto para semicondutores e isolantes a banda proibida pode apresentar-se mais larga ou mais estreita. A largura da banda proibida é definida através da energia de *gap*, designada por E_g , e assim, dessa forma é possível diferir um semicondutor de um isolante [41]. O propósito aqui não é aprofundar-se sobre mecanismos envolvidos em semicondutores, isolantes ou condutores, mas através da teoria de bandas compreender o mecanismo de cintilação em cristais inorgânicos, já que o mesmo tem como base a ordenação das bandas de energia dos semicondutores.

Os cintiladores inorgânicos em sua maior parte são cristais que utilizam impurezas ou ativadores em pequenas concentrações. Vale ressaltar que, os cintiladores inorgânicos apresentam um maior número atômico, além disso, quando comparados com cintiladores orgânicos exibem uma maior geração de luz [42]. Na figura 6 dispõe-se de uma ilustração do mecanismo de cintilação em um cristal inorgânico.

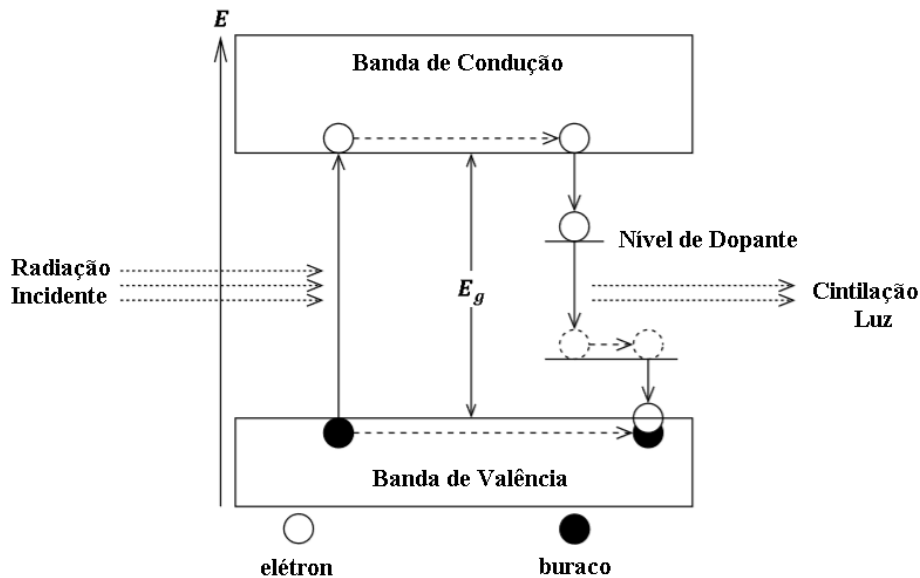


Figura 6: Mecanismo de cintilação em um cristal inorgânico [42].

A banda de valência de um cristal inorgânico é totalmente ocupada por elétrons, enquanto a banda de condução é uma banda vazia. Quando a radiação incide em um cristal fornece energia aos elétrons da banda de valência. Se a energia fornecida ao elétron da banda de valência for suficiente, o mesmo sai da banda de valência e vai para a banda de condução, deixando um buraco na banda de valência. Para cristais puros, isto é, sem a adição de impurezas, o elétron da banda de condução retorna diretamente para a banda de valência emitindo um fóton. Contudo, em se tratando de detectores de cintilação, este processo é ineficiente, por isso a dopagem é utilizada, cuja finalidade é aumentar a eficiência desse processo de cintilação. Porém, a adição de impurezas cria níveis de energia na banda proibida, onde os elétrons podem ficar armadilhados, isso acontece quando o elétron da banda de condução, ou seja, o elétron livre é capturado por este nível de dopante. Quando o elétron sai dessa armadilha para uma mais abaixo, ocorre à emissão dos fótons de luz, isto é, ocorre a cintilação [43].

2.5-TERMOLUMINESCÊNCIA (TL)

O fenômeno da termoluminescência é o mecanismo de emissão da luz de um determinado material previamente exposto à radiação ionizante (raios X, raios gama, partículas alfa ou beta) na qual através de um estímulo térmico ocorre a emissão de luz.

A termoluminescência é um tipo de luminescência onde a emissão dos fótons de luz decorre de forma mais lenta, ou seja, ela é um tipo de fosforescência, dessa forma, a emissão persiste ao remover a fonte de excitação, mais especificamente o tempo de emissão é superior à 10^{-8} segundos. Além disso, chama-se de fósforos termoluminescentes aqueles materiais previamente expostos à radiação ionizante que apresentam emissão de luz com o estímulo térmico. Geralmente os fósforos são cristais inorgânicos onde são adicionadas impurezas em pequenas concentrações, que por sua vez, criam níveis de energia na banda proibida do cristal [44]. Esses níveis de energia são chamados de aceitadores e doadores e se encontram abaixo e acima do nível de Fermi, respectivamente.

Os níveis doadores são níveis de energia que se encontram na banda proibida de um cristal, localizados mais especificamente acima do nível de Fermi e recebem este nome pelo fato de necessitarem de uma pequena quantidade de energia para serem promovidos à banda de condução, ou seja, é como se os elétrons que ocupam esses níveis fossem doados, por isso a designação de doadores. Enquanto os níveis aceitadores, assim como os níveis doadores, se encontram na banda proibida do cristal só que no caso dos níveis aceitadores, estes se localizam abaixo do nível de Fermi e recebem este nome em virtude de aceitarem, acomodarem elétrons provenientes da banda de valência, além disso, a energia necessária para que um elétron ocupe um nível aceitador é diminuta, vale ressaltar que é como se esses níveis aceitassem os elétrons, por isso a designação de aceitadores [45].

Os elétrons provenientes da banda de valência ocupam todos os níveis aceitadores, por meio de pequeníssimas quantidades de energia oriundas do próprio cristal. Todavia, é de suma importância destacar que isso acontece em situações termodinamicamente estáveis [46]. A Figura 7 ilustra o esquema de ocupação dos níveis aceitadores.

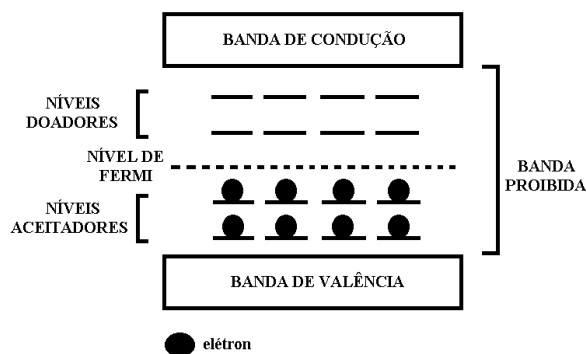


Figura 7: Diagrama de energia ilustrando os níveis: aceitadores, doadores e de Fermi [46].

Imagine agora que esse sistema termodinamicamente estável sofre uma desordem, ou seja, através de radiações ionizantes é possível desorganizar esse sistema de tal forma que os elétrons que ocupam os níveis aceitadores, assim como aqueles que ocupam a banda de valência recebem energias suficientes para ocuparem níveis além do nível de Fermi [46]. Na figura 8 observa-se a desordem do sistema.

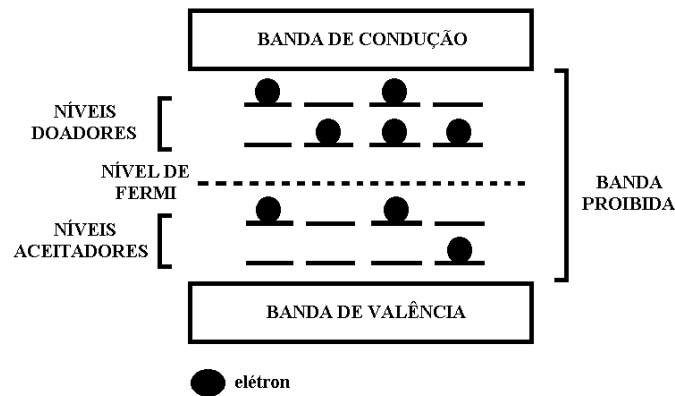


Figura 8: Diagrama de energia ilustrando alguns níveis aceitadores e doadores ocupados por elétrons [46].

Posteriormente a desordem desse sistema causado pela radiação ionizante, acontece uma reorganização do sistema em questão, onde os elétrons podem permanecer em armadilhas localizadas na banda proibida, durante intervalos de tempo indeterminados fisicamente, assim dessa forma é necessário um tipo de impulso, nesse caso um estímulo térmico para que assim o elétron possa retomar a sua estabilidade [46].

O mecanismo de emissão termoluminescente é similar ao descrito nas Figuras 7 e 8, claro que com algumas particularidades. Na Figura 9 pode-se observar o diagrama de bandas de energia ilustrando o mecanismo da termoluminescência.

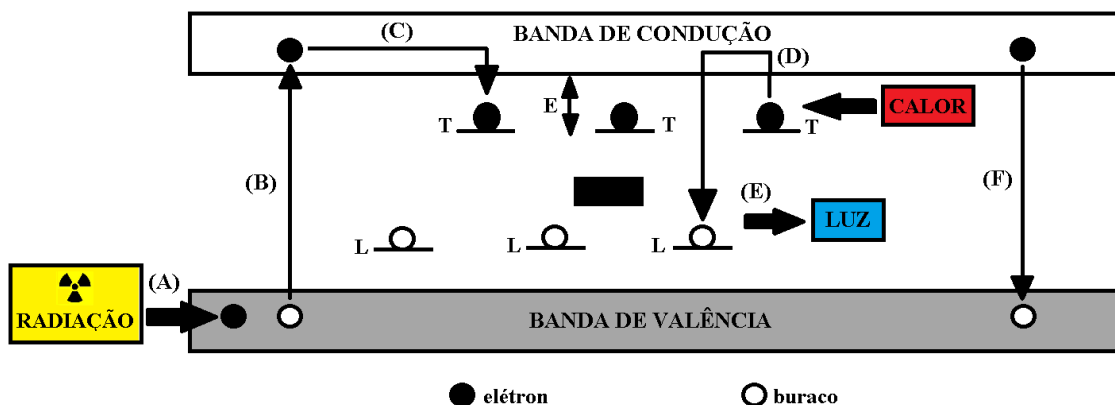


Figura 9: Diagrama de energia ilustrando o mecanismo de emissão termoluminescente [47].

A radiação ionizante ao incidir no cristal fornece energia aos elétrons da banda de valência, ilustrado em (A). Se a energia fornecida aos elétrons da banda de valência for suficiente, o elétron sai da banda de valência para a banda de condução deixando um buraco na banda de valência, a esse processo, ilustrado em (B), dá-se o nome de ionização.

Quando a estrutura cristalina não apresenta impurezas ou nenhum tipo de dopante é adicionado a matriz cristalina, esses cristais são denominados como puros, dessa forma, nenhum nível de impureza ou também chamado de armadilha é encontrada na banda proibida, o elétron uma vez na banda de condução, retorna à banda de valência, mesmo assim, ainda não é possível observar o fenômeno da emissão de luz visível [45]. Quando o elétron sai da banda de condução direto para a banda de valência denomina-se esse processo, ilustrado em (F), de recombinação direta.

As armadilhas criadas através da adição de impurezas ou dopantes são designadas com as letras T e L na Figura 9, onde as armadilhas T possuem a capacidade de aprisionar elétrons livres, enquanto nas armadilhas L ocorre o processo de recombinação com posterior emissão de luz.

O elétron livre pode ser capturado por essas armadilhas T, ilustrado em (C), e permanecer nessas armadilhas durante um período de tempo indeterminado, fisicamente falando, assim dessa forma designa-se esse estado como sendo metaestável [45]. O período de tempo que o elétron fica aprisionado na armadilha depende da localização da armadilha na banda proibida, a localização da armadilha é definida como sendo a energia E que nada mais é do que a distância que compreende desde o fundo da banda de condução até o nível onde a armadilha se encontra na banda proibida [47].

É necessário fornecer energia para que o elétron saia da armadilha para a banda de condução, no caso da termoluminescência esse estímulo é térmico, ou seja, ao fornecer calor ao sistema, ilustrado em (D), o elétron sai da armadilha para a banda de condução. Uma vez na banda de condução, o elétron pode atingir uma armadilha L, onde o elétron se recombina com o buraco e assim emite luz, como ilustrado em (E). [45,47]. A este processo de recombinação do par elétron-buraco na armadilha L dá-se o nome de recombinação indireta.

2.6-DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A difratometria de raios X (DRX) é uma das técnicas mais utilizadas para a caracterização de materiais, a qual consiste em incidir um feixe de raios X monocromático em uma amostra na forma *bulk*, pó, filme fino ou até mesmo um líquido. O comprimento de onda dos fótons que incidem na amostra deve possuir a mesma ordem de grandeza do espaçamento entre os átomos que constituem a rede cristalina [48].

Ao incidir o feixe de raios X na amostra, este vai interagir com os elétrons que constituem os átomos da rede cristalina. A interação do feixe de radiação incidente com os elétrons faz com que ocorram dois tipos de interferência: a interferência construtiva e a interferência destrutiva [49].

As interferências nada mais são do que a difração do feixe de raios X que incidem na estrutura cristalina. A estrutura cristalina é composta por átomos regularmente espaçados entre si, estes átomos são constituídos por elétrons e é a interação desse feixe com esses elétrons que determinam o tipo de interferência.

Quando esse elétron reemite, ou melhor dizendo, difrata o feixe incidente de tal forma onde a energia do feixe incidente é conservada, ou seja, não há perda de energia e além disso, quando os feixes difratados pelos demais elétrons apresentam-se na mesma direção, sobrepondo-se de tal forma a acrescentar, isto é, estão em fase, designa-se essa difração como sendo uma interferência construtiva, já que o feixe ao incidir nos elétrons não perde sua energia e apresenta à mesma fase, o único fator que é alterado é a direção do feixe incidente que é distinta da direção do feixe difratado. É como se os elétrons reemitsem o feixe que incide, só que da mesma forma apenas mudando a sua direção. Enquanto na interferência destrutiva, o elétron reemite o feixe que incide no cristal, sendo que este feixe difratado além de apresentar uma direção diferente, possui uma energia distinta da energia do feixe incidente, ou seja, ocorre perda de energia do feixe pelo elétron e o feixe difratado por cada elétron apresenta-se em direções opostas, assim dessa forma os mesmos se anulam, isto é, estão fora de fase [48,50].

Para que ocorra a interferência construtiva é necessário satisfazer a lei de Bragg, regida pela Equação (1).

$$n\lambda = 2d\sin\Theta \quad (1)$$

$$n = (1, 2, 3, \dots)$$

onde:

n – número inteiro

λ – comprimento de onda do feixe incidente

d – distância entre dois planos cristalinos

Θ – ângulo de incidência da radiação

Cada plano que constitui a rede cristalina do material pertence a um conjunto de planos (hkl) denominado de índices de Miller. Na Figura 10, pode-se observar uma representação esquemática do processo de interferência do feixe incidente nos planos cristalográficos, obedecendo à lei de Bragg.

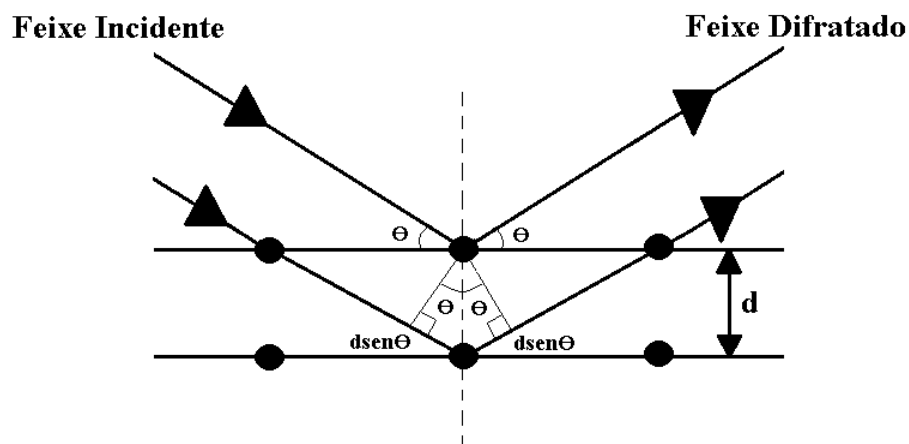


Figura 10: Esquema ilustrativo da difração de raios X.

A rede cristalina é constituída de átomos, estes por sua vez possuem elétrons, como os elétrons são responsáveis pela difração dos feixes e cada um dos planos cristalinos apresentam quantidades distintas de elétrons, isso significa que cada plano que compõe a rede apresentará uma intensidade do feixe difratado única e característica daquele plano [51].

2.7-ESPECTROSCOPIA RAMAN

Técnica usada para a caracterização de materiais, a espectroscopia Raman tem por finalidade obter informações a respeito dos elementos químicos que compõe a matéria em questão. Essa técnica permite constatar quais são os átomos que constituem a matéria e de que forma estes estão ligados [52].

A espectroscopia Raman compreende o mecanismo de incidência de um feixe de luz na matéria a ser analisada, cujos fótons apresentam mesma energia, isto é, um feixe monocromático. Quando o feixe monocromático incide na matéria ocorre um mecanismo de interação entre os fótons de luz incidente com os elétrons que integram a amostra. Esse mecanismo de interação existente entre o feixe incidente e os elétrons pode fazer com que os elétrons sofram alterações em suas energias vibracionais. Desse modo, a partir desse mecanismo de interação são produzidos fótons de luz cujos comprimentos de onda podem ser iguais ou diferentes ao do feixe incidente [53].

O campo elétrico da onda eletromagnética cria um momento de dipolo elétrico que por sua vez atua na polarização da amostra [54,55]. Depois que ocorre a interação do campo elétrico da onda do feixe incidente com os átomos que constituem a matéria, isso gera o que nomea-se como momento de dipolo induzido (μ), representado através da Equação 2.

$$\mu = \alpha E \quad (2)$$

onde:

μ – momento de dipolo induzido

α – polarizabilidade

E – campo elétrico

Os comprimentos de onda dos fótons espalhados pela amostra podem apresentar-se maiores, menores ou iguais ao do fóton incidente. Sabe-se que a energia do fóton é diretamente proporcional à frequência e inversamente proporcional ao comprimento de onda, assim quando a energia do fóton espalhado é igual à energia do fóton incidente, ou seja, ocorre o espalhamento elástico, denomina-se de espalhamento Raman Rayleigh. No espalhamento inelástico, ou seja, quando a energia do fóton

incidente é diferente da energia do fóton espalhado, designa-se este fenômeno de efeito Raman ou espalhamento Raman. O espalhamento Raman é dividido em: espalhamento Raman Stokes e espalhamento Raman anti-Stokes. No espalhamento Raman Stokes a energia do fóton espalhado é menor do que a energia do fóton incidente e no espalhamento Raman anti-Stokes a energia do fóton espalhado é maior do que a energia do fóton incidente [53,55,56]. Através da Figura 11 pode-se observar o esquema ilustrativo dos mecanismos de espalhamento.

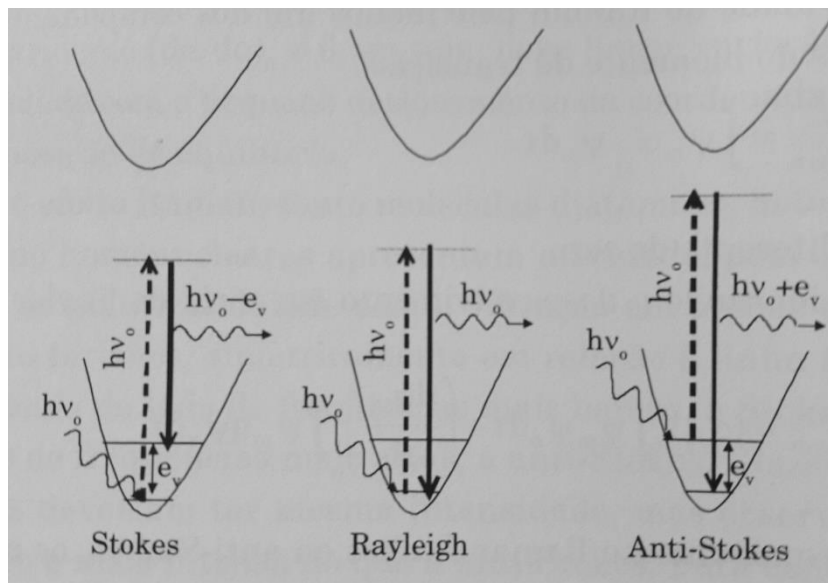


Figura 11: Esquema representativo dos processos de espalhamento Rayleigh e Raman (Stokes e Anti-Stokes) [56].

A energia do fóton incidente é representada por $h\nu_0$ e e_v compreende a diferença de energia entre o estado fundamental e vibracional excitado. No espalhamento Stokes o fóton do feixe de luz monocromática $h\nu_0$ encontra o elétron da amostra em seu estado fundamental, como o fóton é dotado de energia, essa energia é suficiente para que o elétron saia de seu estado fundamental para um estado que é designado como virtual ou ainda intermediário. Posteriormente o elétron decai para um estado designado como vibracional excitado. Vale ressaltar que a energia do fóton emitido, através da transição do elétron do estado virtual para o estado vibracional excitado, faz com que o mesmo emita um fóton cuja energia é menor do que a energia do fóton incidente, isto é, $(h\nu_0 - e_v) < (h\nu_0)$. Já no espalhamento Raman Rayleigh o fóton monocromático incidente $h\nu_0$ encontra o elétron em seu estado fundamental o

mesmo é levado para o estado virtual em virtude da energia do fóton incidente e esse elétron retorna para seu estado fundamental emitindo assim um fóton cuja energia é exatamente igual à energia do fóton incidente, isto é, $(h\nu_0) = (h\nu_0)$. Por fim, no espalhamento Raman Anti – Stokes o fóton monocromático incidente $h\nu_0$ encontra o elétron em seu estado vibracional excitado, o mesmo é promovido ao estado virtual e posteriormente decai para o estado fundamental emitindo um fóton cuja energia é maior do que a energia do fóton incidente, isto é, $(h\nu_0 + e_v) > (h\nu_0)$ [53,56].

Sabe-se que a estrutura cristalina é composta por uma rede de átomos que se encontram regularmente espaçados, esses átomos sofrem o que designamos de vibração, que nada mais é do que o movimento desses átomos na rede cristalina. Esse movimento gera uma vibração, imagine cada átomo se deslocando e conseqüentemente produzindo uma vibração que apresenta uma frequência específica e isso acaba gerando uma onda, onde essa onda permeia a rede cristalina, a esta onda dá-se o nome de fônons [55,56].

Em si tratando de espectroscopia Raman existe dois tipos de modos vibracionais denominados de ótico e acústico, também sendo designados como fônons óticos e acústicos, já que o fônnon é um modo de vibração. O modo vibracional acústico corresponde ao movimento dos átomos em uma mesma fase, já o modo vibracional ótico corresponde ao movimento dos átomos em fases diferentes, isto é, fora de fase. Esses dois modos de vibração podem ser classificados segundo o movimento dos átomos em relação à direção de propagação da onda, assim dessa forma podem ser designados como: longitudinal acústico, longitudinal ótico, transversal acústico e transversal ótico, respectivamente representados com as iniciais: LA, LO, TA e TO [55,56]. Quando os átomos que constituem matéria oscilam em paralelo à direção da onda dá-se o nome de longitudinal, já quando os oscilam de forma perpendicular dá-se o nome de modo transversal [53,56]. Na Figura 2 é possível observar os modos vibracionais pertencentes a uma célula unitária.

	Acústico	Ótico
Longitudinal	 (LA)	 (LO)
Direção de propagação		
Transversal	 (TA)	 (TO)

Figura 12: Ilustração dos modos vibracionais: longitudinal acústico (LA), longitudinal ótico (LO), transversal acústico (TA) e transversal ótico (TO). A seta preta indica a direção de propagação da onda [57].

2.8-CÓDIGO RGB DE CORES

A sigla RGB, do inglês significa *red*, *green* e *blue*, ou seja, vermelho, verde e azul, respectivamente. Essas três cores são consideradas cores primárias, isto é, são cores que não podem ser obtidas através da mistura de outras cores.

O processo de obtenção de uma cor se dá através de duas formas: a pigmentação e por meio da luz. A pigmentação é a mistura de cores, é um processo utilizado em pinturas, enquanto a formação de cores por luz utiliza como base a mistura cromática das três cores primárias (vermelho, verde e azul) e é um processo utilizado em câmeras digitais, computadores, televisões, fotografias, vídeo, cinema, dentre outras tecnologias. O código de cores RGB é um modelo matemático usado para descrever as cores que são usadas em equipamentos tecnológicos, cujo processo de obtenção da cor se dá através da luz. Nesse modelo, a formação das cores se dá através da adição das cores primárias vermelho, verde e azul entre si [58,59].

As cores que constituem o código RGB podem ser representadas através de duas notações: a base hexadecimal e a base decimal. A representação usando a base hexadecimal é apresentada utilizando-se seis dígitos, onde os dois primeiros dígitos se

referem à cor vermelha (R-red), os dois segundos dígitos se referem à cor verde (G-green) e os dois últimos dígitos se referem a cor azul (B-blue). Esses dígitos podem assumir valores de 0 até F e compreendem: 0,1,2,3,4,5,6,7,8,9,A,B,C,D,E,F. Os seis dígitos que representam a cor usando a base hexadecimal deve ser precedido do símbolo: # (jogo da velha, octothorpe ou hashtag). Os dígitos 00 representam a ausência da respectiva cor primária, enquanto os dígitos FF representam a contribuição máxima da respectiva cor primária [59,60].

A representação das cores do código RGB utilizando a notação da base decimal é apresentada utilizando-se apenas três dígitos separados por vírgulas, onde o primeiro dígito se refere à cor vermelha, o segundo dígito a cor verde e o terceiro a cor azul. Cada um desses dígitos assume valores que podem variar de 0 até 255, onde o zero representa a ausência da respectiva cor primária e o 255 representa a contribuição máxima da respectiva cor primária [60]. A Tabela 1 apresenta algumas cores com a respectiva representação na base hexadecimal e decimal.

Nome da Cor	RGB Hexadecimal	RGB Decimal	Cor
Branco	#FFFFFF	255,255,255	
Preto	#000000	0,0,0	
Vermelho	#FF0000	255,0,0	
Verde	#00FF00	0,255,0	
Azul	#0000FF	0,0,255	
Amarelo	#FFFF00	255,255,0	
Magenta	#FF00FF	255,0,255	
Cyan	#00FFFF	0,255,255	
Aquamarine	#70DB93	112,219,147	
Bronze	#DB9370	219,147,112	
Escarlata	#8C1717	140,23,23	
Caqui	#9F9F5F	159,95,159	

Tabela 1: Tabela contendo algumas cores RGB [61].

Pode-se observar por meio da Tabela 1 que as cores: amarelo, magenta e ciano (ciano) resultam da adição de duas cores primárias (vermelho, verde e azul), a estas cores dá-se o nome de cores secundárias. Com diferentes contribuições dessas três cores é possível obter uma grande variabilidade de cores [62]. Na Figura 13 pode-se observar a representação das cores primárias e secundárias, lembrando-se que a cor branca não é uma cor secundária e sim resultante da contribuição máxima das três cores primárias.

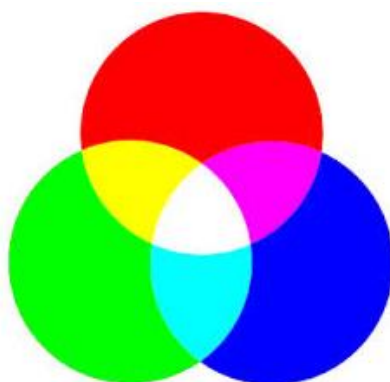


Figura 13: Círculos cromáticos RGB [58].

O espaço de cores no modelo RGB pode ser representado através de um cubo de cores constituído por três eixos (x,y,z), onde o eixo x representa a cor vermelha (R-red), o eixo y representa a cor verde (G-green) e o eixo z representa a cor azul (B-blue).

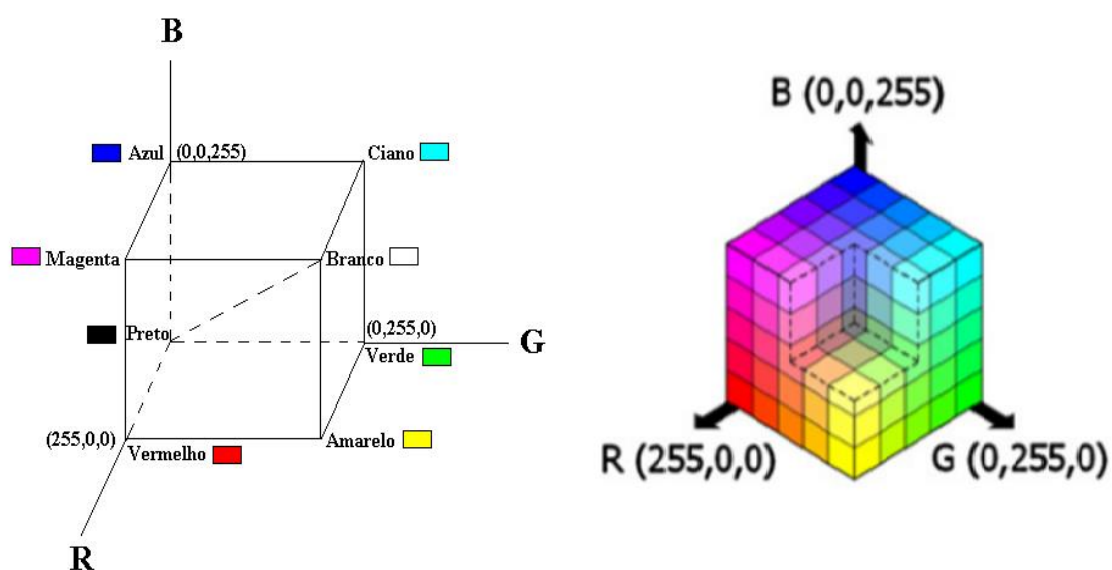


Figura 14: Sistema tridimensional de mistura de cores do sistema RGB [62,63].

A diagonal ou vetor contido dentro do cubo de cores é composta pelos tons de cinza que compreendem desde o vértice preto ao vértice branco. Os três vértices localizados nos eixos (XYZ-RGB) que constituem o cubo de cores são compostos pelas cores primárias: vermelho, verde e azul, enquanto os outros vértices do cubo, exceto o vértice preto e o branco, são compostos pelas cores secundárias: magenta, amarelo e ciano. A cor preta no código RGB de cores é representado pela ausência das três cores primárias, em virtude disso a origem do cubo de cores RGB apresenta em sua origem o vértice preto. Como a cor branca é representada pela contribuição máxima das três componentes RGB então o vértice branco se localiza na extremidade do vetor referente à diagonal do cubo de cores [64].

Em 1931 a CIE (Comissão Internacional de Iluminação) estabeleceu uma representação gráfica no plano cartesiano denominado de diagrama de cromaticidade. Na Figura 15 é possível observar o diagrama de cromaticidade que é uma representação gráfica dos valores denominados de triestímulos, ou seja, das três cores primárias (vermelho, verde e azul) [62].

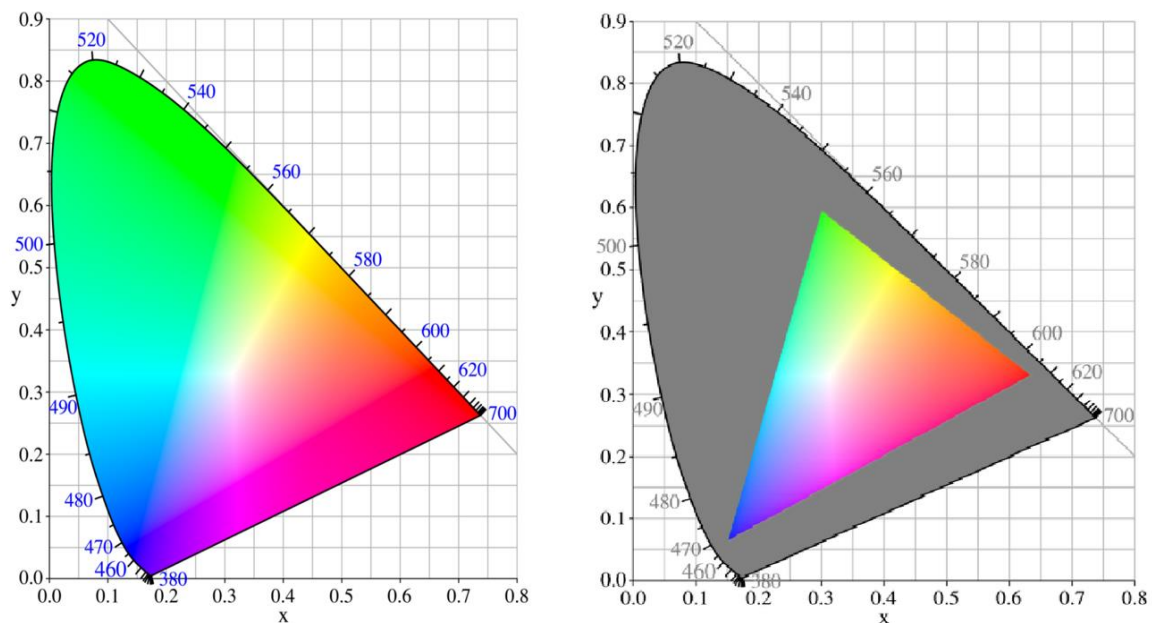


Figura 15: Diagrama de cromaticidade (CIE) e triângulo RGB no interior do diagrama [65,66].

O diagrama de cromaticidade é composto em seu entorno por valores que compreendem valores de espectro de luz visível, enquanto a linha de base representa a mistura de diversas proporções de azul e vermelho, resultando assim em tons de púrpura, onde a essa linha dá-se o nome de linha púrpura [67,68]. O modelo RGB de cores está contido nesse triângulo que também é chamado de gamut, o mesmo apresenta todas as cores existentes em um sistema RGB de cores [62,69].

3-ESTADO DA ARTE

A origem da luminescência verde em ZnO ainda é motivo de discordâncias entre muitos autores, isto é ocasionado em virtude desse tipo de luminescência ser atribuída a defeitos intrínsecos do ZnO. Alguns autores reportam esta como sendo proveniente de vacâncias de oxigênio e outros como sendo vacâncias de zinco. A radioluminescência e o DRX de amostras de óxido de zinco em forma de pó obtidas através da rota sol-gel proteica são exibidos na Figura 16. Nota-se que à medida que a temperatura do tratamento térmico, aumenta o sinal radioluminescente também aumenta. Além disso, as amostras cujos tratamentos térmicos foram de 500 e 600°C, não é possível observar o fenômeno da radioluminescência, em virtude da não formação das fases cristalinas referentes ao óxido de zinco. Para as demais amostras, observou-se que o sinal radioluminescente está centrado em torno de 550 nm e aumenta sua intensidade conforme o aumento da temperatura, o que é condizente com o DRX das amostras, já que a partir de 800° C observa-se a fase cristalina hexagonal wurtzita. O pó de ZnO tratado a partir de 1000°C relatado pelos autores apresenta uma coloração fortemente amarelada, que é justificada pelos mesmos como sendo oriunda de defeitos existentes nas amostras em virtude da saída do enxofre. Consequentemente acarreta um aumento das vacâncias de oxigênio ocasionando assim uma emissão radioluminescente do óxido de zinco centrada no verde do espectro visível [4].

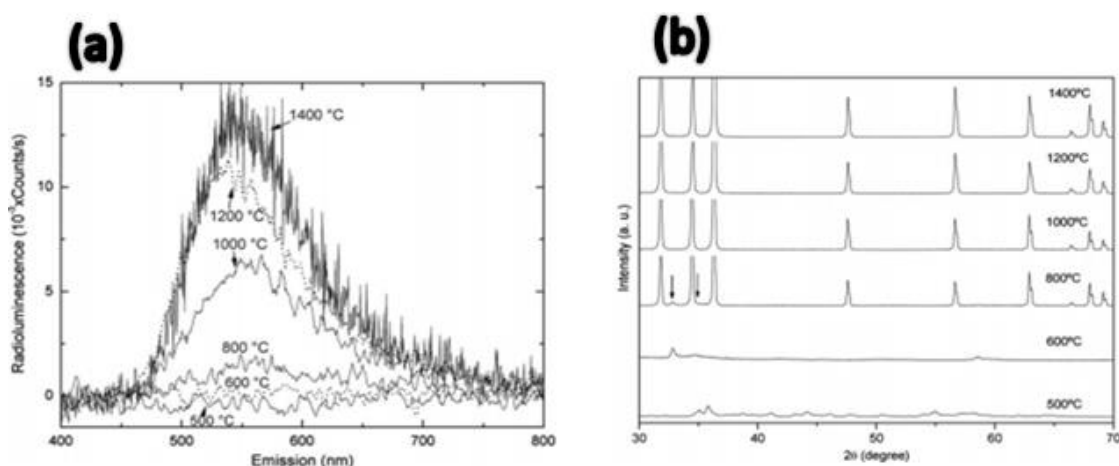


Figura 16: Medições de radioluminescência normalizadas pelo tempo de exposição, em (a). Medidas de difração de raios X de ZnO aquecido no ar a 500, 600, 800, 1000, 1200 e 1400 ° C por 1h, em (b) [4].

A radioluminescência de amostras cerâmicas de óxido de zinco é exibida na Figura 17. Elas foram obtidas a partir de nanopós utilizando duas rotas distintas, onde a

cerâmica 1 utiliza o método de evaporação por feixe de elétrons e a cerâmica 2 utiliza o método de deposição de vapor físico solar, designado com a sigla SPVD. Na Figura 17 (a), observa-se que o pico radioluminescente, responsável pela luminescência verde, é o resultado da contribuição de dois picos. Já na Figura 17 (b), observa-se os espectros de radioluminescência, para a amostra 2 que são constituídos de dois picos, a aproximadamente 2,12 e 2,35 eV. O *inset* retrata o comportamento do pico de 2,35 eV em função do intervalo de tempo em que a amostra é exposta a radiação X. Segundo os autores, certifica-se a questão da não linearidade do crescimento do pico a 2,35 eV bem como, a sua posterior saturação após 10 minutos de irradiação. Além disso, os mesmos afirmam que as amostras estudadas apresentam centros de luminescência em comum, bem como a existência quantitativamente restrita de armadilhas de elétrons nas amostras, refletindo dessa forma na saturação do sinal radioluminescente [11].

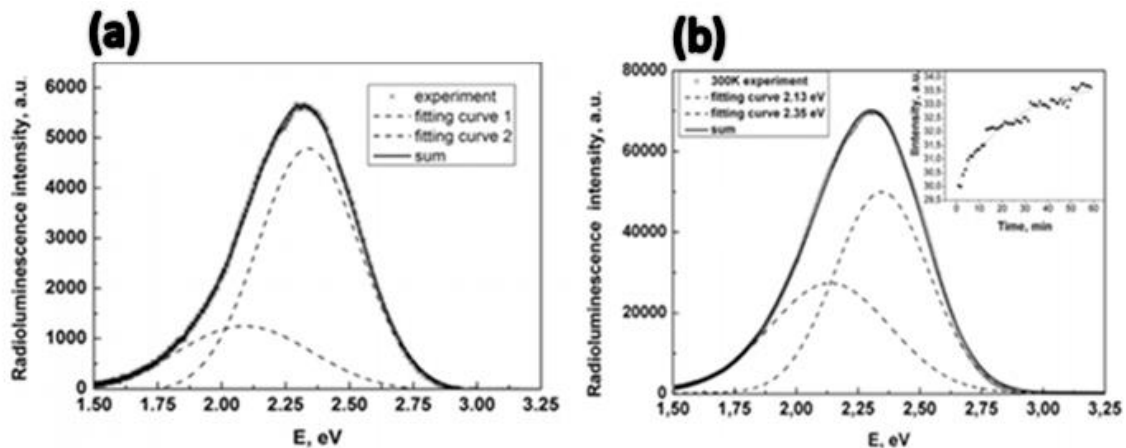


Figura 17: Espectro de radioluminescência a 300 K para a amostra 1, em (a). Espectro de radioluminescência a 300 K para a amostra 2, em (b), onde o *inset* mostra a dependência da intensidade com o tempo de irradiação [11].

Medidas de termoluminescência também foram realizadas pelos mesmos autores e são exibidas na Figura 18 onde é possível observar as curvas de brilho, respectivamente, para a cerâmica 1 e para a cerâmica 2. Observou-se que o pico principal da TL para a cerâmica 1 encontra-se a 410 K, além disso, notou-se a existência de picos TL a 370, 420 e 480 K. A cerâmica 2 apresenta um pico principal de TL em torno de 380 K e outros dois a 370 e 400 K. Os autores constataram que tanto a rota bem como os precursores utilizados na síntese das cerâmicas, interfere nas propriedades dosimétricas das amostras [11].

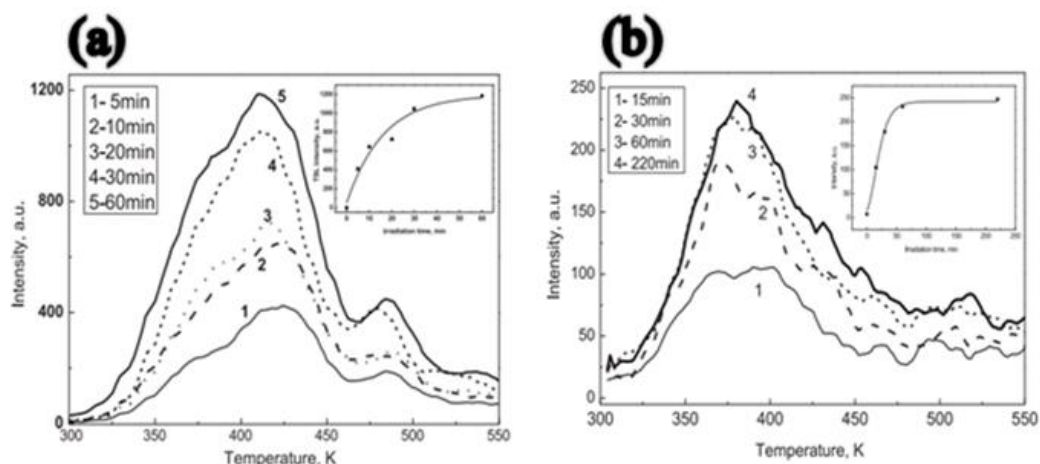


Figura 18: TSL e dependência da intensidade TSL com o tempo de irradiação (*inset*) para a cerâmica 1, em (a). TSL e dependência da intensidade TSL com o tempo de irradiação (*inset*) para a amostra 2, em (b) [11].

Amostras de ZnO em forma de pastilha produzidas através de síntese com produto químico e sob distintas temperaturas de tratamento foram investigadas por meio de TL e de dose resposta, conforme a Figura 23. As maiores intensidades TL são observadas para a amostra tratada a 1173 K. Além disso, com as curvas de dose-resposta das amostras de ZnO a diferentes temperaturas, os autores constataram que a amostra tratada a 1173 K responde da forma mais linear possível dentre as amostras analisadas, além de ressaltarem o potencial do ZnO em dosimetria TL [72].

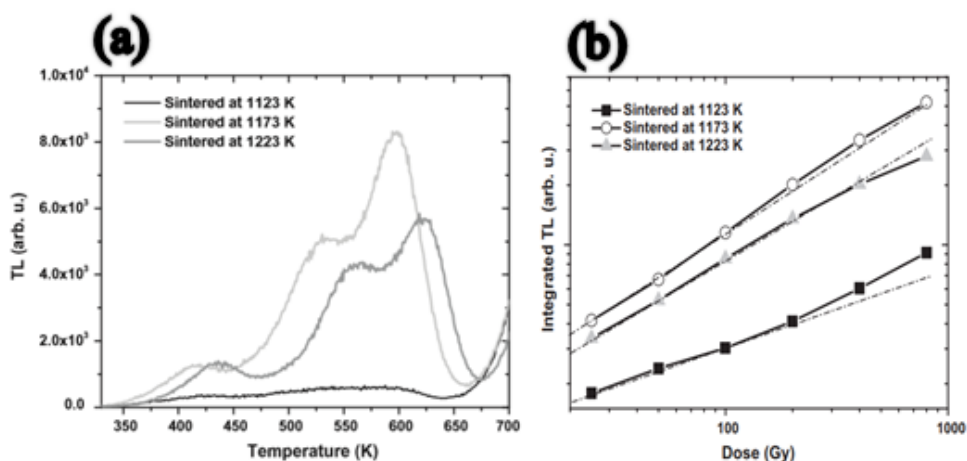


Figura 19: Curvas de brilho de amostras em forma de pastilha de ZnO sinterizadas a diferentes temperaturas, após serem expostas a 100 Gy de irradiação de partículas beta, em (a). Termoluminescência integrada de amostras de ZnO submetidas a diferentes temperaturas de sinterização em função da dose, de 25 até 800 Gy de partículas beta, em (b) [72].

A fotoluminescência com emissão no laranja e verde de filmes finos de ZnO obtidos através de spray pirólise é apresentada na Figura 20. Nota-se em (a), que a menor emissão PL, indicada pela curva 1, apresenta uma emissão diminuta em 630 nm equivalente a um vermelho-alaranjado, enquanto a curva 2 representa a emissão em torno de 640 nm, equivalente ao laranja. Por outro lado, a curva 3 exibe uma emissão verde centrada em aproximadamente 510 nm. Os autores atribuíram essa luminescência verde como sendo originária de defeitos como a vacância de oxigênio (VO), enquanto a luminescência laranja é atribuída ao excesso de oxigênio. Em (b), é possível observar que à medida que a temperatura do tratamento térmico aumenta ocorre um deslocamento das emissões do laranja para o verde. A ocorrência foi oriunda como sendo oriunda da perda de oxigênio da amostra, aumentando assim as vacâncias de oxigênio e por consequência ocorre à emissão no verde, já que a mesma é proveniente de defeitos intrínsecos [8].

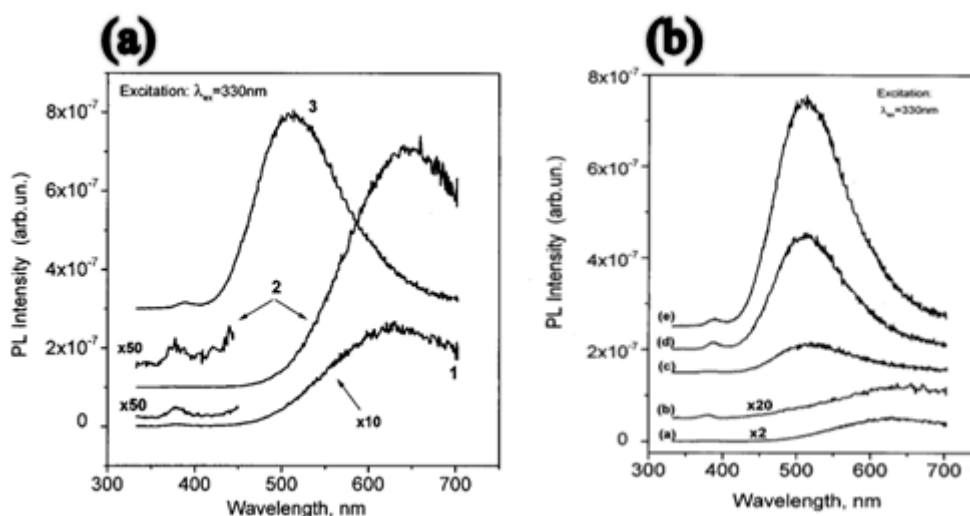


Figura 20: Fotoluminescência de três tipos de filmes de ZnO não dopados à temperatura ambiente. A curva (1) é para um filme crescido a 190 ° C, (2) e (3) são filmes laranja e verdes, em (a). Espectros de fotoluminescência de filmes de ZnO não dopados crescidos a 190 ° C e recozidos em gás de formação a diferentes temperaturas: (a) como crescido, (b) recozido a 400 ° C, (c) 2600 ° C, (d) 2700 ° C, (e) 2750 ° C, em (b) [8].

Amostras de ZnO em forma de filmes são obtidos por meio da deposição química de vapor orgânico é apresentada na Figura 21. Nota-se a presença de duas bandas de emissão, a primeira centrada no UV que é referente ao filme de ZnO não recozido e uma segunda banda de emissão centrada no verde, referente ao filme de ZnO

recozido em oxigênio. A emissão centrada no verde não é proveniente das vacâncias de oxigênio, pois com o aumento da atmosfera de oxigênio isso induz um aumento de vacâncias de zinco e uma consequente redução das vacâncias de oxigênio e zinco intersticial, identificando assim que a emissão no verde é oriunda da vacância de zinco (V_{Zn}) [10].

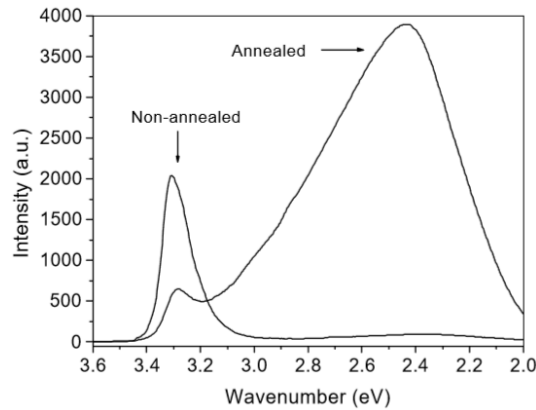


Figura 21: Espectros PL de temperatura ambiente de um filme de ZnO crescido e filme de ZnO recozido em oxigênio [10].

A luminescência verde de filmes finos de ZnO recozidos em ar e em oxigênio para distintas temperaturas é apresentada na Figura 22. Ambos os filmes exibiram bandas centradas no ultravioleta e no verde do espectro visível. A emissão verde (2,38 eV) é oriunda de defeitos, contudo os autores acreditam que estas emissões não são provenientes das vacâncias de oxigênio e nem do zinco intersticial e sim a outros tipos de defeitos intrínsecos como vacância de zinco e oxigênio intersticial [70].

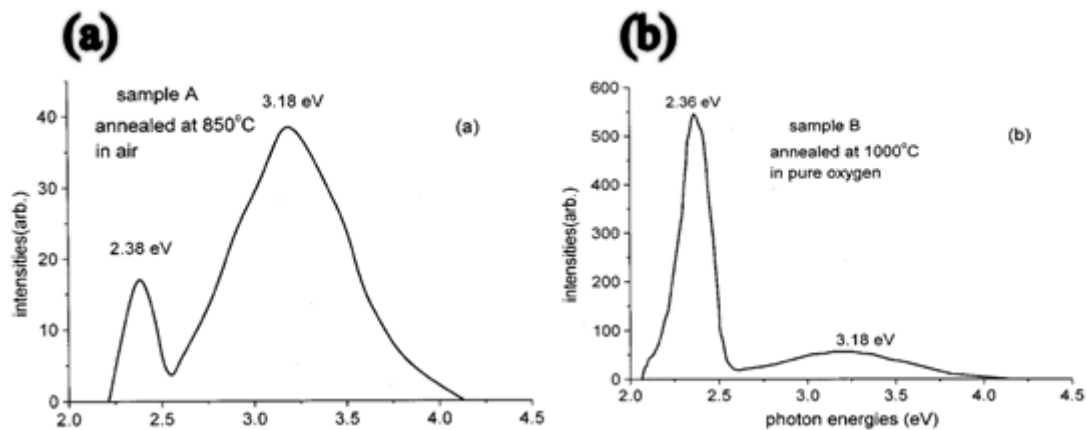


Figura 22: Espectros de PL das amostras recozidas em ar a 850 ° C, em (a) e em atmosfera de oxigênio a 1000 ° C, em (b) [70].

Na Figura 23 é exibido o DRX de amostras em forma de pó de óxido de zinco dopado com óxido de túlio (Tm_2O_3), obtidos através do método de estado sólido. Para as amostras dopadas cuja concentração abrange de 1 a 4% existem somente os picos relativos ao óxido de zinco. Entretanto para as concentrações entre 5 e 6%, observou-se claramente a presença de picos referentes ao óxido de túlio. A questão da dificuldade na dopagem que se utiliza de íons terras raras, como o túlio, é comentada como sendo oriunda da diferença existente entre o raio iônico do íon de túlio e do íon de zinco, isso acaba refletindo em uma complexidade na dopagem [16].

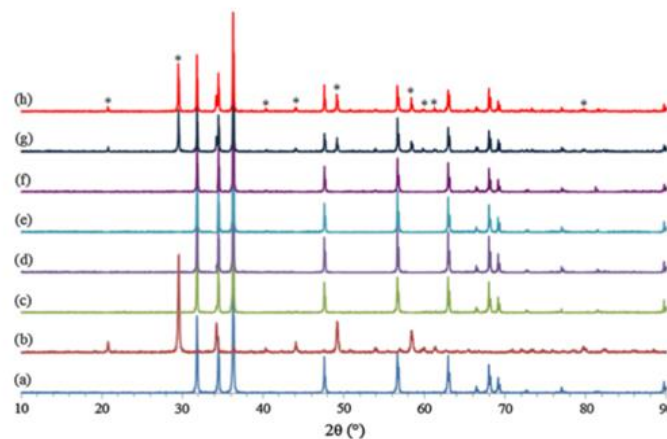


Figura 23: DRX padrão para: (a) ZnO não dopado, (b) Tm_2O_3 puro, (c) 1% mol, (d) 2% mol (e) 3% mol, (f) 4% mol, (g) 5% mol, (h) 6% mol ZnO dopado com Tm_2O_3 (após aquecimento a 1000 °C) (Asterisco picos de Tm_2O_3) [16].

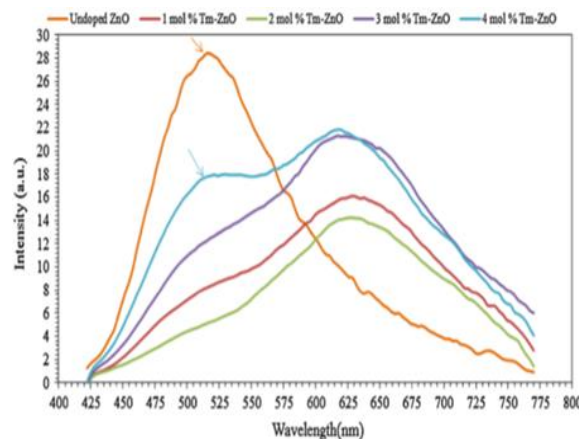


Figura 24: Espectro de emissão PL de ZnO puro e de ZnO dopado 1, 2, 3 e 4%mol de Tm_2O_3 [16].

A Figura 24 mostra os espectros de emissão PL das amostras dopadas de 1 até 4% com $\lambda_{\text{exc}} = 325\text{nm}$. O aumento da concentração do dopante provoca um crescimento na intensidade PL dos espectros de emissão, contudo a amostra dopada a 2% não

apresenta o mesmo comportamento. Dentre todas as concentrações de dopantes analisadas, a que teve destaque foi a do ZnO:TM₂O₃ a 4%, onde a mesma apresenta um pico em 515nm, que é originário da transição $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ do íon de túlio (Tm³⁺). A emissão da amostra pura de ZnO centrada no verde do espectro visível está correlacionada a vacância de oxigênio (V_O), o qual é um defeito primordialmente necessário para esta emissão [16].

Propriedades fotoluminescentes de nanoestruturas de ZnO:Tm³⁺ são exibidos na Figura 25. A dopagem com o íon de túlio contribui para a diminuição dos defeitos em ZnO, reduzindo assim a emissão da luminescência de defeito e um aumento da emissão no UV, além disso, emissões intra-configuracionais do íon de túlio são identificadas [71].

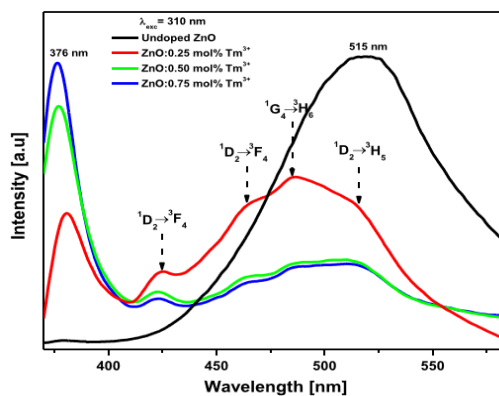


Figura 25: Espectros de emissão de PL da temperatura ambiente de nanoestruturas de ZnO dopadas com Tm³⁺ sob $\lambda_{exc} = 310$ nm [71].

Um novo sistema de dosimetria de raios gama tendo como princípio técnicas de colorimetria ou simplesmente um código RGB de cores foram investigados. Para a execução das medidas, foram utilizados 6 padrões de cores ao fundo das amostras de vidro irradiadas. Na Figura 26 são exibidas as fotografias da amostra de vidro irradiada a 5.3kGy com 6 padrões de cores distintos. A partir dos valores das intensidades RGB foram construídas curvas de calibração que correspondem a análise das intensidades das imagens obtidas dos vidros irradiados com doses na faixa de 0 a 24kGy. Na Figura 27 observam-se curvas de calibração relacionadas a dois dos padrões de cores utilizados pelos autores [73].

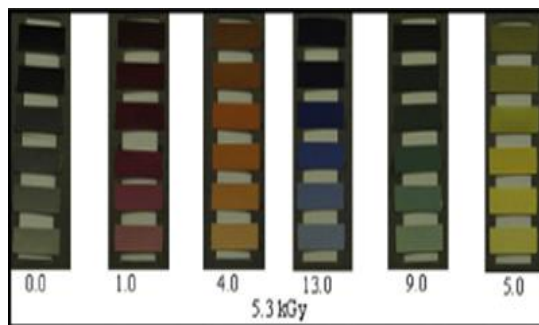


Figura 26: Fotografias das amostras de vidro, após irradiação a 5.3kGy, sobre os padrões de cores [73].

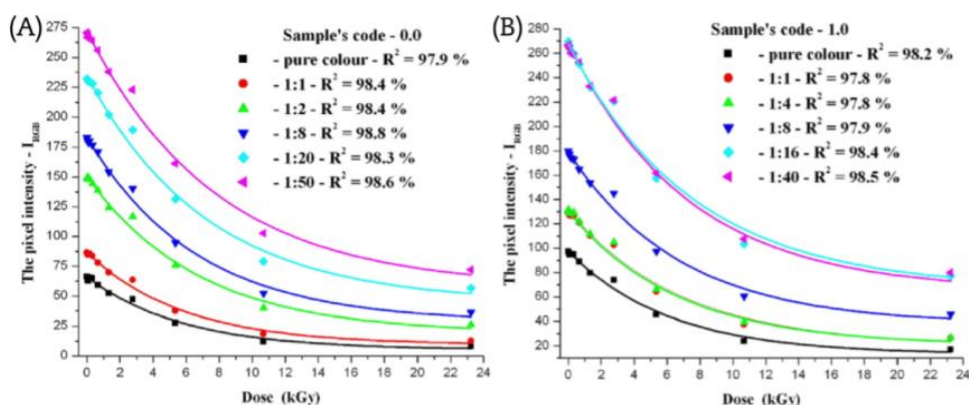


Figura 27: Curvas de calibração das intensidades das amostras de vidro, sobre 6 padrões de cores, em função da dose absorvida. Em (A) o padrão de cor utilizado é 0.0, em (B) o padrão de cor 1.0 [73].

As curvas de calibração representam a intensidade RGB em função da dose absorvida pelas amostras de vidro. É perceptível que à medida que a dose absorvida pelos vidros aumenta a intensidade RGB diminui, isso é de certa forma consistente com o esperado. À medida que a dose de radiação gama aumenta o grau de enegrecimento do vidro também aumenta e assim dessa forma a intensidade do padrão de cor, quando o vidro é colocado sobre este, diminui. O método proposto pelo autor quando comparado com o método clássico de detecção de radiação gama exibe um comportamento condizente com o que se espera de um dosímetro [73].

4-MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostras

As cerâmicas de óxido de zinco (ZnO) e óxido misto ($\text{ZnO-Tm}_2\text{O}_3$), cuja concentração em massa do óxido de túlio (Tm_2O_3) é de 5%, foram fornecidas pela empresa Macashew Tecnologias. Elas foram produzidas pela rota do estado sólido pela mistura dos óxidos, prensagem e sinterização a 1000°C .

4.2-Difração de Raios X (DRX)

A medida de difração de raios X (DRX) da cerâmica de óxido misto ($\text{ZnO-Tm}_2\text{O}_3$) foi realizada em condições ambientes no difratômetro de raios X Brucker modelo D8 ADVANCE, cuja linha de emissão utilizada foi $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$), com tensão e corrente de operação a 40kV/40mA. A geometria Bragg-Brentano foi utilizada para a realização das medidas com o ângulo 2θ variando na faixa de 20 a 80° e passos de $0,02^\circ$.

4.3-Espectroscopia Raman

A medida de espectroscopia Raman da cerâmica de óxido misto ($\text{ZnO-Tm}_2\text{O}_3$) foi realizada em temperatura ambiente no espectrômetro Raman modelo Optics Senterra da Brucker, utilizando um laser cuja emissão apresenta um comprimento de onda equivalente a 785 nm e a potência do equipamento a 100 mW.

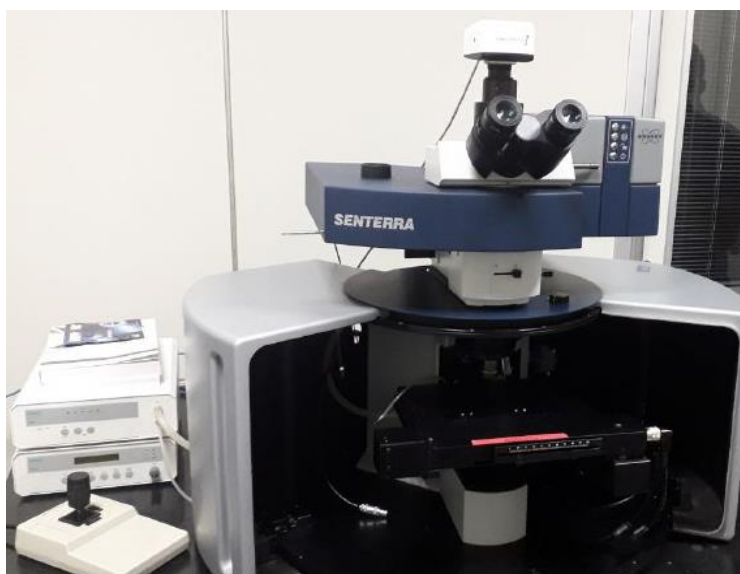


Figura 28: Espectrômetro Raman do Núcleo de Petróleo e Gás (NUPEG) da UFS.

4.4-Radioluminescência (RL)

As medidas de radioluminescência (RL) das cerâmicas de óxido de zinco (ZnO) e do óxido misto (ZnO-Tm₂O₃) foram realizadas utilizando a fonte de radiação X do equipamento de difração de raios X (DRX), onde variou-se a corrente do equipamento de 10 a 50 mA a uma taxa de 10 mA, mantendo-se a tensão do tubo de raios X fixa a 40 kV. O sistema para a execução das medidas de radioluminescência compreende o difratômetro de raios X associado a um sensor fibra ótica, posicionado estrategicamente de tal forma a coletar os fótons de luz que emanam da amostra (quando esta é exposta a radiação ionizante), acoplado a um espectrômetro *Ocean Optics Spectra Suite*.

4.5-Termoluminescência (TL)

A medida de termoluminescência (TL) da cerâmica de óxido misto (ZnO-Tm₂O₃) foi realizada no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) do estado de São Paulo, onde a amostra foi irradiada com doses na faixa de 10 a 1600 Gy através da fonte beta (⁹⁰Sr+⁹⁰Y) da leitora TL/OSL da Risø fabricado pela DTU Nutech.

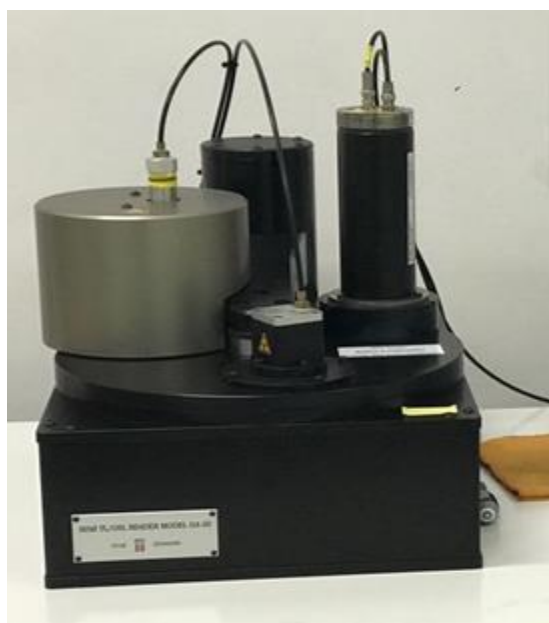


Figura 29: Leitora TL/OSL da Risø do Centro de Metrologia das Radiações (CMR) do IPEN-SP.

4.6-Aquisição e Análise das Imagens – Radiocolorimetria RGB

A determinação do código RGB de cores é realizada através de imagens obtidas por meio de fotografias digitais capturadas durante a exposição das cerâmicas a radiação X, cuja fonte de excitação utilizada é proveniente do tubo do equipamento de difração de raios X (DRX). Este método é chamado de Radiocolorimetria RGB.

As amostras de óxido de zinco (ZnO) e óxido misto ($\text{ZnO-Tm}_2\text{O}_3$) foram dispostas em uma espécie de máscara com duas aberturas, uma para o ZnO e outra para o $\text{ZnO-Tm}_2\text{O}_3$. A máscara contendo as duas amostras é colocada sobre o porta amostra do difratômetro, e ajustadas de tal forma que ambas recebam a radiação. A distância entre o tubo e a máscara foi de 345 mm e, além disso. O tubo de raios X foi posicionado a 90° em relação à superfície da amostra, correspondendo a uma incidência frontal.

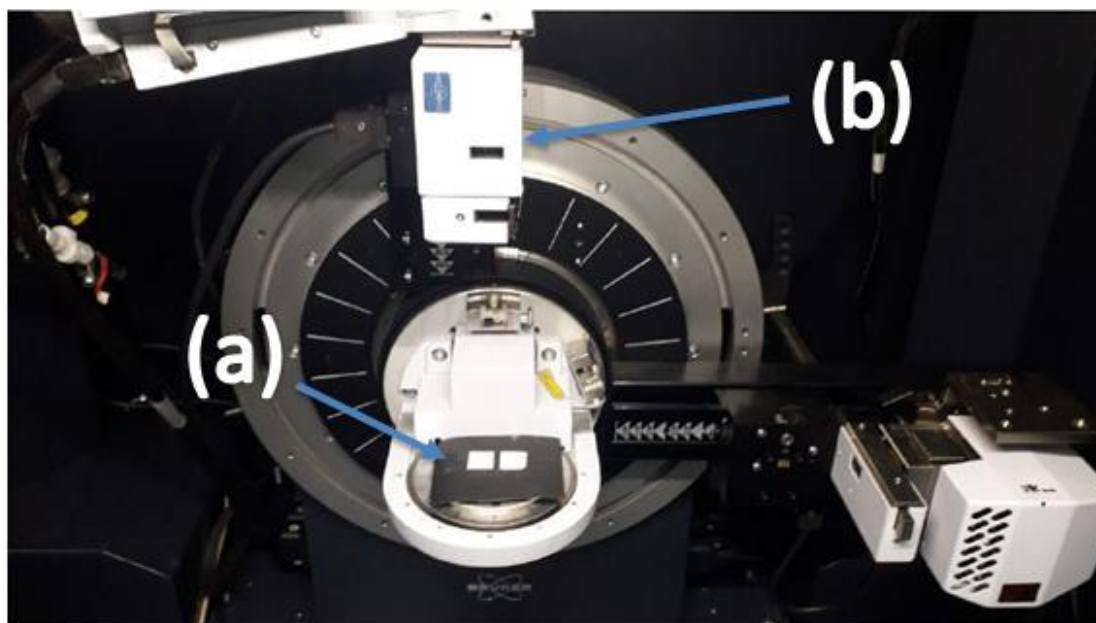


Figura 30: Máscara contendo as amostras (a direita o $\text{ZnO-Tm}_2\text{O}_3$ e a esquerda o ZnO) dispostas sobre o porta amostra do difratômetro (DRX) em (a) e tubo de raios X do equipamento em (b).

A aquisição das imagens transcorreram-se por meio de uma câmera digital Canon modelo PowerShot SX40HS, posicionada com o auxílio de um tripé dentro do equipamento de difração de raios X (DRX). Durante a realização das fotografias as lâmpadas da sala foram desligadas assim como a sinalização visual dos leds do tubo do equipamento foi coberta para que não pudessem interferir no processo de aquisição das fotografias.

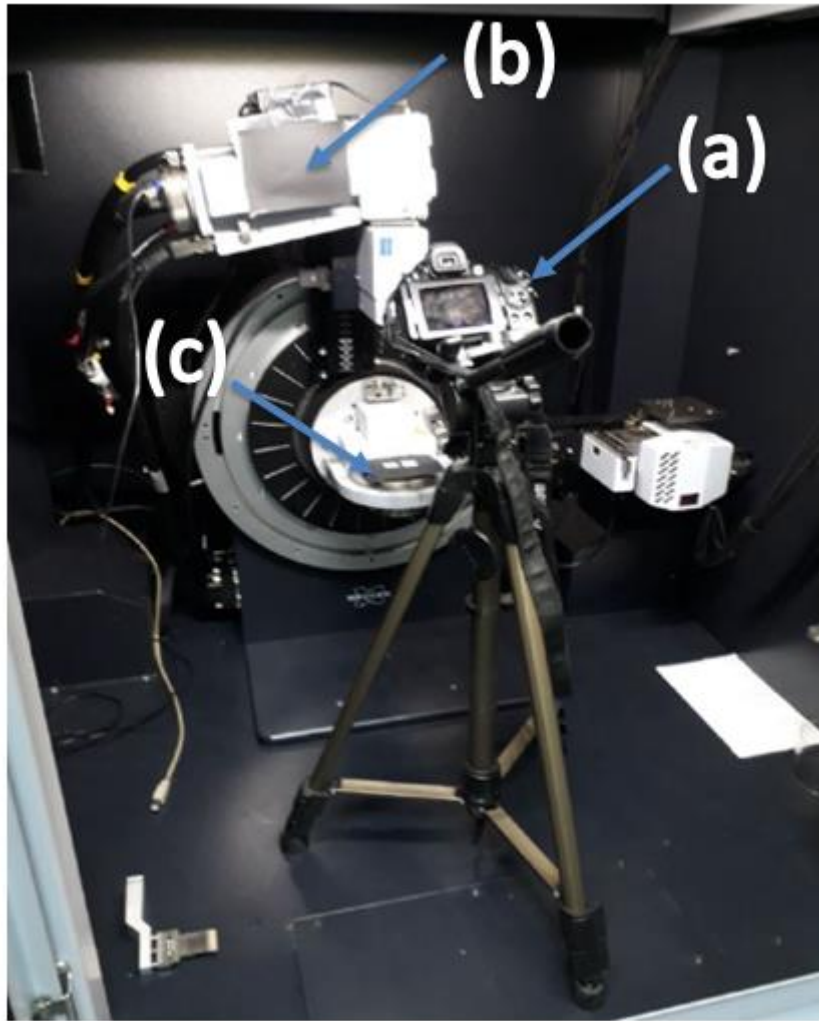


Figura 31: Câmera utilizada para as fotografias apoiada no tripé em (a), máscara utilizada para cobrir a sinalização dos leds do braço do equipamento em (b) e máscara com as amostras dispostas sobre o porta amostra em (c).

As fotografias das amostras radioluminescentes foram obtidas variando-se basicamente 2 parâmetros do tubo de raios X do equipamento: a tensão (kV) e a corrente (mA). Foram realizadas 4 rodadas para a aquisição das imagens, onde a cada rodada foram obtidas 18 fotografias referentes a cada um dos valores de corrente em um intervalo de 6 a 40 mA com passos de 2 mA e a tensão fixa. Na primeira rodada o valor de tensão foi de 20 kV, na segunda 30 kV, na terceira 40 kV e na quarta rodada 50 kV.

Durante o processo de captura das imagens o uso de uma luz LED tornou-se um artifício necessário. Ele foi direcionado a amostra, e teve por finalidade ajudar a focalizar e manter o padrão das imagens adquiridas devido ao ambiente escuro. O modo de captura das imagens obtidas pela câmera utiliza um temporizador de 15 segundos. Nos momentos que antecedem o início da contagem pela câmera, a luz LED foi

direcionada a amostra e através do acionamento do botão da câmera dá-se início a contagem de 15 segundos. A porta do equipamento foi fechada, e por meio de um comando no computador iniciou-se a emissão de raios X, no momento em que a câmera emitiu um sinal sonoro, indicando a posterior captura da imagem, a luz LED é desligada, e após alguns segundos a câmera registra a imagem.

Os parâmetros utilizados na câmera para a obtenção das imagens foram:

- Câmera - Canon PowerShot SX40HS
- Objetiva - equivalente a 4,3-150,5 mm
- Exposição - f/8, 15 s e ISO 100

Todas as imagens adquiridas foram analisadas em um computador de uso pessoal por meio da ferramenta de seleção de cores (conta-gotas) do software Corel Draw. Usando o cursor do mouse sobre a área desejada das amostras na imagem foi obtida a contribuição de cada uma das componentes RGB que constituem a cor. Para cada uma das imagens obtidas foram realizadas 10 medidas em torno do centro de cada uma das amostras de ZnO e ZnO-Tm₂O₃, em seguida calculou-se as médias referentes a cada uma das componentes RGB. Assim os valores de intensidade para cada uma das componentes separadamente: I_R , I_G , I_B e por meio desses valores a intensidade RGB foi calculada através da equação 3:

$$I_{RGB} = ((I_R)^2 + (I_G)^2 + (I_B)^2)^{1/2} \quad (3)$$

onde:

I_{RGB} – intensidade RGB

I_R – intensidade da componente R (red)

I_G – intensidade da componente G (green)

I_B – intensidade da componente B (blue)

4.7-Fotoluminescência (PL)

As medidas de fotoluminescência foram realizadas na cerâmica de óxido misto (ZnO-Tm₂O₃) a temperatura ambiente no espectrofluorímetro *Jasco Parts Center* modelo FP-8600 (DQI – UFS), cuja fonte de luz utilizada fora uma lâmpada de xenônio de 150W de potência, enquanto a velocidade de varredura ocorreu a uma taxa de 20nm/min.

5-RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1-Radioluminescência (RL)

Radioluminescência da cerâmica de óxido misto (ZnO-Tm₂O₃)

O crescimento da radioluminescência da cerâmica de óxido misto (ZnO-Tm₂O₃) foi investigada variando-se a corrente do tubo de raios X com passos de 10 mA, mantendo-se fixa a tensão aplicada no tubo de raios X a 40 kV. Na Figura 32 é possível observar o crescimento da radioluminescência do óxido misto com a variação da corrente do tubo de raios X.

É nitidamente perceptível que à medida que a corrente do tubo de raios X aumenta a intensidade radioluminescente do óxido misto também aumenta. Isso acontece em virtude da corrente do tubo de raios X atuar na quantidade de fótons que são produzidos. A medida que a corrente aumenta a quantidade de fótons que atingem a amostra também cresce, o que por sua vez acarreta no aumento do processo de interação da radiação com a matéria, emitindo assim uma intensidade radioluminescente cada vez maior.

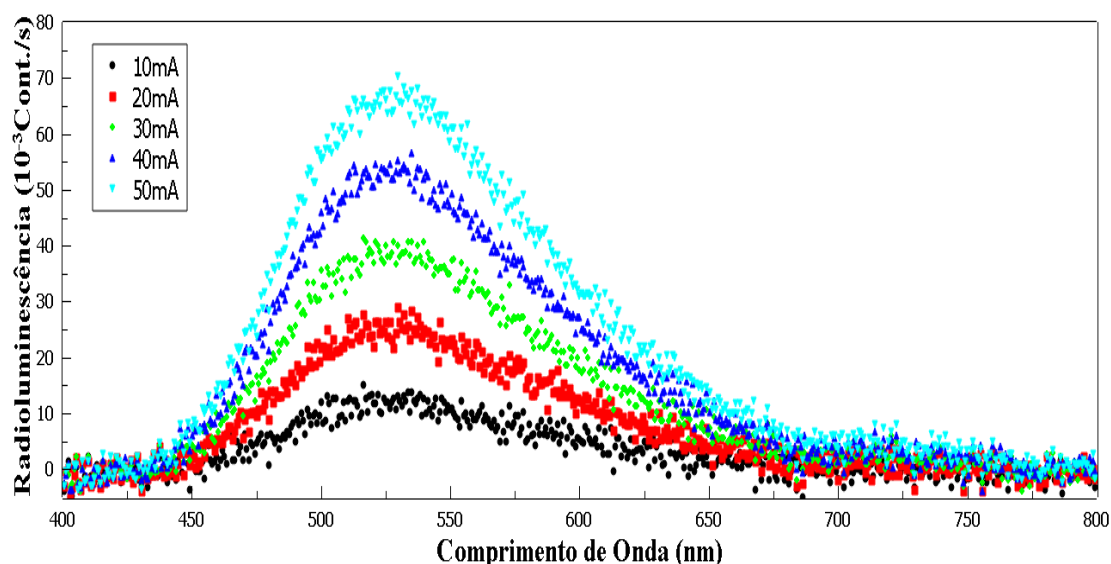


Figura 32: Radioluminescência em função do comprimento de onda da cerâmica de ZnO-Tm₂O₃ com a variação da corrente aplicada no tubo de raios X e tensão mantida fixa a 40 kV.

O processo de interação da radiação X com a matéria, nesse caso com o óxido misto, transcorre-se através do mecanismo de excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Ao retornarem a banda de valência, estes elétrons

podem ser aprisionados em armadilhas. Ao saírem dessas armadilhas acabam emitindo fótons de luz cuja energia é equivalente a diferença de energia existente entre a armadilha e o topo da banda de valência, ou seja, acabam emitindo fótons de luz na região visível do espectro eletromagnético, como é possível observar na Figura 32.

Observa-se que as bandas radioluminescentes são constituídas por emissões que abrangem desde o azul até o vermelho, contudo emissões mais intensas ocorrem no verde, isso se deve as vacâncias de oxigênios (V_O) presentes na cerâmica.

Afim de analisar a contribuição das regiões de emissão das bandas exibidas na Figura 32, é apresentado na Figura 33 a integral da radioluminescência de cada uma das regiões do espectro em função da corrente aplicada no tubo de raios X.

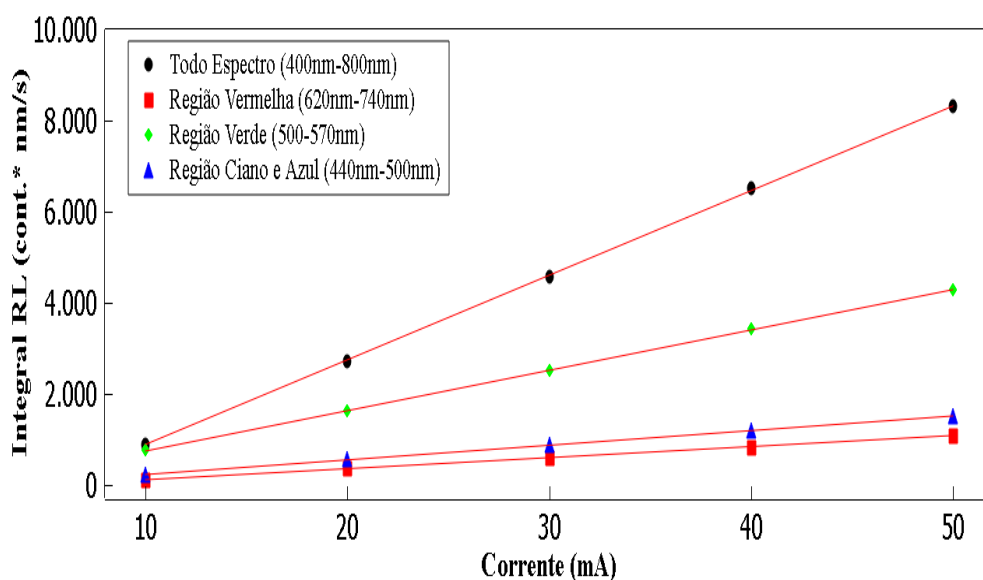


Figura 33: Integral da radioluminescência em função da corrente no tubo de raios X da cerâmica de ZnO-Tm₂O₃.

As integrais da radioluminescência, apresentadas na Figura 33, é equivalente à área abaixo de cada uma das curvas exibidas na Figura 32, contudo as integrais radioluminescentes expostas na Figura 33 limitam-se a regiões específicas do espectro eletromagnético. Observa-se que de fato as maiores emissões ocorrem para a região verde, que compreende desde 500 até 570 nm, quando comparada com as demais emissões. Nota-se, além disso, que as emissões são condizentes com o ajuste linear aplicado as curvas, bem como, o crescimento linear das emissões conforme aumenta-se a corrente do tubo de raios X.

Na Figura 34 é retratada a intensidade da radioluminescência do óxido misto em comparação com a cerâmica de ZnO [74], a tensão e a corrente aplicadas no tubo de raios X para a realização da medida foram as maiores possíveis dentro do limite de operação permitido pelo equipamento.

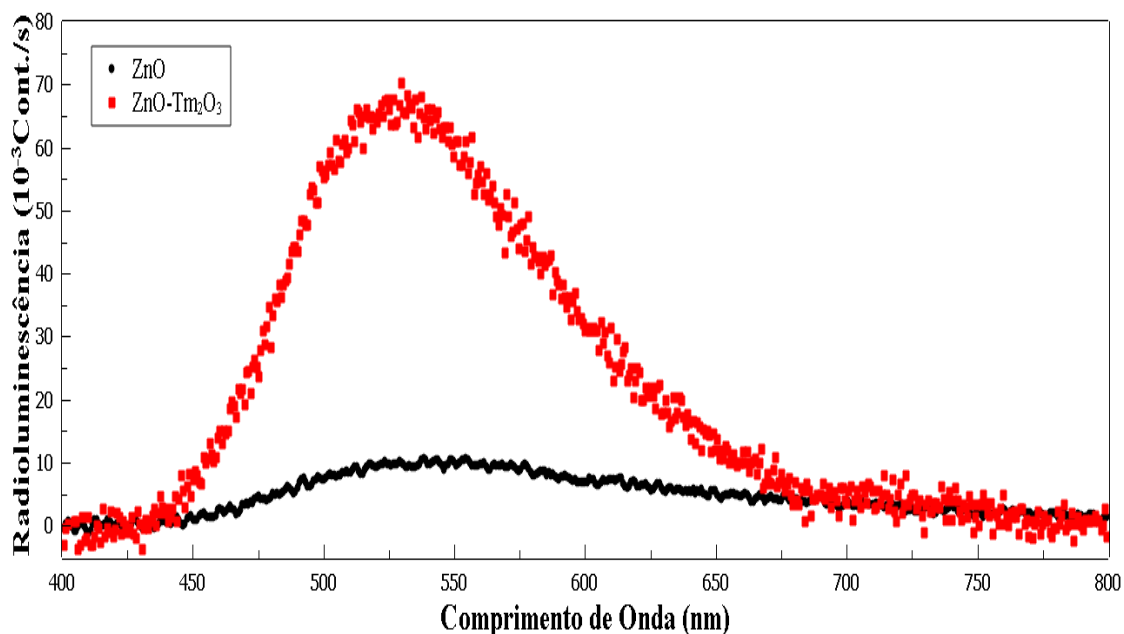


Figura 34: Radioluminescência em função do comprimento de onda da cerâmica de ZnO-Tm₂O₃ (pontos em vermelho) com a cerâmica de ZnO (pontos em preto) [74], cuja corrente do tubo de raios X é mantida a 50mA e a tensão a 40 kV.

Constata-se a priori que a radioluminescência da cerâmica de óxido misto exibe uma intensidade acentuadamente superior quando comparada com a cerâmica de ZnO [74]. Esse comportamento confirma que a mistura do óxido de túlio (Tm₂O₃) com o óxido de zinco (ZnO) contribui potencialmente para o aumento da emissão de fótons de luz verde quando exposta a radiação X. Observa-se que a cerâmica de óxido misto exibe uma RL centrada em 525 nm, enquanto a emissão RL da cerâmica de ZnO está centrada em 550 nm, ou seja, o Tm₂O₃ provoca um deslocamento para o azul. Além disso, a intensidade acentuada do óxido misto em relação ao óxido puro, bem como o deslocamento das emissões RL para o azul, são um indicativo de dupla emissão RL.

A Figura 35 apresenta o crescimento da radioluminescência do óxido misto com o aumento da tensão aplicada no tubo de raios X a passos 5 kV, onde a corrente foi mantida fixa em 40 mA. Enquanto a tensão aumenta a radioluminescência do óxido misto também aumenta, isso ocorre em virtude da energia dos fótons de raios X. Sabe-

se que corrente aplicada é a máxima permitida pelo equipamento, ou seja, independente da tensão a quantidade de fótons de raios X que são produzidos pelo equipamento são os mesmos, enquanto ao variar-se a tensão do tubo de raios X, varia-se a energia máxima que cada um dos fótons pode adquirir ao serem produzidos.

Associando a Figura 32 e a Figura 35, depreende-se que a combinação das grandezas físicas: tensão e corrente refletem na intensidade da radioluminescência, quanto maior a tensão e corrente aplicadas no tubo de raios X maior será a intensidade radioluminescente, caso contrário, se a tensão e corrente aplicadas no equipamento forem as menores possíveis à intensidade radioluminescente também será a menor possível.

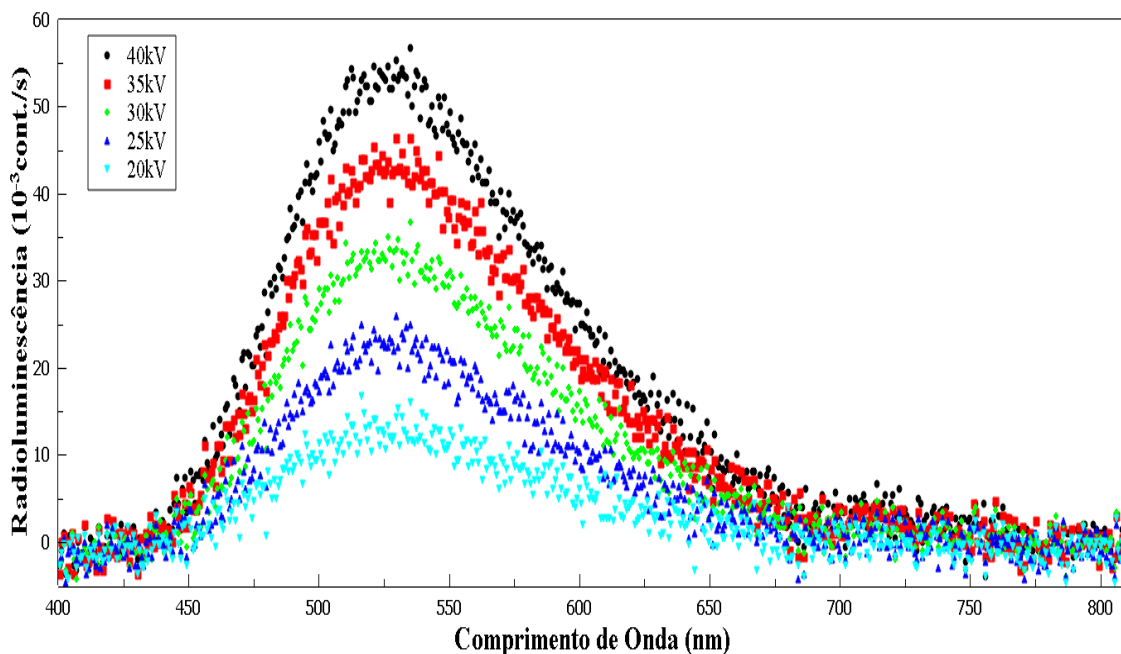


Figura 35: Radioluminescência em função do comprimento de onda da cerâmica de ZnO-Tm₂O₃ com a variação da tensão aplicada no tubo de raios X e corrente mantida fixa a 40mA.

A integral das curvas RL em função da tensão é apresentada na Figura 36, observa-se o comportamento linear das emissões para as regiões do espectro analisado, bem como a constatação de que as emissões aumentam conforme ocorre o aumento da tensão, além disso as maiores emissões ocorrem para o verde.

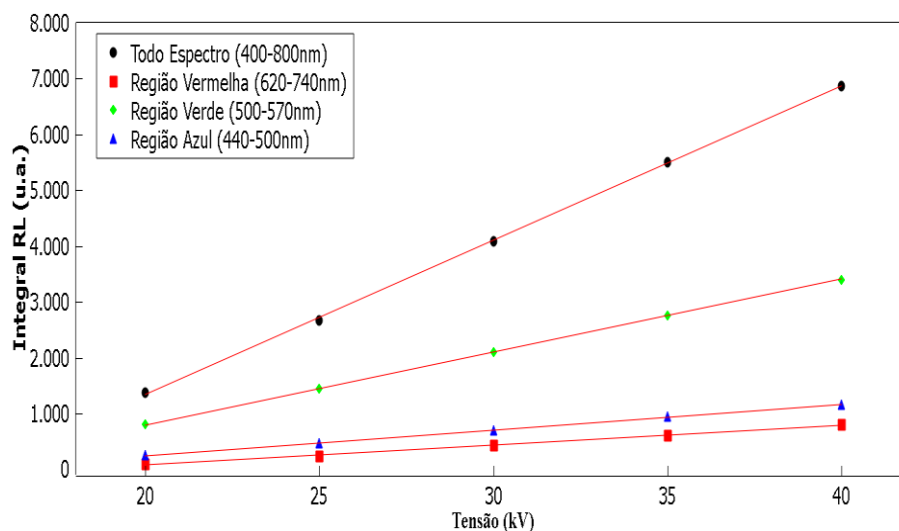


Figura 36: Integral da radioluminescência em função da tensão no tubo de raios X da cerâmica de ZnO-Tm₂O₃.

5.2-Difração de Raios X (DRX)

Difratometria de raios X da cerâmica de óxido misto (ZnO-Tm₂O₃)

Através da difratometria de raios X da cerâmica de óxido misto (ZnO-Tm₂O₃) foi possível observar os picos de difração referentes ao óxido de zinco, assim como a existência de fases cristalinas relativas ao óxido de túlio. A Figura 37 exibe o difratograma da cerâmica de óxido misto.

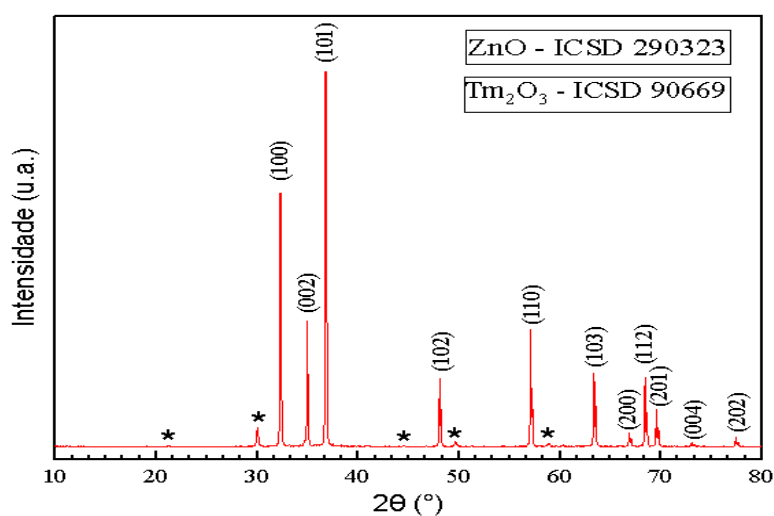


Figura 37: Difratometria de raios X da cerâmica de óxido misto de ZnO-Tm₂O₃. Os picos indexados com asterisco (*) representam a fase pertencente ao Tm₂O₃.

Os padrões de difração referentes tanto ao óxido de túlio (Tm_2O_3) quanto ao óxido de zinco (ZnO) foram obtidos através da base de estrutura cristalina do *ICSD* (*Inorganic Crystal Structure Database*), sob os códigos 90669 e 290323, respectivamente. A presença de picos de difração alusivos ao óxido de túlio, indexados com asterisco (*), onde representam a fase cúbica do Tm_2O_3 . Assim dessa forma, é possível depreender-se que realmente a mistura de óxidos é alcançada, uma vez que o DRX apresenta as fases correspondentes ao óxido de túlio. Constata-se que a fase cristalina associada ao óxido de zinco é a hexagonal wurtzita.

5.3-Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman da cerâmica de óxido misto ($\text{ZnO-Tm}_2\text{O}_3$)

A espectroscopia vibracional Raman foi utilizada com o intuito de observar os modos vibracionais presentes na cerâmica de óxido misto.

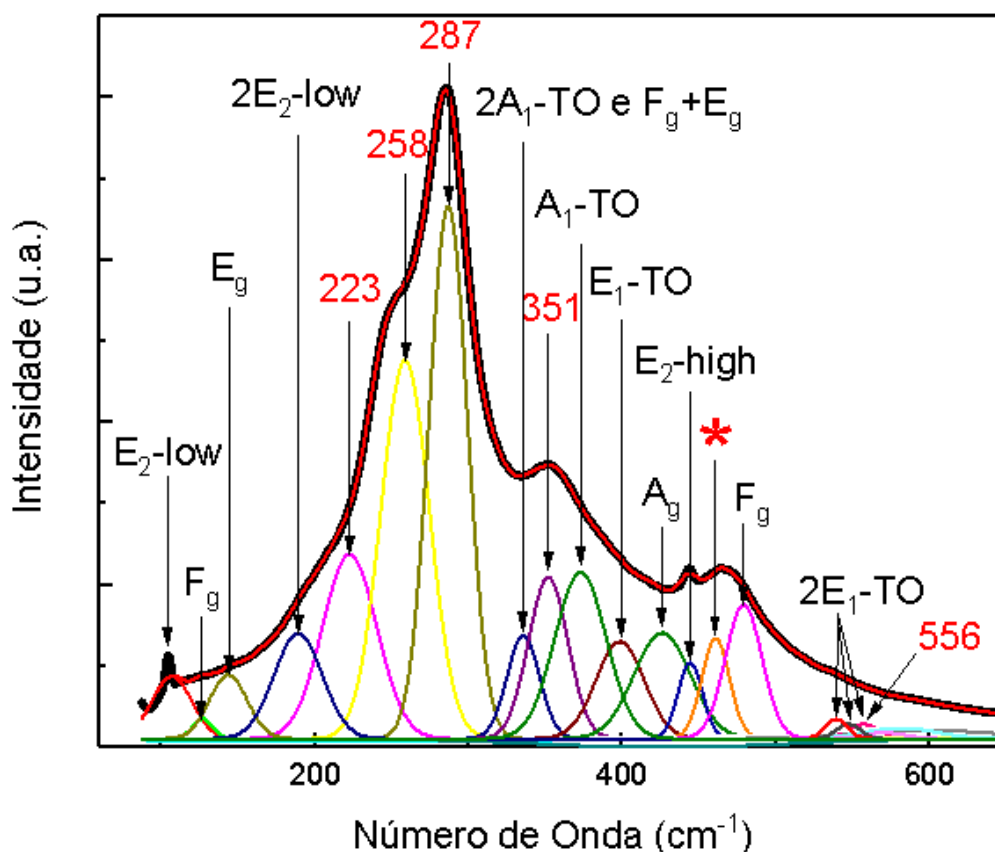


Figura 38: Espectro Raman em função do número de onda da cerâmica de óxido misto ($\text{ZnO-Tm}_2\text{O}_3$). O pico identificado com um asterisco (*) corresponde a um modo vibracional não identificado neste trabalho.

Na Figura 38 observa-se o espectro Raman da cerâmica de óxido misto ($\text{ZnO-Tm}_2\text{O}_3$) cujo laser utilizado para a realização da medida possui um comprimento de onda igual a 785 nm.

O espectro Raman da cerâmica de óxido misto corresponde à curva contínua de cor preta na Figura 38. Foi necessário a deconvolução por meio de picos gaussianos, para a melhor identificação dos modos vibracionais pertencentes tanto ao óxido de zinco quanto ao óxido de túlio. A curva em vermelho sobre o espectro da amostra representa a soma de todos os picos gaussianos da deconvolução, exibindo uma aproximação satisfatória com o espectro da amostra.

O óxido de túlio é um sesquióxido de terra-rara que tende a cristalizar-se sob a forma estrutural cúbica, em virtude do pequeno raio catiônico quando comparado com os demais elementos terras-raras da família dos lantanídeos. Segundo a teoria de grupos, os sesquióxidos de terra-rara (RE_2O_3) de grupo espacial Ia_3 , apresentam 22 modos vibracionais ativos no Raman ($4A_g + 4E_g + 14T_g$) [33,83].

Os picos gaussianos resultantes do processo de deconvolução do espectro Raman, indexados na Figura 38 com os modos F_g , E_g , F_g+E_g , A_g e F_g são pertencentes ao óxido de túlio, apresentando respectivamente números de onda 126, 144, 334, 426 e 479 cm^{-1} .

A literatura aborda o pico principal correspondente à estrutura cúbica do óxido de túlio em 383 cm^{-1} [83] ou em 381 cm^{-1} [75]. Sabe-se que o DRX da cerâmica mista, explanado neste trabalho, expõe a fase cúbica do óxido terra-rara, contudo com o espectro Raman não revelou o modo vibracional mais intenso associado a estrutura cúbica do Tm_2O_3 . Isso se deve ao fato do modo vibracional $A_1\text{-TO}$ do ZnO se sobrepor e acabar por interferir na identificação do mesmo.

Os modos vibracionais F_g (126 cm^{-1}) e E_g (144 cm^{-1}), exibidos na Figura 38, apresentam-se bem próximos ou iguais aos valores de deslocamentos Raman reportados na literatura em 121 cm^{-1} [33] e 118 cm^{-1} [75] para o modo F_g e 144 cm^{-1} [33,75] e 142 cm^{-1} [76] para o modo E_g . Os modos F_g e E_g também podem ser designados como ($F_g + A_g$) e ($F_g + E_g$), respectivamente.

Os picos identificados com os modos vibracionais A_g e F_g apresentam, respectivamente, números de onda a 426 cm^{-1} e 479 cm^{-1} , ambos exibem deslocamentos

Raman próximos aos abordados na literatura em 438 cm^{-1} [33], 435 cm^{-1} [76] e 437 cm^{-1} [75] para o modo A_g e 485 cm^{-1} [33], 482 cm^{-1} [76] e 483 cm^{-1} [75] para o modo F_g . O modo vibracional A_g é também conhecido como (F_g+E_g) .

O pico da deconvolução, em azul marinho, indexado com o modo $2A_1\text{-TO}$ e F_g+E_g apresenta número de onda de 334 cm^{-1} , como exposto na Figura 38. Segundo a literatura o modo F_g+E_g apresenta-se em 334 cm^{-1} [33], 337 cm^{-1} [76] e 335 cm^{-1} [75], enquanto o modo $2A_1\text{-TO}$ é reportado em 333 cm^{-1} [77] e 345 cm^{-1} [78]. Desta forma, os dois modos vibracionais tanto o do ZnO ($2A_1\text{-TO}$) quanto o do óxido de túlio (F_g+E_g) foram assim indexados em virtude dos valores dos modos vibracionais destes serem iguais ou bem próximos entre si.

O ZnO de estrutura hexagonal wurtzita apresenta grupo espacial C_{6v}^4 , onde são previstos os modos Raman na zona de Brillouin $\Gamma = A_1+E_1+2E_2+2B_1$, onde os modos vibracionais A_1 e E_1 são espécies ativas tanto no Raman quanto no infravermelho, e podem ser subdivididos em modos óticos longitudinais (LO) e modos óticos transversais (TO). Além disso, o modo E_2 é somente ativo no Raman sendo subdividido em $E_2\text{-high}$ e $E_2\text{-low}$, enquanto os modos B_1 são considerados silenciosos [77,81].

A Tabela 2 exibe somente os modos vibracionais Raman de primeira e segunda ordem pertencentes ao ZnO e que são identificados na Figura 38. O número de onda de cada um dos modos vibracionais do ZnO presentes na cerâmica de óxido misto, bem como os valores de referência reportados na literatura também são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Modos vibracionais de primeira e segunda ordem do espectro Raman da cerâmica de óxido misto (ZnO-Tm₂O₃), em comparação com os modos do ZnO presentes na literatura.

ORDEM	MODO VIBRACIONAL	ZnO (cm ⁻¹)	LITERATURA (cm ⁻¹)
PRIMEIRA	E ₂ -low	104	99[77], 101[82] e 102[81]
	E ₂ -high	444	438[77], 440[78] e 439[81]
	E ₁ -TO	398	410[77,81]
	A ₁ -TO	372	379[81], 378[77] e 380[79]
SEGUNDA	2E ₂ -low	188	203[77] e 208[81]
	2E ₁ -TO	540, 547 e 556	540-670 [81]
	2A ₁ -TO	334	333[77], 334[81] e 345[78]

Os picos E₂-low e E₂-high do espectro Raman da cerâmica de óxido misto, exibidos na Figura 38, cujo número de onda são, respectivamente, 104 e 444 cm⁻¹, correspondem aos modos vibracionais de primeira ordem do ZnO. Onde os modos E₂-low e E₂-high confirmam a estrutura hexagonal wurtzita do ZnO, que representam a sub-rede constituída de átomos de zinco e de oxigênio [78,81].

A intensidade do modo E₁-TO indica o crescimento preferencial da estrutura cristalina ao longo do eixo c [81], na Figura 38 o modo E₁-TO encontra-se em 398 cm⁻¹ e sua intensidade em relação aos demais picos é diminuta. Desta forma, indica que não há um crescimento preferencial da estrutura ao longo do eixo c, até mesmo porque a amostra em questão trata-se de uma cerâmica policristalina.

Os picos da deconvolução correspondente ao número de onda 188 (2E₂-low) e 540, 547 e 556 cm⁻¹ (2E₁-TO) estão associados aos modos vibracionais de segunda ordem do ZnO. O pico em 556 cm⁻¹, da Figura 38, além de está associado à vacância de oxigênio [79,80] também apresenta-se no intervalo 540-670 cm⁻¹ [81] que compreende o modo 2E₁-TO.

Vale ressaltar que o modo vibracional de segunda ordem $2A_1$ -TO coincide com o modo vibracional F_g+E_g do óxido de túlio (Tm_2O_3), como apresentado na Figura 37.

A literatura aborda que picos em 221 cm^{-1} [79] e 556 cm^{-1} [79,80], que são valores justamente próximos ou iguais aos picos indexados com os números de onda 223 e 556 cm^{-1} neste trabalho, indicam a presença de vacâncias de oxigênio (V_O) em ZnO [79,80]. Confirmando assim, que a cerâmica de óxido misto ($ZnO-Tm_2O_3$) é realmente abundante em defeitos desse tipo, que contribui imprescindivelmente para o propósito deste trabalho.

Os picos indexados em 287 , 258 e 351 cm^{-1} são valores que coincidem com modos silenciosos do Raman para a matriz de ZnO. Assim, o aparecimento desses picos não deveriam acontecer, porém a presença da rede secundária de Tm_2O_3 no óxido misto pode de algum modo ter ocasionado a manifestação desses modos vibracionais. Sendo a tensão na rede uma possível explicação para tal fenômeno. Os modos silenciosos que estão no intervalo de 250 a 300 cm^{-1} são modos silenciosos B_2 [79], assim como o modo (B_1 -high – B_1 -low) que apresenta-se em 284 cm^{-1} [77] e o modo (E_2 -high – E_2 -low) que apresenta-se em 345 cm^{-1} [78].

5.4-Análise das Imagens – Radiocolorimetria RGB

Análise das imagens das cerâmicas de óxido misto ($ZnO-Tm_2O_3$) e ZnO

As cerâmicas de óxido misto e óxido de zinco foram simultaneamente irradiadas, dentro do regime de operação permitido pelo equipamento, e fotografadas a cada variação de tensão e corrente do tubo de raios X com o propósito de se investigar as contribuições de cada uma das componentes que constituem o código RGB de cores.

Na Figura 39, pode-se observar as fotografias adquiridas durante o processo de radioluminescência das cerâmicas de ZnO e óxido misto ($ZnO-Tm_2O_3$), onde a cada rodada mantém-se fixa a tensão do tubo de raios X enquanto variou-se a corrente de 6 a 40mA com passos de 2mA . A cada variação da corrente para um valor fixo de tensão é exibida, na Figura 39, uma fotografia da cerâmica de ZnO e da cerâmica de óxido misto.

Observa-se que na medida em que os valores de tensão fixados durante as rodadas aumentam a radioluminescência das amostras também aumenta, isso acontece

em virtude da energia dos fótons de raios X produzidos pelo tubo do equipamento também aumentarem.

Através da Figura 39, torna-se possível observar com clareza as emissões radioluminescentes das cerâmicas, bem como a acentuada emissão da cerâmica de óxido misto em comparação com a cerâmica de ZnO, ou seja, é notável que sob as mesmas condições de realização das medidas a cerâmica de óxido misto apresenta uma radioluminescência maior do que a cerâmica de ZnO.

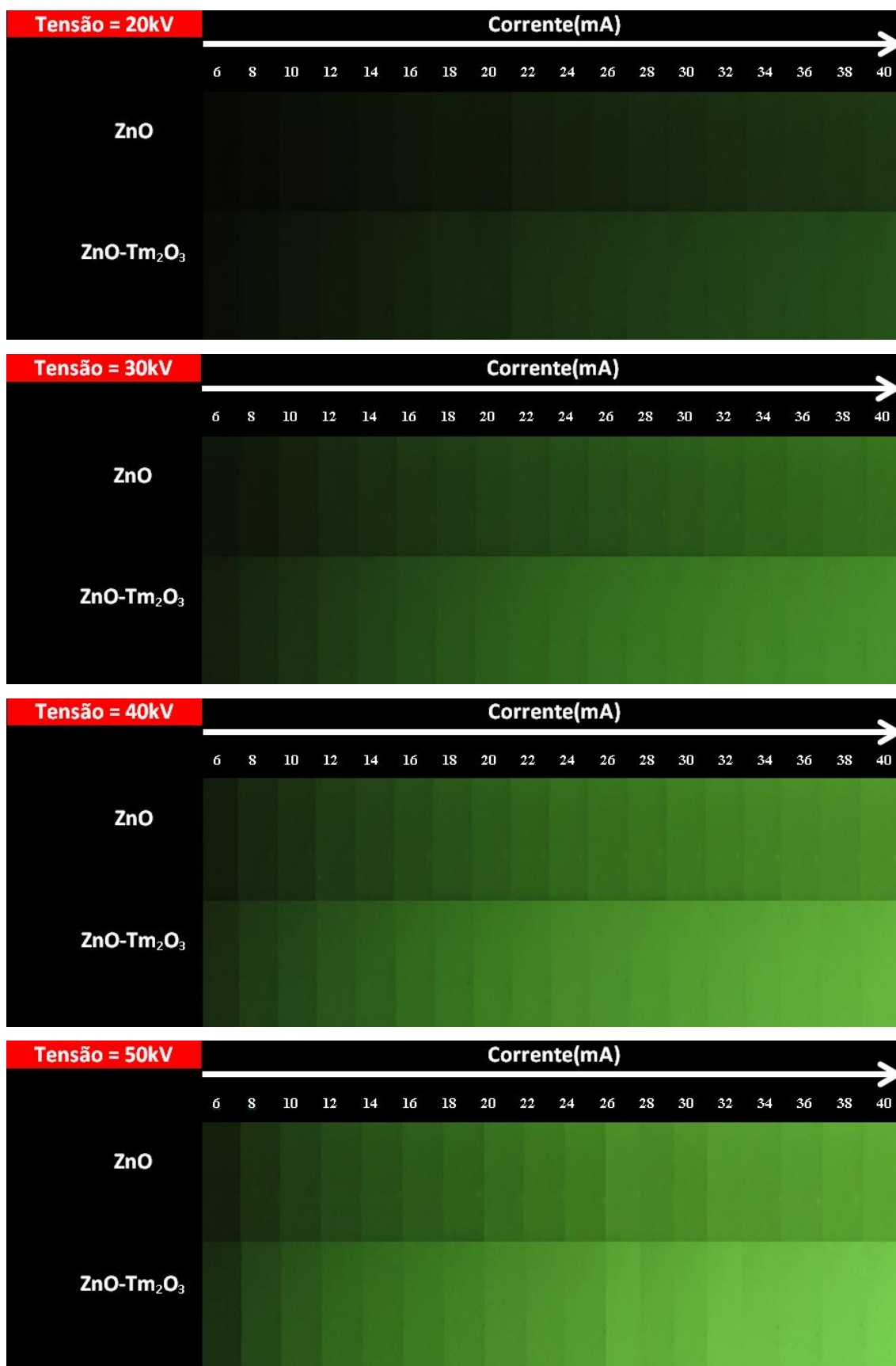


Figura 39: Radiocolorimetria RGB das cerâmicas de ZnO e ZnO-Tm₂O₃ em função da corrente e tensão aplicadas no tubo de raios X.

É notória e clara a observação na mudança da intensidade da coloração das cerâmicas a partir das fotografias, na Figura 39, onde através destas fotografias medidas do código RGB de cores foram realizadas afim de verificar o comportamento da intensidade de cada uma das componentes RGB que constituem a emissão radioluminescente das cerâmicas.

Para cada uma das fotografias das cerâmicas de óxido misto e óxido de zinco coletou-se 10 valores das componentes RGB, em torno do centro das cerâmicas, onde posteriormente calculou-se as médias referentes às intensidades RGB e a partir dos dados obtidos plotou-se gráficos para cada valor fixo de tensão em função das doses de radiação as quais as cerâmicas foram expostas.

Como manifestado através das fotografias, sabe-se que a corrente implica na quantidade de fótons produzidos pelo equipamento e conseqüentemente na quantidade de fótons que interagem com as cerâmicas. A corrente é diretamente proporcional à quantidade de fótons de raios X, bem como a tensão do tubo do equipamento, que implica na energia dos fótons produzidos, quanto maior a tensão aplicada maior será a energia dos fótons de raios X. Logo através da Equação 4 é possível observar como a tensão e a corrente aplicadas no tubo de Raios X, assim como outros parâmetros, estão relacionados com a dose absorvida pelas cerâmicas.

$$D = \frac{C * Z_{Cu} * I * V}{d^2} \quad (4)$$

Onde:

D- dose de radiação absorvida

C- constante de valor $2,7 \times 10^{-5}$ Sv/min

Z_{Cu} - número atômico do alvo de cobre utilizado no tubo de raios X

I - corrente do tubo de raios X

V- tensão do tubo de raios X

d^2 - distância entre o tubo e a cerâmica

A dose absorvida pelas cerâmicas está diretamente relacionada com a tensão e a corrente aplicadas no tubo de raios X, assim como o elemento químico que constitui o alvo do equipamento, que no presente caso trata-se de um alvo de cobre. A Equação 4 elucida o princípio de que a dose absorvida pelas cerâmicas aumenta conforme o aumento das grandezas tensão e corrente, sendo assim, à medida que a dose absorvida pelas cerâmicas aumenta a radioluminescência também aumenta. Além disso, a distância entre a fonte de radiação, tubo de raios X, e as cerâmicas é um fator que também é levado em consideração para o cálculo da dose, já que à medida que a distância entre estes aumenta a dose absorvida diminui, ou seja, a dose absorvida é regida também pelo inverso do quadrado da distância.

A partir dos gráficos das Figuras 40, 41, 42 e 43 é possível observar o comportamento de cada uma das componentes que constituem o código RGB de cores das fotografias, assim como a respectiva intensidade (I_{RGB}) representada pela Equação 5.

$$I_{RGB} = \sqrt{I_R^2 + I_G^2 + I_B^2} \quad (5)$$

Onde:

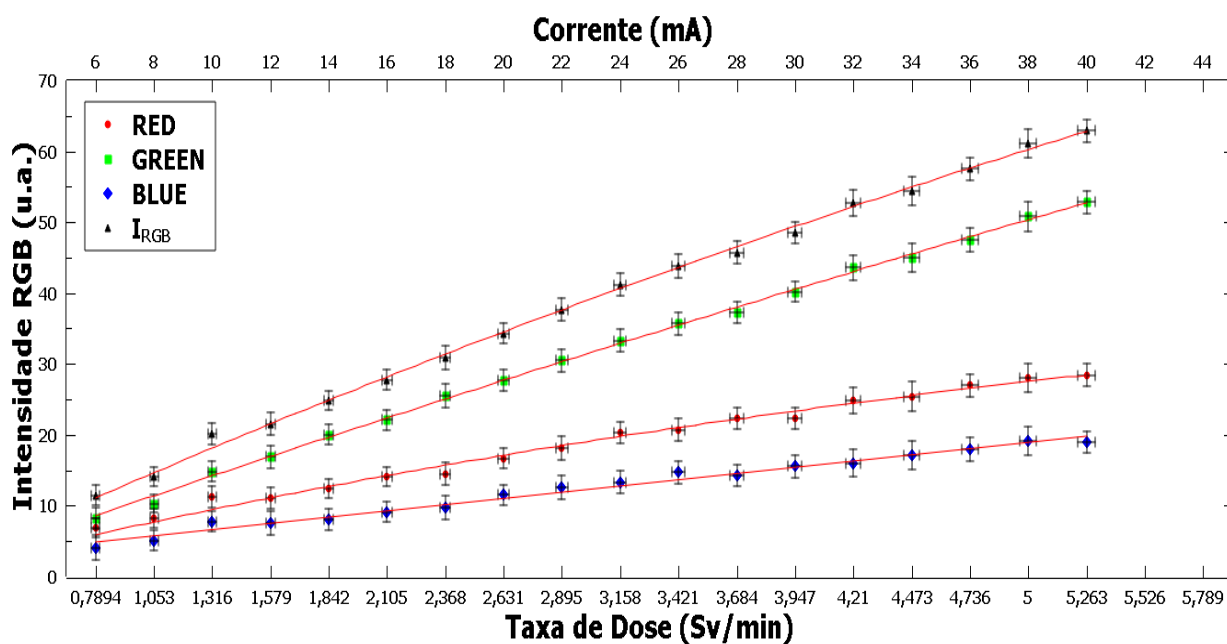
I_{RGB} – intensidade RGB

I_R – intensidade da componente vermelha (R)

I_G – intensidade da componente verde (G)

I_B – intensidade da componente azul (B)

a)



b)

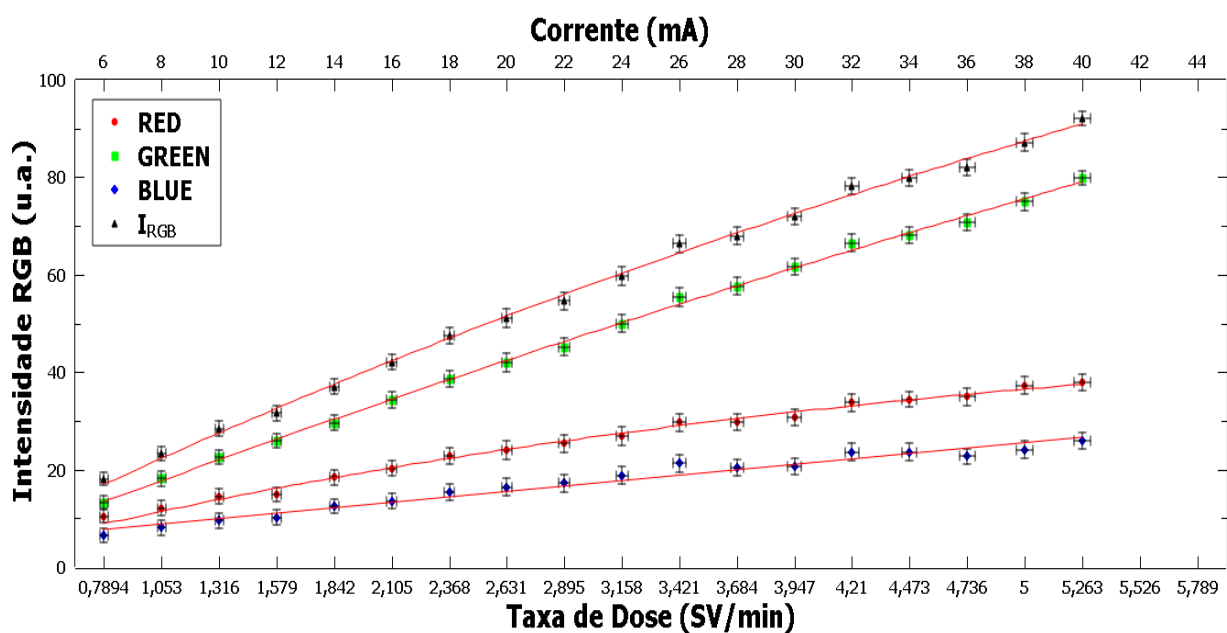
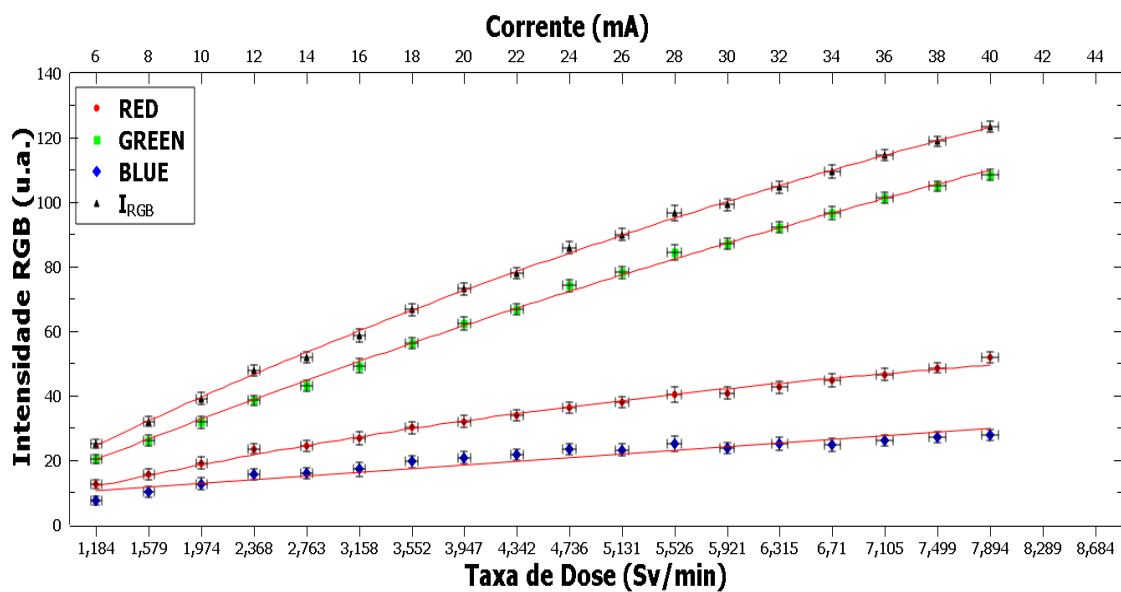


Figura 40: Intensidade das componentes RGB em função da taxa de dose para a cerâmica de ZnO em (a) e ZnO-Tm₂O₃ em (b), onde a tensão do tubo de raios X foi mantida fixa a 20 kV.

a)



b)

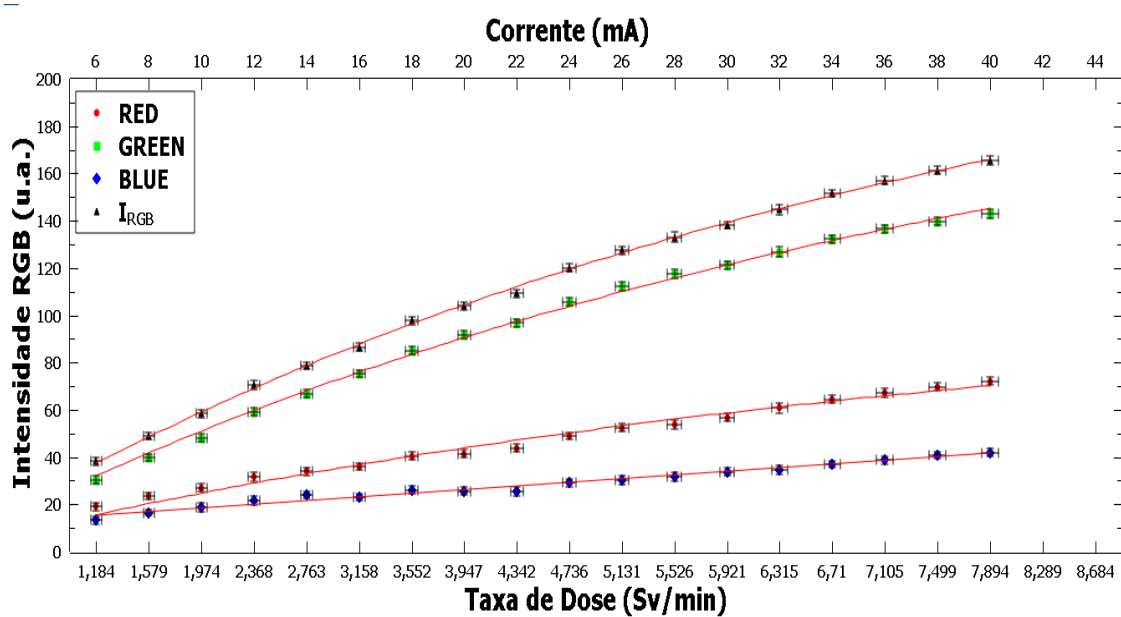
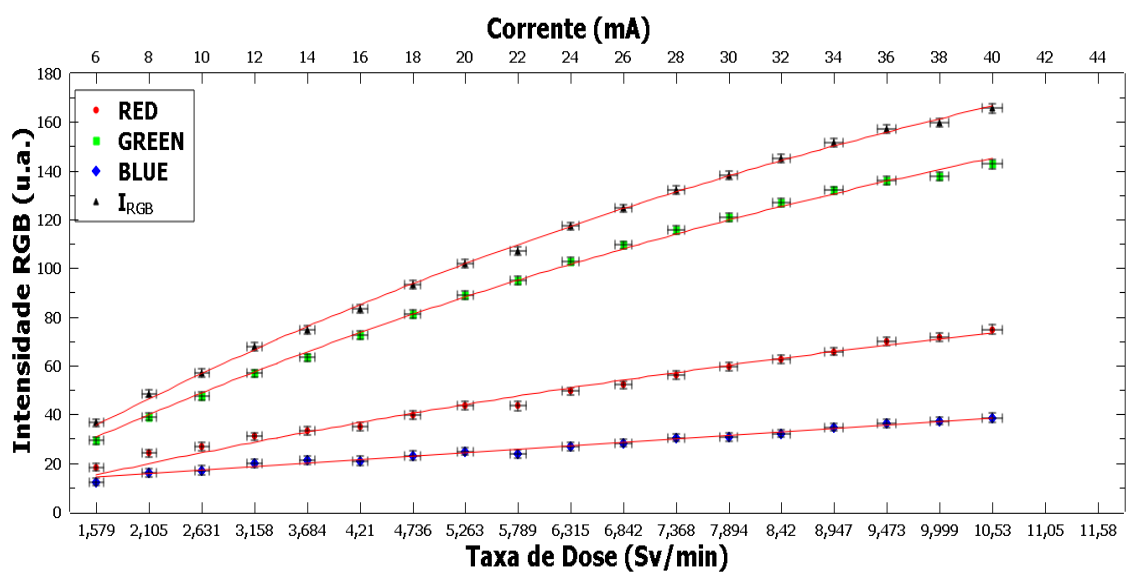


Figura 41: Intensidade das componentes RGB em função da taxa de dose para a cerâmica de ZnO em (a) e ZnO-Tm₂O₃ em (b), onde a tensão do tubo de raios X foi mantida fixa a 30 kV.

a)



b)

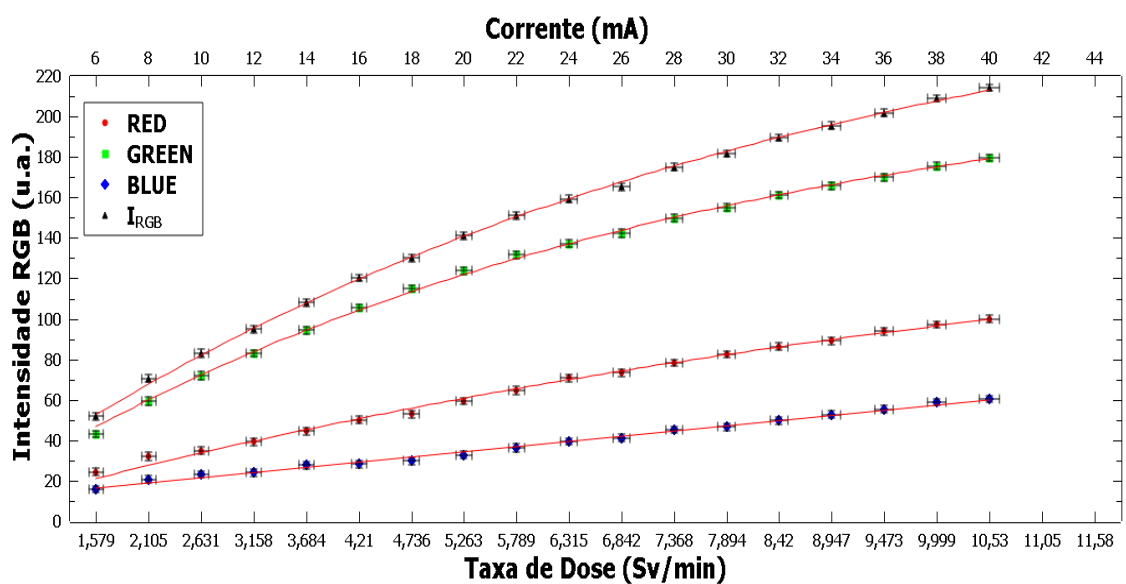
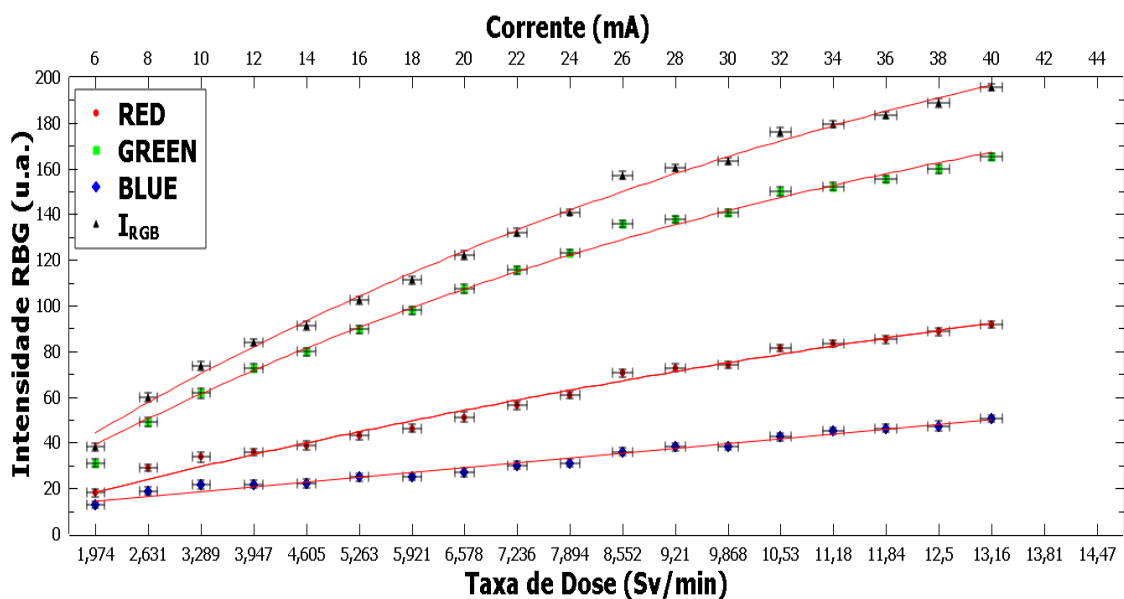


Figura 42: Intensidade das componentes RGB em função da taxa de dose para a cerâmica de ZnO em (a) e ZnO-Tm₂O₃ em (b), onde a tensão do tubo de raios X foi mantida fixa a 40 kV.

a)



b)

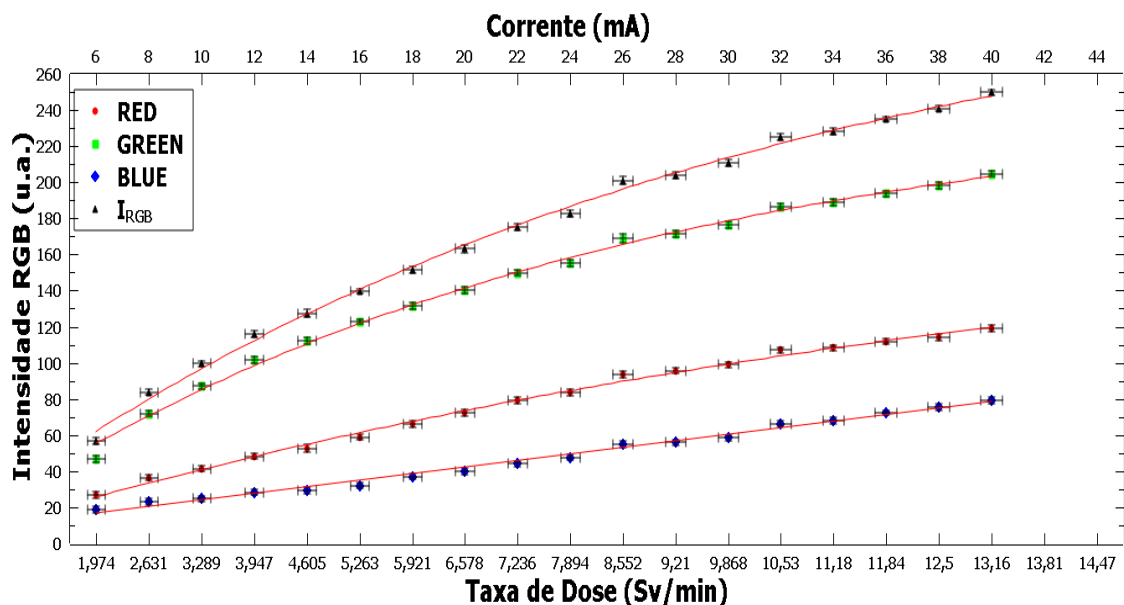


Figura 43: Intensidade das componentes RGB em função da taxa de dose para a cerâmica de ZnO em (a) e ZnO-Tm₂O₃ em (b), onde a tensão do tubo de raios X foi mantida fixa a 50 kV.

As Figuras 40, 41, 42 e 43 representam as curvas das intensidades RGB das amostras radioluminescentes em função da taxa de dose absorvida pelas mesmas, onde a designação (a) se refere à cerâmica de ZnO e (b) a cerâmica ZnO-Tm₂O₃.

É possível observar claramente que ao aumentar a taxa de dose absorvida pelas cerâmicas as intensidades das componentes RGB também aumentam, além disso,

as intensidades para a cerâmica de ZnO-Tm₂O₃ é superior a cerâmica de ZnO, corroborando assim o que já fora exposto por meio das fotografias onde a inserção do Tm₂O₃ agrega um potencial radioluminescente maior para a cerâmica de ZnO. Além disso, observa-se o crescimento das intensidades conforme aumenta-se a tensão aplicada no equipamento. Nota-se que a contribuição das componentes RGB é maior para o verde, seguido do vermelho e por fim o azul, respectivamente nesta ordem decrescente de intensidade, tanto para a amostra de ZnO quanto para a de ZnO-Tm₂O₃.

Tanto para a cerâmica de ZnO quanto para a cerâmica de ZnO-Tm₂O₃ observa-se uma propensão à saturação da componente verde (I_G), isso é um reflexo da limitação deste canal para uma faixa de dose absorvida, que tudo indica que seja ligeiramente superior a faixa de dose as quais as cerâmicas foram expostas. Isso acontece em virtude da componente verde das cerâmicas tenderem mais rapidamente a valores próximos do limite máximo exposto pelo código RGB de cores, que abrange valores de 0 a 255, indicando assim que a componente verde tende para valores muito próximos à contribuição máxima de uma componente no sistema RGB de cores. Já a componente vermelha (I_R) e azul (I_B) tende a saturar mais lentamente respectivamente nessa ordem, indicando assim uma possibilidade de detecção de radiação para valores maiores de dose absorvida pelas cerâmicas.

O ajuste das curvas para a intensidade da componente azul (I_B) transcorreu-se por meio do ajuste linear, já que este atendeu de maneira satisfatória os pontos referentes à intensidade azul (I_B), enquanto as demais intensidades das componentes: vermelha (I_R), verde (I_G) e a intensidade (I_{RGB}) decorreram-se por meio de um ajuste utilizando uma expressão similar a equação regida pelo sistema de carga de um capacitor no circuito resistivo-capacitivo. É possível observar na equação 6, o y está associado às intensidades de cada uma das componentes RGB separadamente, a e b estão associados a parâmetros de ajuste da curva e x está associado à taxa de dose absorvida pelas cerâmicas.

$$y = a * (1 - e^{-\frac{x}{b}}) \quad (6)$$

As Figuras 43 e 44 representam curvas de intensidades (I_{RGB}) das cerâmicas de ZnO e ZnO-Tm₂O₃, ambas para uma mesma faixa de dose absorvida, onde a designação (a) simboliza valores fixos de tensão a 20 kV na Figura 44 e 40 kV na Figura 45 ,

enquanto (b) corresponde a valores fixos de tensão a 30 kV na Figura 44 e 50 kV na Figura 45.

É possível notar claramente a acentuada intensidade (I_{RGB}) da cerâmica de ZnO-Tm₂O₃ em relação a cerâmica de ZnO, confirmando mais uma vez que a adição de Tm₂O₃ induz um aumento na radioluminescência do ZnO.

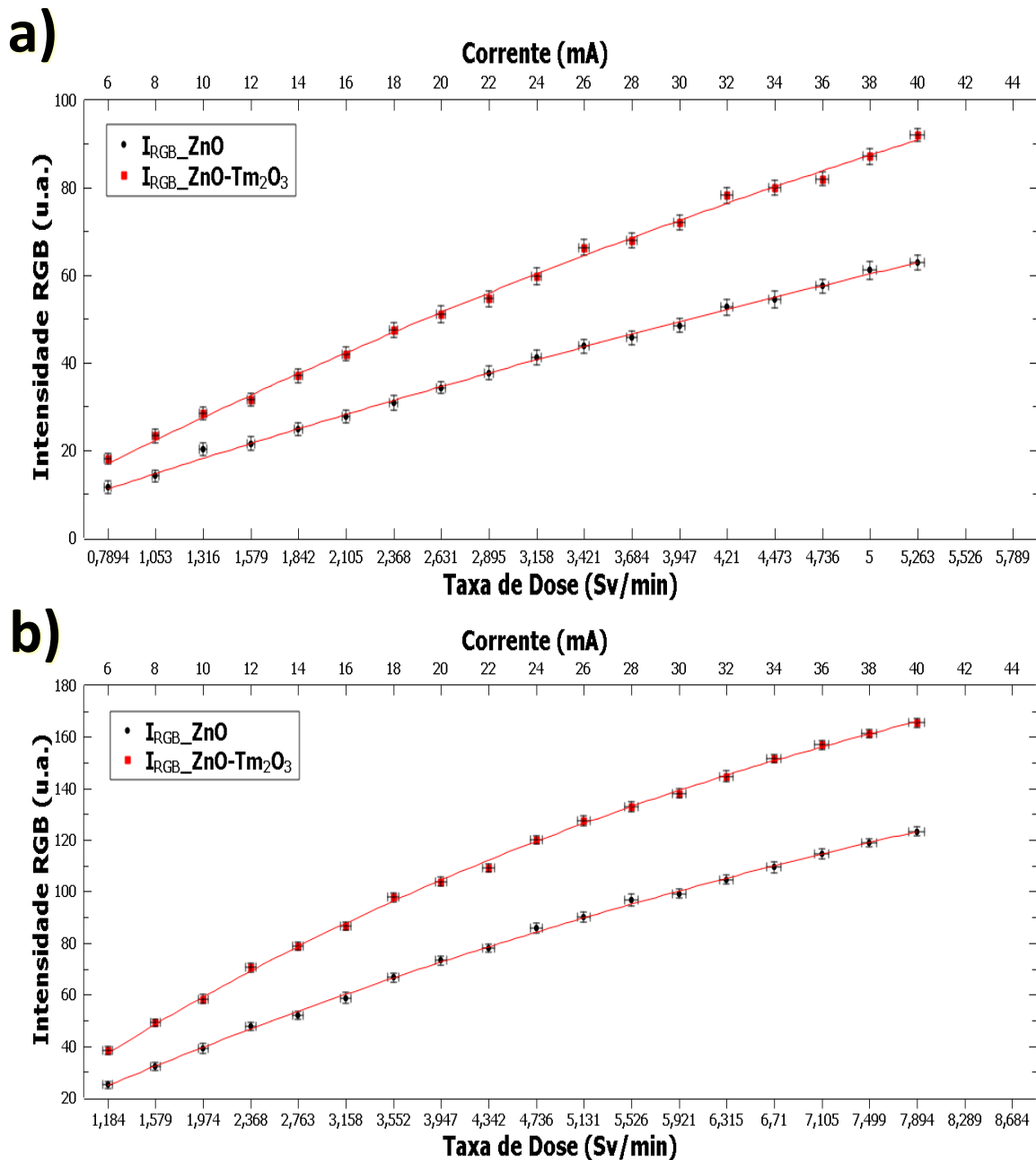
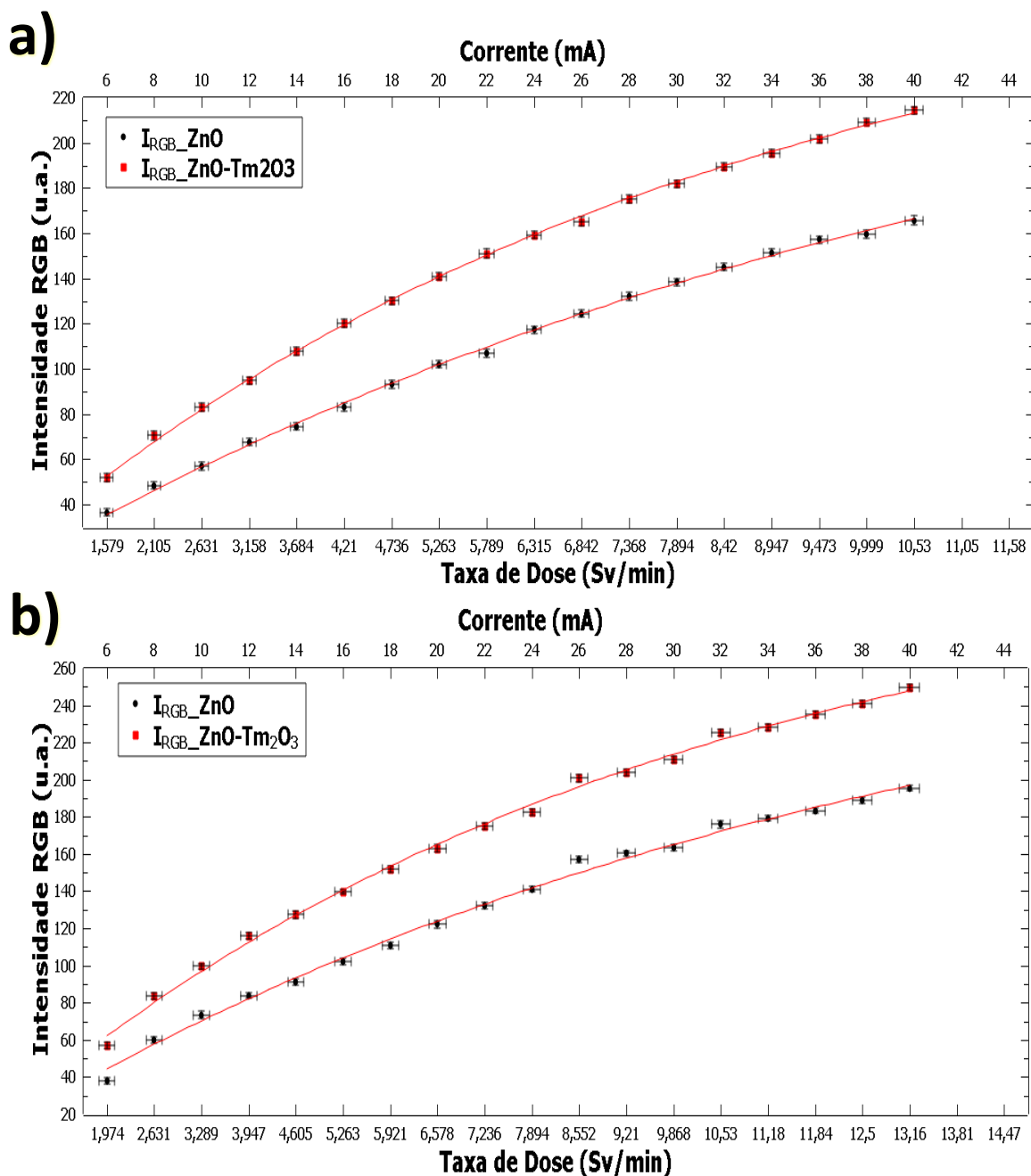


Figura 44: Intensidade RGB das cerâmicas ZnO e ZnO-Tm₂O₃, em (a) a tensão do tubo de raios X foi mantida fixa a 20 kV e em (b) 30 kV.



Além disso, observa-se nitidamente o aumento das intensidades (I_{RGB}) conforme o aumento da dose absorvida pelas cerâmicas, já que a mesma está diretamente ligada à tensão e a corrente aplicada no tubo de raios X do equipamento.

5.5-Termoluminescência (TL)

Termoluminescência das cerâmicas de óxido misto (ZnO-Tm₂O₃)

As curvas de termoluminescência da cerâmica óxido misto são exibidas na Figura 46, onde cada curva representa um valor específico de dose absorvida as quais a cerâmica foi exposta, dentro da faixa de 10 a 1600 Gy.

A priori, observa-se um pico principal de termoluminescência a aproximadamente 280°C que aumenta sua intensidade TL conforme o aumento da dose absorvida pela cerâmica. Além disso, nota-se a presença de um pico a aproximadamente 170°C, cuja intensidade é inferior quando comparada ao pico principal, contudo em si tratando de aplicações dosimétricas o pico a 170°C acaba se tornando uma rota parcimoniosa no que se refere ao provisionamento de calor para se obter uma resposta TL satisfaciente.

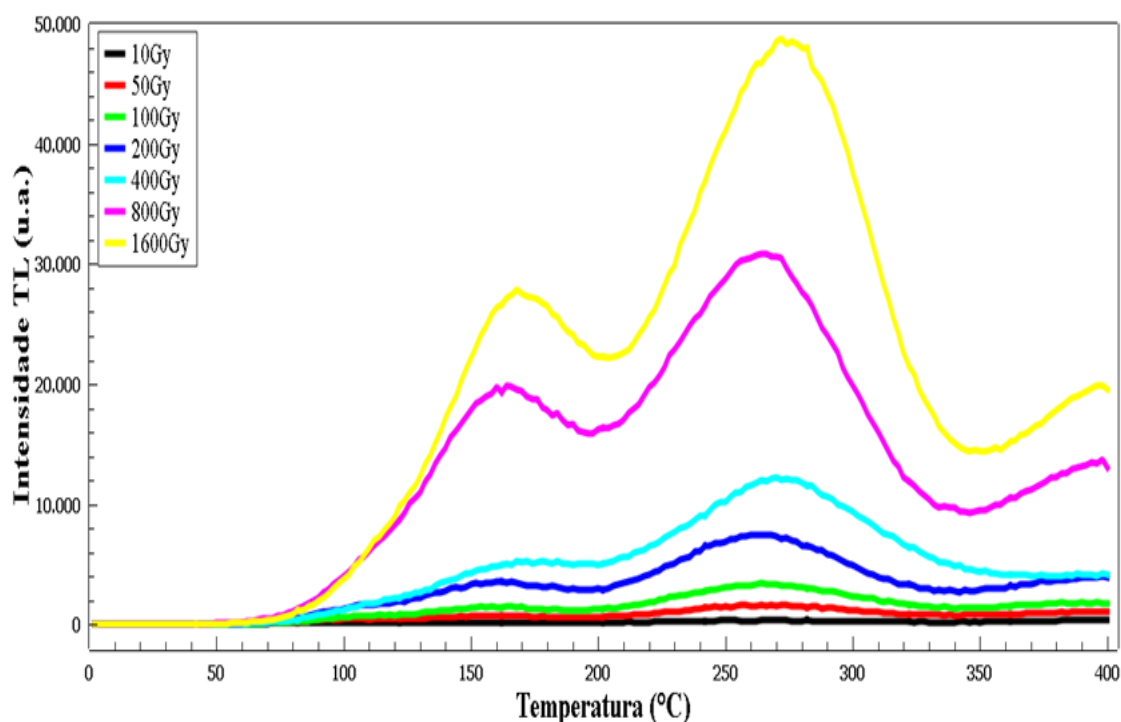


Figura 46: Intensidade TL em função da temperatura da cerâmica de ZnO-Tm₂O₃.

Além disso, na Figura 47 é apresentada a curva de dose-resposta da cerâmica de ZnO-Tm₂O₃, onde cada ponto da curva representa a integral, ou seja, a área abaixo de cada uma das curvas TL da Figura 46. Pode-se observar com clareza que a cerâmica apresenta um desempenho linear dentro da faixa de dose absorvida a qual a cerâmica

fora irradiada, o que em si tratando de dosimetria é fundamental já que a dose absorvida pela cerâmica deve no mínimo ser reproduzível, ou seja, quanto maior a dose absorvida maior deverá ser a resposta TL.

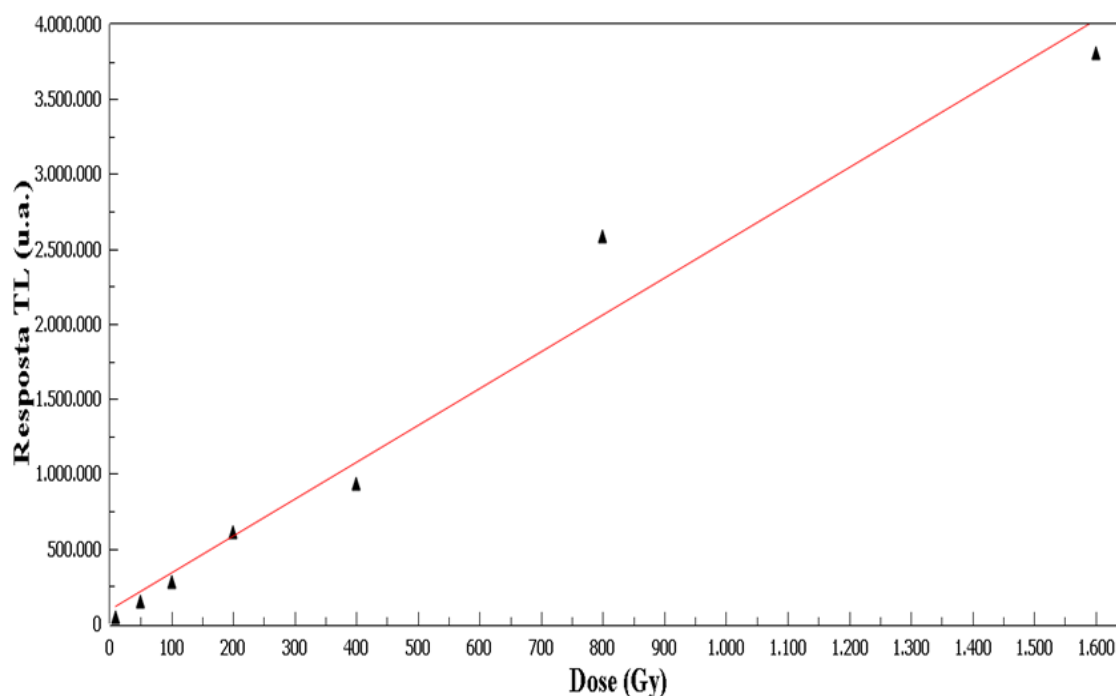


Figura 47: Resposta TL em função da dose para a cerâmica de ZnO-Tm₂O₃.

5.6-Fotoluminescência (PL)

Medidas de fotoluminescência foram realizadas na cerâmica de óxido misto (ZnO-Tm₂O₃) com o propósito de se investigar a contribuição das emissões luminescentes das matrizes que compõem o presente óxido. Foram obtidos dois espectros de excitação, para se averiguar quais são os comprimentos de onda que contribuem para que a cerâmica emita na região visível do espectro.

Na Figura 48 é possível verificar o espectro de excitação da cerâmica de ZnO-Tm₂O₃, cuja monitoração ocorre em comprimentos de onda a 470 nm, ou seja, no azul. Nota-se que os comprimentos de onda necessários para que a cerâmica emita no azul ocorrem na faixa que abrange desde 200 a 240 nm, enquanto os demais comprimentos de onda não contribuem para a emissão exclusivamente nesta região do visível.

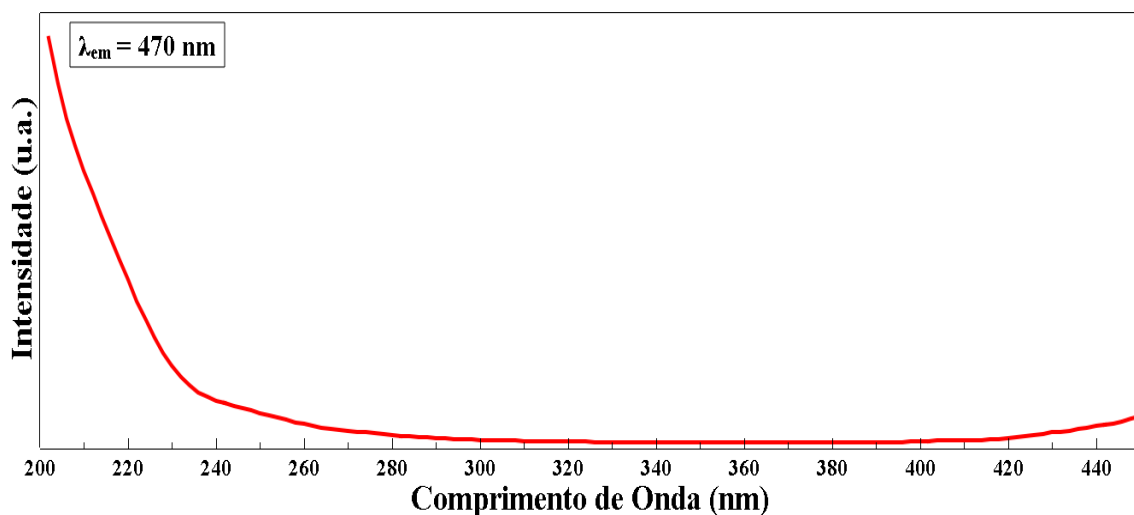


Figura 48: Espectro de excitação da cerâmica de ZnO-Tm₂O₃, sob monitoramento para $\lambda_{\text{emissão}} = 470 \text{ nm}$.

O outro espectro de excitação monitorado em 530 nm equivalente à região verde do espectro visível, pode ser observado na Figura 49. Nota-se que para a emissão de fótons de luz verde por parte da cerâmica é necessário fornecer fótons cujo comprimento de onda se encontre na faixa que compreende 200 a 240 nm, semelhante aquela para a emissão azul.

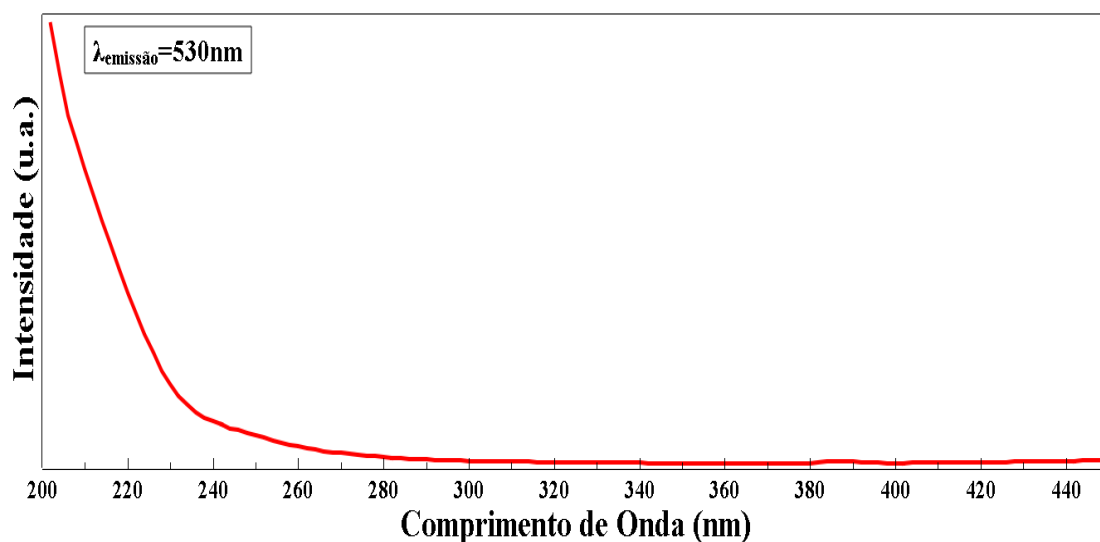


Figura 49: Espectro de excitação da cerâmica de ZnO-Tm₂O₃, sob monitoramento para $\lambda_{\text{emissão}} = 530 \text{ nm}$.

Com base nos espectros de excitação, foi escolhido o comprimento de onda em 220 nm para fazer o espectro de emissão, pois é um valor intermediário que se encontra dentro da faixa de sinal, escolhido de modo a evitar a influência da limitação do equipamento. Os fótons de 220 nm são equivalentes a 5,63 eV em uma escala de

energia, indicando assim que os fótons que contribuem para as emissões da cerâmica estão bem próximos da energia de *gap* do Ti_2O_3 .

O espectro de emissão exibe os comprimentos de onda emitidos pela amostra quando esta é excitada em um comprimento de onda específico. No presente caso, a cerâmica de $\text{ZnO-Ti}_2\text{O}_3$ fora excitada com um comprimento de onda de 220 nm, como exposto na Figura 50.

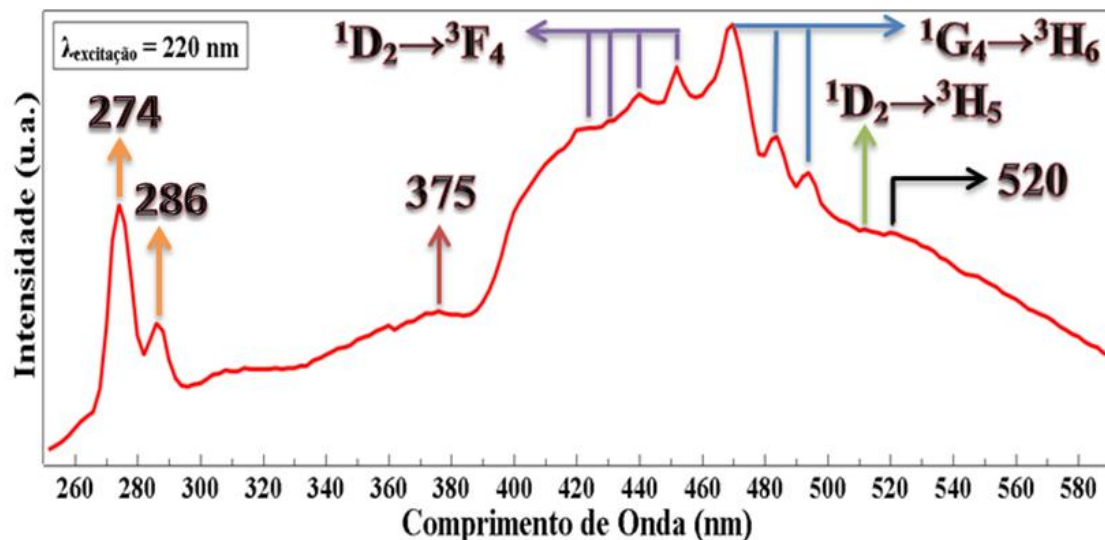


Figura 50: Espectro de emissão em função do comprimento de onda da cerâmica de $\text{ZnO-Ti}_2\text{O}_3$, sob monitoramento para $\lambda_{\text{excitação}} = 220 \text{ nm}$.

Através do espectro de emissão é possível identificar a presença de dois picos bem definidos em 274 nm (4,52 eV) e 286 nm (4,33 eV), onde o primeiro pico compreende a região do UV profundo e o segundo o UV médio. Devido a boa resolução desse picos é possível que os mesmos sejam originários de transições intra-configuracionais do íon de túlio. Observa-se a proeminência de um pico a 375 nm (3,3 eV), indicado com a seta vermelha, que está contida no UV próximo, e equivale exatamente ao *gap* do ZnO , indicando assim que as emissões correspondentes a esse comprimento de onda são provenientes do retorno do elétron da banda de condução para a banda de valência do ZnO . Os picos em 425 nm, 430 nm, 440 nm e 452 nm estão contidos na faixa que compreende 425 a 463 nm, indicando assim que são pertencentes a transições intra-configuracional $1D_2 \rightarrow 3F_4$ do íon de túlio [71]. Já os picos de emissão em 470 nm, 485 nm e 489 nm são identificados como sendo oriundos da transição intra-configuracional $1G_4 \rightarrow 3H_6$ do íon de túlio, sendo esta transição o principal nível emissor do íon de túlio [36,84,85]. O pico em 514 nm é pertencente a transição $1D_2 \rightarrow 3H_5$ do íon

de túlio [71]. A proeminência em 520 nm, indicado com a seta de cor preta, demonstra a emissão PL de fótons no verde do espectro visível. A emissão verde é oriunda de defeitos como a vacância de oxigênio (V_O) presentes no gap do ZnO, onde o elétron ao tentar retornar da banda de condução para a banda de valência acaba sendo aprisionado por uma armadilha. Quando o elétron sai dessa armadilha e retorna a banda de valência acaba emitindo um fóton cujo comprimento de onda se encontra no verde.

A partir da Figura 51 é possível constatar que a excitação no gap do ZnO (3,3 eV ou 375 nm) demonstra que os fótons no UV oriundos do ZnO são responsáveis pelas transições intra-configuracionais que provocam as emissões correspondentes as transições $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ do íon de túlio.

O espectro de emissão, na Figura 51, foi obtido com o propósito de observar como a cerâmica responde com comprimentos de onda equivalente ao *gap* do ZnO, onde é possível constatar uma emissão luminescente diminuta na faixa do ultra violeta e azul, que compreende desde 390 a 490 nm. Logo a excitação no gap do ZnO provoca uma fraca emissão no verde.

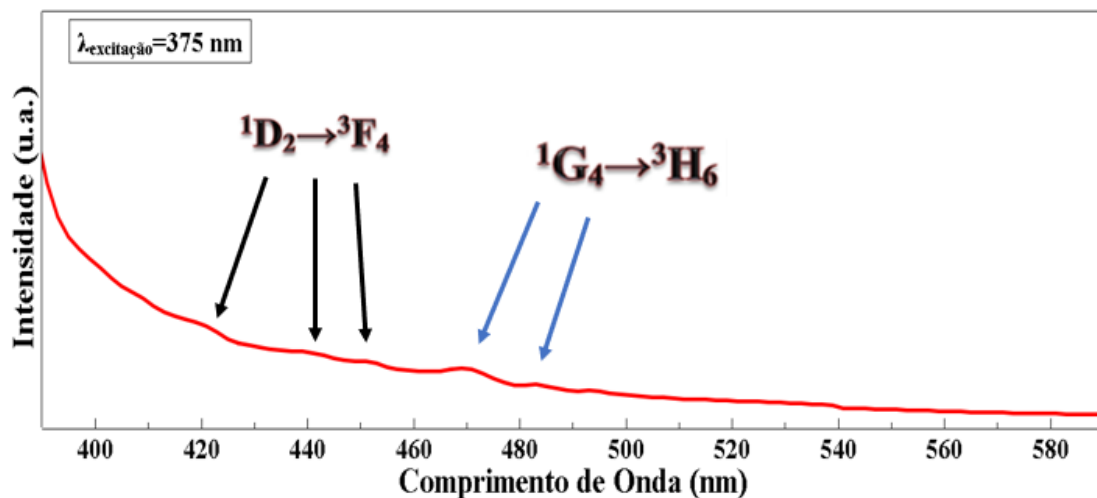


Figura 51: Espectro de emissão em função do comprimento de onda da cerâmica de ZnO-Tm₂O₃, sob monitoramento para $\lambda_{\text{excitação}} = 375$ nm.

6-Conclusões

A partir das medidas realizadas neste trabalho é possível constatar que o óxido de túlio desempenha um papel primordial no que se refere ao crescimento da radioluminescência do ZnO.

Por meio da difração de raios X certificou-se que a cerâmica de óxido misto de ZnO-Tm₂O₃ realmente exhibe fases alusivas ao óxido de túlio, demonstrando que de fato a cerâmica em questão trata-se de uma mistura de óxidos.

Além disso, a espectroscopia vibracional Raman apresenta modos vibracionais pertencentes tanto ao ZnO quanto ao Tm₂O₃, onde através dessa técnica é possível confirmar que a cerâmica de ZnO-Tm₂O₃ é rica em vacâncias de oxigênio (V_O) e sabe-se que este tipo de defeito intrínseco implica na emissão verde do ZnO.

As medidas de radioluminescência retratam o comportamento das cerâmicas de ZnO e ZnO-Tm₂O₃ em função da variação da corrente e da tensão do tubo de raios X do equipamento, exibindo uma resposta RL diretamente proporcional a estes dois parâmetros. Por outro lado, a acentuada radioluminescência da cerâmica de ZnO-Tm₂O₃ em comparação com a cerâmica de ZnO acaba revelando uma dupla emissão radioluminescente na região azul e verde do espectro visível, onde a emissão azul é um reflexo das transições intra-configuracionais do íon de túlio (Tm).

As fotografias das emissões radioluminescentes das cerâmicas de ZnO e ZnO-Tm₂O₃, utilizando a técnica de Radiocolorimetria RGB expõem notoriamente o aumento da radioluminescência das cerâmicas conforme aumenta-se a tensão e a corrente do tubo de raios X do equipamento, em outras palavras, a medida em que a dose absorvida pelas mesmas aumenta a intensidade radioluminescente também aumenta em virtude do processo de interação dos fótons de raios X com as cerâmicas em questão. Além disso, por meio das fotografias é possível observar o crescimento acentuado da radioluminescência da cerâmica de ZnO com a mistura de Tm₂O₃, demonstrando assim que o acréscimo de Tm₂O₃ agrega uma emissão mais acentuada na região verde do espectro visível.

As medidas do código de cores RGB a partir das fotografias das emissões RL das cerâmicas de ZnO e ZnO-Tm₂O₃ revelam uma tendência a saturação para o canal verde em ambas cerâmicas, bem como uma propensão a saturação mais tardia para o

canal vermelho e azul, respectivamente, abrindo um leque de possibilidades de detecção de radiação ionizante para faixas de energias maiores do que as empregadas para a realização deste trabalho. Além do mais, a Radiocolorimetria RGB apresenta-se promissor no que se refere à detecção de radiação ionizante em virtude de seu baixo custo e eficiência satisfatoriamente comprovadas por intermédio das medidas empreendidas neste trabalho.

As curvas de emissão TL apontam a presença de um pico principal a aproximadamente 280°C e um pico de menor intensidade em torno de 170°C, este último por sua vez revela-se auspicioso no que lhe concerne já que o mesmo requer uma pequena fonte de ignição para exibir uma resposta TL suficientemente eficaz.

A fotoluminescência da cerâmica de óxido misto revelou transições intra-configuracionais pertencentes ao íon de túlio, sendo a transição $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ o principal nível emissor desse íon lantanídeo. A partir disso, foi possível comprovar que a emissão RL no azul pode ser atribuída ao principal nível emissor do íon de túlio. Os espectros de emissão revelaram que excitações próximas ao gap do Tm_2O_3 mostram-se eficientes para emissões no azul referentes a transições $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$. Além disso, por meio do espectro de emissão foi possível observar a emissão em 514 nm referente à transição $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$ do íon de túlio, demonstrando assim que o aumento da RL da cerâmica de ZnO com a inserção do Tm_2O_3 é proveniente dessa transição, ou seja, a acentuada emissão verde RL do óxido misto em relação ao ZnO se deve tanto as vacâncias de oxigênio quanto a transição $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$ do íon de túlio.

7-REFERÊNCIAS

- [1] D.C. Look. Recent advances in ZnO materials and devices. **Materials Science and Engineering B** 80 (2001) 383–387.
- [2] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **JOURNAL OF APPLIED PHYSICS** 98, 041301 (2005).
- [3] MARANA, N. I.; SAMBRANO, J. R. e SOUZA, A. R. PROPRIEDADES ELETRÔNICAS, ESTRUTURAIS E CONSTANTES ELÁSTICAS DO ZnO. **Quim. Nova, Vol. 33, No. 4, 810-815, (2010).**
- [4] D.A.A. Santos, E.A.S. Junior, M.A. Macedo. Radioluminescence in ZnO. **Radiation Physics and Chemistry** 79 (2010) 612–614.
- [5] K.V.R. Murthy and H.S. Virk. Luminescence Phenomena: An Introduction. **Defect and Diffusion Forum Vol. 347** (2014) pp 1-34.
- [6] D.M. Hofmann, D. Pfisterer, J. Sann, B.K. Meyer, R. Tena-Zaera, V. Munoz-Sanjose, T. Frank, G. Pensl. Properties of the oxygen vacancy in ZnO. **Appl. Phys. A** 88,147–151(2007).
- [7] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt. Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors. **Appl. Phys. Lett.** 68, 403 (1996).
- [8] S. A. Studenikin, Nickolay Golego, and Michael Cocivera. Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis. **Journal of Applied Physics** 84, 2287 (1998).
- [9] A. F. Kohan, G. Ceder, and D. Morgan, Chris G. Van de Walle. First-principles study of native point defects in ZnO. **PHYSICAL REVIEW B VOLUME** 61, NUMBER 22 (2000).
- [10] Xiaotian Yang, Guotong Du, Xinqiang Wang, Jinzhong Wang, Boyang Liu, Yuantao Zhang, Dan Liu, Dali Liua, H.C. Ong, Shuren Yang. Effect of post-thermal annealing on properties of ZnO thin film grown on c-Al₂O₃ by metal-organic chemical vapor deposition. **Journal of Crystal Growth** 252 (2003) 275–278.
- [11] Larisa Grigorjeva, Aleksejs Zolotarjovsa, Sergej Yu Sokovninb, Donats Millersa, Krisjanis Smitsa, Vladislav G. Il`ves. Radioluminescence, thermoluminescence and dosimetric properties of ZnO ceramics. **Ceramics International.** (2017).

- [12] S. BACHIR, C. SANDOULY, J. KOSSANYI and J. C. RONFARD-HARET. RARE EARTH-DOPED POLYCRYSTALLINE ZINC OXIDE ELECTROLUMINESCENT CERAMICS. **J. Phys. Chem Solids** Vol57. No. 12. pp. 1869-1879. 1996.
- [13] S. Iwan, J.L. Zhao, S.T. Tan, S. Bambang, M. Hikam, H.M. Fan, X.W. Sun. Ion-dependent electroluminescence from trivalent rare-earth doped n-ZnO/p-Si heterostructured light-emitting diodes. **Materials Science in Semiconductor Processing** 30 (2015) 263–266.
- [14] S.A.M. Lima, M.R. Davolos, Legnani, W.G. Quirino, M. Cremona. Low voltage electroluminescence of terbium- and thulium-doped zinc oxide films. **Journal of Alloys and Compounds** 418 (2006) 35–38.
- [15] F. Fang, A.M.C. Ng, X.Y. Chen, A.B. Djurisi, Y.C. Zhong, K.S. Wong, P.W.K. Fong, H.F. Lui, C. Surya, W.K. Chan. Effect of Tm doping on the properties of electrodeposited ZnO nanorods. **Materials Chemistry and Physics** 125 (2011) 813–817.
- [16] Hakan ÇOLAK. Influence of Tm₂O₃ doping on structural and electrical properties of ZnO. **J Mater Sci: Mater Electron** (2015) 26:784–790.
- [17] T. Monteiro, A.J. Neves, M.C. Carmo, M.J. Soares, M. Peresa, E. Alves, E. Rita, U. Wahl. Optical and structural analysis of bulk ZnO samples undoped and rare earth doped by ion implantation. **Superlattices and Microstructures** 39 (2006) 202–210.
- [18] Anderson Janotti and Chris G. Van de Walle. Oxygen vacancies in ZnO. **APPLIED PHYSICS LETTERS** 87, 122102 (2005).
- [19] Hadis Morkoç and Ümit Özgür. **Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (2009).
- [20] Chennupati Jagadish, Stephen J. Pearton. **Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications**. 1st edition. Elsevier Ltd. (2006).
- [21] **Cristalografia morfológica**. Disponível em: <<http://cristalografiamorfologica.blogspot.com/2011/03/2-cristal-real-e-cristal-ideal.html>>. Acesso em: 29 jul. 2018.
- [22] **Defeitos Cristalinos**. Capítulo 7. [ARQUIVO PDF]. Disponível em: <<http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap7.pdf>>. Acesso em: 19 jul. 2018.
- [23] **Estrutura da Matéria – Cristais**. Capítulo 4. [ARQUIVO PDF]. Disponível em: <<https://www.ccs.unicamp.br/cursos/ie521/cap04.pdf>>. Acesso em: 19 jul. 2018.
- [24] PADILHA, A. F.. **MATERIAIS DE ENGENHARIA - Microestrutura e Propriedades**. HEMUS. (2000).

- [25] Magnus Willander *, Omer Nur, Jamil Rana Sadaf, Muhammad Israr Qadir, Saima Zaman, Ahmed Zainelabdin, Nargis Bano and Ijaz Hussain. Luminescence from Zinc Oxide Nanostructures and Polymers and their Hybrid Devices. **MATERIALS**. 2010, 3, 2643-2667; doi: 10.3390/ma3042643.
- [26] Marco Antônio Baptista Peres. **Estudo de defeitos em filmes finos de ZnO depositados por Rf-Sputtering**. UNIVERSIDADE DE AVEIRO. Tese de doutorado em engenharia física. (2014).
- [27] **Túlio**. Disponível em: <<https://www.infoescola.com/elementos-quimicos/tulio/>>. Acesso em: 24 jul. 2018.
- [28] **Túlio** - **Tm**. Disponível em: <<http://www.quimlab.com.br/guiadoselementos/tulio.htm>>. Acesso em: 24 jul. 2018.
- [29] Albert Stwertka. **A GUIDE TO THE ELEMENTS**. 2nd edition. Published by Oxford University Press, Inc. 1996.
- [30] **Elementos químicos: Túlio – Tm**. Disponível em: <<https://www.coladaweb.com/quimica/elementos-quimicos/tulio>>. Acesso em: 24 jul. 2018.
- [31] William B. White and Vassilis G. Keramidas. Vibrational spectra of oxides with the C-type rare-earth oxide structure. **Spectrochimica Acta**, Vol.28, pp to 509. Pergamon Press 1972.
- [32] K. A. Irshad, P. Anees, Shradhanjali Sahoo, N. R. Sanjay Kumar, Velaga Srihari, S. Kalavathi, and N. V. Chandra Shekar. Pressure induced structural phase transition in rare earth sesquioxide Tm₂O₃: Experiment and ab initio calculations. **JOURNAL OF APPLIED PHYSICS** 124, 155901 (2018).
- [33] M. V. Abrashev, N. D. Todorov, and J. Geshev. Raman spectra of R₂O₃ (R—rare earth) sesquioxides with C-type bixbyite crystal structure: A comparative study. **Journal of Applied Physics** 116, 103508 (2014).
- [34] N. D. Todorov, M. V. Abrashev, V. Marinova, M. Kadiyski, L. Dimowa, and E. Faulques. Raman spectroscopy and lattice dynamical calculations of Sc₂O₃ single crystals. **PHYSICAL REVIEW B** 87, 104301 (2013).
- [35] Rodrigo Galvão e Jorge Fernando S. Menezes. Breve Discussão Histórica sobre a “Descoberta” dos Lantanídeos. [ARQUIVO PDF].
- [36] J. Tatebayashi*, G. Yoshii, T. Nakajima, M. Mishina, Y. Fujiwara. Formation and optical properties of Tm, Yb-codoped ZnO nanowires grown by sputtering-assisted metalorganic chemical vapor deposition. **Journal of Crystal Growth** 503 (2018) 13–19.

- [37] **Luminescência.** Portal São Francisco. Disponível em: <<https://www.portalsaofrancisco.com.br/quimica/luminescencia>>. Acesso em: 25 jun. 2018.
- [38] Adrian Kitai. **Luminescent Materials and Applications.** Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2008.
- [39] **A química e as cores.** Disponível em: <<http://qnint.sbq.org.br/novo/index.php?hash=tema.88>>. Acesso em: 25 jun. 2018.
- [40] **Física Nuclear e Partículas.** Espectroscopia da radiação gama. [ARQUIVO PDF]. Disponível em: <http://fisica.uc.pt/data/20072008/apontamentos/apnt_30_5.pdf>. Acesso em: 26 jun. 2018.
- [41] G. H. Rieke. **Detection of Light From the Ultraviolet to the Submillimeter.** 2nd edition. Cambridge University Press 1994, 2003.
- [42] Syed Naeem Ahmed. **Physics and Engineering of Radiation Detection.** 1nd edition. Academic Press Inc. Published by Elsevier. 2007.
- [43] Glenn F. Knoll. **Radiation Detection and Measurement.** 3rd edition.
- [44] Cornelis R. Ronda. **Luminescence: From Theory to Applications.** WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2008.
- [45] **FÍSICA MODERNA.** Grupo de ensino de física. Universidade Federal de Santa Maria. [ARQUIVO PDF]. Disponível em: <<http://coral.ufsm.br/gef/arquivos/fisimod.pdf>>. Acesso em: 30 jun. 2018.
- [46] Furetta C. **Handbook of Thermoluminescence.** World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 2003.
- [47] K.V.R. Murthy. Thermoluminescence and its Applications: A Review. **Defect and Diffusion Forum** Vol. 347 (2014) pp 35-73.
- [48] **Difração de raios X.** [ARQUIVO PDF]. Disponível em: <http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf>. Acesso em: 19 jun. 2018.
- [49] PADILHA, A. F.; AMBROSIO F.F. **Técnicas de análise microestrutural.** Hemus Editora. 2004.
- [50] CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction.** 2nded., Addison Wesley publishing company inc., 1978.
- [51] De LIMA, D.A.; **Quantificação de fases cristalinas de incrustações em colunas de produção de petróleo pelo método Rietveld.** Universidade Federal do Rio Grande

do Norte. Dissertação de mestrado em ciência e engenharia de petróleo. Natal – RN. 2010.

[52] **Entenda o que é espectroscopia Raman.** [ARQUIVO PDF]. Disponível em: <https://www.crq4.org.br/sms/files/file/Espectroscopia_Raman_4.pdf>. Acesso em: 18 jun.2018.

[53] MADALOSSI, N.V.; **Investigação de métodos de síntese de nanobastões de ZnO para aplicação em dispositivos piezoelétricos.** Universidade Estadual de Campinas. Dissertação de mestrado em Química Inorgânica. Campinas- SP. 2012.

[54] RODRIGUES, A.G.; GALZERANI, J.C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, 4309 (2012)

[55] OLIVEIRA, G.M. **Simetria de moléculas e cristais: fundamentos da espectroscopia vibracional.** Porto Alegre, Ed. Bookman, 2009.

[56] SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no Infravermelho.** São Paulo, Ed. UNESP, 2008.

[57] MELO, A.H.N.; **Comutação resistiva por filamentos verticais em filmes finos de ZnO.** Universidade Federal de Sergipe. Dissertação de mestrado em Física. São Cristóvão – SE. 2016.

[58] **Cor luz, cor pigmento e os sistemas RGB e CMY.** [ARQUIVO PDF] Disponível em: <<http://www.belasartes.br/revistabelasartes/downloads/artigos/3/cor-luz-cor-pigmento-e-os-sistemas-rgb-e-cmy.pdf>>. Acesso em: 22 jun. 2018.

[59] **Entenda como funciona o código de cores RGB.** Dicas de Programação. Disponível em: < <https://dicasdeprogramacao.com.br/entenda-como-funcionam-os-codigos-de-cores-rgb/>>. Acesso em: 22 jun. 2018.

[60] **Códigos das cores.** Disponível em: <<http://www.ufpa.br/dicas/htm/htm-cor.htm>>. Acesso em 22 jun. 2018.

[61] **Tabela de cores RGB.** Disponível em: <<http://shibolet.tripod.com/RGB.html>>. Acesso em 23 jun. 2018.

[62] **Página dinâmica para aprendizado do sensoramento remoto.** Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/engcart/PDASR/formcor.html>>. Acesso em: 22 jun.2018.

[63] Rafael D. F. Feitosa.; **Modelos matemáticos para redução do espectro provável e detecção de tons de pele humana em imagens coloridas representadas nos espaços de cores RGB e HSV.** Universidade Federal de Goiás. Dissertação de mestrado em ciência da computação. Goiânia-Go. 2015.

- [64] Alves; Dorirley Rodrigo.; **Avaliação dos modelos de cores RGB e HSV na segmentação de curvas de nível em cartas topográficas coloridas.** Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. Dissertação de mestrado em engenharia elétrica. Belo Horizonte - MG. 2010.
- [65] **Ekta Space.** Wikipédia. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/Ekta_Space#/media/File:CIExy1931.png>. Acesso em: 24 jun. 2018.
- [66] **Gamut.** Wikipédia. Disponível em: <https://fr.wikipedia.org/wiki/Gamut#/media/File:CIExy1931_srgb_gamut.png>. Acesso em: 24 jun. 2018.
- [67] Lucas Fugikawa Santos, Clayton José Pereira. Composição de cores através da calibração radiométrica e fotométrica de LEDs: Teoria e experimento. **Revista Brasileira de Ensino de Física.** v. 35, n. 2, 2314 (2013).
- [68] **EA978 — notas de aula — FEEC — 2º SEM/2007 (Ting).** [ARQUIVO PDF]. Disponível em: <<http://www.dca.fee.unicamp.br/courses/EA978/2s2007/notes/cap7.pdf>>. Acesso em: 24 jun. 2018.
- [69] Bruno Motta de Carvalho. Representação de Cores. Disponível em: <<http://www.dimap.ufrn.br/~motta/dim102/Cores.pdf>>. Acesso em: 24 jun. 2018.
- [70] Bixia Lin and Zhuxi Fu, Yunbo Jia. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. **Appl. Phys. Lett.** 79, 943 (2001).
- [71] G.L. Kabongo, G.H. Mhlongo, B.M. Mothudi, K.T. Hillie, P.S. Mbule, M.S. Dhlamini. Structural, photoluminescence and XPS properties of Tm³⁺ ions in ZnO Nanostructures. **Journal of Luminescence** 187 (2017) 141–153.
- [72] H.A. Borbón-Núñez, C. Cruz-Vázquez, R. Bernal, G. Kitis, C. Furetta, V.M. Castaño. Thermoluminescence properties of sintered ZnO. **Optical Materials** 37 (2014) 398–403.
- [73] M.-R. Ioan. An innovative idea for developing a new gamma-ray dosimetry system based on optical colorimetry techniques. **Nuclear Engineering and Technology.** (2018).
- [74] M. A. Macêdo, “Comunicação Interna do DFI.” 2016.
- [75] YU Jinqiu, CUI Lei, HE Huaqiang, YAN Shihong, HU Yunsheng, WU Hao. Raman spectra of RE₂O₃ (RE=Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc and Y): laser-

excited luminescence and trace impurity analysis. **JOURNAL OF RARE EARTHS**, Vol. 32, No. 1, Jan. 2014, P. 1.

[76] L. A. TUCKER, F. J. CARNEY, JR., P. McMILLAN, S. H. LIN, and L. EYRING. Raman and Resonance Raman Spectroscopy of Selected Rare-Earth Sesquioxides. **APPLIED SPECTROSCOPY**, Volume 38, Number 6, 1984.

[77] Ramon Cuscó, Esther Alarcón-Lladó, Jordi Ibáñez, and Luis Artú. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. **PHYSICAL REVIEW B** **75**, 165202 (2007).

[78] Matin Sadat Mohajerani, Mahyar Mazloumi, Aidin Lak, Amir Kajbafvala, Saeid Zanganeh, S.K. Sadrnezhaad. Self-assembled zinc oxide nanostructures via a rapid microwave-assisted route. **Journal of Crystal Growth** **310** (2008) 3621– 3625.

[79] K. Mcguire, Z. W. Pan, Z. L. Wang, D. Milkie, J. Menéndez, and A. M. Rao. Raman Studies of Semiconducting Oxide Nanobelts. **JOURNAL OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY**. 2002, Vol. 2, No. 5.

[80] X.L. Xu, S.P. Lau, J.S. Chen, G.Y. Chen, B.K. Tay. Polycrystalline ZnO thin films on Si (100) deposited by filtered cathodic vacuum arc. **Journal of Crystal Growth** **223** (2001) 201–205.

[81] R. Jothilakshmi. Micro-Raman Studies of Li Doped and Undoped ZnO Needle Crystals. Department of Physics, Vel Tech University, India. Optoelectronics - Materials and Techniques. [ARQUIVO PDF].

[82] Melo AHN, Macêdo MA. Permanent Data Storage in ZnO Thin Films by Filamentary Resistive Switching. **PLOS ONE**.

[83] K. A. Irshad, P. Anees, Shradhanjali Sahoo, N. R. Sanjay Kumar, Velaga Srihari, S. Kalavathi, and N. V. Chandra Shekar. Pressure induced structural phase transition in rare earth sesquioxide Tm₂O₃: Experiment and ab initio calculations. **Journal of Applied Physics** **124**, 155901 (2018).

[84] Yan Wen, Yuhua Wang, Bitao Liu, Feng Zhang. Luminescence properties of Ca₄Y₆(SiO₄)₆O:RE³⁺ (RE = Eu, Tb, Dy, Sm and Tm) under vacuum ultraviolet excitation. **Optical Materials** **34** (2012) 889–892.

[85] J.C. Ronfard-Haret, J. Kossanyi. Electro- and photoluminescence of the Tm³⁺ ion in Tm³⁺- and Liq-doped ZnO ceramics. Influence of the sintering temperature. **Chemical Physics** **241** 1999 339–349.

