



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

**Lays de Araújo Makiyama**

**Processos de conversão ascendente de energia entre íons terras-raras em vidros como parte ativa de dispositivos: correlação entre coordenadas de cor e dose de radiação gama**

Recife

2016

**Lays de Araújo Makiyama**

**Processos de conversão ascendente de energia entre íons terras-raras em vidros como parte ativa de dispositivos: correlação entre coordenadas de cor e dose de radiação gama**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

**Orientador (PGMtr): Dr. Petrus d'Amorim Santa Cruz**

**Co-orientadora (Univasf): Dra. Raquel Aline Pessoa Oliveira**

Recife

2016

Catalogação na fonte  
Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB 4-572

M235p Makiyama, Lays de Araújo.

Processos de conversão ascendente de energia entre íons terras-raras em vidros como parte ativa de dispositivos: correlação entre coordenadas de cor e dose de radiação gama / Lays de Araújo Makiyama . – 2016.

107 f.: fig., tab.

Orientador: Petrus d'Amorim Santa Cruz.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais. Recife, 2016.  
Inclui referências.

1. Vidros. 2. Luminescência. 3. Terras-raras. 4. Raios gama. I. Santa Cruz, Petrus d'Amorim (Orientador). II. Título.

546.41

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2016-36

LAYS DE ARAÚJO MAKIYAMA

**PROCESSOS DE CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA ENTRE ÍONS  
TERRAS-RARAS EM VIDROS COMO PARTE ATIVA DE DISPOSITIVOS:  
CORRELAÇÃO ENTRE COORDENADAS DE COR E DOSE DE RADIAÇÃO  
GAMA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

**Aprovada em 12/04/2016**

**BANCA EXAMINADORA**

Profº. Petrus d'Amorim Santa Cruz Oliveria (Orientador)

Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Anderson Stevens Leonidas Gomes (Examinador Externo)

Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio (Examinador Externo)

Universidade Federal da Paraíba.

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, a Deus por guiar-me em todas as minhas jornadas.

A minha mãe, Maria Lucia, por ter-me dado a vida, por seu amor incondicional, incentivo, dedicação e investimento na minha educação.

A minha irmã Laryssa, pela admiração, apoio e carinho.

A minha filha Maria Letícia, pela plena alegria, amor e inspiração.

Ao marido, Maurício, pelo amor, companheirismo, incentivo, compreensão.

A toda família e agregados pelo amor, carinho e alegrias.

Aos amigos, pelos bons momentos confraternização e gargalhadas.

Aos respeitados professores e mestres que dedicaram suas vidas a educar, formar e transformar as vidas de seu semelhante, em especial àqueles que fazem parte da Pós-graduação em Ciência de Materiais/UFPE.

Aos demais colegas de profissão que me apoiaram e ajudaram a desenvolver este projeto.

Ao Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão, coordenador da Pós-graduação em Ciência de Materiais/UFPE, pelos ensino, incentivo e esclarecimentos durante o período de curso.

A Dra. Raquel Aline Pessoa, minha co-orientadora, pela atenção e auxílio na elaboração deste trabalho.

Ao Dr. Petrus D'Amorim Santa Cruz, meu professor e orientador nesse projeto, pela dedicação, apoio e supervisão no desenvolvimento do mesmo.

À Profa. Helen Jamil Khoury, coordenadora do Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes da Universidade Federal de Pernambuco (LMRI / DEN / UFPE), e ao técnico do GamaCell, André Luiz T. da França, pelas irradiações nas amostras.

Ao GrandFoton por todo o suporte e colaborações durante esse projeto.

A Central Analítica – DQF – UFPE e seus colaboradores pelas medidas de Espectroscopia no Infravermelho.

Ao BSTR – DQF – UFPE e seus colaboradores pelas medidas de Espectroscopia de luminescência.

Ao CETENE e seus colaboradores pelas medidas de Difração de Raios-X.

Ao Dr. Julio Cesar Chacon-Torres da Freie Universität Berlin pelas medidas de Espectroscopia Raman.

A FACEPE, pela concessão de bolsa-auxílio durante esse projeto.

Aos demais órgãos de fomento, CNPQ, CAPES e FINEP, que forneceram suporte ao projeto.

E aos demais não citados, porém sempre considerados, que de alguma forma, me ajudaram a compor esse manuscrito!

*“To raise new questions, new possibilities, to regard old problems from a new angle, requires creative imagination and marks real advance in science”.*

*(Albert Einstein)*

## RESUMO

Ions terras-raras, quando utilizados como dopantes em matrizes vítreas, podem atribuir ao material propriedades luminescentes envolvendo mecanismos com eficiência dependente da evolução do meio, resultando em materiais que podem atuar como parte ativa de dispositivos fotônicos. A radiação ionizante, amplamente utilizada na medicina e em processos industriais, precisa ser monitorada em faixas de dose e ambientes muito diversificados para que seja explorada com a devida segurança, e diversos processos e mecanismos de dosimetria são utilizados em função da faixa de dose e aplicação. Neste trabalho, foi proposto o estudo da viabilidade do uso de mecanismos não lineares de conversão ascendente de energia (*up-conversion*) do tipo APTE (Adição de Fótons por Transferência de Energia), conhecido como *Efeito Auzel*, com vistas à exploração em dosímetros de larga faixa dinâmica de sensibilidade, explorando-se o fato de que variações do ambiente químico exercem grande influência na intensidade de luminescência em torno dos íons ativos (dopantes), uma vez que os processos de transferência de energia envolvidos são fortemente dependentes da frequência máxima de fônlons na rede vítreia. Para isto, coordenadas de cor de luminescência decorrente da conversão infravermelho-visível foram determinadas e investigadas em função da dose de radiação gama na faixa de dose: de 0,1 a 50 kGy, utilizando-se o software SpectraLux 3.0. Utilizou-se um irradiador GammaCell com fonte Co-60 para irradiar a matriz vítreia PGA ( $PbF_2 - GeO_4 - Al_2O_3$ ), multidopada com  $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  e  $Tm^{3+}$ , sintetizada por fusão dos materiais de partidas em cadrinhos de Pt:5%Au e subsequente resfriamento rápido do fundido. As amostras preparadas, ao serem excitadas por radiação infravermelha (980 nm, de laser de diodo de GaAs:Si), emitem no espectro visível, nas cores vermelho, verde e azul (RGB) características dos seus dopantes, por absorção de dois ou três fótons. Alterações na coordenada de cor final foram registradas em função da dose de radiação gama, sugerindo-se que os mecanismos que resultam em cada uma das três cores são afetados de forma não linear. A evolução das amostras foi monitorada por DRX, FT-IR e Raman, e os resultados mostraram a viabilidade para o mecanismo APTE ser explorado em dosimetria gama, tendo esse material como parte ativa dos dispositivos fotônicos.

**Palavras-chave:** Mecanismo de Dosimetria. Radiação Gama. Terras-Raras. Conversão ascendente de energia. Materiais Vítreos. Dispositivos Fotônicos.

## ABSTRACT

Rare earth ions applied as dopants in glass matrices may confer luminescent properties that involve mechanisms with environment-dependent efficiency, resulting in materials that may act as active part of photonic devices. The ionizing radiation, widely applied in medical and in industrial processes, must be monitored on its dose ranges and diverse environments to be operated with proper safety, and various methods and dosimetry mechanisms are used depending on the dose range and application. In this work, it was proposed the viability study of the using of non-linear mechanisms of photon up-conversion, type APTE (Addition de photons par transfert d'énergie), known as Auzel effect, aiming to explore these properties in dosimeters of large dynamic sensitivity range, since the changes in the chemical environment around the active ions (dopants) may affect strongly these energy transfer processes, that depends of the cutoff phonon frequency in the glass network. For this, color coordinates of luminescence related to the infrared-visible conversion were recorded as a function of radiation dose range, covering a wide exposure range: from 0.1 to 50 kGy. A GammaCell irradiator with Co-60 was used as the gamma source for irradiating the glassy matrix PGA ( $\text{PbF}_2 - \text{GeO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ), multidoped with  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ , synthesized by melting the starting materials in Pt:5% Au crucibles and subsequent temperature quenching. The prepared samples, excited by infrared radiation (980 nm diode laser GaAs:Si), emit in the visible spectrum the red, green and blue (RGB), characteristics of their dopants by absorption of two or three photons. Using the SpectraLux 3.0 software, changes in the final color coordinate were recorded as a function of the gamma radiation dose range, and it was concluded that the mechanisms that result in each of the three colors are affected in a nonlinear way. The evolution of the samples was monitored by XRD, FTIR and Raman spectroscopy, and the results showed the feasibility to the APTE mechanism be applied in gamma dosimetry, using this kind of glassy material as the active part of photonic devices.

**Keywords:** Dosimetry Mechanism. Gamma Radiation. Rare Earth, Up-Conversion. Vitreous Materials. Photonic Devices.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Diagrama de níveis de energia dos íons terras-raras (III) em LaF <sub>3</sub> .....	26
Figura 2. Aparecimento dos níveis de energia das terras-raras a partir da configuração 4f, com elétrons sujeitos a diversas interações, inclusive a do campo criado pela matriz hospedeira, gerando níveis Stark.....	27
Figura 3. Tipos de processos de conversão ascendente de CAE com suas relativas eficiências nos materiais considerados.....	29
Figura 4. Comparação entre a estrutura de um material amorfó (a) e um cristal (b).31	
Figura 5. Variação de algumas propriedades em função da concentração de componentes no vidro.....	33
Figura 6. Volume específico em função da temperatura, para um vidro e um cristal de composição química equivalente. T <sub>g</sub> é a temperatura de transição vítreo. T <sub>f</sub> a de fusão e T <sub>v</sub> a de vaporização.....	34
Figura 7. Diagrama do processo de luminescência, onde A é o dopante ativo, H é o hospedeiro e S o sensibilizador.....	40
Figura 8. Espectro eletromagnético, destacando-se a parte visível.....	42
Figura 9. Cores-luz primárias: Vermelho, verde e azul. Por síntese aditiva, essas cores produzem o branco, e cores secundárias, ciano, magenta e amarelo. ....	43
Figura 10. As funções de correspondência de cores CIE (tristímulus) para compor uma cor qualquer, a partir do observador padrão. ....	44
Figura 11. O diagrama de cromaticidade CIE (1931).....	46
Figura 12. Representação da emissão da radiação pelo núcleo atômico. ....	48
Figura 13. Energias de radiação gama emitidas pelo Ni-60, formado pelo decaimento beta do Co-60.....	49
Figura 14. Amostras vítreas sintetizadas. ....	59

Figura 15. Difratograma de raios-X das amostras PGA 28, 32, 33, 34, 35 e 36 (12.a). Picos de Bragg na posições característico do beta-PbF <sub>2</sub> (12.b), conforme JCPDS nº 06-0251 (HASCHKE, 1978).....	61
Figura 16. Difratogramas de raios-X das amostras 28 (a), 32 (b), 33 (c), 34 (d), 35 (e) e 36 (f). Comparando a amostra de referência (não-irradiada) com a exposta a 50 KGy de radiação gama.....	62
Figura 17. Espectro de transmissão de FTIR da amostra 28 (matriz vítreia) na região de 4000-400 cm <sup>-1</sup> .....	63
Figura 18. Espectros de transmissão de FTIR das amostras 28, 32, 33, 34, 35 e 36 na região de 1600-400 cm <sup>-1</sup> .....	65
Figura 19. Espectros FTIR das amostras 28 (a), 32 (b), 33 (c), 34 (d), 35 (e) e 36 (f). Comparando a referência (não-irradiada) com a exposta a 50 KGy de radiação gama. ....	66
Figura 20. Espectros Raman da matriz vítreia PGA 28 e deconvoluções com função gaussiana. Registrados sob excitação de laser em 532 nm (a) e 785 nm (b).....	67
Figura 21. Espectros Raman das amostra vítreas 28, 32, 33, 34, 35 e 36. Registrados sob excitação de laser em 532 nm (a) e 785 nm (b).....	68
Figura 22. Espectros Raman das amostras 28 (a), 32 (b), 33 (c), 34 (d), 35 (e) e 36 (f) excitadas sob 532 nm. Comparando a referência (não-irradiada) com a amostra exposta a 50 KGy de radiação gama. ....	72
Figura 23. Espectros Raman das amostras 28 (a), 32 (b), 33 (c), 34 (d), 35 (e) e 36 (f) excitadas sob 785 nm. Comparando a referência (não-irradiada) com a amostra exposta a 50 KGy de radiação gama. ....	73
Figura 24. Espectro de emissão por CAE da amostra 36, PGA:Er, excitada no infravermelho (980 nm) e diagrama de níveis de energia do íon Er <sup>3+</sup> , com os mecanismos de CAE envolvidos para emissão no vermelho e verde. ....	74
Figura 25. Evolução da dependência da intensidade da luminescência verde (transição $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$ ) da amostra 36 em função da intensidade da fonte de excitação no infravermelho (980 nm). ....	75
Figura 26. Espectro de emissão por CAE da amostra 32 (PGA:Yb:Er) excitada no infravermelho (980 nm) e diagrama de níveis de energia com os mecanismos APTE entre os íons Er <sup>3+</sup> e Yb <sup>3+</sup> . ....	76
Figura 27. Espectro de emissão por CAE da amostra 35, PGA:Yb:Tm, excitada no infravermelho (980 nm) e diagrama de níveis de energia mostrando os mecanismos APTE entre Yb <sup>3+</sup> e Tm <sup>3+</sup> , e relaxação cruzada entre íons Tm <sup>3+</sup> ....	77

Figura 28. Espectro de emissão por CAE da amostra 33, PGA:Yb:Er:Tm, excitada em 980 nm e diagrama de níveis de energia dos íons Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> e Tm <sup>3+</sup> evidenciando os mecanismos de transferência de energia entre os íons.....	78
Figura 29. Espectros de emissão por CAE da amostra 36, PGA:Er, quando irradiada com doses entre 1 e 50 kGy em uma fonte de Co-60 (excitação em 980 nm).....	79
Figura 30. Espectros de emissão por CAE da amostra 32, PGA:Yb:Er excitada no infravermelho (980 nm), irradiada com doses entre 0,1 kGy 50 kGy em uma fonte de Co-60. ....	80
Figura 31. Espectros de emissão por CAE da amostra 32 excitada em 960 nm, focados na emissão vermelha, associada à transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , para a amostra irradiada com doses entre 0,1 kGy e 50 kGy em uma fonte de Co-60.....	81
Figura 32. Espectros de emissão da amostra 35, PGA:Yb:Tm, quando irradiada com doses entre 0,1 kGy e 50 kGy em uma fonte de Co-60). Excitadas em 980 nm. ....	82
Figura 33. Emissões por CAE mais afetadas da amostra 32, quando irradiada com doses entre 0,1 kGy e 50 kGy em uma fonte de Co-60, destacadas do espectro da Figura 32. ....	83
Figura 34. Espectros normalizados de emissão por CAE da amostra 33, submetida a doses de radiação gama entre 0,1 kGy e 50 kGy, sob excitação em 980 nm.....	84
Figura 35. Espectros de emissão por CAE da amostra 33, PGA:Yb:Er:Tm, sob excitação de 980 nm, submetida a doses menores de radiação gama (0,1 kGy a 1 kGy).....	86
Figura 36. Gráfico da intensidade relativa dos picos em 522 nm, 543 nm e 651 nm em função da dose de radiação gama na amostra 33, para doses menores (0,1 kGy a 1 kGy), obtido a partir dos espectros da Figura 35.....	86
Figura 37. Espectros de emissão por CAE da amostra 33, PGA:Yb:Er:Tm, sob excitação de 980 nm, submetida a altas doses de radiação gama (entre 1 kGy e 50 kGy).....	87
Figura 38. Gráfico da intensidade relativa dos picos em 522 nm, 543 nm e 651 nm em função da dose de radiação gama na amostra 33 para altas doses (entre 1 kGy e 50 kGy), a partir dos espectros da Figura 35. ....	88
Figura 39. Coordenadas cromáticas da amostra 36 excitada no infravermelho, em função da exposição às doses de radiação gama (referência não irradiada, 25 e 50 kGy).....	92
Figura 40. Coordenadas cromáticas da amostra 32 excitada no infravermelho, em função da exposição às doses de radiação gama (5 a 50kGy). ....	93

Figura 41. Coordenadas cromáticas da amostra 35 excitada no infravermelho, em função da exposição à dose de radiação gama.....	94
Figura 42. Coordenadas cromáticas da luminescência por CAE da amostra 33, dopada simultaneamente com dois íons ativadores (érbio e túlio), em função da exposição a uma faixa de doses menores de radiação gama (até 1 kGy). .....	95
Figura 43. Coordenadas cromáticas da luminescência por CAE da amostra 33, dopada simultaneamente com dois íons ativadores (érbio e túlio), em função da exposição a uma faixa de altas doses de radiação gama (até 50 kGy). .....	96

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Força de campo calculada para os componentes do vidro desenvolvido neste trabalho.....	37
Tabela 2. Composição nominal de partida dos dopantes opticamente ativos, para as amostras a serem testadas, e seus padrões de cores obtidos, onde a, b e c correspondem às concentrações das espécies, em mol%.....	53
Tabela 3. Parâmetros de medida da análise de difração de raios x.....	55
Tabela 4. Equipamentos e parâmetros de medidas da análise de espectroscopia Raman.....	56
Tabela 5. Tabela dos modos vibracionais encontrados na espectroscopia FTIR da amostra 28. ....	64
Tabela 6. Sinais Raman e grupos moleculares associados às amostras 28, 28 50 KGy, 32, 33, 34, 35 e 36 excitadas sob 532 nm.....	69
Tabela 7. Deslocamento Raman e grupos moleculares associados às amostras 28, 28 50 KGy, 32, 33, 34, 35 e 36 excitadas sob 785 nm.....	70
Tabela 8. Valores das coordenadas de cor CIE 1931 resultantes de CAE na amostra 36 excitada em 980 nm, quando submetida às doses de radiação gama especificadas. ....	89
Tabela 9. Valores das coordenadas de cor CIE 1931 resultantes de CAE na amostra 32 excitada em 980 nm, quando submetida às doses de radiação gama especificadas. ....	90
Tabela 10. Valores das coordenadas de cor CIE 1931 resultantes de CAE na amostra 35 excitada em 980 nm, quando submetida às doses de radiação gama especificadas. ....	90
Tabela 11. Valores das coordenadas de cor CIE 1931 resultantes de CAE na amostra 33 excitada em 980 nm, quando submetida às doses de radiação gama especificadas. ....	91

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
CGEE	Centro de Gestão e Estudos Estratégicos
CAE	Conversão ascendente de energia
CIE	Commission Internationale de l'Eclairage
DMCL	Dispositivos moleculares conversores de luz
DQF	Departamento de Química Fundamental
DRX	Difratometria de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTA	Análise térmica diferencial
FCC	Cúbica de Face Centrada
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
IR	Infravermelho
LANDFOTON	Laboratório de Materiais Vítreos e Nanodispositivos Fotônicos
LED	Diodos emissores de luz
OLED	Diodos orgânicos emissores de luz
PGA	$\text{PbF}_2 - \text{GeO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$
REM	REM radiação eletromagnética
RGB	Vermelho - Verde - Azul (Red-Green-Blue)
Tf	Temperatura de fusão
Tg	Transição vítreia
TGA	Análise termogravimétrica
TR	Terras-raras
Tx	Temperatura de início de cristalização
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UV	Ultravioleta

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	OBJETIVOS.....	22
2.1	OBJETIVO GERAL .....	22
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	22
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	24
3.1	TERRAS-RARAS .....	24
3.1.1	Conversão ascendente de energia ( <i>Up-conversion</i> ).....	28
3.2	VIDRO.....	31
3.2.1	Vidros óxidos, fluoretos e oxifluoretos .....	35
3.2.2	Tipos de constituintes do vidro e suas funções estruturais.....	36
3.2.3	Vidros fotônicos .....	39
3.3	COR .....	42
3.4	RADIAÇÃO IONIZANTE .....	47
3.4.1	Interação da radiação ionizante com matéria .....	50
3.4.2	Quantificação da Radiação Gama que interage com a matéria .....	51
4	METODOLOGIA .....	53
4.1	SÍNTESE DOS VIDROS .....	53
4.2	IRRADIAÇÃO POR RAIOS GAMA.....	54
4.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	54
4.3.1	Difratometria de Raios-X .....	54
4.3.2	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	55
4.3.3	Espectroscopia Raman.....	55
4.3.4	Espectroscopia de luminescência no visível.....	57
4.3.5	Coordenadas de cor e diagrama de cromaticidade .....	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	59
5.1	SÍNTESE DOS VIDROS .....	59
5.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	60

5.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	63
5.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	67
5.5 ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA POR CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA .....	74
5.5.1 Efeito da Radiação Gama na Emissão Por CAE .....	79
5.5.2 Dose x Coordenada de cor CIE: Cálculo pelo SpectraLux 3.0 .....	89
6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	97
REFERENCIAS.....	100

## 1 INTRODUÇÃO

O processo de conversão ascendente de energia (CAE) de fótons, também conhecido como “*up-conversion*”, que consiste em uma emissão anti-Stokes produzida pela absorção sequencial de fótons, foi proposto pela primeira vez em 1959 por Nicolaas Bloembergen (BLOEMBERGEN, 1959), Prêmio Nobel de Física de 1981, mas esse fenômeno somente foi observado através do mecanismo de adição de fótons por transferência de energia (APTE) por François Auzel, que propôs o mecanismo utilizando íons de terras-raras como sensibilizadores e ativadores nos anos 60 (AUZEL, 1966).

O processo APTE (Efeito Auzel) proporcionou eficiência cem vezes maior do que o processo sem transferência de energia de um sensibilizador, e cem milhões de vezes maior do que o de geração de segundo harmônico em cristais de KDP. Em sequência ao trabalho de Auzel, várias pesquisas foram feitas em torno de tal fenômeno, as quais foram desde a compreensão aprofundada do processo, até suas potenciais aplicações, iniciadas pelos IRQC - contadores quânticos de Infravermelho (AUZEL *et al.*, 1985), e recentemente, em diagnóstico precoce de câncer por bioimagem *in vivo* (KWON *et al.*, 2016).

Paralelo a isso, estudos envolvendo materiais associados aos fenômenos de luminescência contribuíram particularmente para o desenvolvimento da área de materiais fotônicos, em destaque nas tecnologias atuais. Nosso Grupo vem trabalhando há mais de 30 anos em materiais fotônicos tanto para up-conversion (DE SÁ *et al.*, 1984) quanto para down-conversion (SILVA, 2001), além de aplicações em dispositivos moleculares conversores de luz tanto por excitação UV (DE SÁ *et al.*, 2000), quanto por eletroluminescência, em Diodos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDS), atuando como dispositivos eletroluminescentes orgânicos (QUIRINO *et al.*, 2011).

Dentre as diversas classes de materiais para fins tecnológicos, destacam-se os materiais vítreos. A versatilidade desses materiais os consolidou de maneira próspera no campo das novas tecnologias, em especial por permitirem funcionalizações através

de variações compostionais quase contínuas entre dopantes com propriedades especiais, como os opticamente ativos, e componentes das matrizes, resultando em propriedades físico-químicas em concordância com as aplicações requeridas. Neste sentido, vários sistemas vítreos vêm sendo investigados com o propósito de correlacionar suas composições químicas com as propriedades físicas específicas, e dentre esses, destacam-se os vidros da família dos oxifluoretos, aliando propriedades dos vidros de óxidos e fluorados (ZARZYCKI, 1991).

Vidros aplicados como parte ativa em dispositivos fotônicos devem apresentar alta transparência na região que favoreça os processos fotônicos, como na região visível do espectro eletromagnético, modos vibracionais compatíveis com os mecanismos de transferência de energia entre íons, além de propriedades estruturais, estabilidade, durabilidade e viabilidade de processamento. Essas características são conferidas pelos cátions formadores, modificadores e estabilizadores da rede vítreia. Neste sentido, nosso grupo desenvolveu e caracterizou anteriormente uma da matriz vítreia denominada PAGE ( $\text{PbF}_2\text{--GeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ ), com baixa frequência de corte de fônons vibracionais, característica interessante para processos de CAE (GUINHOS et al., 2001).

O uso de terras-raras como dopantes opticamente ativos em matrizes vítreas são estudados e aplicados no desenvolvimento de dispositivos conversores de luz, tanto ultravioleta→visível (down-conversion), quanto infravermelho→visível (CAE), assim como para matrizes para lasers de estado condensado (MENEZES, 2002).

A geração, controle de intensidade relativa e controle independente das cores-luz primárias (aditivas) em vidros, tem sido o tema de várias publicações científicas, inclusive a partir de cores primárias geradas por terra-raras, em trabalho pioneiro em nosso Grupo (SILVA et al., 1997), inclusive para síntese de luz branca por CAE (SILVA, 2002), mas alguns desses trabalhos exigem por vezes, para preparação dos materiais envolvidos, altas temperaturas e tempo de processamento, além de condições restritas de atmosfera (SILVA, 2001).

Outros tipos de processo utilizando medidas de luminescência em dispositivos, envolvem, por exemplo, lioluminescência e termoluminescência. Ambos muito utilizados em dosimetria de radiação ionizante, o primeiro, para medir níveis elevados de radiação utilizando sacarídeos e aminoácidos, que quando dissolvidos, emitem

luminescência proporcional à radiação exposta, e o segundo, largamente utilizado em TLDs (dosímetros termoluminescentes), utilizados principalmente para dosimetria pessoal, em que a luminescência emitida pelo material aquecido é proporcional à dose de radiação recebida.

A radiação ionizante, amplamente utilizada na medicina e em processos industriais, tem grande importância na sociedade moderna. Devido ao perigo que oferecem os raios gama para as pessoas e os organismos vivos, são necessárias medidas de segurança estruturais, como cercar os reatores atômicos com muros de concreto, guardar as substâncias radioativas em recipientes com grossas paredes de chumbo, além das necessidades adicionais que cada projeto pode gerar, como os equipamentos de proteção individual (EPI) e coletiva (EPC) dos operadores (OKUNO, 2013). Para seu uso seguro, é indispensável o monitoramento preciso da dose utilizada.

No setor saúde, onde a radiação ionizante encontra o seu maior emprego e como consequência, a maior exposição em termos de dose coletiva, é também onde mais são realizadas pesquisas no sentido de se produzir o maior benefício com o menor risco possível Os radioisótopos, tanto em diagnósticos como em terapias. (NATANASABAPATHI, 2012).

Na agricultura, os raios γ são utilizados para eliminar pragas esterilizando os respectivos “machos” e depois soltá-los no ambiente para competirem com os normais, reduzindo sua reprodução sucessivamente, até a eliminação da praga, sem qualquer poluição com produtos químicos (BARCLAY, 1982). Como exemplo atual, esta técnica está sendo utilizada, principalmente na região nordeste do Brasil, na tentativa de erradicar o mosquito *aedes aegypti*, transmissor do vírus da dengue, zika e chikungunya (CANTANE et al., 2015).

A esterilização por irradiação é amplamente utilizada tanto na indústria de alimentos, para prorrogar o tempo de conservação dos produtos; quanto tanto na farmacêutica para esterilizar seringas, luvas cirúrgicas, gaze e material farmacêutico descartável, em geral. Esses últimos, seriam praticamente impossível esterilizar pelos métodos convencionais que necessitam de altas temperaturas, uma vez que tais materiais se deformariam ou se danificariam de tal forma que não poderiam ser mais utilizados. (FARKAS, 1998).

Nas engenharias e industrias em geral, os radioisótopos são aplicados para fazer radiografias de peças metálicas ou gamagrafia, frequentemente utilizada na inspeção estrutural de aeronaves. (CARDOSO, 2003)

Na indústria de cristais, a radiação gama é aplicada para induzir a formação de defeitos (vacâncias) na estrutura cristalina, produzindo centros de cor, ou seja, alterando a cor de absorção do cristal. (NASSAU, 1975).

Os efeitos da radiação gama em vidros já foi amplamente reportado em termos de cor pigmento, pela absorção ótica devido à formação de centros de cor e em luminescência por conversão descendente de energia (OLIER et al., 2011; MUSTAFA et al., 2013), mas a dose de radiação nunca foi correlacionada de forma sistemática com a eficiência de processos de CAE.

No presente trabalho, propõe-se um processo inovador para dosimetria de radiação gama a partir da CAE, através do monitoramento da coordenada de cor-luz resultante da conversão infravermelho→visível em materiais vítreos dopados com íons de terras-raras. Pretende-se realizar provas de conceito (PoC) do processo proposto, visando à cobertura de uma faixa de dose de radiação mais ampla.

Será apresentado o estudo dos efeitos da radiação gama nas propriedades estruturais e espectroscópicas do material vítreo baseado na matriz PAGE, correlacionando-se a dose de radiação gama (kGy) com a eficiência dos processos de CAE entre íons dopantes e a coordenada de cor-luz resultante da emissão do material afetado pela radiação, determinada através do software SpectraLux 3.0, desenvolvido no Grupo.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar amostras vítreas dopadas com íons de terras-raras, e caracterizá-las em função de exposição à radiação gama, para provas de conceito de um novo processo para dosimetria de radiação gama, visando à cobertura de uma faixa mais ampla de doses de radiação, utilizando de forma inovadora as coordenadas de cor da luminescência obtida por CAE, empregando essas amostras como parte ativa deste processo.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos, propõe-se:

- Sintetizar o material vítreo de forma que este seja eficiente no processo de CAE, através de dopagens simples ou múltiplas com íons de terras-raras ( $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ ), levando-se em consideração a intensidade de emissão relativa dos picos, afetada também por transferências de energia e fônon vibracionais da matriz vítreia;
- Sob excitação infravermelha, monitorar os espectros de emissão *por CAE* do material vítreo dopado com os pares e tríades de íons de terras-raras, calcular as coordenadas cromáticas para o olho humano através do software SpectraLux 3.0, desenvolvido no próprio Grupo, observando o deslocamento dessas coordenadas de cor no diagrama de cromaticidade (CIE) em função da

dose de radiação gama que o material fora exposto, e construir uma base de dados relacional entre dose de radiação e coordenada cromática.

- Caracterizar o material produzido, pela técnica de difração de raios X (DRX) e pelas técnicas espectroscópicas: Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Raman e Fotoluminescência.
- A partir da caracterização do material, correlacionar modificações nas características estruturais e óticas do material submetido a diferentes doses de radiação gama.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

*“Scientific research involves going beyond the well-trodden and well-tested ideas and theories that form the core of scientific knowledge. During the time scientists are working things out, some results will be right, and others will be wrong. Over time, the right results will emerge.”*

*Lisa Randall*

#### 3.1 TERRAS-RARAS

A comissão de nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC denomina metais terras-raras (TR) os elementos entre os números atômicos de 57 a 71 (os lantanídeos, do Lantânio ao Lutécio), além do Escândio ( $Z=21$ ) e Ítrio ( $Z=39$ ) em um total de 17 elementos (BASSET et al., 1960). A configuração eletrônica destes elementos baseia-se na configuração do xenônio (Xe) seguida do preenchimento sequencial do orbital  $4f$  (exceto o Lantânio, Escândio e Ítrio), apresentando-se como óxidos, com estado de oxidação mais comum o +3. Devido à interação entre elétrons  $4f$ , os íons apresentam desdobramentos em vários níveis de energia para a mesma configuração eletrônica  $4f$  (ADACHI, 1980).

Os elétrons  $4f$  não são os mais externos dos íons terras-raras: as camadas eletrônicas  $5s$  e  $5p$  exercem um efeito de blindagem sobre esses elétrons. Dessa forma, os elétrons  $4f$  sofrem menos influência da vizinhança química, e as transições eletrônicas intraconfigucionais  $f-f$  apresentam-se com largura espectral bem mais estreita (OFELT, 1963), tornando esses íons interessantes para aplicações fotônicas, com maior precisão cromática.

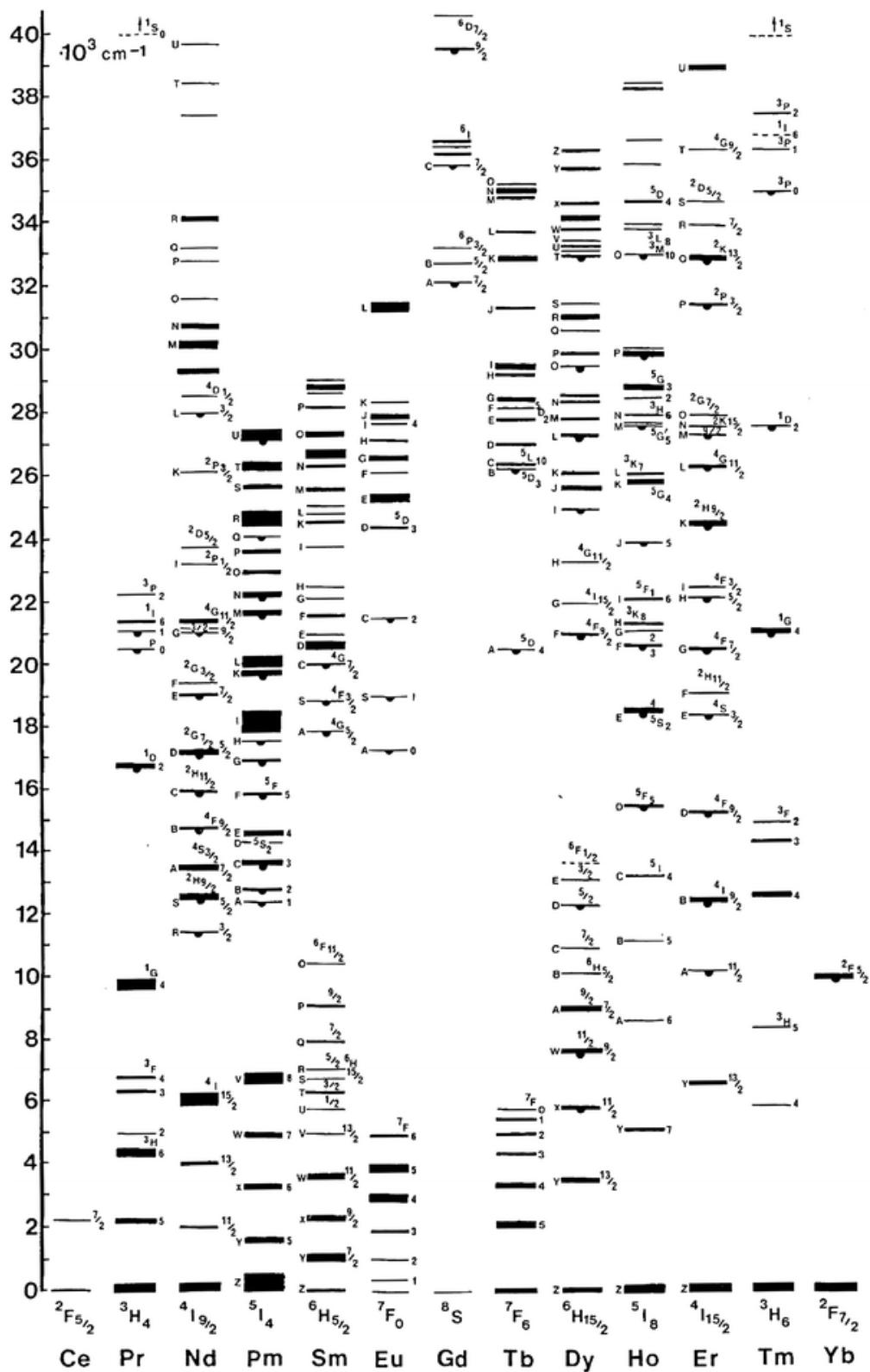
De acordo com as regras de seleção de Laporte, por serem transições dentro do mesmo configuração ( $f$ ), as transições  $f-f$  dos íons terras-raras isolados em ambientes de alta simetria (com centro de inversão) seriam proibidas por mecanismos de dipolo elétrico (normalmente os mais eficientes), por não serem acompanhadas de

troca de paridade, ao contrário das transição *f-d*, por exemplo. Mas a vizinhança química pode induzir uma quebra na simetria do íon livre (simetria esférica), que passa a uma simetria menor, decorrente da presença do meio. Isto acontece devido às cargas dos íons vizinhos gerarem um campo elétrico que interage com os elétrons *4f* do íon lantanídeo, resultando na observação dessas transições eletrônicas (CARNALL et al., 1989).

A estrutura de níveis de energia dos íons  $\text{TR}^{3+}$  é apresentada na Figura 1. Conhecido também como diagrama de Dieke, foi obtido experimentalmente considerando o espectro óptico de cada um dos íons dopados em matrizes cristalinas de  $\text{LaF}_3$  (DIEKE, 1968). A grande vantagem deste diagrama é que pode ser tomado como referência para íons  $\text{TR}^{3+}$  em quase todos os ambientes, considerando que os desdobramentos dos níveis de energia é da ordem de poucas centenas de  $\text{cm}^{-1}$ , representando um deslocamento pequeno nas transições eletrônicas.

Estados associados aos níveis de energia dos íons são descritos pelas equações de Schrödinger. Como para sistemas multieletônicos a equação de Schrödinger só pode ser resolvida utilizando-se métodos de aproximação, utiliza-se a aproximação do Hamiltoniano do campo central ( $H_0$ ), esfericamente simétrico, com seus níveis de energia degenerados. Ao se considerar interações de repulsão coulombiana ( $H_{e-e}$ ) e spin-orbita ( $H_{so}$ ) esta degenerescência é parcialmente removida. Desta forma, o íon livre tem um hamiltoniano que é a soma das contribuições promovidas pela energia cinética de seus elétrons, interações coulombianas dos elétrons com o núcleo, interações coulombianas intereletrônicas e interações de spin do elétron com seu momento angular orbital (SOUZA, 2012). Podemos descrever o hamiltoniano de um íon livre pela equação 1:

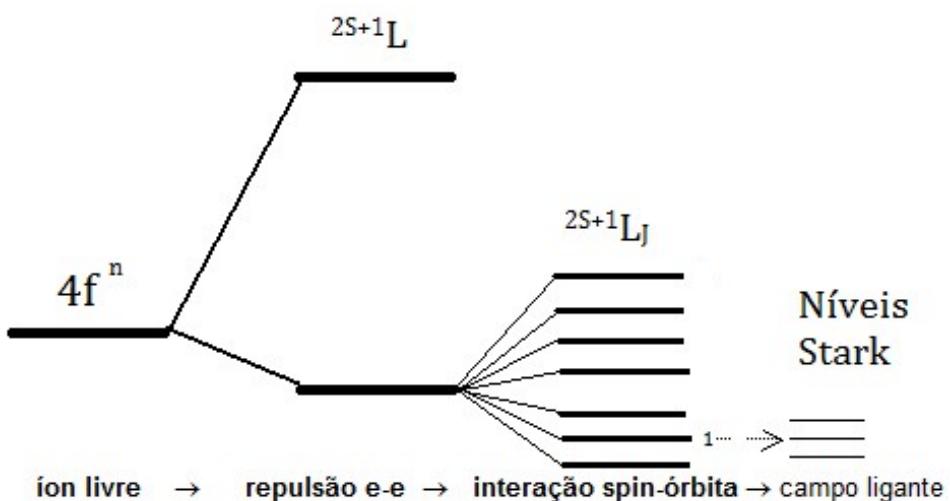
$$H_{livre} = H_0 + H_{e-e} + H_{so} \quad (\text{Equação 1})$$



**Figura 1. Diagrama de níveis de energia dos íons terras-raras (III) em  $\text{LaF}_3$ .**

**Fonte:**DIEKE (1968)

Ao inserirmos um íon lantanídeo num ambiente químico, temos a quebra de degenerescência eletrônica das configurações em níveis de energia representadas pelo símbolo  $^{2S+1}L_J$  (representada através do número quântico azimutal L, o número quântico de spin total S e o número quântico de momento angular total J ( $|L-S| \leq J \leq L+S$ )). A quebra da degenerescência imposta pela simetria do meio é representada pelo hamiltoniano do campo ligante ( $H_{CL}$ ). Portanto, a configuração eletrônica dos orbitais  $4f$  nos terras-raras, apresenta níveis de energia representados pelos estados  $^{2S+1}L_J$ . O desdobramento desses níveis se dá de acordo com a Figura 2, que traz como exemplo um caso em que o J é inteiro, como o íon Túlio (III), em que o desdobramento máximo ocorre em  $2J+1$  níveis Stark. No caso de J fracionário, como Érbio e o Itérbio, o desdobramento ocorre em  $(2J+1)/2$  dubletos de Kramer, degenerados na ausência de um campo magnético.



**Figura 2. Aparecimento dos níveis de energia das terras-raras a partir da configuração  $4f$ , com elétrons sujeitos a diversas interações, inclusive a do campo criado pela matriz hospedeira, gerando níveis Stark.**

**Fonte:** SANCHEZ (2013).

As posições relativas dos níveis de energia nas interações mútuas entre íons ativos são o elemento-chave para compreender os processos de conversão de energia. A transferência de energia pode ocorrer num sistema onde a absorção e a emissão não estão dentro do mesmo centro radiativo ou pode ocorrer sem qualquer

transporte de carga. Essas transferências podem se distinguir entre radiativa e não radiativa, ressonante, e transferência de energia assistida por fônon.

A transferência de energia entre dois íons pode permitir excitação em regiões do espectro eletromagnético originalmente pouco eficientes ou mesmo inacessíveis através de excitação direta do íon opticamente ativo.

### **3.1.1 Conversão ascendente de energia (*Up-conversion*)**

O efeito de CAE refere-se a uma série de processos eletrônicos básicos, que têm em comum a geração de fôtons com energia maior do que cada fôton absorvido no processo de excitação. Os processos mais eficientes envolvem a transferência de energia entre íons excitados, e geralmente as transferências de energia são assistidas por fônon, pois dificilmente consegue-se níveis de energia com posições totalmente ressonantes. As transferências de energia ocorrem tipicamente a distâncias médias entre íons em torno de 2 nm (AUZEL, 1966).

A eficiência dos mecanismos de CAE podem variar de até dez ordens de grandeza. Em 1966, Auzel propôs e observou o mecanismo mais eficiente: o efeito APTE (Adição de Fôtons por Transferência de Energia), em que considerou a transferência de energia entre íons sensibilizadores e ativadores. Os íons ativadores recebiam o segundo fôton já excitados, pela transferência sequencial de energia dos sensibilizadores. Os processos de CAE descritos na figura 4 estão resumidos a seguir, em ordem decrescente de eficiência quântica  $\eta$  (normalizada pelo fluxo de radiação incidente, em  $\text{W/cm}^2$ ), sendo: (4.a) adição de fôtons por transferência de energia (APTE):  $\eta = 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{W}$ ,  $\text{YF}_3:\text{Yb},\text{Er}$ ; (4.b) absorção sequencial em duas etapas :  $\eta = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{W}$  em  $\text{SrF}_2:\text{Er}$ ; (4.c) transferência de energia cooperativa :  $\eta = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{W}$  em  $\text{YF}_3:\text{Yb},\text{Tb}$ ; (4.d) luminescência cooperativa:  $\eta = 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$  em  $\text{YbPO}_4$  ; (4.e) Geração de segundo harmônico (SHG):  $\eta = 10-11 \text{ cm}^2/\text{W}$  em KDP e (4.f) absorção direta de dois fôtons:  $\eta = 10-13 \text{ cm}^2/\text{W}$  em  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$  (AUZEL, 1990).

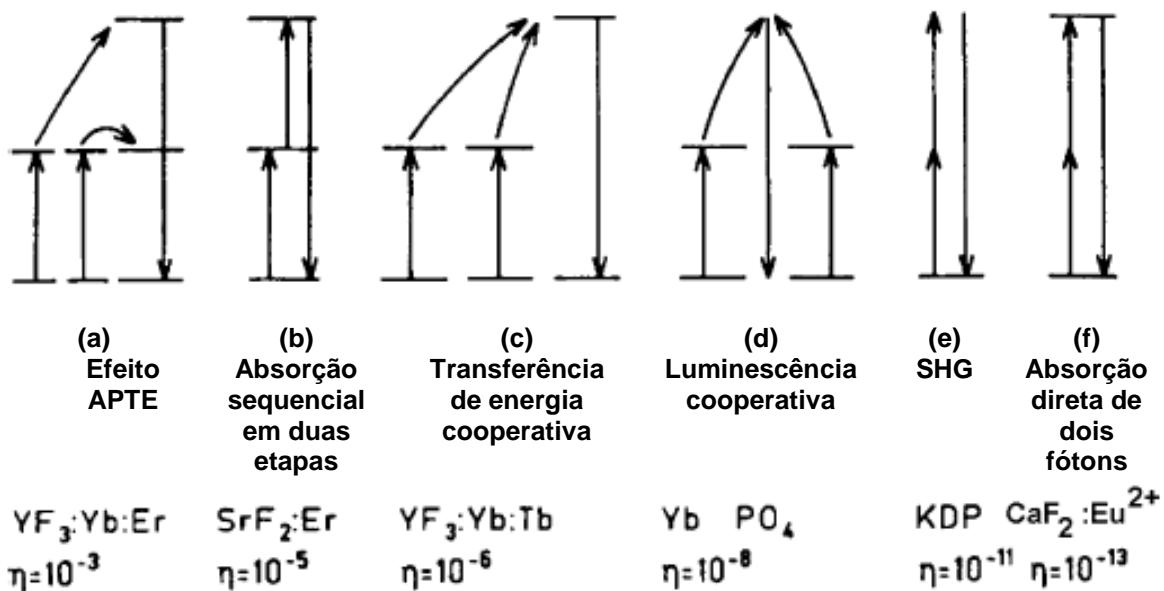


Figura 3. Tipos de processos de conversão ascendente de CAE com suas relativas eficiências nos materiais considerados.

Fonte: AUZEL, 1990.

A conversão infravermelho→visível pela absorção sequencial de dois fótons por transferência de energia entre  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  em  $\text{YF}_3$ , através do processo APTE, apresenta uma eficiência quântica dez bilhões de vezes maior do que a absorção direta de dois fótons pelo íon  $\text{Eu}^{2+}$  em cristais de  $\text{CaF}_2$ , trazendo perspectivas para aplicações fotônicas deste efeito. Daremos destaque ao processo APTE, utilizado nos mecanismos envolvidos neste trabalho.

O efeito APTE é o mais eficiente, porque consiste no processo sequencial de transferência de energia envolvendo níveis reais, incluindo um íon sensibilizador, que pode ser escolhido pela sua eficiência quântica de absorção, como o  $\text{Yb}^{3+}$  e ao mesmo tempo pela ressonância de seus níveis com os níveis de energia dos íons ativadores emissores, como o  $\text{Er}^{3+}$  e o  $\text{Tm}^{3+}$ , com níveis subsequentes posicionados em torno do dobro e o triplo da energia do primeiro nível.

A escolha do par ativador-sensibilizador dependerá de coincidências entre a disposição dos níveis de energia desses íons, procurando-se sempre sistemas mais próximos da ressonância. Além disso, o sensibilizador deve apresentar uma alta probabilidade de absorção do fóton de excitação. Em geral essas transferências de energia são assistidas por fônlons, de forma que a matriz no qual os íons fazem parte

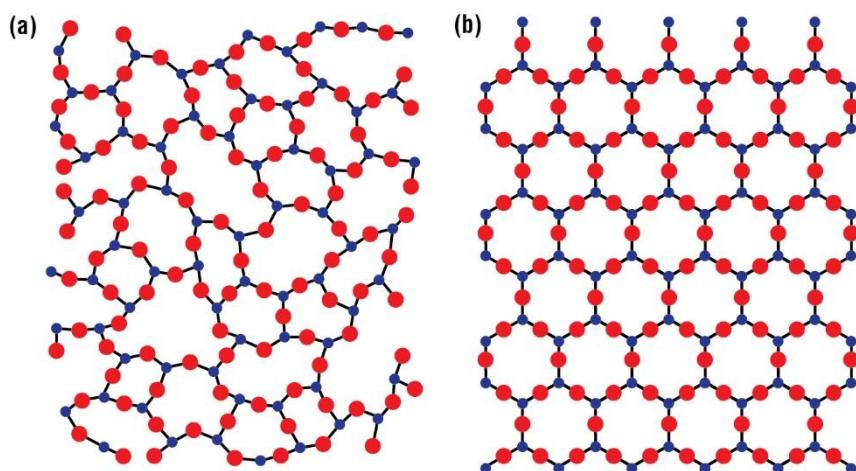
passa a ser muito importante, pois as frequências de fônons da matriz dependem da sua natureza química e estrutural. Modificações nesta matriz, induzida por fatores extrínsecos, podem afetar a eficiência do mecanismo de CAE. No processo proposto no presente trabalho, a radiação gama será o fator extrínseco a ser considerado.

Faz-se necessário se levar em consideração a frequência máxima de fônons da matriz hospedeira (frequência de corte) para minimizar perdas por processos não-radiativos, de modo que muitas vezes é melhor selecionar um material no qual a frequência máxima de fônons é pequena. A frequência de fônons é bastante afetada pela massa atômica dos elementos que compõem a matriz hospedeira, como num oscilador harmônico. A eficiência dos processos de CAE é também diretamente afetada pelas concentrações relativas entre ativadores e sensibilizadores, devendo estas serem otimizadas para cada caso.

Em alguns casos, como nos contadores quânticos de infravermelho (IRQC), mecanismos de CAE por APTE ocorrem com absorção sequencial da radiação de duas fontes de excitação, na qual uma delas está sintonizada numa transição do estado excitado do íon ativador, e outra no nível do sensibilizador (AUZEL et al., 1985). No entanto, os mecanismos mais eficientes envolvem transferência de energia entre sensibilizador e ativador estimulado por uma única fonte de excitação. No presente trabalho, um laser de diodo emitindo em 980 nm foi utilizado como única fonte de excitação infravermelha, ressonante com o único nível excitado do  $\text{Yb}^{3+}$ , utilizado como sensibilizador.

### 3.2 VIDRO

Os vidros, considerados como líquidos super-resfriados, podem ser obtidos pelo resfriamento de um material fundido, a uma taxa maior do que a de resfriamento crítico, atingindo assim a rigidez sem cristalizar, num estado metaestável, caracterizado pela presença de uma transição vítreia, isoviscosa. Apresentam como característica principal uma desordem estrutural à longa distância, mas à curta distância, os vidros exibem uma ordem local, caracterizada por poliedros de coordenação característicos de cada composição, interligados de forma aperiódica, formando uma rede tridimensional (Figura 4). Guarda relativa energia interna, que pode resultar em fenômenos de desvitrificação (ou cristalização), levando a ocorrência de formação de cristalitos em meio à massa vítreia, formando vitrocerâmicas, compostas ao menos de uma fase cristalina e uma fase vítreia (SILVA, 2001).



**Figura 4. Comparação entre a estrutura de um material amorfo (a) e um cristal (b).**

Fonte:(HUSBAND, 2014).

As propriedades dos vidros, assim como da maioria dos materiais, dependem de suas características estruturais. Embora o vidro não apresente periodicidade a longo alcance, a difração de raios X mostra-se extremamente útil no acompanhamento

da desvitrificação e cálculo da fração vítreia em vitrocerâmicas, obtidas por cristalização controlada por tratamento térmico. A difração de raios X (DRX) é baseada no fenômeno físico de difração nesta região do espectro eletromagnético, e interferência da radiação difratada. Os raios X interagem com o material, e provocam difrações e interferências construtivas e destrutivas, resultando em picos quando o material apresenta periodicidade (cristais). Com o uso de detectores sensíveis à posição, capaz de medir a intensidade dos raios difratados em função do ângulo de difração, é possível se gerar e analisar os difratogramas, compostos de picos de difração (picos de Bragg), com perfis característicos de cada cristal. A ausência de picos de Bragg no difratograma de raios X, numa amostra vítreia, significa que esta não sofreu desvitrificação, não havendo, portanto, fase cristalina dispersa (SMITH, 1998).

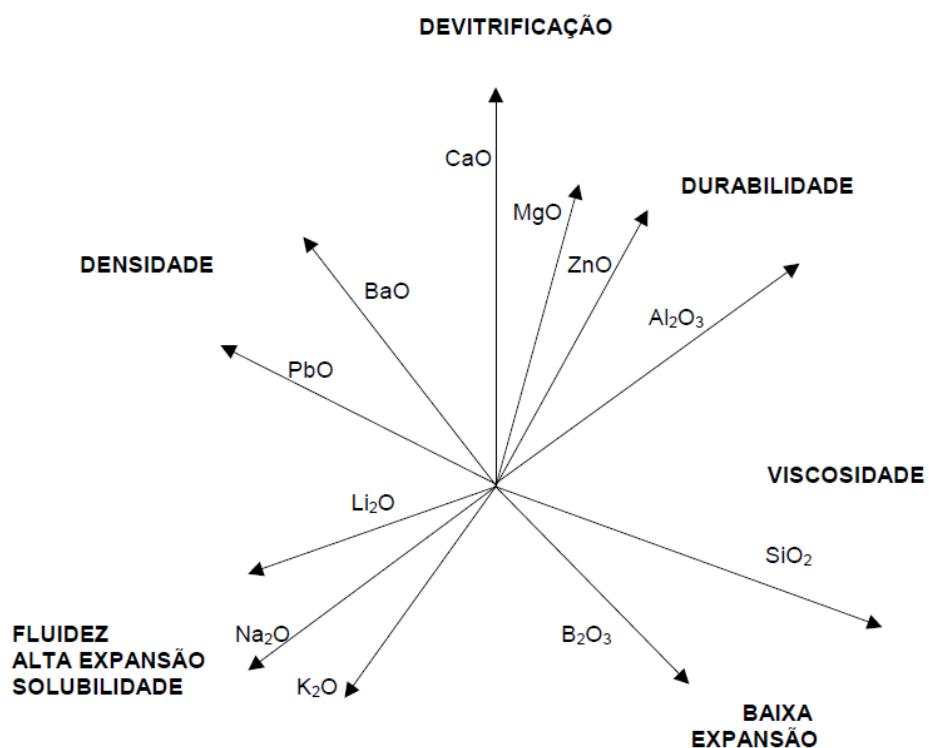
Como em todo material, nos vidros, as estruturas apresentam modos determinados de vibração. Modos normais de vibração que estão associados à mudança no dipolo elétrico aparecem na região do infravermelho ( $10000$  a  $100\text{ cm}^{-1}$ ) e modos associados à mudança no tensor polarizabilidade, na região do visível, que é o princípio da espectroscopia Raman (HERZBERG, 1991). Nem todo modo ativo no infravermelho será necessariamente ativo no Raman e vice-versa, já que as regras de seleção são diferentes, e por essa razão as duas técnicas são complementares. Além de ser possível identificar modos vibracionais específicos, a espectroscopia por infravermelho pode auxiliar também na determinação do número de coordenação nos poliedros que constituem a ordem local (DE ARAÚJO, 1997). Regras de seleção, são o conjunto de regras que determinam as possíveis transições. No caso dos vidros, deve-se destacar que são estrutura isotópicas, ou seja, suas propriedades independem da direção a ser analisada.

Nos vidros, a ordem local, por sua vez, está condicionada principalmente pela composição química, enquanto que a história térmica determinará a morfologia final do material.

A variação das propriedades com a composição pode ser avaliada, com certa aproximação, em função da concentração dos componentes, mediante expressões lineares nas quais intervêm fatores de proporcionalidade obtidos experimentalmente para cada cátion e para cada propriedade. Entretanto, deve-se advertir que as faixas

de aplicação destas fórmulas aditivas são relativamente restritas, já que perdem sua validade quando as mudanças de composição provocam mudanças estruturais no vidro, ou dão lugar a interações entre seus componentes. Deve-se considerar também que, a taxa com a qual é efetuado o resfriamento do material dentro do intervalo de transformação, ou seja, o tempo que o material teve para dissipação do calor antes de atingir a rigidez e se tornar vidro, determina seu grau de relaxação estrutural, que afeta suas características finais (AKERMAN, 2000). Para se obter um vidro, esta taxa de resfriamento deve ser maior ou igual a uma taxa de esfriamento crítica, que depende da natureza do material, levado à rigidez em uma espessura que deve ser menor do que uma espessura crítica, definida pela capacidade calorífica do material.

O esquema da Figura 5 mostra, de maneira qualitativa, como variam as propriedades dos vidros em relação ao aumento de um de seus cátions constituintes. A direção das setas indicam o efeito do aumento da concentração de cada componente associado às propriedades específicas do material (densidade, desvitrificação, durabilidade, viscosidade, expansão, fluidez, solubilidade).

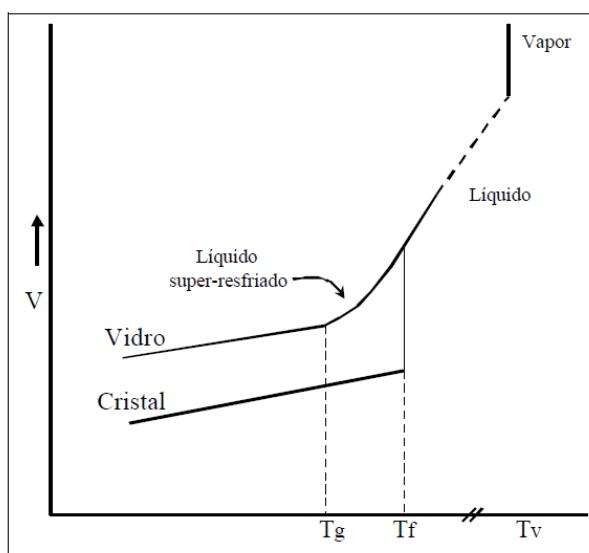


**Figura 5.** Variação de algumas propriedades em função da concentração de componentes no vidro.

**Fonte:** AKERMAN (2000)

Dentro de um conceito de fluxo e movimento de átomos, diferente das demais estruturas aperiódicas, o fluxo no vidro, em condições normais temperatura e pressão, é quase imperceptível. No entanto, o vidro apresenta uma propriedade que, a uma determinada temperatura, permite o movimento de átomos em sua estrutura, mesmo antes de atingirem o estado “líquido”. Esta propriedade é chamada transição vítreia e ocorre em alguns sólidos amorfos, justamente pela disposição cinética dos átomos desses materiais. (LUBCHENKO e WOLYNES, 2006).

A presença da transição vítreia é condição *sine qua non* para se considerar o material como vítreo. No processo de preparação do vidro, ou mesmo em um posterior trabalho de caracterização, um parâmetro importante a ser considerado é a temperatura de transição vítreia ( $T_g$ ). Nesse ponto, há uma descontinuidade de várias propriedades, inclusive do volume específico, associada a uma expansão não linear, na condição de líquido super-resfriado, não ocorrendo em um cristal de mesma composição (Figura 6). Na medida em que a temperatura decresce, há um aumento contínuo da viscosidade, e a uma determinada temperatura  $T_g$  (que corresponde sempre a uma viscosidade de  $10^{13}$  poise), ocorre uma descontinuidade na variação das propriedades, associada a uma transição de segunda ordem, denominada transição vítreia. O líquido super-resfriado passa ao estado vítreo, e em virtude disso,  $T_g$  é definida como temperatura de transição vítreia (DE ARAÚJO, 1997).



**Figura 6.** Volume específico em função da temperatura, para um vidro e um cristal de composição química equivalente.  $T_g$  é a temperatura de transição vítreia.  $T_f$  a de fusão e  $T_v$  a de vaporização.

Fonte: (ZARZYCKI, 1991)

### 3.2.1 Vidros óxidos, fluoretos e oxifluoretos

Vidros óxidos possuem uma alta resistência a ataques químicos e uma alta estabilidade frente à cristalização, mas, devido às altas temperaturas de fusão dos precursores óxidos, a preparação destes vidros apresenta limitações, dependendo de suas aplicações, principalmente no desenvolvimento de materiais híbridos. Por outro lado, vidros fluoretos possuem excelentes propriedades ópticas, menores temperaturas de processamento devido a um menor grau de ligações intercruzadas com o flúor, mas baixa estabilidade frente à cristalização, o que implica numa dificuldade na preparação destes materiais, e viabilidade para aplicações tecnológicas. Vidros mistos, envolvendo óxidos e fluoretos, são conhecidos há muito tempo, mas seu estudo tem despertado um novo interesse nos últimos anos, devido a novas e promissoras propriedades que estes materiais podem apresentar (NALIN et al., 2012).

Quando dopados com íons opticamente ativos como íons terras-raras, a eficiência de emissão, por exemplo, pode ser bem mais elevada em comparação aos vidros óxidos, devido principalmente à energia de modos vibracionais, acoplados aos processos fotônicos, principalmente quando há processos de transferência de energia envolvidos. Outra peculiaridade de vidros contendo íons fluoretos é a condutividade iônica relacionada aos mesmos. Com isso, a introdução de íons fluoretos em vidros óxidos gera materiais cujas propriedades físico-químicas podem compreender aquelas encontradas em vidros fluoretos e óxidos separadamente: vidros denominados oxifluoretos apresentam metodologia de preparação relativamente simples (semelhante aos óxidos), sem necessidade de controle de atmosfera, como no caso de alguns fluoretos, como os de metais pesados, e podem apresentar características de emissão oriundas dos íons terras-raras semelhantes a dos vidros fluoretos, condutividade iônica relativamente elevada dos íons fluoretos além de apresentarem a possibilidade de controle na cristalização, e com isso, uma tendência em preparar materiais compósitos transparentes denominados vitrocerâmicas, com temperaturas características de processamento mais baixas que as dos óxidos (BUENO, 2003).

### 3.2.2 Tipos de constituintes do vidro e suas funções estruturais

O papel de cada cátion na rede vítreia pode ser analisado pela sua força de campo, que pode ser calculada através da Equação 2, onde  $F$  é a força de campo,  $Z_c$  é a carga do cátion e  $r$  é o raio iônico do mesmo. Este parâmetro está associado com a capacidade do cátion formar ligações covalentes. Quanto maior a força de campo do cátion, maior a probabilidade dele atuar como formador da rede vítreia. Os cátions que possuem menor força de campo, principalmente devido ao grande raio, atuam como modificadores, interrompendo a continuidade da rede vítreia, criando ânions terminais. Os íons estabilizadores devem apresentar um raio iônico de tamanho próximo aos dos formadores, substituindo os mesmos na rede vítreia, em pequena proporção, mas com força de campo menor. Em geral, são classificados como íons intermediários (a força de campo em geral apresenta valores intermediários, entre a dos formadores e dos modificadores), e também podem atuar como formadores, dependendo da concentração (MENEZES, 2002).

$$F = Z_c \cdot r^{-2} \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo assim, os cátions são divididos como:

*Formadores* - Tem habilidade de montar as redes aperiódicas tridimensionais contínuas, formando a estrutura vítreia, a partir do compartilhamento de ânions dos poliedros de coordenação (ordem local), mas sem ordenamento a longo alcance;

*Modificadores* - Possuem o raio grande comparado com o do formador. Incapazes de formar a rede vítreia, têm como papel interromper a rede tridimensional, criando ânions terminais e evitando a cristalização espontânea do vidro;

*Estabilizadores* – Em geral não formam a rede vítreia sozinhos, mas podem fazer parte desta, associando-se aos formadores, aumentando o domínio vítreo do sistema e assim facilidade de obtenção do vidro. O raio é pequeno quando comparado ao do modificador, e próximo ao do formador.

A Tabela 1, demonstra a relação de intensidade de força de campo entre o chumbo ( $Pb$ ), o germânio ( $Ge$ ) e o alumínio ( $Al$ ), componentes dos vidros desenvolvidos no presente trabalho. O  $Pb^{2+}$  possui raio iônico de 1,19 Å, que resulta numa intensidade de força de campo  $F=1,41$ . O íon  $Ge^{4+}$ , com raio iônico de 0,53 Å, possui força de campo  $F=14,24$ . O íon  $Al^{3+}$ , com raio iônico de 0,50 Å, possui força de campo  $F=12,00$  (ZARZYCKI, 1991).

Diante dessas informações, os íons  $Ge^{4+}$ , com maior força de campo, atuaram como formadores da rede vítreia. Os íons  $Al^{3+}$ , que tem raio próximo e força um pouco menor ao formador, atuaram como estabilizadores da rede vítreia. Os íons  $Pb^{2+}$ , que têm a menor força de campo, atuaram como modificadores de rede, atribuição compatível também com o maior raio iônico, que interrompe a rede tridimensional formada pelo germânio, criando ânions terminais e evitando a formação espontânea de cristais.

**Tabela 1.** Força de campo calculada para os componentes do vidro desenvolvido neste trabalho.

Íon	$Pb^{2+}$	$Ge^{4+}$	$Al^{3+}$
<b>Estado de oxidação</b>	+2	+4	+3
<b>Raio iônico (Å)</b>	1,19	0,53	0,50
<b>Força de campo (F)</b>	1,41	14,24	12,00

## *Características de matrizes compostas por Chumbo, Germânio e Alumínio*

Vidros a base de óxido de germanio ( $\text{GeO}_2$ ) são relativamente fáceis de trabalhar, uma vez que não exigem condições atmosféricas especiais, nem temperaturas tão elevadas, podendo ser produzidos a temperaturas em torno de 950°C. Sua geometria na rede vítreia é geralmente a tetraédrica (análoga ao quartzo), embora possa ocorrer a formação de octaedros distorcidos (similar ao rutilo) quando a concentração do Ge é muito baixa. Esta mudança de coordenação, está associada a alterações nas propriedades físicas e estruturais, dependente também da influencia dos outros componentes do sistema vítreo, sendo denominada anomalia do germanio (PASCUTA e CULEA, 2008).

Vidros que contêm altos teores de chumbo, em torno de 25%, têm características de alto índice de refração, tornando sua superfície brilhante. Essas propriedades os fazem conhecidos como “cristais de chumbo” no mercado da indústria de vidros. É importante lembrar que o chumbo é um metal pesado, e quando sua concentração é ainda maior, tipicamente 65%, pode ser usado como proteção de radiação, devido a sua capacidade bem conhecida de absorver a radiação ionizante (EL-KHESHEN, 2012).

A capacidade do chumbo de absorver radiação gama motivou a escolha da matriz para o presente projeto. Uma vez que um dos objetivos do trabalho foi avaliar os efeitos da radiação gama nas propriedades do vidro, para afetar a eficiência do mecanismo de CAE, a presença do chumbo na matriz vítreia garantiu uma boa absorção da radiação gama pelo material.

A matriz utilizada neste trabalho, composta por  $\text{PbF}_2$  –  $\text{GeO}_2$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , foi desenvolvida em nosso grupo com a finalidade se obter, em uma composição otimizada, a conversão de radiação infravermelha (IV) em ultravioleta (UV), por um processo envolvendo quatro fótons (GUINHOS et al., 2001). Foram reportadas as temperaturas características desta matriz, com  $T_g$ ,  $T_x$  e  $T_f$  em torno de 274°C, 380°C e 470°C respectivamente (MENEZES, 2002), que serão utilizadas como parâmetros na síntese dos materiais vítreos utilizados no presente trabalho.

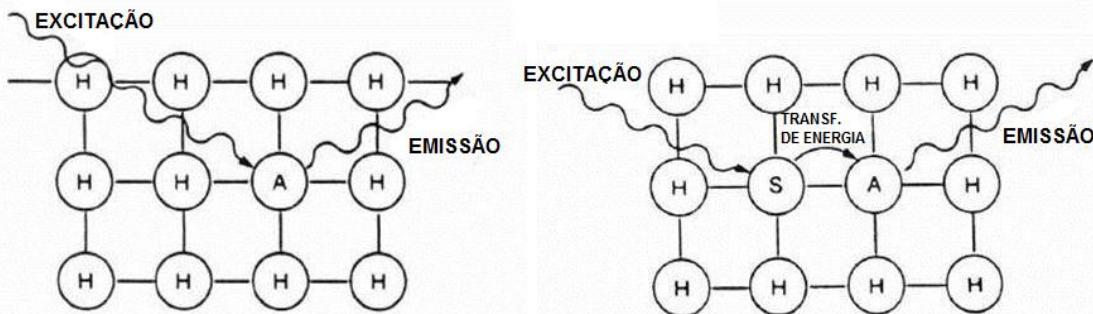
### 3.2.3 Vidros fotônicos

Sem as contribuições de Einstein, Max Planck e Niels Bohr, que estabeleceram as bases da mecânica quântica no início do século passado, os materiais fotônicos ativos dificilmente poderiam ser projetados. Para se entender como um material absorve uma faixa do espectro ou cor de luz e emite outra, é preciso considerar a quantização da luz na forma de fótons. Dependendo de sua frequência (proporcional à energia) e do material sobre o qual incidem, eles podem excitar elétrons, promovendo-os a níveis de energia mais excitados. Considerando que esse estado é instável, a tendência é desses elétrons voltarem para o estado fundamental (de menor energia), e nesse processo liberando a energia que ganharam. Uma parte desta se converte em vibração e calor, outra, em fótons (luz quando na região visível do espectro eletromagnético), em geral com uma frequência diferente em relação à luz que incidiu no material. (CHRISTANTE, 2012).

Vidros são materiais ideais como matrizes para aplicações fotônicas, principalmente devido à facilidade de manipulação de suas propriedades químicas e físicas, e possibilidade quase contínua de dopagem com íons ativos. As composições dos vidros podem ser formuladas dependendo do tipo de utilização desejada. Por exemplo, vidros à base de fluoretos são empregados como amplificadores ópticos em telecomunicação, em fibras óticas de terceira geração, ou na fabricação de lasers; vidros contendo calcogenetos são a base para a fabricação de dispositivos operando na região do infravermelho médio, os quais podem ser usados, por exemplo, como lentes de câmeras de visão noturna (NALIN et al., 2012).

Nos materiais inorgânicos luminescentes, devemos distinguir o material hospedeiro (H) do dopante ativo (A). Existe ainda um elemento chamado sensibilizador (S), que são os íons que quando incorporados na rede são capazes de melhorar a eficiência do processo fotônico, ao transferir sua energia de excitação aos ativadores vizinhos, induzindo a luminescência de forma mais eficiente que a excitação direta, conforme ilustração da Figura 7 (DELUCA, 1980). O H é caracterizado pelo largo gap de energia na região de interesse para o processo fotônico (janela óptica). Para considerarmos a matriz hospedeira opticamente inerte,

esta deve apresentar uma boa transparência na região de interesse, sem causar alterações na radiação utilizada. Quando esses hospedeiros são dopados com traços de íons terras-raras e/ou metais de transição opticamente ativos, estes passam a apresentar propriedades fotônicas ativas. A luz emitida, após excitação do material, vai variar de acordo com a estrutura de níveis de energia do dopante (LUMB, 1978).



**Figura 7. Diagrama do processo de luminescência, onde A é o dopante ativo, H é o hospedeiro e S o sensibilizador.**

**Fonte:** DELUCA (1980).

Diante desses sistemas fotônicos descritos, combinando adequadamente as propriedades da matriz vítreia (hospedeira) e dos dopantes, algumas composições vítreas são eficientes para processos tipo CAE.

O uso de terras-raras como dopantes ativos nos processos de CAE partindo do infravermelho são sempre enfatizados. Composições otimizadas podem levar a uma elevada eficiência, como descrito no tópico 3.1.1. Sua manipulação não exige condições especiais, podendo ser preparadas em condições de atmosfera e choque térmico de temperatura ambientes. (AUZEL et al., 1975).

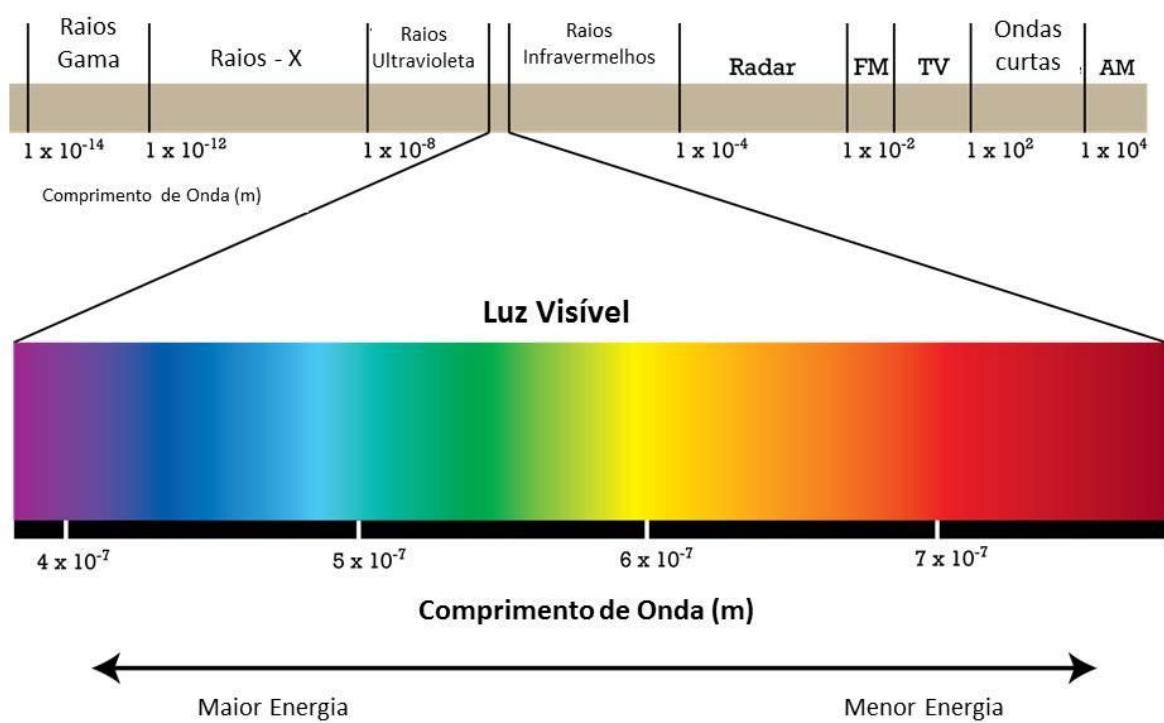
Vidros e vitreocerâmicas oxifluoretos  $\text{PbF}_2 - \text{GeO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Tm}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_2\text{O}_3$  são capazes de apresentar o efeito up-conversão de radiação infravermelha para as regiões visível e ultravioleta. Para obter tal efeito, são necessários ajustes na composição da matriz hospedeira, de forma que os fônlons da rede permitam a conversão de energia, inclusive sendo capaz de controlar intensidade relativa das transições do íon  $\text{Tm}^{3+}$  por controle na desvitrificação e concentração dos componentes (GUINHOS et al., 2001).

Vidros à base de fluoretos dopados com terras-raras, podem ser capazes produzir luz branca por síntese aditiva de cores-luz primárias vermelha, verde e azul (RGB) por excitação no infravermelho através de CAE. Íons  $Tm^{+3}$  e  $Er^{3+}$  podem ser usados como emissores simultâneos das três cores-luz primárias em linhas estreitas. As concentrações de  $Tm^{+3}$  e  $Er^{3+}$  no hospedeiro de vidro podem ser ajustadas, de forma a favorecer a sintonia das cores-luz e a geração de uma ampla gama de cores no espectro visível, e simulação de luz branca sob única excitação no infravermelho (SILVA et al., 2002).

No presente trabalho também foram exploradas alterações das intensidades relativas das linhas de emissão dos íons  $Tm^{+3}$  e  $Er^{3+}$  em função do efeito da radiação gama na matriz hospedeira.

### 3.3 COR

Os efeitos luminosos, induzidos por radiações eletromagnéticas na matéria, são capazes de provocar a sensação que, detectadas pelo nosso olho, e processadas pelo cérebro, denominamos cor. Em linguagem corrente, a palavra cor tanto designa a sensação cromática, como o estímulo - a luz direta (cor-luz) ou o pigmento capaz de refleti-la (cor-pigmento) - que a provoca. A rigor, a sensação provocada por este estímulo é que recebe o nome de cor (PEDROSA, 2008). A Figura 8 destaca a parte visível do espectro eletromagnético – a que o olho humano consegue detectar, denominada luz, ou, redundantemente, luz visível, com as cores associadas às faixas nesta região.



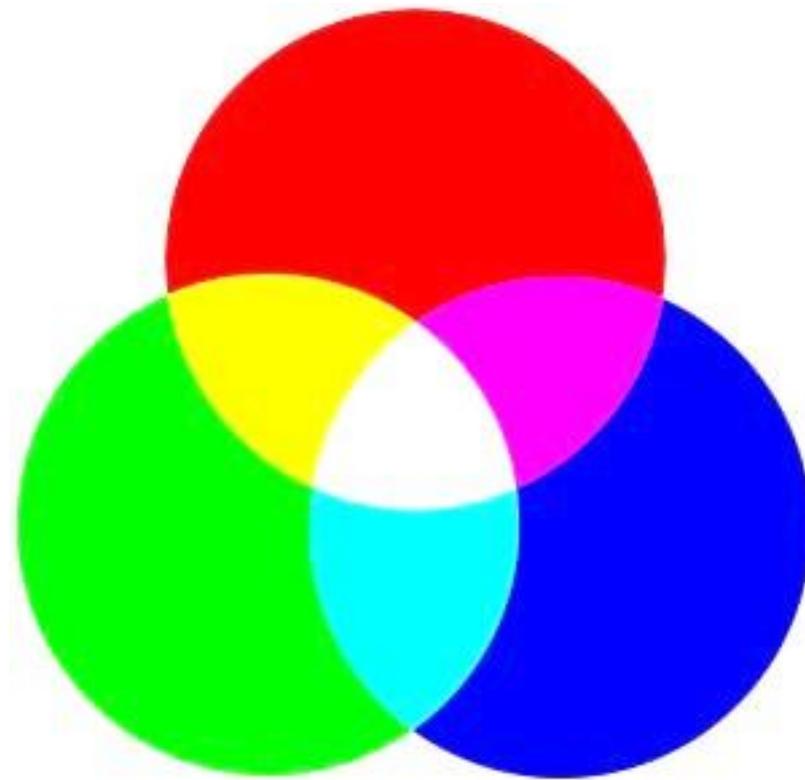
**Figura 8. Espectro eletromagnético, destacando-se a parte visível.**

**Fonte:** PION (2013)

Cores-luz são aquelas que provêm de uma fonte luminosa direta. São elas que iluminam o ambiente que nos cerca, como a luz do sol, da chama de uma vela, de uma lâmpada, de uma descarga elétrica ou mesmo de um vagalume. Sua tríade

primária é constituída pelo vermelho, verde e azul. Por síntese, denominada aditiva, estas cores produzem o branco, conforme

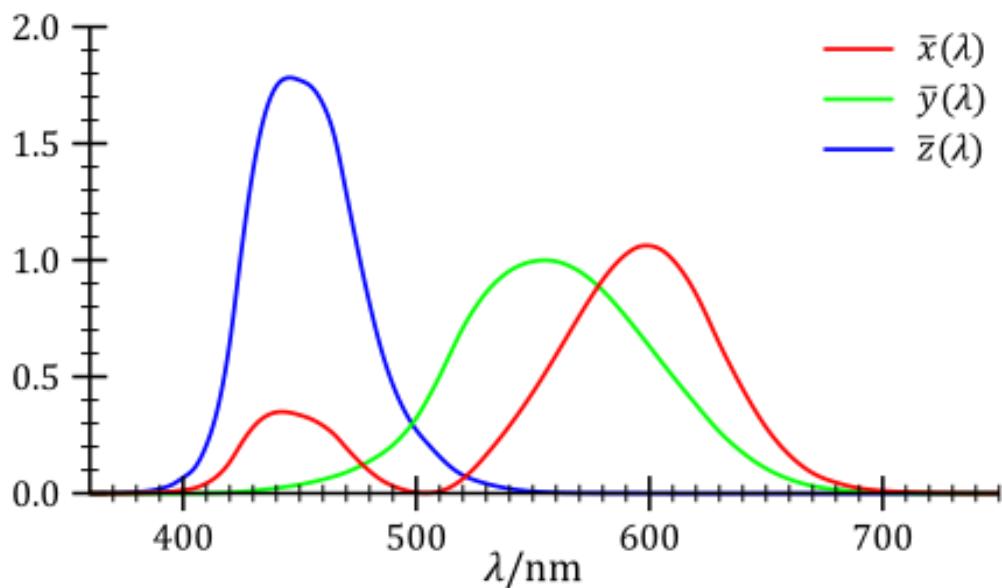
Figura 9, ou qualquer outra sensação de cor, variando-se as proporções relativas das mesmas. Na mesma figura, em mistura ótica equilibrada, tomadas duas a duas, essas cores produzem as secundárias em luz: magenta, produzida pela mistura de vermelho com o azul, o amarelo, mistura do vermelho com o verde, e o ciano, mistura do verde com o azul, que são primárias em cor-pigmento.



**Figura 9. Cores-luz primárias: Vermelho, verde e azul. Por síntese aditiva, essas cores produzem o branco, e cores secundárias, ciano, magenta e amarelo.**

**Fonte:** BYZZLE (2011)

Devido à distribuição de cones no olho humano, células diferenciadas em três tipos, com sensibilidade máxima nas cores primárias. Os valores de estímulo luminoso associado à cor, ou tri estímulo, dependem de vários fatores, incluindo o campo de visão do observador. Para eliminar essas variáveis, a Comission International d'Éclerage (CIE) definiu uma função de mapeamento de cor para um observador padrão (colorimétrico), para representar a resposta cromática de um ser humano médio a 2° inclinação dentro da fóvea, região da retina de maior concentração desses receptores. Assim, a função do Observador Padrão CIE 1931 é também conhecida como CIE 1931 (SHANDON, 2007). Outros diagramas, como o de 1976, são menos utilizados. As funções do observador padrão são discretizadas em intervalos de comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 380 nm a 780 nm e distribuído pela CIE, que é caracterizado pela correspondência de três cores, no caso, as cores primárias, para compor uma cor qualquer, associada a um comprimento de onda específico, conforme Figura 10.



**Figura 10.** As funções de correspondência de cores CIE (tristímulus) para compor uma cor qualquer, a partir do observador padrão.

**Fonte:** CIE (1931)

O olho humano possui três tipos de células diferenciadas como sensores de cor, os cones (cerca de 6 milhões em cada olho) que respondem a três diferentes intervalos de comprimentos de onda. Uma trama completa de todas as cores visíveis pode ser representada numa figura tridimensional, no entanto, o conceito de cor pode ser dividido em duas partes: a luminosidade e cromaticidade. Por exemplo, a cor branca é uma cor brilhante, enquanto que a cor cinza é considerada uma versão menos brilhante do mesmo branco. Em outras palavras, apesar do brilho diferente, a cromaticidade do branco e cinza são as mesmas, podendo-se rebater em duas dimensões num diagrama de cromaticidade.

A transformação dos valores de triestímulos em sistemas de coordenadas cromáticas ( $x, y, z$ ) para representação de uma cor qualquer é obtido pelas equações 3, 4 e 5:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (\text{Equação 3})$$

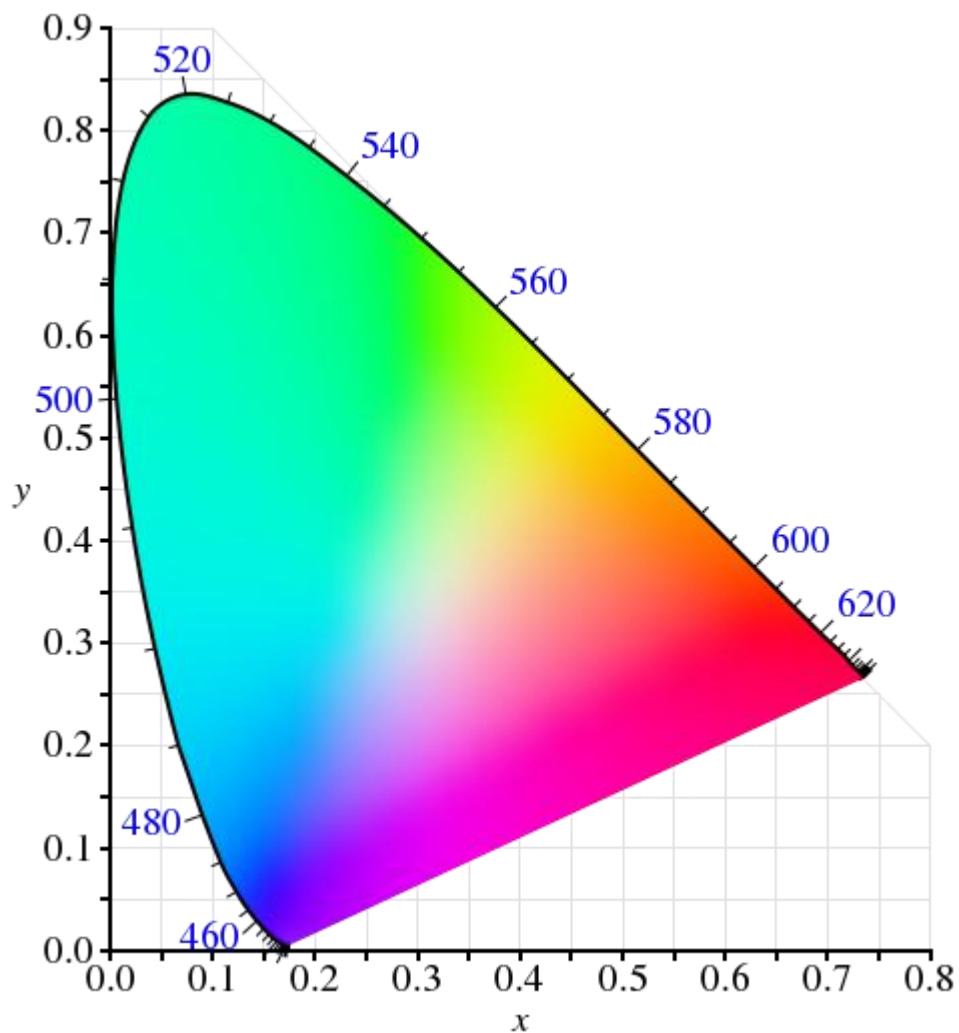
$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (\text{Equação 4})$$

$$z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde,  $x + y + z = 1$

A Figura 11 mostra o diagrama de cromaticidade da CIE 1931, o mais utilizado pela indústria, apesar de existirem diagramas posteriores, como o de 1976. O limite exterior que delimita a área é o *locus espectral*, com comprimentos de onda ( $\lambda$ ) mostrados em nanômetros, correspondente a cores monocromáticas associadas à energia dos fótons (equação 6). Qualquer ponto no interior do diagrama representa uma sensação de cor causada pela mistura de diferentes comprimentos de onda. O diagrama de cromaticidade é uma ferramenta para especificar a forma como o olho humano percebe a luz a partir de um determinado espectro.

$$E = hc\lambda^{-1} \quad (\text{Equação 6})$$



**Figura 11.** O diagrama de cromaticidade CIE (1931).

**Fonte:** CIE (1931)

### 3.4 RADIAÇÃO IONIZANTE

Qualquer radiação, com ou sem massa de repouso, que possa remover elétrons de átomos e moléculas, é considerada radiação ionizante. O conjunto das radiações ionizantes usualmente estudadas compreende (YOSHIMURA, 2009):

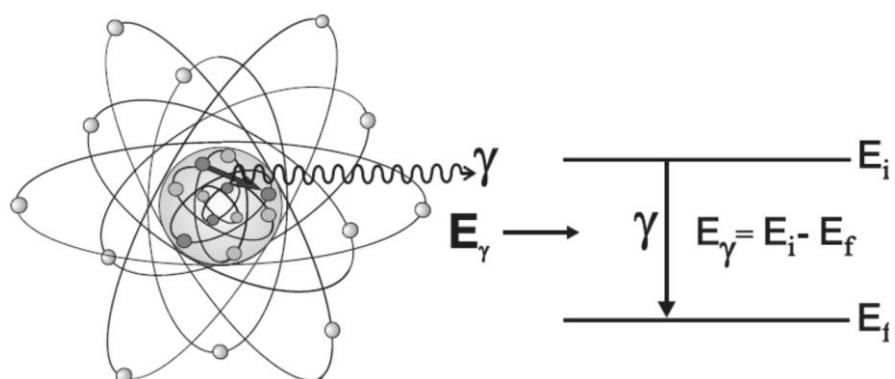
- i. Radiação eletromagnética com energia de fóton acima de 12 eV, que recebe várias denominações de acordo com a origem: raios X – originados de excitações atômicas (raios X característicos) e da desaceleração de partículas carregadas (Bremsstrahlung); raios gama – originados de excitações nucleares; fôtons de aniquilação – originados da aniquilação de pares partícula-antipartícula;
- ii. Partículas eletricamente carregadas e que possuem energia cinética bem maior que a energia térmica, e superior a energias de ligação de elétrons atômicos, chamadas partículas carregadas rápidas. Suas origens podem ser a emissão por núcleos atômicos (partículas alfa e beta e os produtos de fissão nuclear, por exemplo), a emissão por átomos (elétrons Auger), feixes produzidos em aceleradores de partículas (elétrons, pósitrons, prótons, dêuterons, íons em geral, de qualquer número atômico ou número de massa), a radiação cósmica primária ou produtos de sua interação com a atmosfera (múons, píons etc.), produtos de reações nucleares, entre outros;
- iii. Nêutrons livres com qualquer energia cinética e de qualquer origem.

Foi o físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen quem detectou pela primeira vez os raios X, que foram assim chamados devido ao desconhecimento, por parte da comunidade científica da época, a respeito da natureza dessa radiação. A descoberta ocorreu quando Röntgen estudava o fenômeno da luminescência produzida por raios catódicos num tubo de Crookes e como resultado, em 1895, obteve a primeira radiografia, que no caso foi sua própria mão. Na mesma época, Henry Becquerel, descreveu que o sal de urânio emitia uma radiação invisível de alta intensidade. Em sequência ao estudos do “raios de Becquerel”, Ernest Rutherford, em 1899 descobriu que o Urânio emite diferentes tipos de radiação, onde incialmente identificou as

partículas alfa ( $\alpha$ ) e beta ( $\beta$ ). No ano seguinte, Paul Villard identificou a existência de um terceiro tipo de radiação. Somente três anos depois, Rutherford batizou-a de radiação gama ( $\gamma$ ), que, ao contrário dos dois primeiros tipos, não sofria deflexão em campo magnético. Foi Rutherford quem estabeleceu que a radiação gama é uma onda eletromagnética da mesma natureza que os raios X. Os raios  $\gamma$  tem um comprimento de onda curto, podendo ser menor que 1 Å e que por isso possuem uma extraordinária capacidade de penetração e alta energia (OKUNO e YOSHIMURA, 2010).

As radiações são produzidas por processos de ajustes que ocorrem no núcleo ou nas camadas eletrônicas, ou pela interação de outras radiações ou partículas com o núcleo ou com o átomo. A radiação eletromagnética é constituída por oscilação simultânea de campos magnético e elétrico, perpendiculares entre si, originados durante a transição, pela movimentação da carga e momento magnético da partícula, quando modifica seu estado de energia, caracterizado pelo momento angular, spin e paridade. (TAUHATA et al., 2013).

Quando um núcleo decai por emissão de radiação alfa ou beta, geralmente o núcleo residual tem seus nêutrons fora da configuração de equilíbrio, ou seja, estão em *estados excitados*. Assim, para atingir o estado fundamental, emitem a energia excedente sob a forma de radiação eletromagnética, denominada radiação gama ( $\gamma$ ), conforme é ilustrado na Figura 12.



**Figura 12. Representação da emissão da radiação pelo núcleo atômico.**

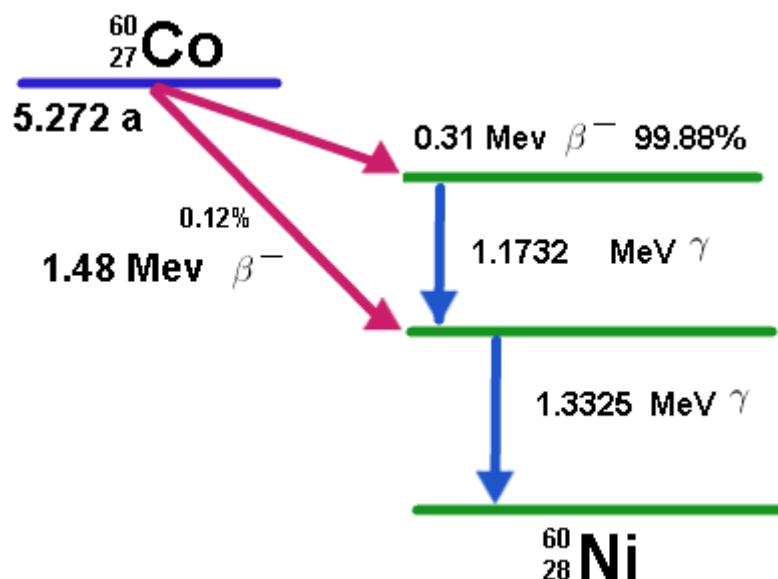
Fonte: EISENBERG E GREINER, 1970

A energia da radiação gama é bem definida e depende somente dos valores inicial e final de energia dos orbitais envolvidos na transição, obtidos pela equação 7:

$$E_\gamma = E_i - E_f = h \times v \quad (\text{Equação 7})$$

Onde  $h$  é a constante de Planck ( $6,625 \cdot 10^{-34}$  J.s) e  $v$  é a frequência da radiação.

As principais fontes artificiais de radiação gama são as energias emitidas pelo Ni-60, formado pelo decaimento beta do Co-60, conforme ilustração da figura 13. Esta emissão de raios gama envolve duas reações nucleares: o Co-60 beta decai e se converte Ni-60 com núcleos excitados, liberando também um elétron com energia de 0,31 MeV, em seguida, este Ni-60 excitado retorna ao estado fundamental, com emissão de dois raios gama de 1,17 MeV e 1,33 MeV. (EISENBERG e GREINER, 1970)



**Figura 13. Energias de radiação gama emitidas pelo Ni-60, formado pelo decaimento beta do Co-60.**

Fonte: TUTORVISTA (2016).

### 3.4.1 Interação da radiação ionizante com matéria

Na faixa de energias que inclui os raios X e gama, há várias interações possíveis com o átomo ou com elétrons atômicos ou ainda com o núcleo, mas há também a possibilidade de não-interação. As probabilidades de interação (e de não-interação) dependem de características do meio e da radiação (TURNER, 2004).

A REM ionizante é tratada, na maioria das vezes, como um conjunto de fótons como partículas. Cada um desses fótons tem um determinada energia e momento associados. Dessa forma, ao ocorrerem ‘colisões’, e há uma certa possibilidade do fóton transferir sua energia e momento para outras partículas. As principais interações que ocorrem na matéria com fótons de energias na faixa de poucos keV até dezenas de MeV são (YOSHIMURA, 2009):

- i. Espalhamento coerente (ou efeito Rayleigh): corresponde à absorção e re-emissão da radiação pelo átomo, em uma direção diferente da de incidência, mas com mesma energia (espalhamento elástico). Somente neste efeito a radiação é tratada como onda; em todos os outros se considera a REM como constituída de fótons tratados como partículas;
- ii. Efeito fotoelétrico: o fóton é absorvido pelo átomo e um elétron atômico é liberado para se mover no material. A energia cinética adquirida por esse elétron é a diferença entre a energia do fóton e a energia de ligação do elétron ao átomo;
- iii. Efeito Compton (ou espalhamento inelástico): trata-se do espalhamento de um fóton por um elétron livre do material. Há transferência de parte da energia e do momento do fóton para o elétron, e um fóton com a energia restante é espalhado em outra direção;
- iv. Produção de pares elétron-pósitron: Neste processo, o fóton é absorvido e toda sua energia é convertida em massa de repouso e energia cinética de um par partícula/antipartícula – elétron/pósitron. É interpretada como a transição de um elétron de um estado de energia total negativa para um estado de energia total positiva; a diferença de energia entre os dois estados é a energia do fóton incidente, que é absorvido; a lacuna de um elétron no conjunto de estados de energia negativa é observada como um pósitron. O efeito é resultado da

interação entre o fóton e o campo eletromagnético, e ocorre normalmente nas vizinhanças do núcleo, podendo também acontecer devido à interação do fóton com o campo de qualquer partícula carregada, incluindo os elétrons atômicos.

- v. Reações fotonucleares: a principal reação nuclear provocada por fótons é a fotodesintegração, que equivale a um ‘efeito fotonuclear’ num paralelo com o efeito fotoelétrico. O fóton com energia maior que a energia de ligação de nucleons é absorvido pelo núcleo que libera um próton ou um nêutron com energia cinética suficiente para abandonar o núcleo, que se transforma em outra espécie nuclear.

### **3.4.2 Quantificação da Radiação Gama que interage com a matéria**

Desde o princípio da utilização da radiação gama, uma das questões iniciais foi como realizar uma medição de quantidades utilizando a própria radiação ou os efeitos e subprodutos de suas interações com a matéria. O fato desse tipo de radiação apresentar propriedades invisíveis, inaudíveis e indolores dificultam sua medição e a detecção de sua presença no ambiente. Além disso, elas podem interagir com os instrumentos de medição modificando suas características. Outra dificuldade é que nem todas as grandezas radiológicas definidas são mensuráveis. No entanto, todas as atividades que envolvam o uso das radiações devem ser monitoradas (CNEN, 1988).

Uma abordagem intuitiva seria medir a intensidade da radiação emitida, por exemplo, num intervalo de tempo ou que atravessa determinada secção ou área. As grandezas radiológicas associadas ao campo de radiação contabilizam a quantidade de radiação relacionado com alguma outra grandeza do sistema de medição tradicional, como tempo e área. Com isso, podem-se definir grandezas do tipo atividade de um material radioativo, ou fluência de partículas de um acelerador.

Outra maneira seria avaliar os efeitos da interação da radiação com um material, utilizando algum efeito ou subproduto. Por exemplo, utilizando a carga elétrica dos elétrons ou íons produzidos pela ionização, a energia transferida ao material pela radiação, a energia absorvida pelo material, a luminescência, a alteração da condutividade elétrica, o calor produzido, o defeito cristalino, a alteração química. De modo semelhante, utilizando relações com a massa ou volume, podem-se definir grandezas radiológicas como, Exposição, Kerma e Dose Absorvida. São grandezas dosimétricas, pois estão associadas à quantidade de radiação que um material foi submetido ou absorveu. A unidade de medida da radiação gama absorvida é o Gray (Gy), onde Gy = J/Kg, ou seja, trata-se da relação da energia absorvida e a massa da matéria. (TAUHATA et al., 2013).

Estudos de absorção ótica em vidros de telureto de chumbo boro foram realizados antes e após a exposição radiação gama, de 0 a 25 kGy, os quais descreveram que um deslocamento linear no comprimento de onda de absorção em função da dose recebida pela amostra foi atribuído a formação de defeitos na rede vítreia (MUSTAFA et al., 2013). Neste citado estudo, também foram realizadas medidas de Raman e DRX, as quais confirmaram que a radiação induziu a alterações estruturais no vidro.

Em outros estudos, para se avaliar a relação da exposição com a radiação gama e a luminescência, vidros aluminoborosilicato dopados com Yb<sup>3+</sup> foram irradiados com raios gama em diferentes doses variando entre 104 e 2,6 × 10<sup>9</sup> Gy e a estrutura local em torno dos íons Yb<sup>3+</sup> foi estudada usando uma combinação de técnicas espectroscópicas e fotoluminescência. Os resultados mostraram que as amostras submetidas a altas doses, apresentaram variações na emissão da transição  $^7F_{5/2} \rightarrow ^7F_{7/2}$  do íon Yb<sup>3+</sup>, justificada por uma redução dos pares Yb-Yb. Em outros termos, os estudos mostraram um interessante efeito da irradiação ionizante sobre as ligações Yb-Yb. (OLLIER et al., 2011).

No presente estudo serão avaliados como a radiação gama afeta a luminescência dos íons dopantes ativos das amostras através de monitoramento da coordenada de cor da emissão obtida sob excitação no infravermelho, por CAE, e a correlação com alterações na estrutura e/ou ligações entre os átomos da rede vítreia.

## 4 METODOLOGIA

*“The methods and tools of science perennially breach barriers, granting me confidence that our epic march of insight into the operations of nature will continue without end.”*

(Neil deGrasse Tyson)

### 4.1 SÍNTESE DOS VIDROS

Para a produção da matriz vítreia em estudo, foi utilizada a composição básica (mol%):  $2x\text{PbF}_2 - x\text{GeO}_2 - 0,17x\text{Al}_2\text{O}_3$  (denominada PGA), co-dopada com  $a\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $b\text{Er}_2\text{O}_3$  e  $c\text{Tm}_2\text{O}_3$ . Os reagentes de partida foram misturados e homogeneizados em almofariz de ágata, seguindo a proporção adequada a cada uma das amostras desejadas, sendo  $a$ ,  $b$  e  $c$  conforme Tabela 2. Em seguida, a mistura foi transferida para um cadiño de Pt:5%Au e levada à fusão em um forno resistivo, modelo EDG-1800, por 90 minutos a 950 °C. O vidro foi obtido por resfriamento rápido do fundido, em molde de grafite na temperatura ambiente do laboratório (20 °C). Todas as amostras foram sintetizadas no Laboratório de Materiais Vítreos e Nanodispositivos Fotônicos e Bioinspirados (LandFoton), localizados no DQF/UFPE.

**Tabela 2.** Composição nominal de partida dos dopantes opticamente ativos, para as amostras a serem testadas, e seus padrões de cores obtidos, onde  $a$ ,  $b$  e  $c$  correspondem às concentrações das espécies, em mol%.

Amostra PGA	Cor emitida por CAE (excitação: 980nm)	Dopagem (mol %)		
		<b><i>a</i></b>	<b><i>b</i></b>	<b><i>c</i></b>
28	Nenhuma (Matriz)	0,00	0,00	0,00
32	Verde	<b>4,00</b>	<b>0,05</b>	0,00
33	Ciano	<b>4,00</b>	<b>0,05</b>	<b>0,05</b>
34	Nenhuma	<b>4,00</b>	0,00	0,00
35	Azul	<b>4,00</b>	0,00	<b>0,05</b>
36	Verde	0,00	<b>0,05</b>	0,00

## 4.2 IRRADIAÇÃO POR RAIOS GAMA

A irradiação por raios gama nas amostras foi realizada, em temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C}$ ) sob condições aeróbicas, utilizando-se um irradiador GammaCell 220 no Departamento de Energia Nuclear (DEN) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) em fonte de Co-60, Gammacell 220 (A.E.C.Ltda) nas doses de 0,1; 0,25; 0,50; 1; 5; 10; 25 e 50 kGy com taxa de dose de 2,869 kGy/h. As amostras foram acondicionadas em microtubos de 2 ml (Eppendorf) e separadas em lotes, de acordo com a dose a ser recebida.

## 4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 4.3.1 Difratometria de Raios-X

A difração de raios X (DRX) foi realizada com a finalidade de se comprovar a estrutura amorfa do material e detectar formação de eventuais cristalitos em caso de desvitrificações. As análises foram realizadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

O equipamento utilizado para esta técnica foi o Difratômetro de Raios-X Bruker, modelo D8 Advance Davinci, tendo como fonte de radiação um Tubo de Cu K( $\alpha$ ), com amostras em formato de pó. A tabela 3 descreve os parâmetros usados na medida.

**Tabela 3. Parâmetros de medida da análise de difração de raios x.**

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>
<b>Voltagem</b>	40 kV
<b>Corrente</b>	40 mA
<b>Intervalo angular, <math>2\theta</math></b>	10° - 70°
<b>Passo, <math>2\theta</math></b>	0,03°
<b>Tempo de integração</b>	1 s

#### **4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

No presente trabalho, a espectroscopia FTIR foi utilizada principalmente para determinar a frequência máxima dos fônons da rede (frequência de corte) do material vítreo, é importante nos mecanismos dos processos fotônicos, principalmente em CAE, bem como para determinar a transparência da matriz no infravermelho. Os espectros de FTIR foram obtidos na Central Analítica do DQF-UFPE, utilizando-se o espetrômetro Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR da Perkin Elmer, com amostras prensadas em pastilhas de KBr e em formato de pó.

#### **4.3.3 Espectroscopia Raman**

O espalhamento Raman é uma técnica baseada no espalhamento inelástico da radiação eletromagnética quando interage com a amostra. Em materiais cristalinos ou sólidos, no espalhamento, o fóton perturba toda a rede, produzindo os modos vibracionais quantizados como fônons. Além disso, essa técnica vibracional permite a identificação das ligações químicas presentes nas amostras e o número de coordenação dos elementos presentes no material, podendo identificar a evolução

estrutural das amostras em função da composição e de parâmetros extrínsecos, como a exposição à radiação gama.

Nos vidros, a posição da máxima energia de fônon é importante porque a relaxação devido a processos de multifônons dos íons de terras-raras, quando esses são dopados em matrizes vítreas, dependem da energia máxima de fônon do sistema hospedeiro (frequência de corte) para minimizar decaimentos não radiativos desses íons, aumentando assim o efeito de luminescência. Nos processos de CAE com posições menos ressonantes entre os níveis dos sensibilizadores e ativadores, a criação e destruição de fônon depende diretamente dessa frequência de corte, que resultará na eficiência do processo. Alterações estruturais podem, assim, resultar nas alterações das intensidades relativas de emissão, e consequentemente na coordenada da cor-luz resultante.

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas na Freie Universität Berlin, Experimental Physics Department, AG-Reich Group. Os equipamentos e parâmetros de medidas estão descritos na tabela 4.

**Tabela 4. Equipamentos e parâmetros de medidas da análise de espectroscopia Raman**

EQUIPAMENTO	PARÂMETROS DE MEDIDA	
Micro espectrômetro Raman, modelo UHTS 300 System (WiTec).	Potência do Laser	1 mW
	Comprimento de Onda do Laser	532 nm
	Grade	600
Espectrômetro Raman, modelo Xplora One Horiba	Potência do Laser	4 mW
	Comprimento de Onda do Laser	785 nm
	Grade	1200

Os espectros obtidos foram deconvoluídos através de ferramentas de cálculo do software Origin, baseados em função gaussiana (equação 8).

$$y = \sum_{i=1}^n a_i e^{-\left(\frac{x-b_i}{c_i}\right)^2} \quad (\text{Equação 8})$$

Nesta função,  $a$  representa a amplitude,  $b$  representa o centro do pico (localização),  $c$  está relacionado com a largura do pico e  $n$  representa o número de picos a serem ajustados, sendo  $1 \leq n \leq 8$ .

#### 4.3.4 Espectroscopia de luminescência no visível

A espectroscopia de emissão dos íons de terras-raras é uma técnica muito utilizada para o estudo de sítios das matrizes hospedeiras, pois este íons funcionam como uma sonda espectroscópica local, fornecendo informações de sua vizinhança química através dos espectros, principalmente através das transições hipersensitiva que ocorrem por dipolo elétrico forçado. Este trabalho tem como objetivo, analisar as intensidades relativas das transições dos íons dopantes ativos nas amostras, seja com simples dopagens ou múltiplas dopagens, em função das alterações estruturais induzidas pela exposição a diversas doses de radiação gama.

As medidas espectroscópicas foram realizadas no Laboratório de Terras-raras (BSTR), localizado no DQF / UFPE. O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro FLUOROLOG3 ISA/Jobin-Yvon, em que as amostras foram excitadas por um laser de diodo de 980nm, com a potência de 1 W.

#### 4.3.5 Coordenadas de cor e diagrama de cromaticidade

As coordenadas de cor da luminescência obtida por CAE foram calculadas a partir dos espectros de emissão sob excitação infravermelha, com o auxílio do software SpectraLux 3.0 (SANTA CRUZ; TELES, 2003). Este programa converte todos os pontos de um espectro em uma única coordenada do diagrama de cromaticidade CIE 1931, através da soma da decomposição de cada ponto nas cores primárias ponderadas pela função de triestímulos do olho humano de um observador padrão médio e intensidade relativa de cada ponto. Na versão 3.0, o SpectraLux utiliza um passo de 0,1 nm nas funções dos triestímulos, por interpolação. A posição da coordenada cromática resultante foi tomada como parâmetro para cada amostra, medida em função da dose de radiação gama recebida.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

*"The important thing is not to stop questioning. Curiosity has its own reason for existing. One cannot help but be in awe when he contemplates the mysteries of eternity, of life, of the marvelous structure of reality. It is enough if one tries merely to comprehend a little of this mystery every day. Never lose a holy curiosity".*

(Albert Einstein)

### 5.1 SÍNTESE DOS VIDROS

As amostras vítreas preparadas, mostradas na Figura 14, apresentam boa transparência, brilho e homogeneidade, medindo em torno de 1 centímetro de diâmetro. Quando excitadas no infravermelho (980 nm), emitem luz nas cores características dos seus respectivos dopantes. Foram acondicionadas em sacos plásticos de polietileno e conservadas em dessecador durante os estudos.



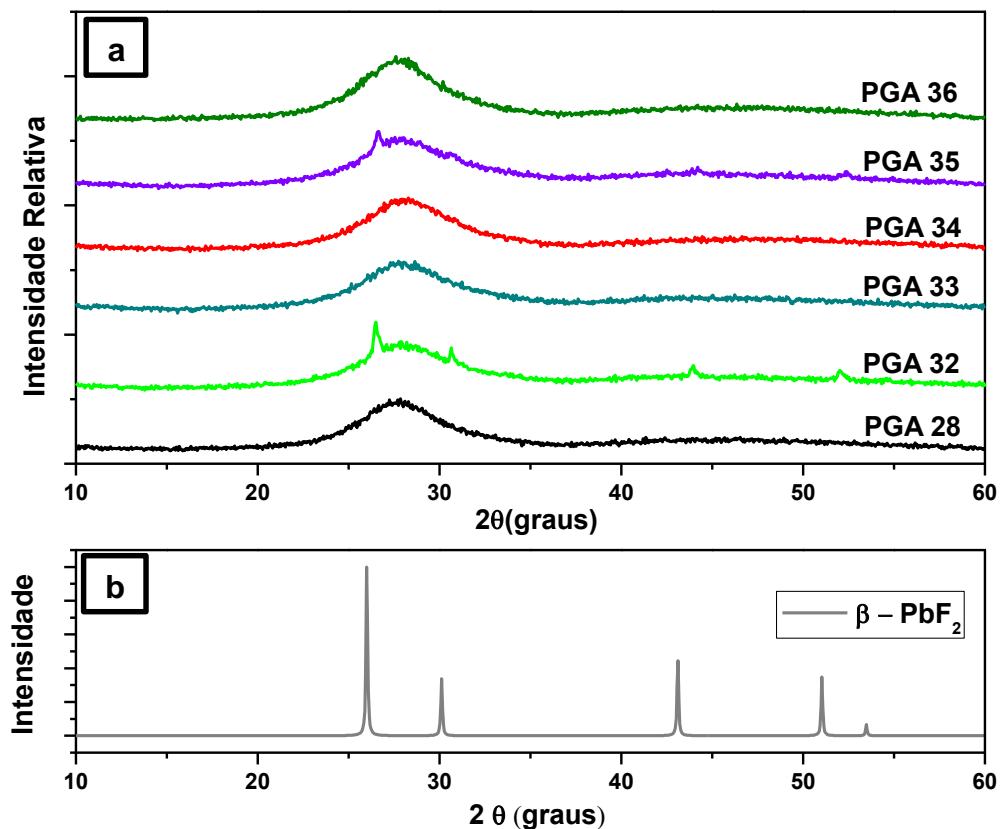
Figura 14. Amostras vítreas sintetizadas.

## 5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Conforme apresentado na Figura 15.a, as amostras vítreas PGA, em suas diversas composições, apresentaram difratogramas característicos de materiais vítreos, ou seja, ausência de picos de Bragg, e bandas largas de espalhamento associado aos primeiros vizinhos da ordem local da rede vítreia.

Excepcionalmente, nas amostras 32 e 35, além das bandas largas, foi detectado início de cristalização a partir de discretos picos de Bragg, característicos de compostos cristalinos. Dessa forma, pode-se dizer que essas amostras apresentam uma pequena fração cristalina, constituindo vitrocerâmicas, ou seja, houve desvitrificação e formação de cristalitos após a síntese do vidro.

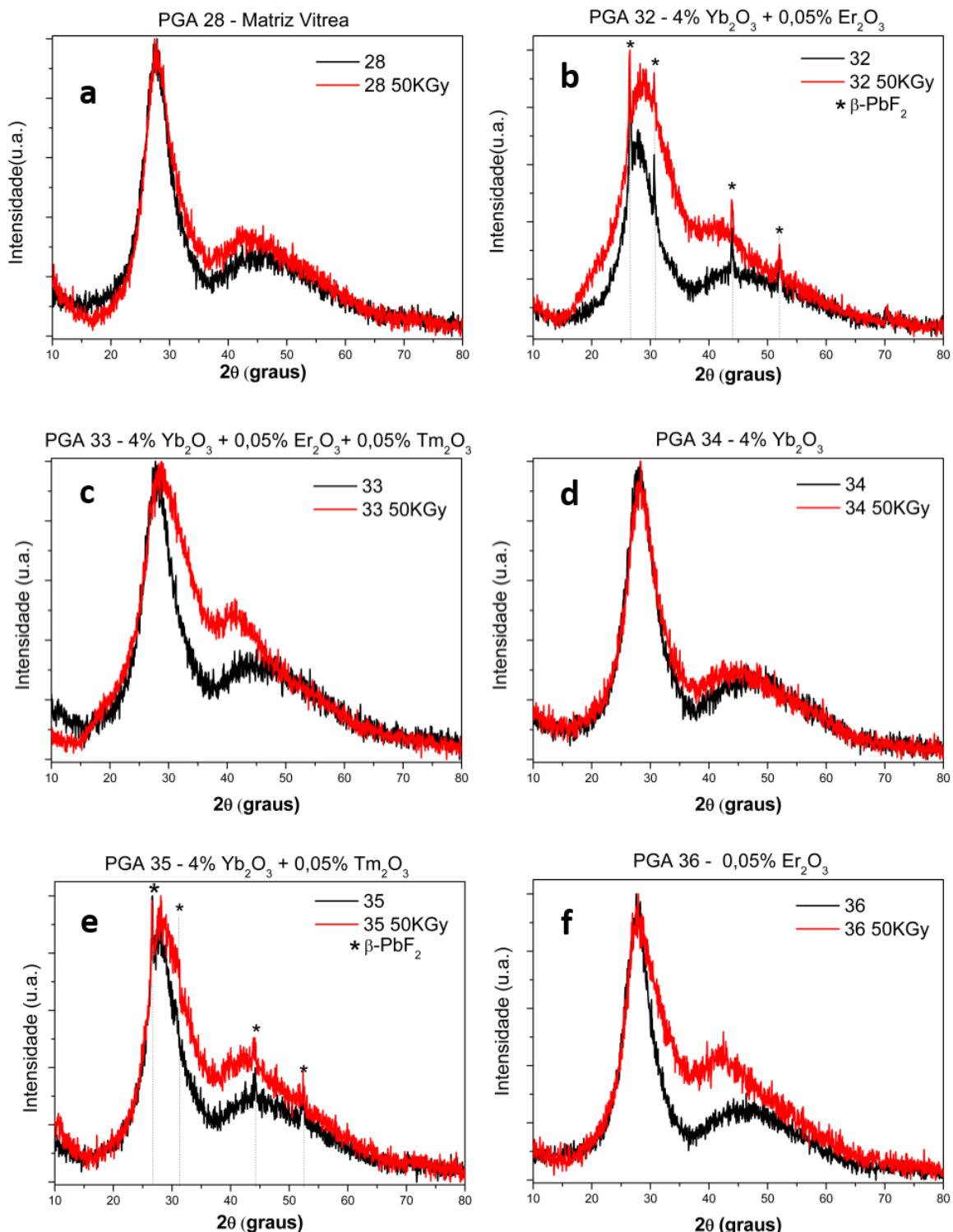
A figura 15.b ajuda a visualizar melhor a estrutura cristalina que está sendo formada, com base nas posições dos picos 26,47 (111); 30,89 (200); 44,20 (220); 52,09 (311) e na composição do material: a fase  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>, cúbica de face centrada (FCC), análoga da fluorocronita, conforme dados do JCPDS nº 06-0251 (HASCHKE, 1978) e CIF 9015789 (MILLS et al., 2011). Como o material também é composto por Al, também pode ser sugerida a formação de Pb<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub>, uma vez que sua estrutura cristalina é a mesma da anteriormente citada, conforme dados do CIF 1525971 (EL OMARIA et al., 2000).



**Figura 15.** Difratograma de raios-X das amostras PGA 28, 32, 33, 34, 35 e 36 (12.a). Picos de Bragg na posições característico do beta-PbF<sub>2</sub> (12.b), conforme JCPDS nº 06-0251 (HASCHKE, 1978).

A Figura 16 refere-se aos difratogramas de raios-X das amostras 28 (16.a), 32 (16.b), 33 (16.c), 34 (16.d), 35 (16.e) e 36 (16.f), comparando a amostra de referência (não-irradiada) com a exposta a 50 kGy de radiação gama. Esse experimento foi feito para avaliar se a exposição da amostras à radiação gama induz a cristalização, ou melhor dizendo, a desvitrificação. Como resultado, não foram observadas, em nenhuma das amostras, alterações significativas quanto a esse fenômeno, bem como no perfil do difratograma.

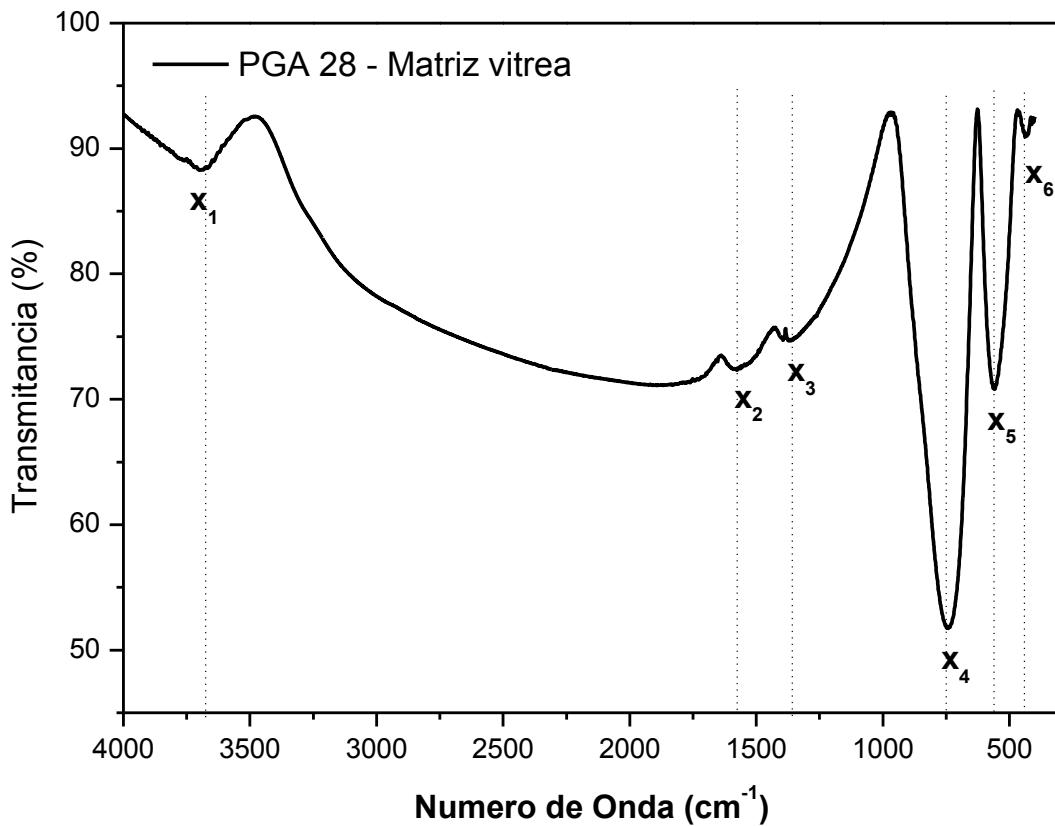
Os picos de Bragg presentes nos difratograma das amostras 32 (16.b) e 35 (16.e) não estão relacionados com a exposição à radiação gama, uma vez que estes estão presentes tanto nas amostras irradiadas como nas não irradiadas e observando-se ainda que os perfis dos difratogramas são conservados em ambos os casos.



**Figura 16.** Difratogramas de raios-X das amostras 28 (a), 32 (b), 33 (c), 34 (d), 35 (e) e 36 (f). Comparando a amostra de referência (não-irradiada) com a exposta a 50 KGy de radiação gama.

### 5.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Figura 17 mostra o espectro de FTIR da matriz vítrea PGA 28 na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Conforme dados espectroscópicos, a frequência de corte (frequência máxima de fônlons) nesta matriz tem número de onda associado de 740  $\text{cm}^{-1}$  ( $x_4$ ).



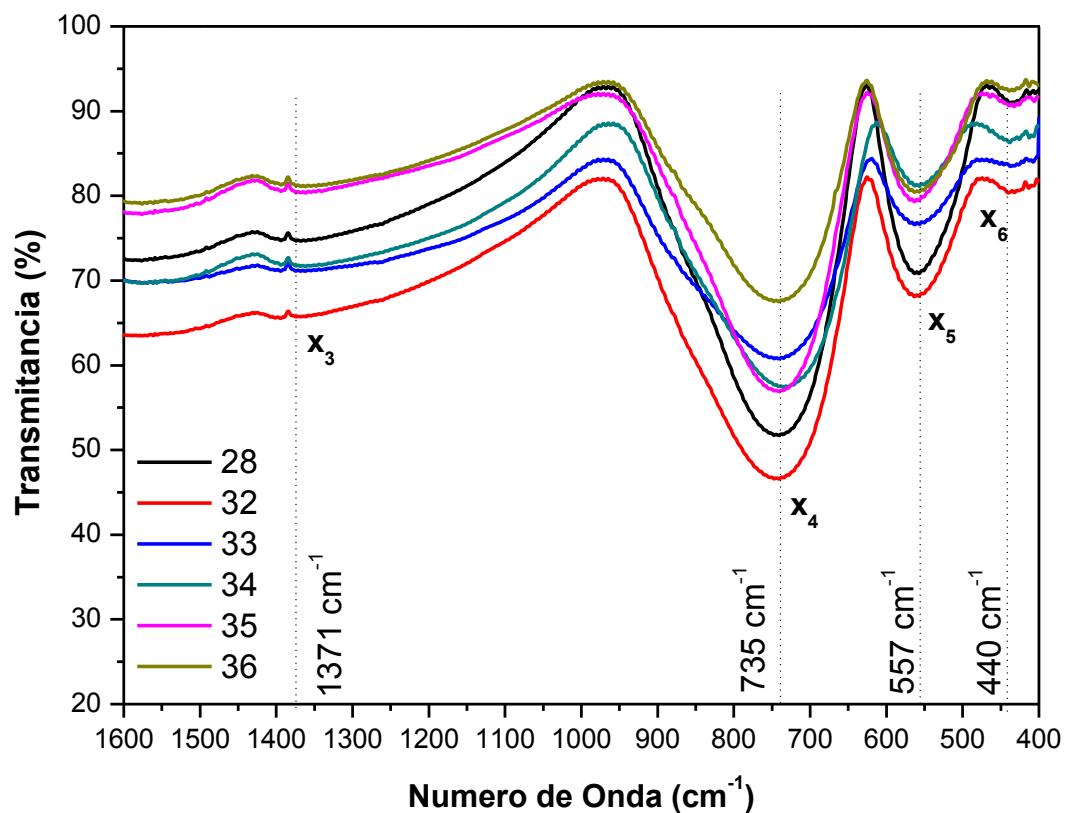
**Figura 17.** Espectro de transmissão de FTIR da amostra 28 (matriz vítrea) na região de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

As bandas  $3671\text{ cm}^{-1}$  ( $x_1$ ) e  $1559\text{ cm}^{-1}$  ( $x_2$ ) são características, respectivamente, do estiramento simétrico e distorção angular de ligações O-H, que provavelmente provém da umidade do ambiente (purga insuficiente no espectrômetro), uma vez que não é característico deste material apresentar higroscopicidade. A banda em  $1356\text{ cm}^{-1}$  ( $x_3$ ) está associada ao estiramento de ligações Al-O. A banda em  $740\text{ cm}^{-1}$  ( $x_4$ ) é característica de deformação angular das ligações Ge-O, em conformações tetraédricas  $\text{GeO}_4$ , sendo este um importante dado, pois confirma que a rede vítreia é formada por tetraedros, com pequenas divergências entre si, que consequentemente, causam a aperiodicidade. Na posição  $552\text{ cm}^{-1}$  ( $x_5$ ) há uma sobreposição das bandas de estiramento simétrico de ligações Pb-F e deformações angulares de Ge-O-Ge ( $\text{GeO}_4$ ) e Pb-O. Finalmente, a banda em  $440\text{ cm}^{-1}$  ( $x_6$ ) está associada a deformações angulares simétricas das ligações Pb-O. Essa banda, bem discreta, resulta das ligações Pb-O formadas durante a síntese do vidro, em função da natural conformação dos átomos dentro da sua estrutura. As associações espectroscópicas citadas no FTIR estão resumidas na Tabela 5.

**Tabela 5. Tabela dos modos vibracionais encontrados na espectroscopia FTIR da amostra 28.**

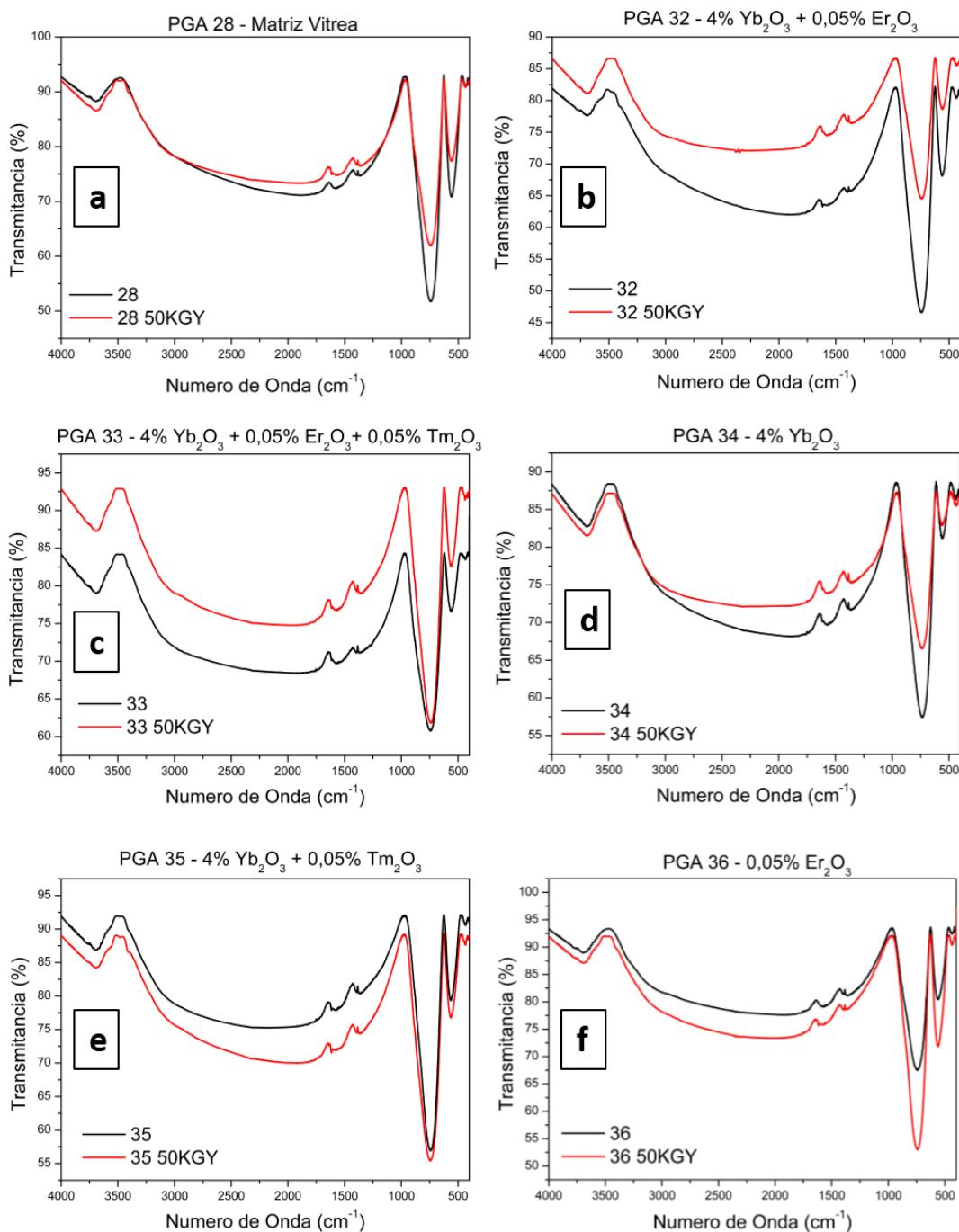
LEGENDA	NÚMERO DE ONDA (CM <sup>-1</sup> )	MODOS DE VIBRAÇÕES ASSOCIADOS	REFERÊNCIA
X <sub>1</sub>	3671	O-H Estiramento Simétrico	(SHIMANOUCHI, 1977)
X <sub>2</sub>	1559	O-H deformação angular	(SHIMANOUCHI, 1977)
X <sub>3</sub>	1356	Al-O Estiramento	(SAIKIA E PERTHIASARATHY, 2010)
X <sub>4</sub>	740	Ge-O ( $\text{GeO}_4$ ) deformação angular	(PASCUTA E CULEA, 2008)
X <sub>5</sub>	552	Ge-O-Ge ( $\text{GeO}_4$ ) deformação angular Pb-O deformação angular Pb-F Estiramento simétrico	(RATH et al., 2007) (RADA et al., 2011) (SHIMANOUCHI, 1977)
X <sub>6</sub>	440	Pb-O deformação angular simétrica	(BAHARI et al., 2012)

A Figura 18 mostra o conjunto de espectros das amostras 28, 32, 33, 34, 35 e 36 na faixa de  $1600 - 400\text{ cm}^{-1}$ , região do *fingerprint* da matriz, composta dos picos característicos dos seus componentes. Conforme os espectros apresentados, não há diferença significativa de modos vibracionais entre as amostras com diferentes proporções de dopantes, perante a presente técnica.



**Figura 18. Espectros de transmissão de FTIR das amostras 28, 32, 33, 34, 35 e 36 na região de  $1600-400\text{ cm}^{-1}$ .**

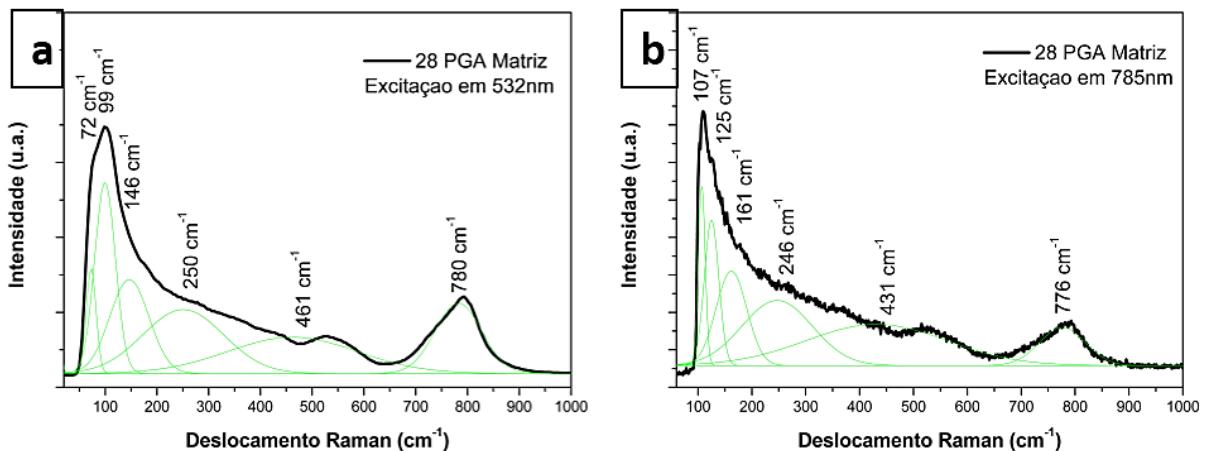
A Figura 19 refere-se aos espetros de FTIR das amostras 28 (19.a), 32 (19.b), 33 (19.c), 34 (19.d), 35 (19.e) e 36 (19.f) na região de  $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ , com comparação da referênciça (não-irradiada) com a exposta a 50 KGy de radiação gama. Este comparativo foi feito para avaliar se a exposição da amostras à radiação gama induz a formação de novas ligações, ou causa alterações nos modos vibracionais característicos da matriz. Conforme os dados obtidos, não houve alterações ou deslocamentos das bandas em todos os casos.



**Figura 19. Espectros FTIR das amostras 28 (a), 32 (b), 33 (c), 34 (d), 35 (e) e 36 (f). Comparando a referência (não-irradiada) com a exposta a 50 KGy de radiação gama.**

## 5.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A Figura 20 mostra o espectro Raman da matriz vítrea PGA 28 excitada com lasers de 532 nm (20.a) e 785 nm (20.b), na faixa de até  $1000\text{ cm}^{-1}$  de deslocamento. Conforme dados espectroscópicos, a frequência de corte (frequência máxima de fônlons), nesta matriz tem número de onda associado de  $\sim 780\text{ cm}^{-1}$ , coerente com o valor obtido na Espectroscopia FTIR ( $\sim 740\text{ cm}^{-1}$ ).

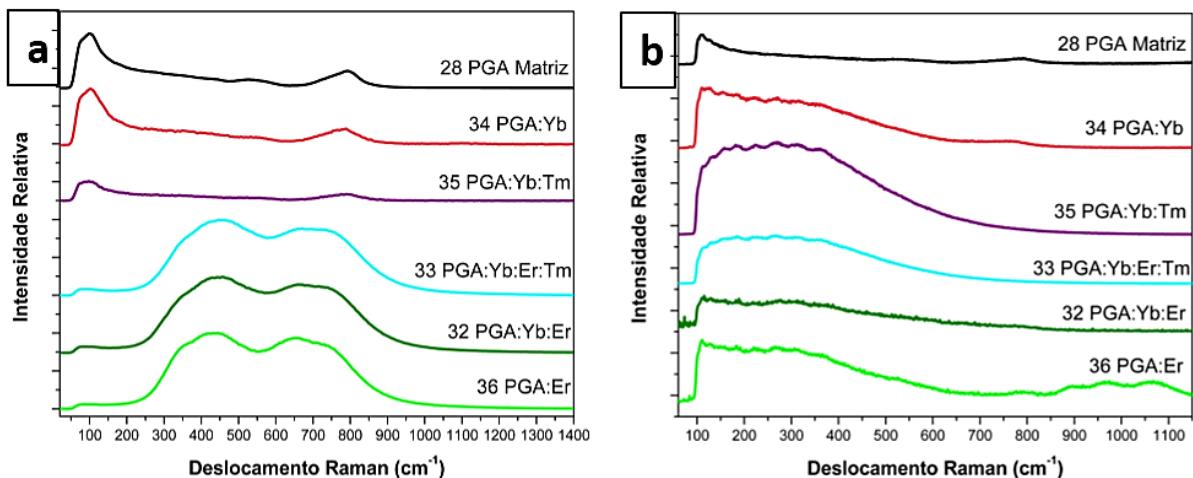


**Figura 20.** Espectros Raman da matriz vítrea PGA 28 e deconvoluções com função gaussiana. Registrados sob excitação de laser em 532 nm (a) e 785 nm (b).

Para identificar melhor os picos e suas correspondências, foram feitas deconvoluções através de função gaussiana. O primeiro pico ( $\sim 100\text{ cm}^{-1}$ ), é relacionado ao pico de Boson, que é característico de materiais amorfos. Este ocorre devido à aperiódicidade da rede, típica dos vidros (MALINOVSKY e SOKOLOV, 1986). Os picos em  $146\text{ cm}^{-1}$  e  $161\text{ cm}^{-1}$  estão associadas às ligações Pb-F e Pb-O, descritas respectivamente por (KABALCI et al., 2007) e (BERNARD et al., 2009). O pico em  $\sim 250\text{ cm}^{-1}$  está relacionado a Ge-Ge (BURKE e HERMAN, 1993). Em  $431$  e  $461\text{ cm}^{-1}$  estão associados ao estiramento simétrico Ge-O-Ge (MICOULAUT et al., 2006). O pico em  $780\text{ cm}^{-1}$  é inerente ao estiramento assimétrico das ligações Ge-O-Ge nos tetraedros  $\text{GeO}_4$  (ZMODJA et al., 2014).

A Figura 21 mostra o conjunto dos espectros Raman obtidos das amostras 28, 32, 33, 34, 35 e 36 sob excitação em 532 nm (21.a) e 785 nm (21.b). Conforme é apresentado, há uma considerável diferença entre os espectros das amostras

dopadas. A presença de íons terras-raras, no caso o  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , devido a suas transições  $f-f$ , podem dificultar a extração de informação estrutural por espectroscopia de Raman, uma vez que estes, dependendo do comprimento de onda de excitação, podem gerar uma intensa luminescência, encobrindo os sinais Raman subjacentes. Para confirmar ou excluir essa possibilidade, recomenda-se aquisições dos espectros Raman em comprimentos de onda de excitação que não sejam absorvidos pelos íons ativos (JULIAN-LOPEZ, 2013), assim, foram feitas medidas sob excitação em 532 nm e 785 nm.



**Figura 21. Espectros Raman das amostra vítreas 28, 32, 33, 34, 35 e 36. Registrados sob excitação de laser em 532 nm (a) e 785 nm (b).**

Devido ao número de amostras e diferentes comprimentos de onda de excitação gerarem um número relativamente grande de dados, estes foram resumidos da seguinte forma: Tabela 6 - sinais Raman e suas associações obtidas nas amostras 28, 28 (gama irradiada - 50 KGy), 32, 33, 34, 35 e 36 sob excitação em 532 nm e Tabela 7 - sinais Raman e suas associações obtidas nas amostras 28, 28 (gama irradiada - 50 KGy), 32, 33, 34, 35 e 36 sob excitação em 785 nm. De acordo com esses dados, as amostras divergem em algumas frequências entre si, principalmente devido à interferência dos seus dopantes. Dessa forma, foi importante, de fato, fazer as aquisições em diferentes comprimentos de onda de excitação, visto que os dados obtidos foram complementares.

**Tabela 6.** Sinais Raman e grupos moleculares associados às amostras 28, 28 50 KGy, 32, 33, 34, 35, 36 e 36 excitadas sob 532 nm.

28	28 50 KGy							Deslocamento Raman e Grupos Moleculares associados							
		32	33	34	35	36									
		Deslocamento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )													
99	96	100	100	102	97	126	-	Pico de Boson	MALINOVSKY e SOKOLOV, 1986						
146	168	-	-	146	135	-	~ 120-200 ~ 145	Pb-F Pb-O	KABALCI et al., 2007 BERNARD et al., 2009						
250	-	-	-	244	197	-	~ 240	Ge-Ge	BURKE e HERMAN, 1993						
-	361	331	345	-	326	330	~ 350	Pb-F	ZHANG et al., 2006						
461	-	428	442	413	-	418	~ 420	Ge-O-Ge Estiramento Simétrico	MICOULAUT et al., 2006						
	-	595	604	-	534*	684	~ 421	Er-O	MARTIN-RAMOS et al., 2014						
782	782	744	748	772	779	1031*	~595	Ge-O-Ge batimento/deformação	WANG et al., 2014						
							~ 546	Yb-O	CHEN et al., 2003						
							~ 796	Ge-O Estiramento Assimétrico do tetraedro $\text{GeO}_4$	ZMODJA et al., 2014						
							~ 970*		WANG et al., 2014						
							~ 760	Al-O	YADAV e SINGH, 2015						

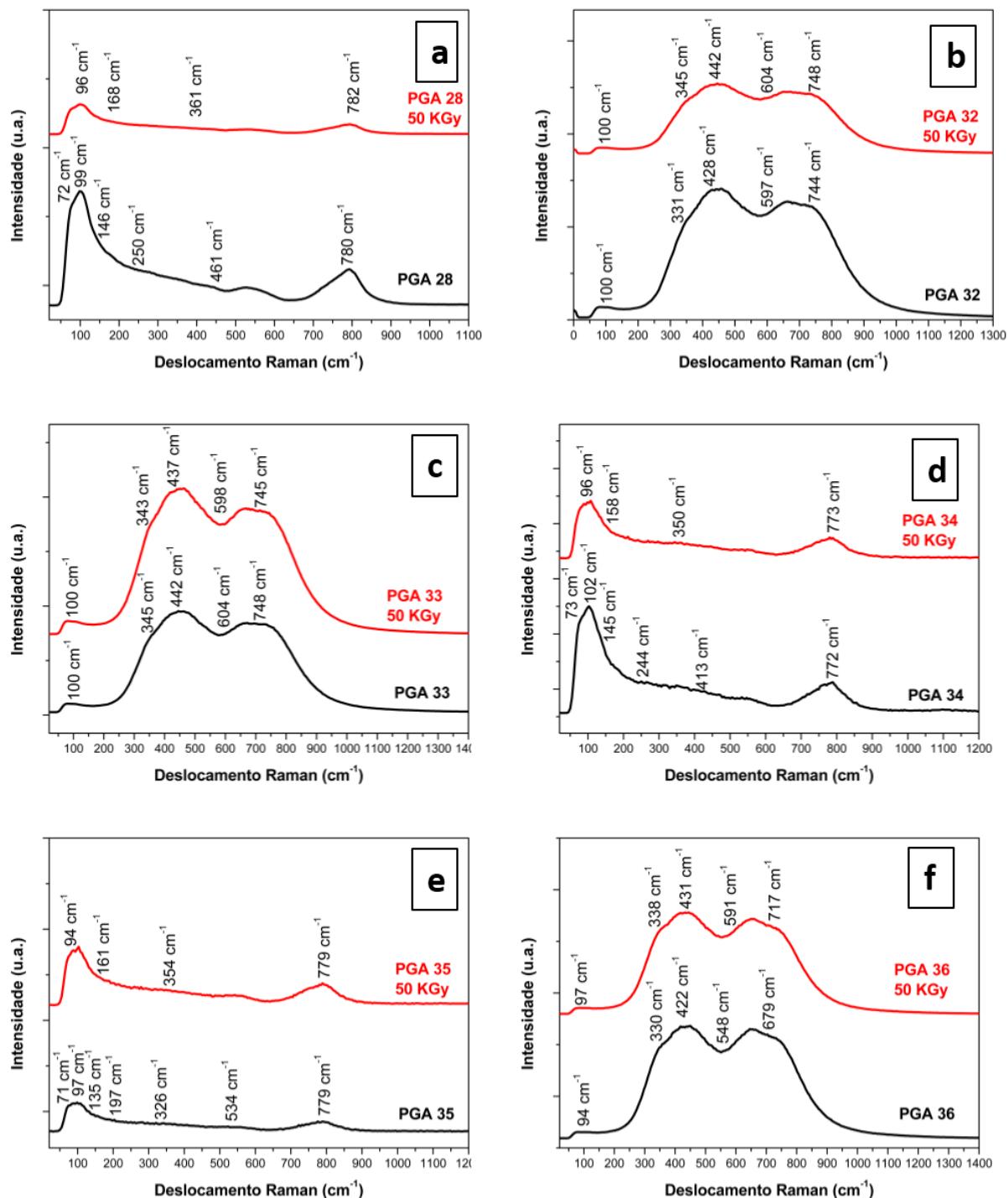
**Tabela 7. Deslocamento Raman e grupos moleculares associados às amostras 28, 28 50 KGy, 32, 33, 34, 35 e 36 excitadas sob 785 nm.**

28	28	32	33	34	35	36	Deslocamento Raman e Grupos Moleculares associados		
	50 KGy						Deslocamento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )		
107	108	107	108	106	108	112	-	Pico de Boson	MALINOVSKY e SOKOLOV, 1986
125 161	135	126 160	127 168	123 160	127 163	126 146	~ 120-200 ~ 145	Pb-F Pb-O	KABALCI et al., 2007 BERNARD et al., 2009
246	206	-	267	226	226	227	~ 240	Ge-Ge	BURKE e HERMAN, 1993
-	371	-	-	350	333	-	~ 350	Pb-F	ZHANG et al., 2006
431	-	424	473	476	469		~ 420	Ge-O-Ge Estiramento Simétrico	MICOULAUT et al., 2006
							~ 421	Er-O	MARTIN-RAMOS et al., 2014
							~465	Tm-O	MANDAL et al., 2007
-	-	-	-	583	-		~595	Ge-O-Ge batimento/deformação	WANG et al., 2014
							~ 546	Yb-O	CHEN et al., 2003
							~ 796	Ge-O Estiramento Assimétrico do tetraedro $\text{GeO}_4$	ZMODJA et al., 2014
776	775	773	-	-	-	805 926 1072	~ 970*	Ge-O Estiramento Assimétrico do tetraedro $\text{GeO}_4$	WANG et al., 2014
							~ 760		YADAV e SINGH, 2015

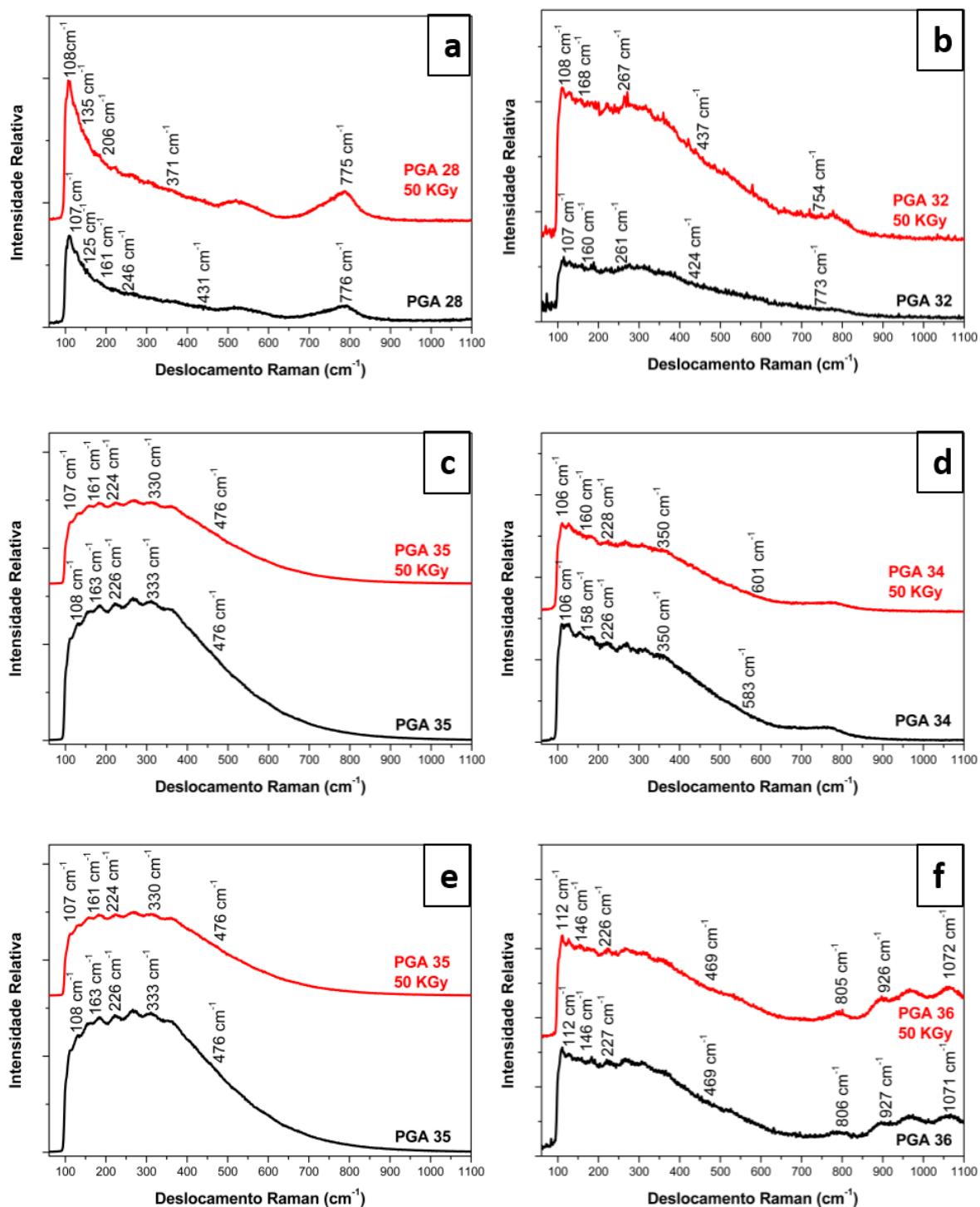
A Figura 22, refere-se aos espectros Raman sob excitação em 532 nm, das amostras 28 (22.a), 32 (22.b), 33 (22.c), 34 (22.d), 35 (22.e) e 36 (22.f) na região de deslocamento até 1200 cm<sup>-1</sup>, comparando-se a referência (não-irradiada) com a amostra exposta a 50 KGy de radiação gama. Os valores de deslocamento Raman foram obtidos por deconvolução de picos por função gaussiana. Na matriz vítrea, PGA 28, e similarmente nas amostra 34 e 35, houve o desaparecimento de algumas bandas (250 cm<sup>-1</sup> e 461 cm<sup>-1</sup>), ambas relacionadas a ligações do Ge, e surgimento de outra em 361 cm<sup>-1</sup>, relacionada ao Pb-F. Nas amostras 32, 33 e 36 não foram observadas alterações significativas nos sinais Raman.

A Figura 23, refere-se aos espectros Raman sob excitação em 785 nm, das amostras 28 (23.a), 32 (23.b), 33 (23.c), 34 (23.d), 35 (23.e) e 36 (23.f) na região de até 1200 cm<sup>-1</sup> de deslocamento, comparando-se a referência (não-irradiada) com a amostra exposta a 50 KGy de radiação gama. Sob 785nm, a amostra PGA 28 apresentou comportamento análogo quando excitada com o comprimento de onda anterior. A amostra PGA 32, quando irradiada, mostrou um deslocamento Raman de 424 cm<sup>-1</sup> para 437 cm<sup>-1</sup>, assim como a amostra PGA 33, que descolou de 473 cm<sup>-1</sup> para 489 cm<sup>-1</sup>, banda associadas a ligações do Ge e Er (vide Tabela 7). A amostra PGA 34, mostrou alterações na banda relacionada ao Yb-O<sub>6</sub>, mudando as bandas de 583 cm<sup>-1</sup> para 601 cm<sup>-1</sup>.

Esse efeito da radiação gama na estrutura vítrea não significa dizer que houve a total quebra ou formação de ligações. Provavelmente, ocorreu a sobreposição das bandas citadas, onde uma se sobressaiu à outra. Isso sugere que a radiação gama induz, parcialmente, alterações na simetria das ligações Ge-O-Ge, Ge-Ge e/ou Pb-F, assim como suas interações com os íons dopantes, que consequentemente, podem gerar alterações, mesmo que discretas, nos processos dependentes de fônons da rede.



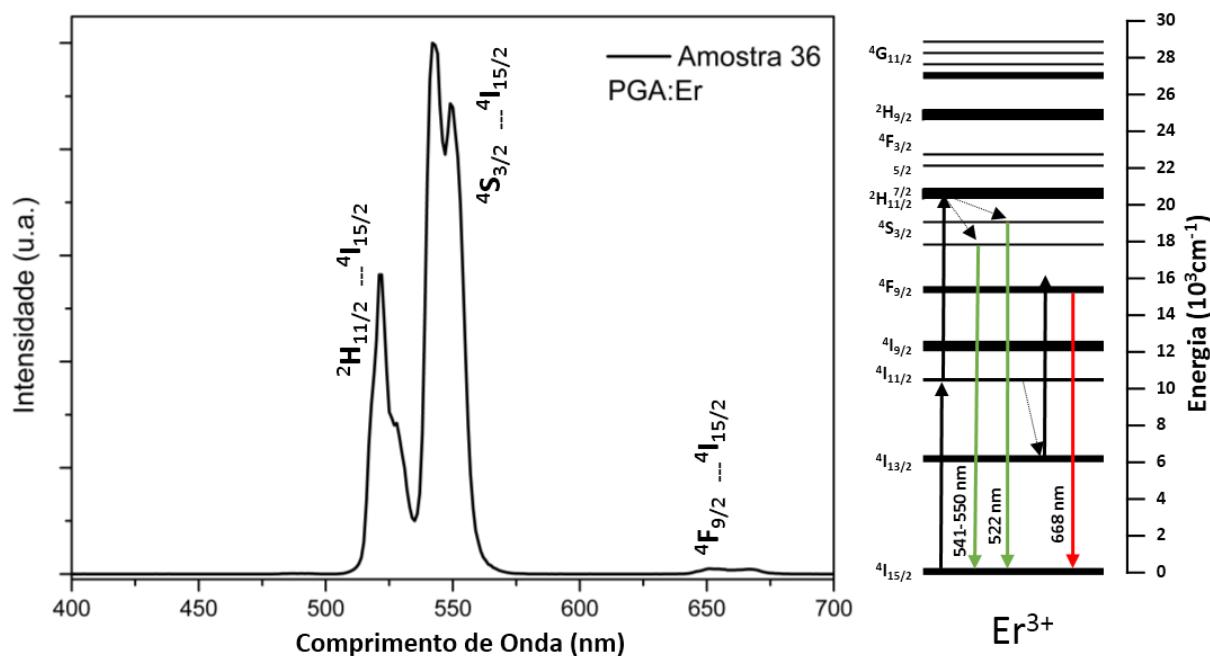
**Figura 22.** Espectros Raman das amostras 28 (a), 32 (b), 33 (c), 34 (d), 35 (e) e 36 (f) excitadas sob 532 nm. Comparando a referência (não-irradiada) com a amostra exposta a 50 KGy de radiação gama.



**Figura 23.** Espectros Raman das amostras 28 (a), 32 (b), 33 (c), 34 (d), 35 (e) e 36 (f) excitadas sob 785 nm. Comparando a referência (não-irradiada) com a amostra exposta a 50 kGy de radiação gama.

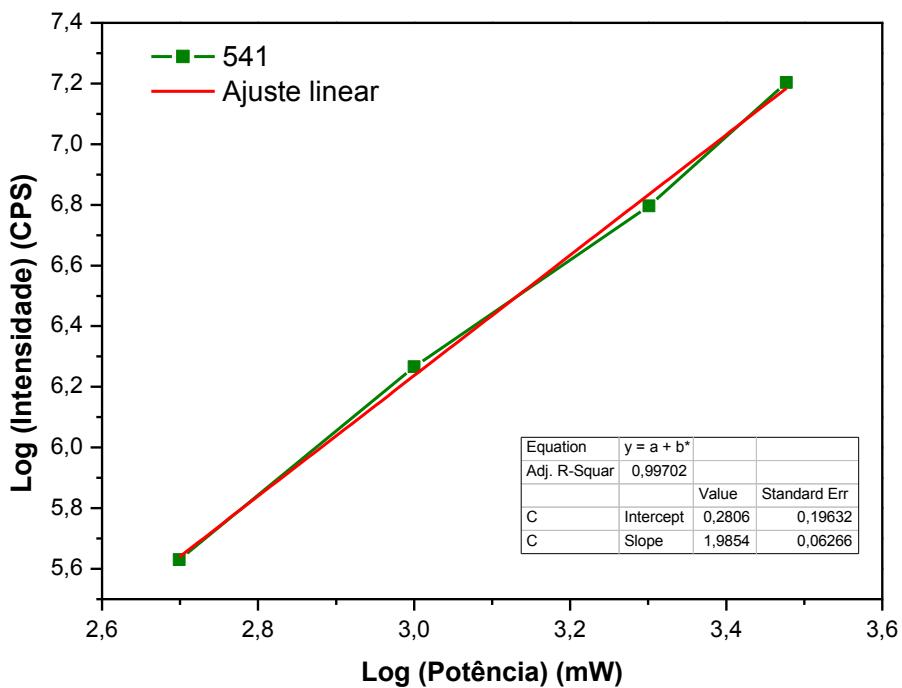
## 5.5 ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA POR CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA

A Figura 24 mostra o espectro de emissão da amostra 36 (PGA:Er) excitada no infravermelho em 980 nm, por um diodo laser de GaAs:Si. Mesmo sem a presença de íon sensibilizador, a amostra apresentou luminescência no visível, decorrente da absorção sequencial de dois fótons. Os picos de emissão mais intensos, no verde, em 522 nm e 541 – 550 nm e uma banda de emissão mais fraca, no vermelho, em 668 nm, correspondem respectivamente às transições dos níveis de energia  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  e  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , conforme mostrado no diagrama de níveis do íon  $\text{Er}^{3+}$ , na mesma figura (SILVA et al., 2002). Para a emissão verde, o segundo fóton no infravermelho é absorvido antes que haja um decaimento não radiativo do  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ , enquanto que, para a emissão no vermelho, o segundo fóton só é absorvido após a ocorrência deste decaimento não radiativo, depois da absorção do primeiro fóton, conforme mecanismo mostrado no diagrama de níveis de energia.



**Figura 24.** Espectro de emissão por CAE da amostra 36, PGA:Er, excitada no infravermelho (980 nm) e diagrama de níveis de energia do íon  $\text{Er}^{3+}$ , com os mecanismos de CAE envolvidos para emissão no vermelho e verde.

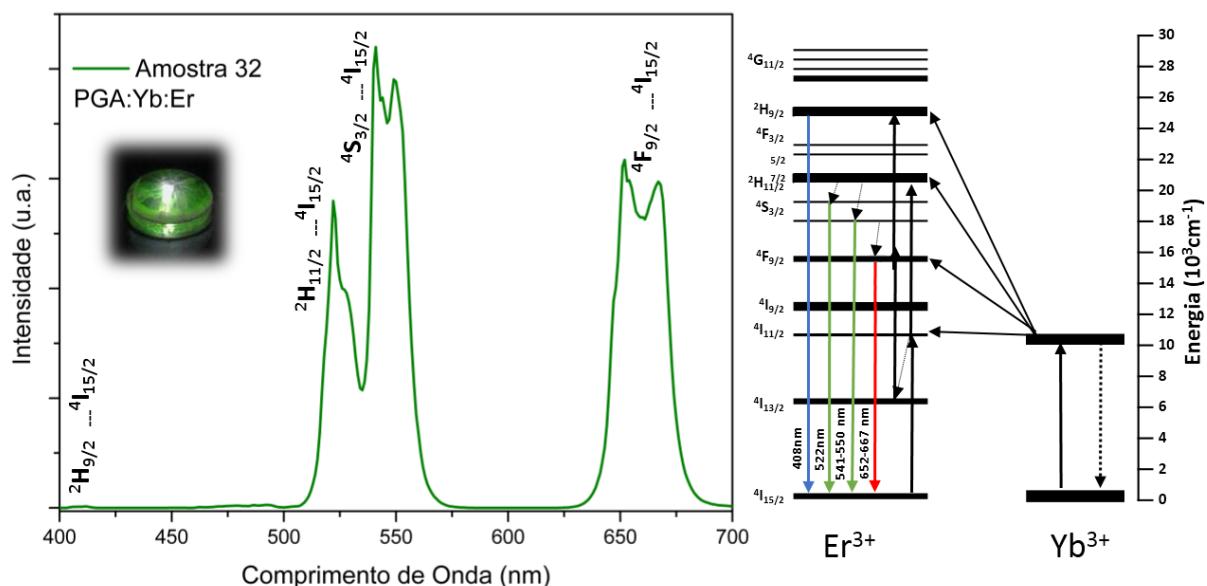
O número de fótons envolvidos nos processos de CAE observados é confirmado pela medida da intensidade de luminescência por CAE em função da potência do laser de infravermelho aplicada na excitação da amostra. Como exemplo, na Figura 25 a intensidade de luminescência em 541 nm (verde) da amostra 36 é mostrada em função da potência do laser de infravermelho (980 nm) utilizado na sua excitação. A figura mostra a melhor reta traçada no gráfico log-log, cuja inclinação calculada por ajuste linear é de 1,9854 (~2), confirmando um processo de absorção de dois fótons. Esse mesmo procedimento foi feito para todos os mecanismos de CAE observados.



**Figura 25. Evolução da dependência da intensidade da luminescência verde (transição  ${}^4S_{3/2} - {}^4I_{15/2}$ ) da amostra 36 em função da intensidade da fonte de excitação no infravermelho (980 nm).**

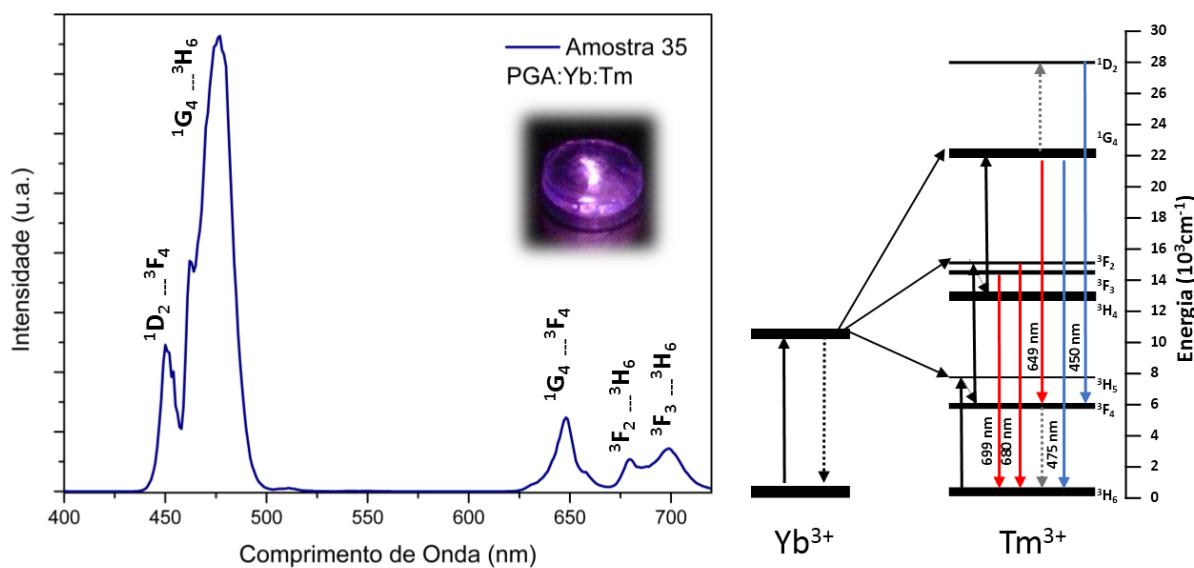
A amostra 32 (PGA:Yb:Er) é dopada com o par ativador ( $Er^{3+}$ ) – sensibilizador ( $Yb^{3+}$ ), o que permite um mecanismo de CAE via adição de fótons por transferência de energia (APTE), sob excitação no infravermelho (980 nm). O espectro de emissão por CAE é apresentado na Figura 26, que também ilustra no diagrama de níveis do par íons  $Er^{3+}$  -  $Yb^{3+}$  os mecanismos envolvidos para absorção de dois e três fótons, resultando

em emissão RGB, sendo a emissão no azul, decorrente de absorção de três fótons, bem menos intensa que a verde e vermelha. As emissões ocorrem nos comprimentos de onda máximos de 408 nm ( $^2\text{H}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ ), decorrente de absorção de três fótons por APTE e 522 nm ( $^4\text{H}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ ), 541-550 nm ( $^4\text{H}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ ) e 652-667 nm ( $^4\text{F}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ ), decorrentes de absorção de dois fótons por APTE. Analisando essas transições da amostra 32, constata-se um aumento da intensidade relativa da emissão no vermelho (~ 650 nm) em relação à verde (~ 550 nm), quando compara com a amostra 36, sem o  $\text{Yb}^{3+}$  como sensibilizador. Além disso, o surgimento, mesmo que discreto, da emissão no azul (408 nm) relativo à absorção do terceiro fóton (transição  $^2\text{H}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ ), também pode ser explicado pelo aumento da população do nível  $^4\text{F}_{9/2}$  por decaimentos não radiativos após a absorção do segundo fóton.



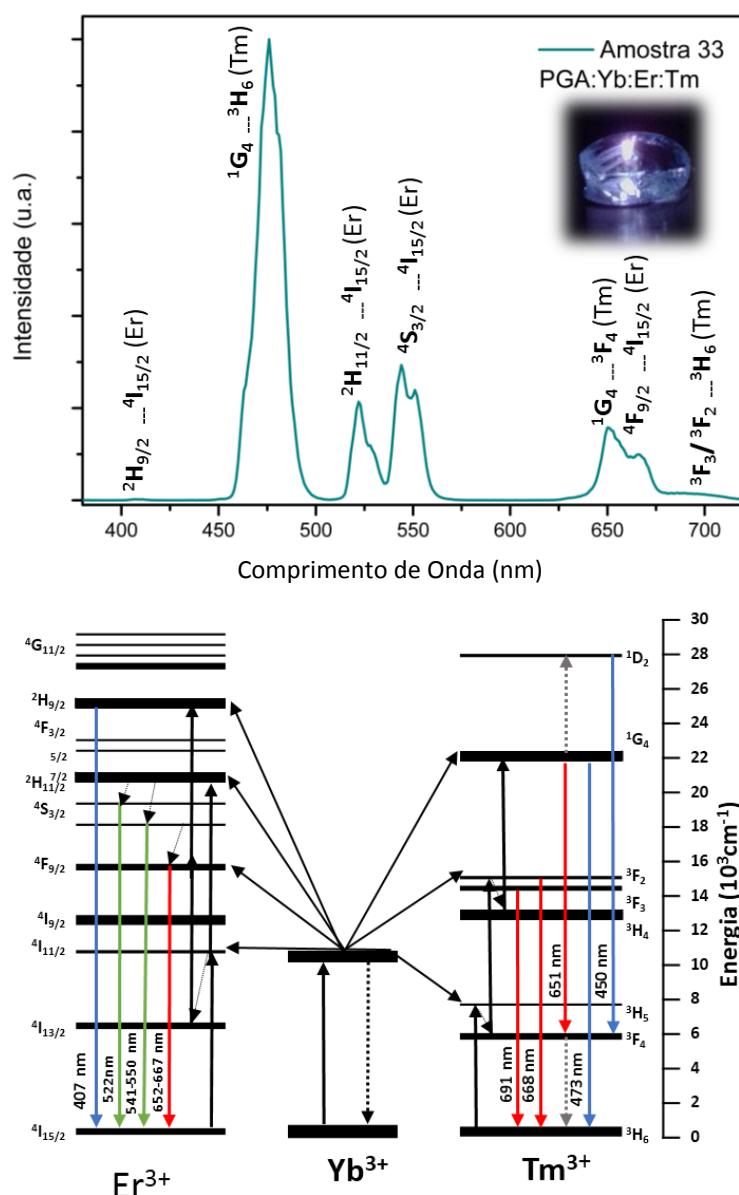
**Figura 26.** Espectro de emissão por CAE da amostra 32 (PGA:Yb:Er) excitada no infravermelho (980 nm) e diagrama de níveis de energia com os mecanismos APTE entre os íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ .

A Figura 27 mostra o espectro de emissão por CAE da amostra 35, PGA:Yb:Tm, excitada no infravermelho (980 nm) e os mecanismos de transferência de energia envolvidos, esquematizados no diagrama de níveis de energia dos íons ativador ( $Tm^{3+}$ ) e sensibilizador ( $Yb^{3+}$ ). A amostra apresentou luminescência de cor magenta, resultado da síntese aditiva das luminescências no azul e vermelho obtidas por CAE sob excitação infravermelha. Os picos máximos de emissão no azul foram registrados em 450 nm ( $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ ), resultado da soma quatro fótons: três por mecanismo APTE, e o quarto, por relaxação cruzada  $Tm^{3+}$ - $Tm^{3+}$  ( $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ / $^1G_4 \rightarrow ^1D_2$ ) e em 475 nm ( $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ ), por absorção de três fótons (GUINHOS *et al.*, 2001). As emissões no vermelho foram registradas em 649 nm ( $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ ), 680 nm ( $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$ ) e 699 nm ( $^3F_3 \rightarrow ^3H_6$ ), sendo a primeira decorrente de absorção de três fótons, e as outras, de absorção de dois fótons, conforme mostrado no diagrama. A presença do  $Yb^{3+}$  como sensibilizador foi crucial devido a um alto coeficiente de absorção da radiação infravermelha. Diferentemente do par  $Er^{3+}$ - $Yb^{3+}$ , o par  $Tm^{3+}$ - $Yb^{3+}$  apresenta níveis de energia bem mais distante da ressonância entre eles, sendo, portanto, mais dependente da frequência máxima de fôtons da rede vítreia utilizada.



**Figura 27.** Espectro de emissão por CAE da amostra 35, PGA:Yb:Tm, excitada no infravermelho (980 nm) e diagrama de níveis de energia mostrando os mecanismos APTE entre  $Yb^{3+}$  e  $Tm^{3+}$ , e relaxação cruzada entre íons  $Tm^{3+}$ .

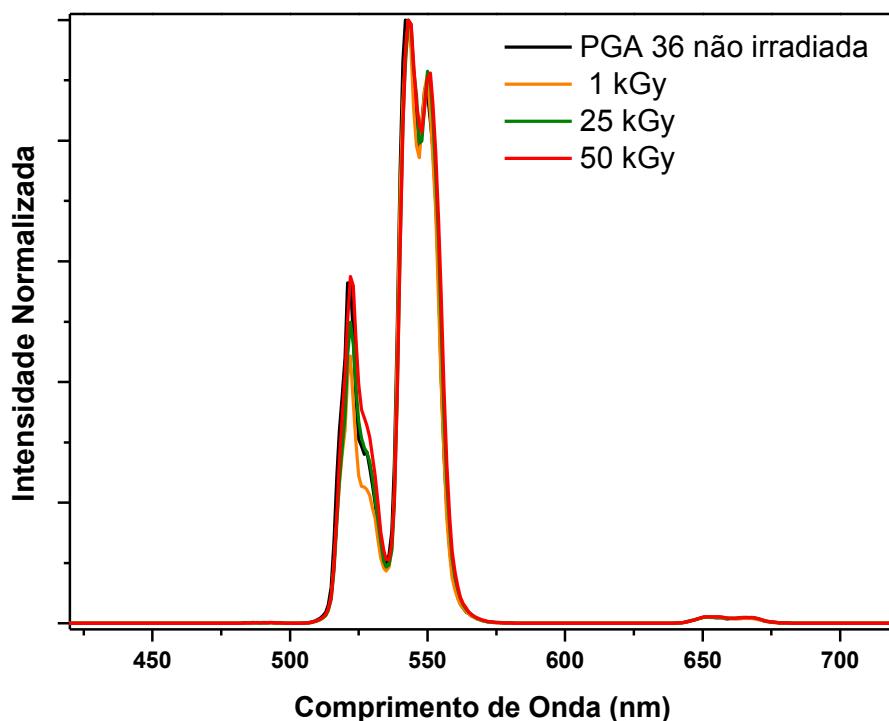
O espectro de emissão por CAE da amostra 33, PGA:Yb:Er:Tm, é mostrado na Figura 28. A tríade de terras-raras Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup> apresentou uma luminescência de cor ciano clara, resultado da síntese aditiva das transições com picos de emissão em 407 nm ( $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  do Er<sup>3+</sup>), 473 nm ( $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  do Tm<sup>3+</sup>), 522 nm ( $^4\text{H}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  do Er<sup>3+</sup>), 543 nm ( $^4\text{H}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  do Er<sup>3+</sup>), 651 nm, ( $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  do Tm<sup>3+</sup>;  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  do Er<sup>3+</sup>) e 691 nm ( $^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_6$  do Tm<sup>3+</sup>). A transição  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$  do Tm<sup>3+</sup> aparece apenas muito discretamente, como um “ombro” da transição  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ , indicando uma diminuição da relaxação cruzada Tm<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup>na presença do Er<sup>3+</sup>.



**Figura 28. Espectro de emissão por CAE da amostra 33, PGA:Yb:Er:Tm, excitada em 980 nm e diagrama de níveis de energia dos íons Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> e Tm<sup>3+</sup> evidenciando os mecanismos de transferência de energia entre os íons.**

### 5.5.1 Efeito da Radiação Gama na Emissão Por CAE

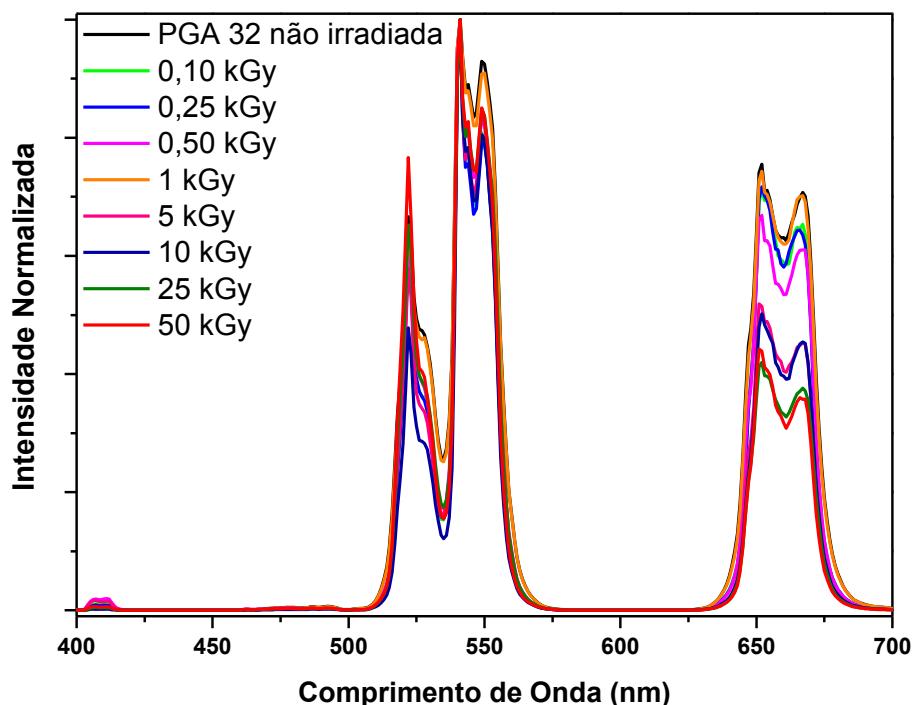
A Figura 29 mostra um conjunto de espectros de emissão por CAE da amostra 36, PGA:Er, excitada no infravermelho (980 nm), quando irradiada com doses entre 1 e 50 kGy em uma fonte de Co-60. A amostra não irradiada corresponde ao espectro traçado com linha preta na figura. Todos os espectros foram normalizados pelo máximo de emissão, não apresentando alteração significativa nas intensidades relativas dos picos em função da dose de radiação recebida, salvo uma discreta alteração na estrutura da banda  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , em torno de 530 nm.



**Figura 29. Espectros de emissão por CAE da amostra 36, PGA:Er, quando irradiada com doses entre 1 e 50 kGy em uma fonte de Co-60 (excitação em 980 nm).**

Na amostra 36, a CAE, que resultou nos espectros da Figura 29, ocorre através de absorção sequencial em duas etapas, enquanto que na amostra 32 (PGA:Yb:Er), a CAE ocorre por mecanismo APTE. O efeito da exposição à radiação gama na luminescência da amostra 32 excitada no infravermelho é mostrado na Figura 30. Os espectros foram obtidos a partir das amostras previamente irradiadas com doses entre 0,1 kGy e 50 kGy em uma fonte de Co-60, todas excitadas em 980 nm. A amostra não irradiada corresponde ao espectro traçado com linha preta na figura.

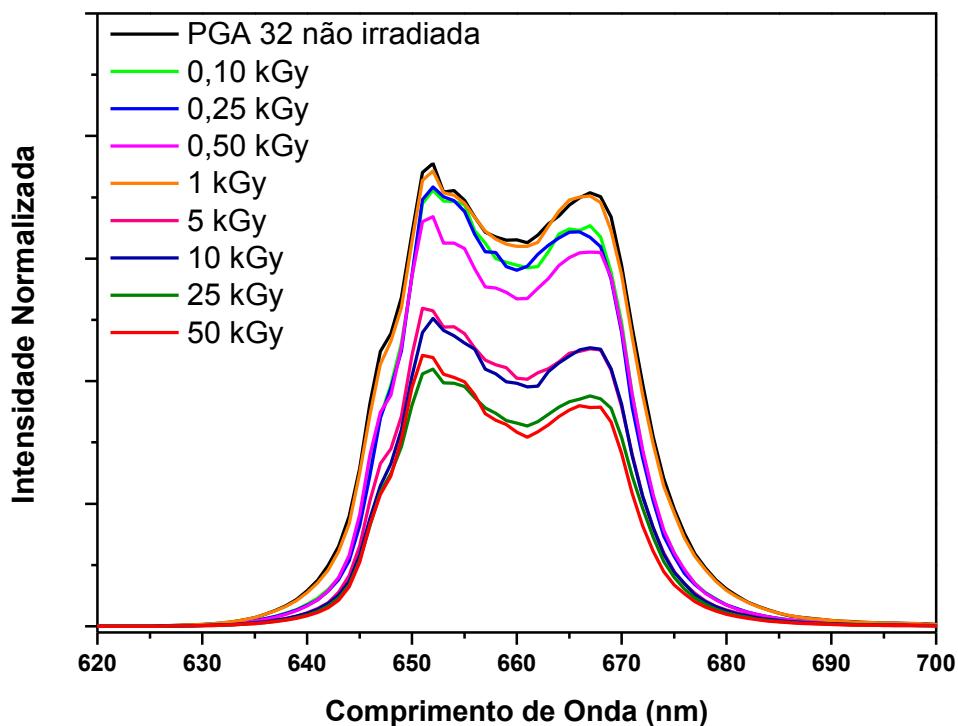
Ao contrário do que se observa na Figura 29, os espectros normalizados apresentados na Figura 30 apresentam uma significativa evolução principalmente nas intensidades relativas da transição  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , numa correlação direta com a dose de radiação em que a amostra foi exposta. Esta transição, que corresponde à luminescência vermelha em torno de 650 nm, tem sua intensidade muito mais intensa na amostra 32 que na amostra 36, que não possui o Yb<sup>3+</sup> como sensibilizador, e a sua intensidade é diminuída à medida em que se aumenta a exposição prévia da amostra à radiação gama.



**Figura 30.** Espectros de emissão por CAE da amostra 32, PGA:Yb:Er excitada no infravermelho (980 nm), irradiada com doses entre 0,1 kGy 50 kGy em uma fonte de Co-60.

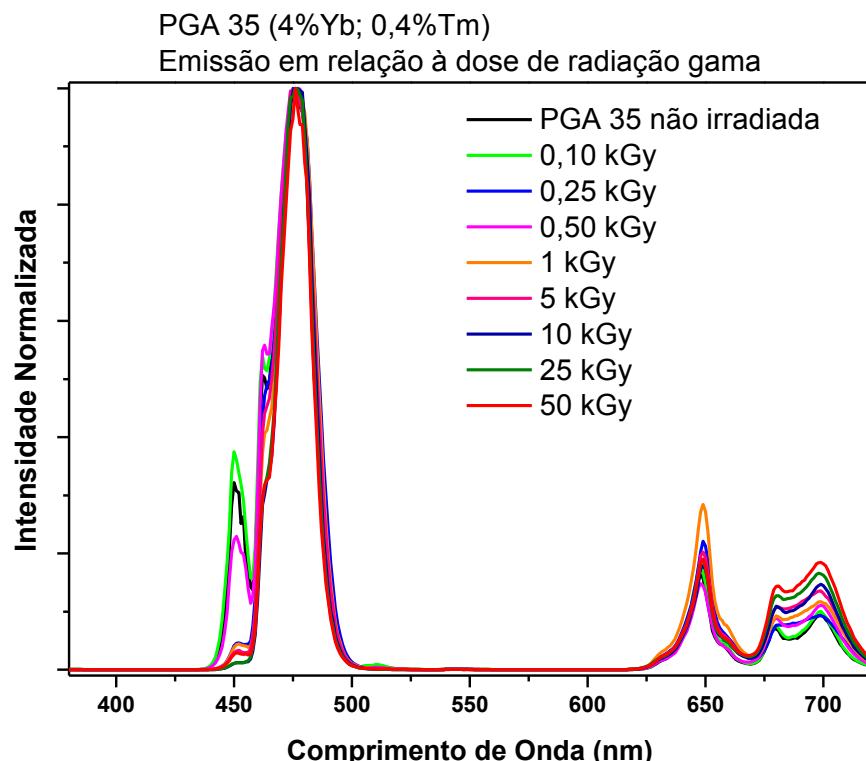
Na amostra 32, o forte aumento na luminescência vermelha (~650 nm), que era desprezível na amostra 36 e passou a ter intensidade comparada à luminescência verde (~550 nm), está relacionado ao mecanismo APTE, muito mais eficiente que a absorção sequencial em duas etapas (Fig. 3), principalmente em situações que dependam de decaimentos não radiativos, e, portanto, da frequência máxima de fônons permitida no material, como a população do nível  ${}^4F_{9/2}$ . A evolução nas intensidades relativas das emissões vermelho/verde em função da dose de radiação gama previamente recebida pode estar justamente associada a alterações na frequência máxima de fônons no meio, afetado por esta radiação.

A Figura 31 mostra uma visualização mais detalhada da emissão por CAE para a referida transição, em função da dose de radiação gama, cujo efeito na matriz vítreia pode resultar em alterações na frequência de corte dos fônons da rede. Assim, como a transição  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  depende fortemente de decaimentos não-radiativos para popular o nível  ${}^4F_{9/2}$  após a absorção do segundo fóton por mecanismo APTE, a intensidade da luminescência por CAE é afetada.



**Figura 31. Espectros de emissão por CAE da amostra 32 excitada em 960 nm, focados na emissão vermelha, associada à transição  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , para a amostra irradiada com doses entre 0,1 kGy e 50 kGy em uma fonte de Co-60.**

A amostra 35, PGA:Yb:Tm, com emissões no azul por processos de absorção de três ou quatro fótons e emissões no vermelho, por processos de absorção de dois e três fótons por efeito APTE, também apresentou alterações na emissão por CAE quando irradiada com doses entre 0,1 kGy e 50 kGy em uma fonte de Co-60, conforme mostrado na Figura 32.

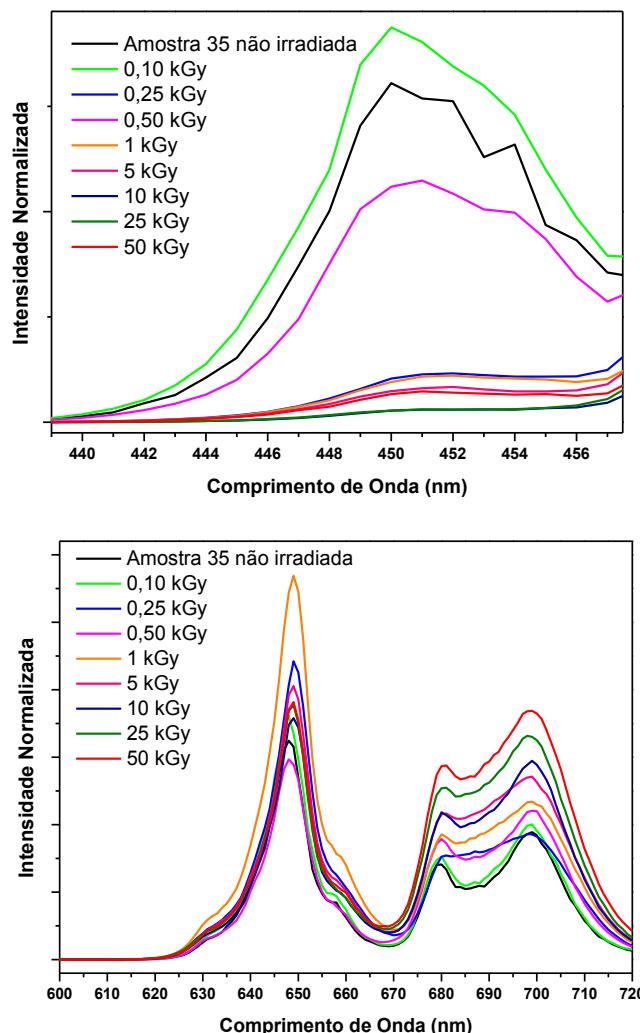


**Figura 32. Espectros de emissão da amostra 35, PGA:Yb:Tm, quando irradiada com doses entre 0,1 kGy e 50 kGy em uma fonte de Co-60. Excitadas em 980 nm.**

Destaca-se a grande variação da intensidade relativa na emissão azul centrada em 450 nm, associada à transição  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ . Conforme mostrado no diagrama da Figura 27, esta transição é decorrente da absorção de quatro fótons, sendo os três primeiros através de processo APTE, e o quarto, através de relaxação cruzada Tm<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup>( $^3F_4 \rightarrow ^3H_6 / ^1G_4 \rightarrow ^1D_2$ ). Desta forma, o mecanismo que popula o nível emissor  $^1D_2$  depende fortemente da frequência de corte de fôons da rede, afetada por alterações na matriz vítreia causadas pela radiação gama, explicando assim este comportamento. Este mesmo nível emissor dá origem a uma emissão no ultravioleta quando a transição

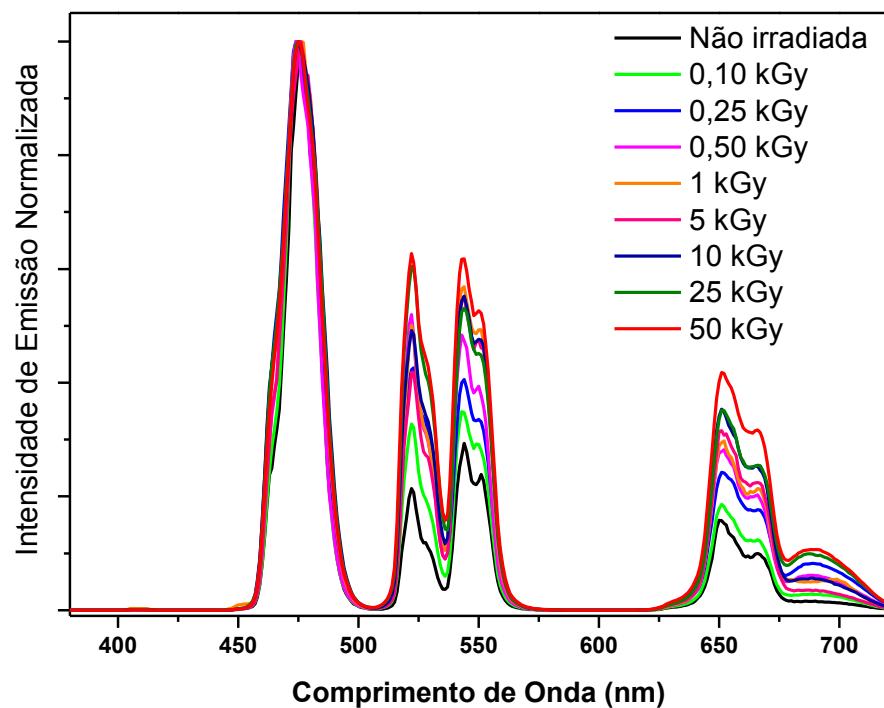
ocorre para o estado fundamental, conforme mostrado em trabalhos anteriores do Grupo (GUINHOS *et al.*, 2001), não sendo considerada no presente trabalho por não afetar a coordenada de cor por síntese aditiva, já que está fora da região visível do espectro eletromagnético.

As emissões no vermelho, referentes às transições  $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$  (649 nm),  $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$  (680 nm) e  $^3F_3 \rightarrow ^3H_6$  (699 nm), que ocorrem através do APTE entre os íons  $Yb^{3+}$  e  $Tm^{3+}$ , também são afetadas. A Figura 33 mostra uma ampliação do espectro nas emissões afetadas no azul (gráfico acima) e vermelho (gráfico abaixo), em que podemos observar que a emissão azul, que inclui uma relaxação cruzada após o efeito APTE, é mais afetada, por depender mais de alterações na matriz vítreia, ocasionadas pela exposição à radiação gama.



**Figura 33.** Emissões por CAE mais afetadas da amostra 32, quando irradiada com doses entre 0,1 kGy e 50 kGy em uma fonte de Co-60, destacadas do espectro da Figura 32.

A amostra 33 (PGA:Yb:Er:Tm) é dopada simultaneamente com dois tipos de íons ativadores, érbio e túlio, além do itérbio como sensibilizador, para os processos de CAE por APTE. A Figura 34 mostra o conjunto de espectros de emissão por CAE normalizados desta amostra 33 excitada no infravermelho (980 nm), quando irradiada com doses entre 0,1 kGy e 50 kGy em uma fonte de Co-60. Conforme os dados espectroscópicos obtidos, a emissão da amostra muda significativamente, resultante da variação das intensidades relativas das diversas transições em função da dose de radiação gama recebida, na ampla faixa de doses às quais foi exposta, desde a mais baixa até a mais alta.



**Figura 34. Espectros normalizados de emissão por CAE da amostra 33, submetida a doses de radiação gama entre 0,1 kGy e 50 kGy, sob excitação em 980 nm.**

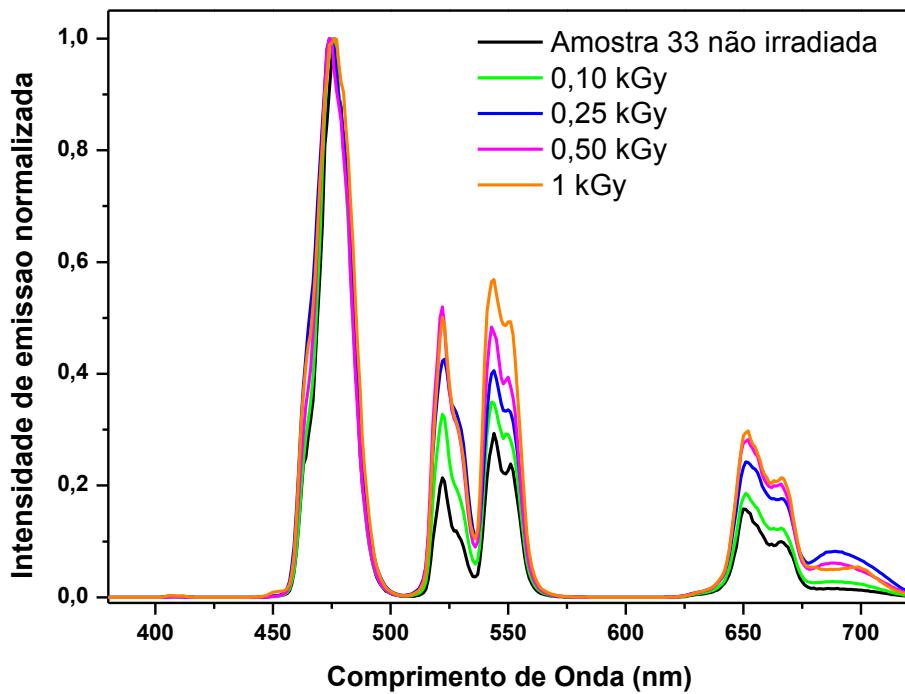
Nesta amostra, além da CAE por APTE envolvendo cada par sensibilizador-ativador, pode haver transferência de energia entre os ativadores de espécies diferentes, resultando em comportamento com tendências menos previsíveis.

Conforme pode-se observar nos espectros registrados em função da dose de radiação gama em que a amostra foi previamente exposta, a intensidade relativa da

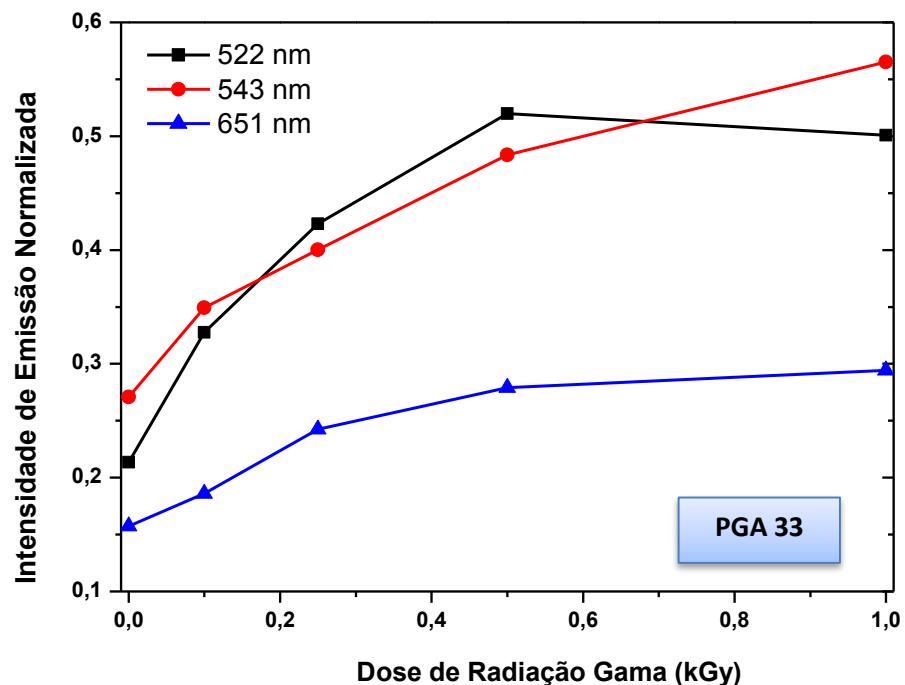
transição em 473 nm ( $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ , Tm<sup>3+</sup>) iniciou, na amostra não irradiada (linha preta), com muito maior intensidade do que as demais transições, em 522 nm ( $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , Er<sup>3+</sup>), 543 nm ( $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , Er<sup>3+</sup>), 651 nm, ( $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ , Tm<sup>3+</sup>;  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  Er<sup>3+</sup>) e 691 nm ( $^3F_3 \rightarrow ^3H_6$ , Tm<sup>3+</sup>). Após se submeter a amostra à radiação gama, a razão entre essas intensidades tornou-se menor. Através do cálculo das áreas sob as transições, proporcionais às suas intensidades, a razão entre as áreas das transições no azul (Tm<sup>3+</sup>) e verde (Er<sup>3+</sup>) variou de ~3:1 na amostra não irradiada para ~1:1 após irradiação de 1 kGy. Essa variação de intensidade relativa pode ser explicada pelas alterações nos fônons vibracionais da rede vítreia provocadas pela radiação gama.

Como os espectros mostrados na Figura 34 foram normalizados pela emissão azul do Tm<sup>3+</sup>, o aumento na intensidade relativa da emissão verde do Er<sup>3+</sup> com o aumento da dose de radiação gama, significa, de fato, uma diminuição da intensidade absoluta de emissão azul do Tm<sup>3+</sup>, mais dependente de criação e destruição de fônons da rede vítreia, por envolver níveis de energia muito menos ressonantes, e, portanto, muito mais dependente também das alterações da matriz vítreia causadas pela radiação gama.

Para facilitar uma melhor visualização da variação da intensidade de emissão por CAE em função da dose de radiação gama a qual o material foi previamente exposto, os espectros foram separados em dois blocos: os obtidos com amostras expostas a doses menores, de 0,1 a 1 kGy, e os obtidos com amostras irradiadas com doses mais altas, de 1 a 50 kGy. A Figura 35 mostra o conjunto de espectros de emissão por CAE normalizados, obtidos com a amostra 33 excitada no infravermelho (980 nm), após ter sido submetida a doses menores de radiação gama (0,1 kGy; 0,25 kGy; 0,5 kGy; 1 kGy), enquanto que a Figura 36 mostra a intensidade relativa dos picos em 522 nm, 543 nm e 651 nm, normalizados pela intensidade do pico em 473 nm, em função da dose de radiação gama, na faixa analisada na figura 35. A visualização gráfica do comportamento das amostras permite a observação de possível saturação do efeito, de forma que pode-se perceber que a transição mais apropriada para se ter numa base de dados relacional com a dose de radiação gama nessa faixa é a transição  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  do Er<sup>3+</sup>, em 543 nm, para a mostra 33.

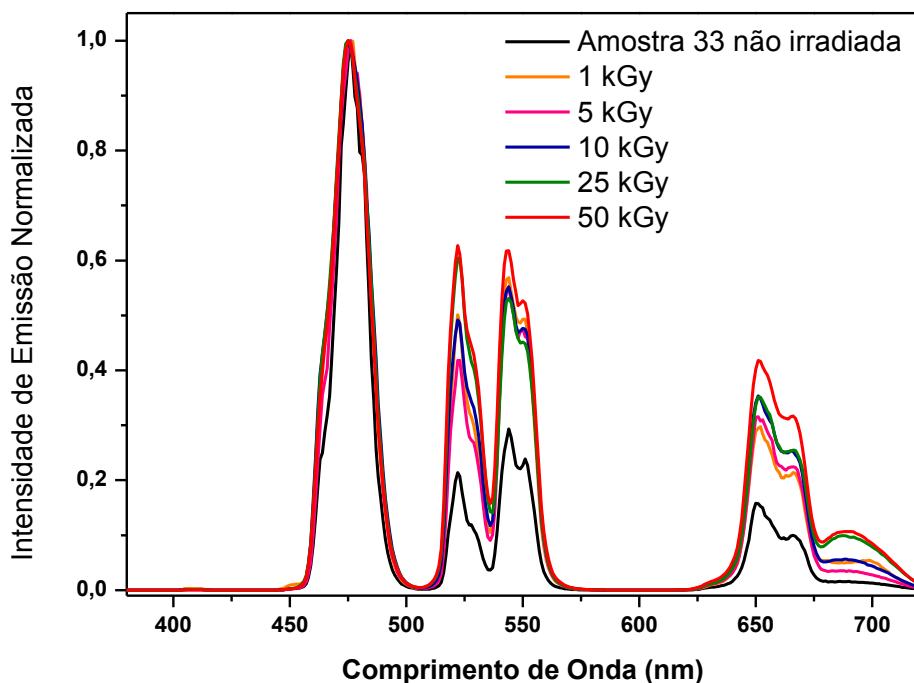


**Figura 35.** Espectros de emissão por CAE da amostra 33, PGA:Yb:Er:Tm, sob excitação de 980 nm, submetida a doses menores de radiação gama (0,1 kGy a 1 kGy).

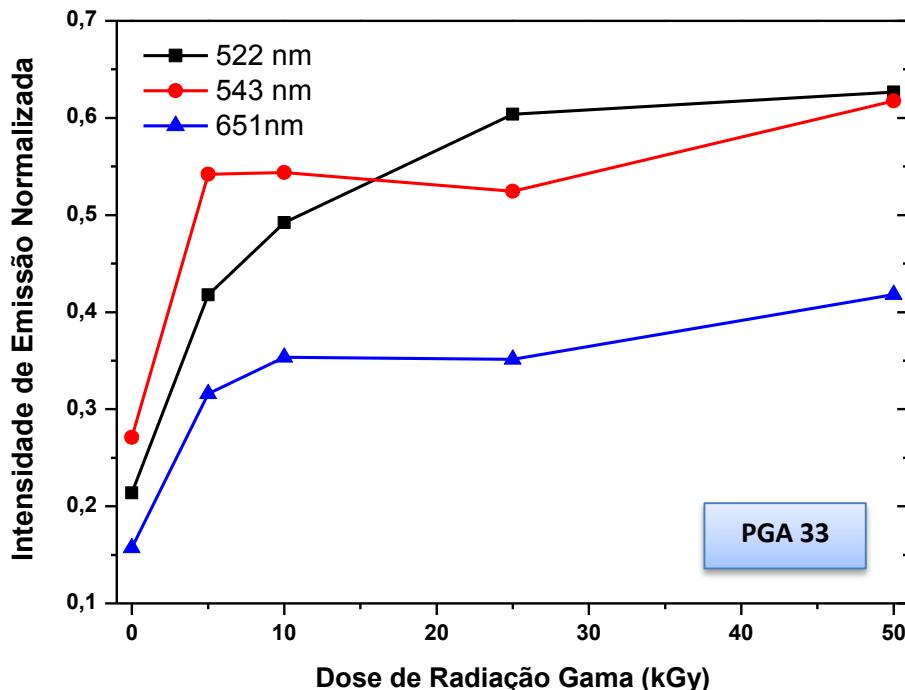


**Figura 36.** Gráfico da intensidade relativa dos picos em 522 nm, 543 nm e 651 nm em função da dose de radiação gama na amostra 33, para doses menores (0,1 kGy a 1 kGy), obtido a partir dos espectros da Figura 35.

A Figura 37 mostra os espectros de emissão por CAE normalizados, obtidos com a amostra 33 excitada nas mesmas condições que os espectros da Figura 35, mas após a amostra ter sido submetida desta vez a altas doses de radiação gama (1 kGy; 5 kGy; 10 kGy; 25 kGy e 50 kGy), enquanto que a Figura 38 mostra a intensidade relativa dos picos em 522 nm, 543 nm e 651 nm, normalizados pela intensidade do pico em 473 nm, em função da dose de radiação gama, na faixa analisada na figura 37. A visualização gráfica do comportamento das amostras irradiadas permitiu se perceber que a transição mais apropriada para se ter numa base de dados relacional com a dose de radiação gama nessa faixa mais intensa de doses é a transição  $^2\text{H}_{11/2}\rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$ , em 522 nm, para a mostra 33, conforme mostrado na Figura 38.



**Figura 37. Espectros de emissão por CAE da amostra 33, PGA:Yb:Er:Tm, sob excitação de 980 nm, submetida a altas doses de radiação gama (entre 1 kGy e 50 kGy).**



**Figura 38.** Gráfico da intensidade relativa dos picos em 522 nm, 543 nm e 651 nm em função da dose de radiação gama na amostra 33 para altas doses (entre 1 kGy e 50 kGy), a partir dos espectros da Figura 35.

Pode-se concluir que é possível se otimizar uma base de dados relacional para cada amostra, correlacionando a eficiência na CAE infravermelho-visível com a dose de radiação gama em que a amostra foi exposta.

Assim, como prova de conceito (PoC), um novo mecanismo para dosimetria de radiação gama apresentou-se viável, e as amostras preparadas mostraram-se promissoras para serem utilizadas como parte ativa de dispositivos para dosimetria de radiação gama. Para a amostra 33, sob excitação de 980 nm, o monitoramento do pico em 543 nm mostrou-se o mais adequado para se correlacionar com doses menores de radiação gama, enquanto que o monitoramento do pico em 522 nm mostrou-se mais adequado para medidas em altas doses, utilizando-se a mesma amostra como material ativo.

### 5.5.2 Dose x Coordenada de cor CIE: Cálculo pelo SpectraLux 3.0

Com a prova de conceito mostrando a viabilidade do processo proposto de dosimetria de radiação gama a partir de CAE em vidros opticamente ativos, e com as intensidades relativas das transições variando em função do grau de dependência da frequência de fônons da matriz vítreia afetada pela radiação, nesta etapa será avaliada a possibilidade de se correlacionar com a dose de radiação gama, a coordenada de cor resultante da síntese aditiva das emissões na região visível do espectro. Desta forma, será analisada a viabilidade do desenvolvimento de dispositivos de dosimetria por inspeção visual.

Os espectros de emissão das amostras a serem utilizadas como parte ativa dos dispositivos foram convertidos em coordenadas de cor com o auxílio do software *SpectraLux 3.0*. Todos os pontos dos espectros são considerados pelo software no cálculo da coordenada de cor, resultante da síntese aditiva de todas as emissões, normalizadas pelas respectivas intensidades. O SpectraLux aplica a função de triestímulo para o olho humano de um observador padrão médio, interpolada com um passo de 0,1 nm nesta versão do software, garantindo uma melhor precisão espectral da coordenada a cor-luz resultante.

As Tabela 8, 9,Tabela 10 e Tabela 11 a seguir mostram as coordenadas de cor CIE 1931 resultantes de CAE nas amostras 36, 32, 35 e 33 respectivamente, todas excitadas no infravermelho em 980 nm, para as diversas doses de radiação gama que foram previamente submetidas, além da coordenada de cor da amostra não irradiada, como referência.

**Tabela 8. Valores das coordenadas de cor CIE 1931 resultantes de CAE na amostra 36 excitada em 980 nm, quando submetida às doses de radiação gama especificadas.**

PGA 36	x	y	z
Referência	0,248	0,730	0,022
25 kGy	0,254	0,725	0,021
50 kGy	0,251	0,727	0,022

**Tabela 9.** Valores das coordenadas de cor CIE 1931 resultantes de CAE na amostra 32 excitada em 980 nm, quando submetida às doses de radiação gama especificadas.

PGA 32	x	y	z
Referência	0,308	0,668	0,024
0,1 KGy	0,308	0,668	0,024
0,25 KGy	0,311	0,666	0,023
0,5 KGy	0,305	0,670	0,025
1 KGy	0,309	0,668	0,023
5 KGy	0,309	0,668	0,023
10 KGy	0,302	0,678	0,020
25 KGy	0,283	0,693	0,024
50 KGy	0,279	0,696	0,025

**Tabela 10.** Valores das coordenadas de cor CIE 1931 resultantes de CAE na amostra 35 excitada em 980 nm, quando submetida às doses de radiação gama especificadas.

PGA 35	x	y	z
Referência	0,140	0,083	0,777
0,1 KGy	0,142	0,081	0,776
0,25 KGy	0,142	0,103	0,755
0,5 KGy	0,138	0,086	0,776
1 KGy	0,152	0,107	0,741
5 KGy	0,143	0,101	0,756
10 KGy	0,141	0,105	0,754
25 KGy	0,144	0,103	0,753
50 KGy	0,147	0,103	0,750

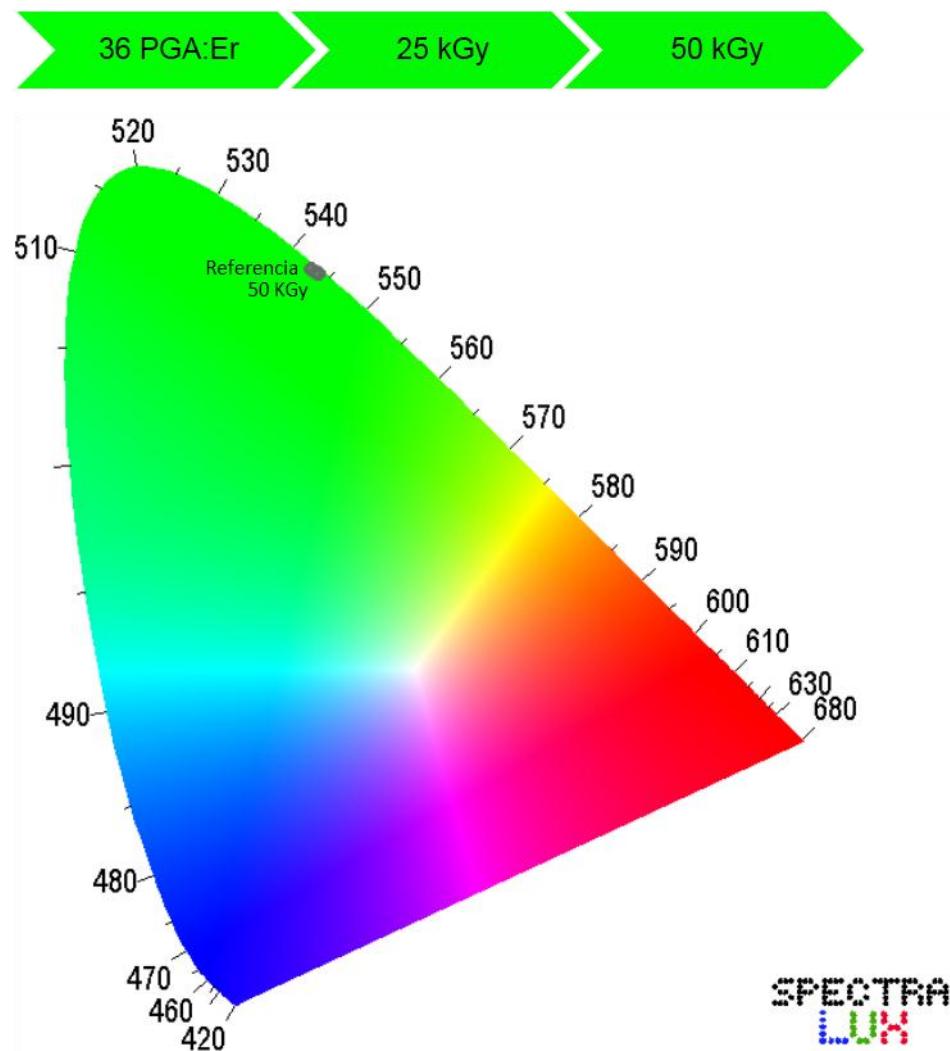
**Tabela 11. Valores das coordenadas de cor CIE 1931 resultantes de CAE na amostra 33 excitada em 980 nm, quando submetida às doses de radiação gama especificadas.**

PGA 33	x	y	z
Referência	0,164	0,274	0,562
0,1 KGy	0,171	0,311	0,518
0,25 KGy	0,166	0,300	0,533
0,5 KGy	0,183	0,354	0,463
1 KGy	0,179	0,338	0,483
5 KGy	0,191	0,359	0,450
10 KGy	0,191	0,361	0,448
25 KGy	0,188	0,371	0,441
50 KGy	0,198	0,391	0,411

O sistema de cores CIE 1931 é tridimensional, incluindo cromaticidade e luminância. O sistema é conhecido pelo seu diagrama de cromaticidade, que representa em duas dimensões as cores através das coordenadas cromáticas (x,y), em que  $x= X/(X+Y+Z)$ ;  $y= Y/(X+Y+Z)$  e  $z=Z/(X+Y+Z)$ , onde X, Y e Z representam os valores absolutos da mistura de cada uma das três cores primárias (RGB) necessárias para reproduzir cada cor do espectro. Como  $x+y+z=1$ , as coordenadas cromáticas podem ser representadas no diagrama CIE 1931 pelas coordenadas cromáticas (x,y).

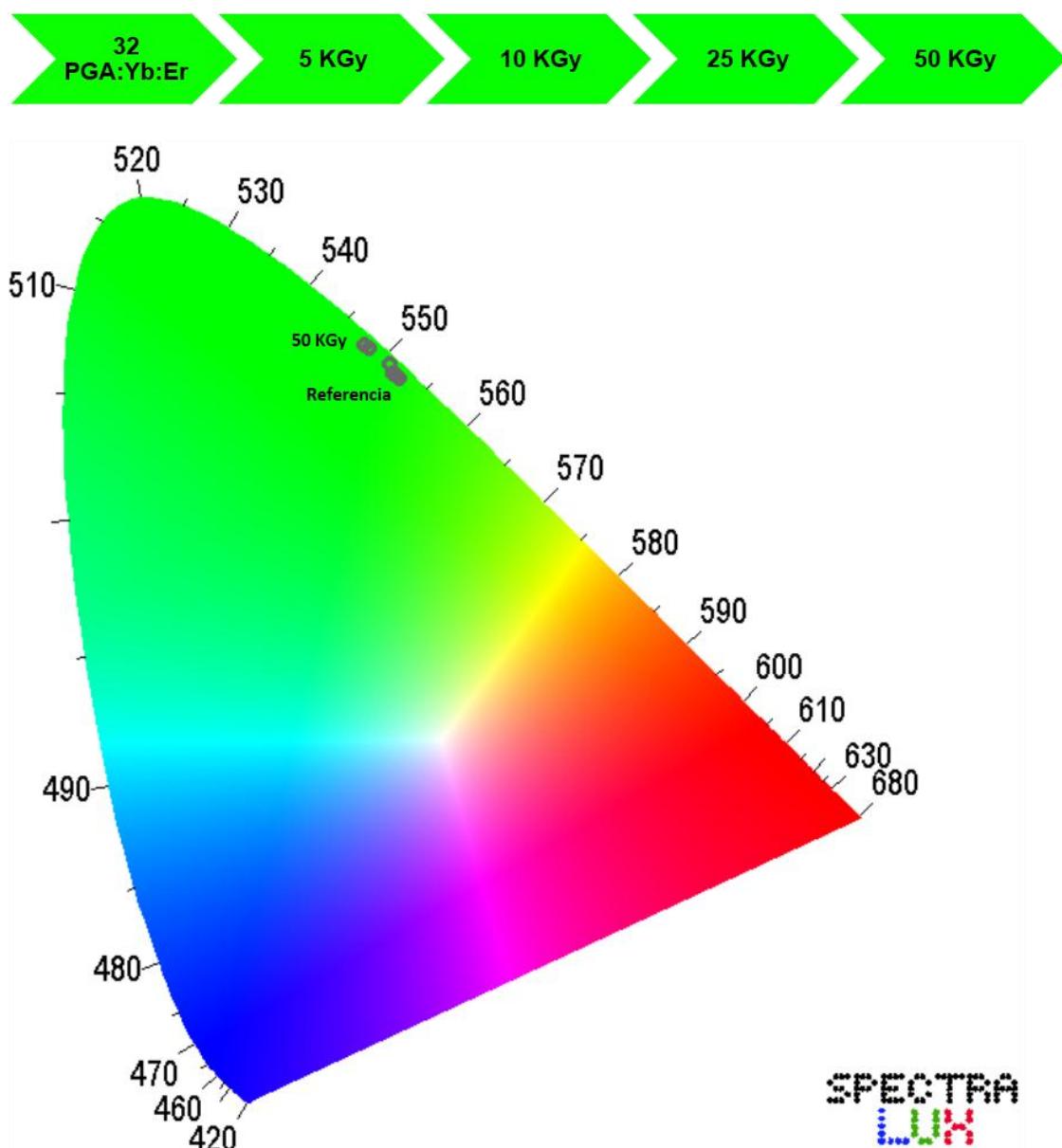
As Figuras 39 a 43 mostram o diagrama de cromaticidade CIE 1931 com as coordenadas (x, y) marcadas, resultantes de CAE nas amostras 36, 32, 35 e 33 quando excitadas no infravermelho, a 980 nm, para as amostras submetidas a diferentes doses de radiação gama, conforme as Tabela 8, 9,Tabela 10 e Tabela 11. O registro do deslocamento das coordenadas cromáticas no mesmo diagrama CIE, em função da dose de radiação gama recebida pela amostra, permitirá a avaliação da amplitude da mudança da cor emitida pelo material sob excitação infravermelha, de forma a se avaliar seu uso como parte ativa em dispositivos de inspeção visual.

O diagrama CIE 1931 da Figura 39 apresenta as coordenadas cromáticas da amostra 36, irradiada com até 50kGy de radiação gama. Esta amostra (PGA:Er) não possui íon sensibilizador, e a CAE ocorre por absorção sequencial de dois fótons, dependendo pouco da frequência de fôtons do material. O deslocamento da coordenada de cor da emissão da amostra excitada no infravermelho é desprezível se comparado antes e depois da exposição à dose de 50 kGy de radiação. Conclui-se que, para a amostra sem sensibilizador, não há alterações na cor da emissão por CAE em função da dose de radiação gama a que foi exposta. Este resultado está em conformidade com os espectros mostrados na Figura 29, descartando-se assim a amostra 36 para a finalidade proposta, como representante na forma genérica dos processos de CAE por absorção sequencial de fótons.



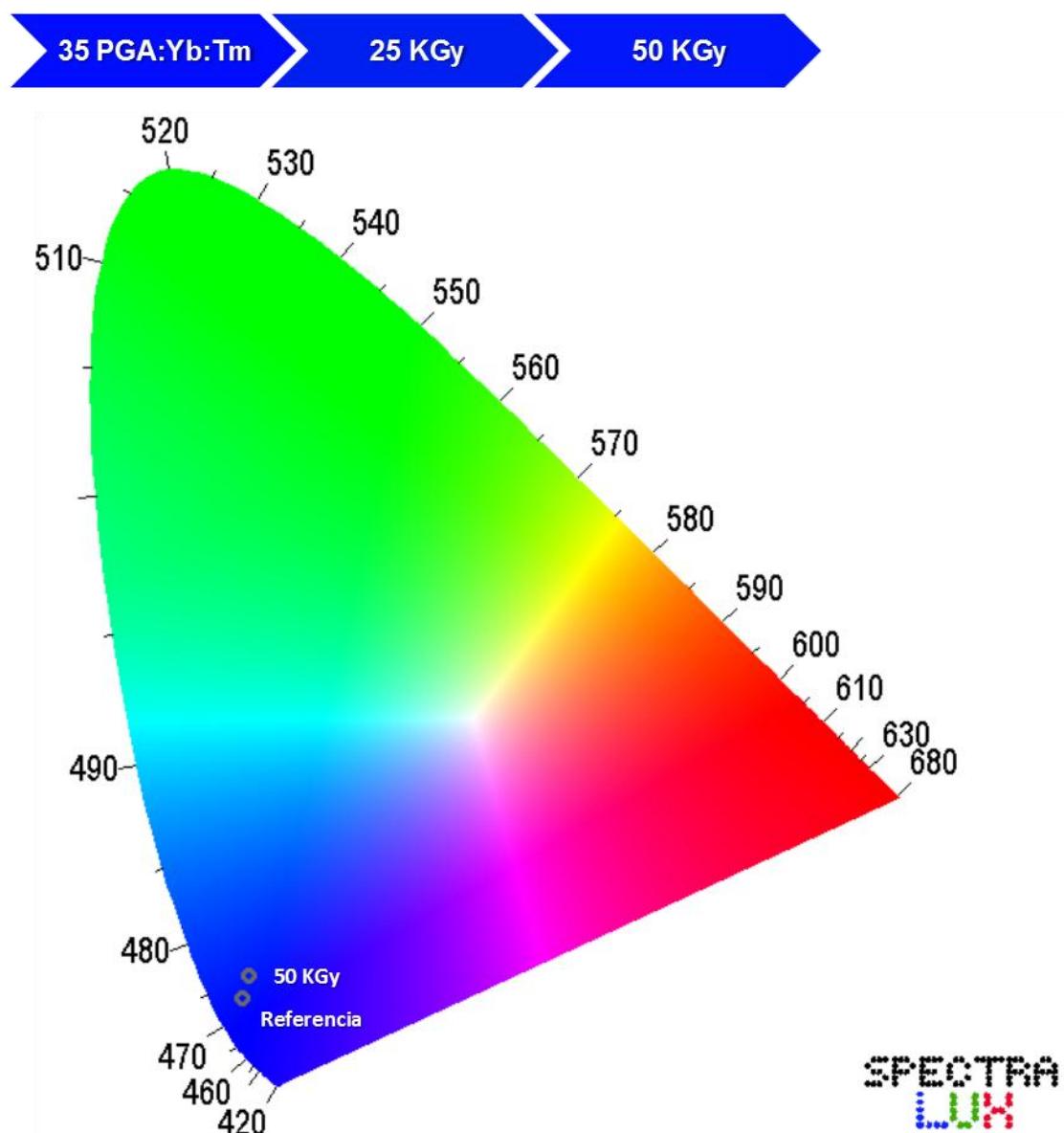
**Figura 39.** Coordenadas cromáticas da amostra 36 excitada no infravermelho, em função da exposição às doses de radiação gama (referência não irradiada, 25 e 50 kGy).

A Figura 40 mostra o deslocamento da coordenada de cor de emissão da amostra 32 no diagrama de cromaticidade (CIE 1931), quando submetida a doses de radiação gama de 5 kGy a 50 kGy). Nesta amostra (PGA:Yb<sup>3+</sup>:Er<sup>3+</sup>), na presença de um íon ativador (Yb<sup>3+</sup>) a CAE ocorre por mecanismo APTE, mas, devido à alta ressonância entre os níveis de energia do Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>, as variações das intensidades relativas das transições envolvidas não resulta em deslocamento muito grande da coordenada de cor resultante da síntese aditiva da emissão. O resultado mostra, no entanto, a possibilidade do uso desse sistema, talvez na presença de um segundo íon ativador, com níveis de energia menos ressonantes com o Yb<sup>3+</sup>.



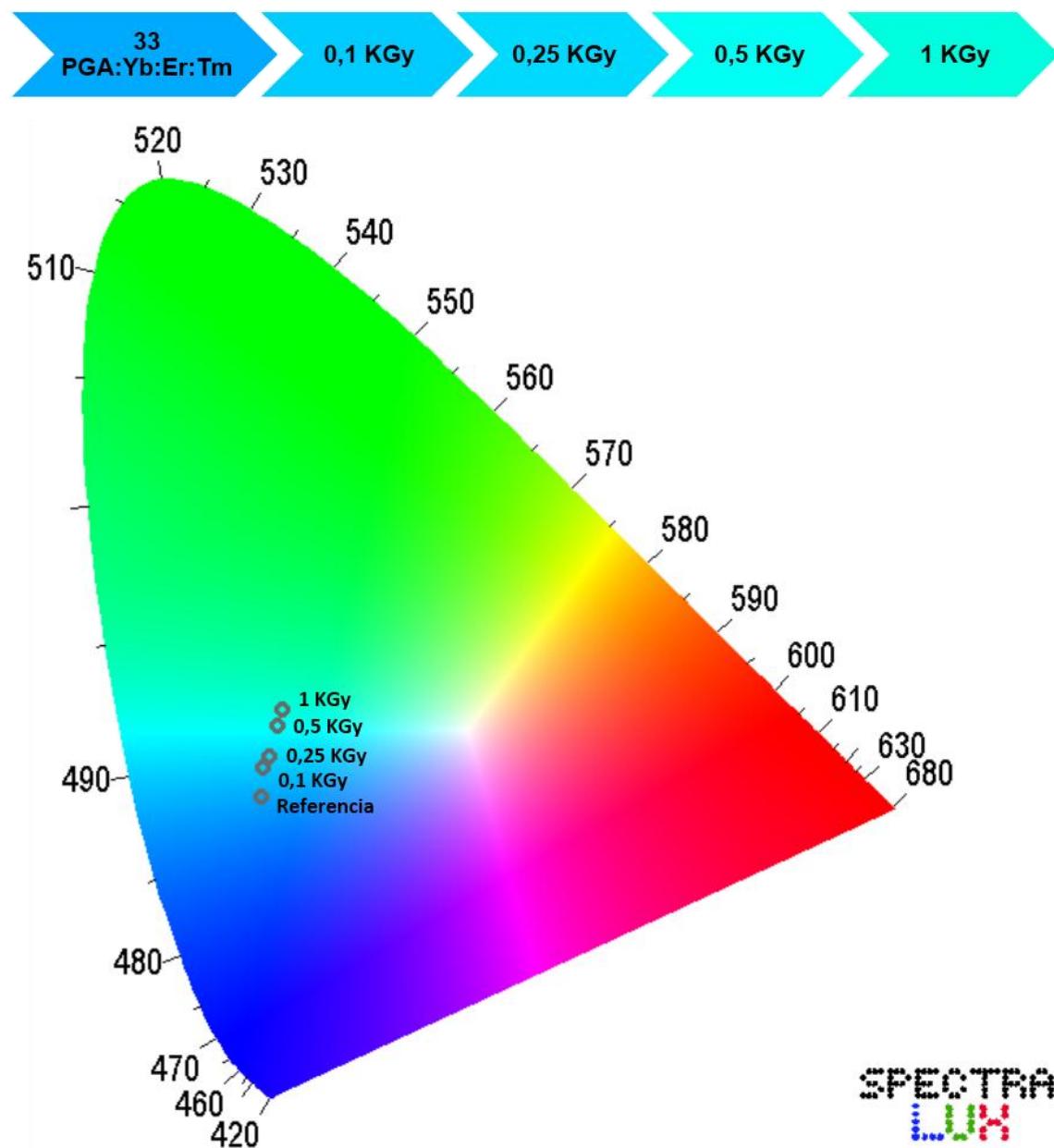
**Figura 40.** Coordenadas cromáticas da amostra 32 excitada no infravermelho, em função da exposição às doses de radiação gama (5 a 50kGy).

A Figura 41 mostra o deslocamento da coordenada de cor de emissão da amostra 35 no diagrama de cromaticidade (CIE 1931), quando submetida a doses de radiação gama até 50 kGy. Nesta amostra o íon ativador é o  $Tm^{3+}$ , e o efeito APTE ocorre com uma ressonância bem menor entre os níveis de energia dos íons ativador e sensibilizador ( $Yb^{3+}$ ). Mesmo assim, o deslocamento da coordenada de cor da amostra não irradiada para a amostra exposta a uma dose de 50 kGy de radiação gama é pequeno, apesar de detectável no diagrama CIE. Com esse resultado, associado ao deslocamento observado na Figura 40, pretende-se analisar uma amostra multidopada, com dois tipos de íon ativador, além do sensibilizador.



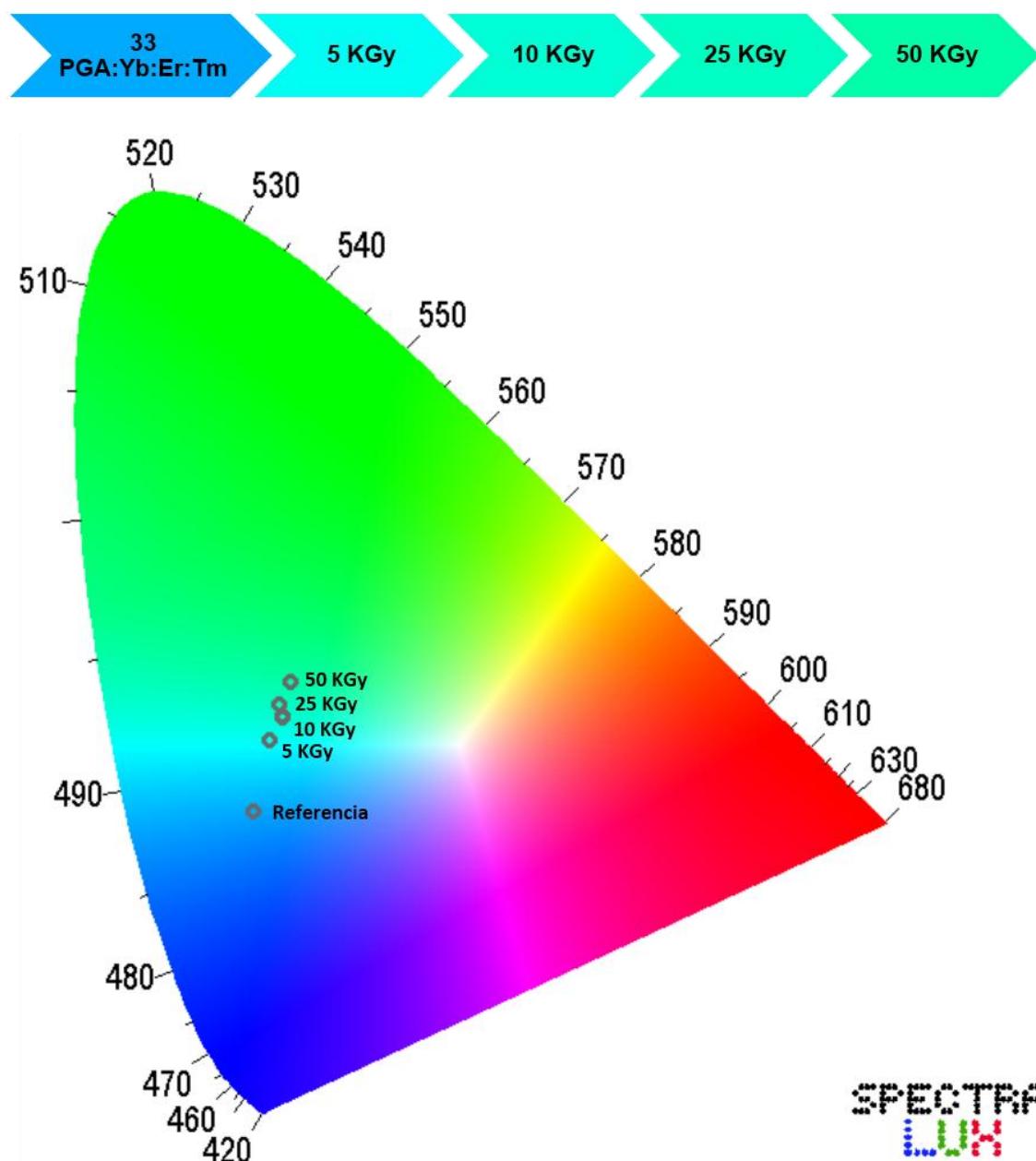
**Figura 41.** Coordenadas cromáticas da amostra 35 excitada no infravermelho, em função da exposição à dose de radiação gama.

As Figuras 42 e 43 mostram o deslocamento da coordenada de cor resultante da luminescência emitida por APTE em um vidro dopado com dois ativadores:  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ , em função da exposição do material a duas faixas de dose de radiação gama, para a mesma amostra 33 (PGA:Yb<sup>3+</sup>:Er<sup>3+</sup>:Tm<sup>3+</sup>). A Figura 42 mostra o deslocamento significativo das coordenadas de cor de emissão da amostra 33 excitada no infravermelho, quando submetida a doses menores de radiação (até 1 kGy).



**Figura 42.** Coordenadas cromáticas da luminescência por CAE da amostra 33, dopada simultaneamente com dois íons ativadores (érbio e túlio), em função da exposição a uma faixa de doses menores de radiação gama (até 1 kGy).

A Figura 43 mostra o deslocamento também significativo das coordenadas de cor de emissão da mesma amostra 33 excitada no infravermelho, quando submetida a uma faixa de altas doses de radiação (até 50 kGy). Este resultado mostra não só a viabilidade do uso do mecanismo APTE para dispositivos de inspeção visual, como também indica que é a múltipla dopagem de ativadores que torna o sistema viável. Além disso, mostra que é possível se utilizar a mesma amostra como parte ativa de dispositivos para uma ampla faixa de doses de radiação gama.



**Figura 43.** Coordenadas cromáticas da luminescência por CAE da amostra 33, dopada simultaneamente com dois íons ativadores (érbio e túlio), em função da exposição a uma faixa de altas doses de radiação gama (até 50 kGy).

## 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

*"Tudo é teoricamente impossível, até ser feito".*

*Traduzido, (Robert A. Heinlein)*

Foram preparados quatro conjuntos de amostras vítreas a partir da dopagem da matriz PGA ( $\text{PbF}_2 - \text{GeO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) com íons de terras-raras, visando à exploração do efeito de CAE em um novo processo para dosimetria de radiação gama com inspeção pela mudança de coordenada cromática: 1) com íons érbio (III) como ativador; 2) com o par ativador-sensibilizador érbio (III)-itérbio (III), 3) com o par ativador-sensibilizador túlio (III)-itérbio (III); 4) com duplo ativador, multidopada com a tríade Érbio (III)-túlio (III)-itérbio (III). A matriz, caracterizada pela adequada frequência de corte de fônons vibracionais e potencialmente interessante para interação com radiação gama pelo alto peso molecular, quando dopada, apresentou em todos os casos luminescência por CAE quando excitada em 960 nm por um diodo laser de infravermelho tipo GaAs:Si. Utilizou-se um irradiador GammaCell com fonte Co-60 para irradiar todas as amostras com doses de radiação gama de 0,1 kGy a 50 kGy.

As amostras tipo 1, dopadas apenas com  $\text{Er}^{3+}$ , apresentaram a CAE sem que a coordenada de cor da luminescência fosse afetada pela exposição da amostra à radiação Gama, provavelmente por envolver um processo por absorção sequencial de dois fôtons, que depende pouco da frequência de fônons do material. As amostras tipo 2 e 3, dopadas com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  respectivamente, por possuírem o íon  $\text{Yb}^{3+}$  como sensibilizador, apresentaram a CAE pelo efeito APTE, e a exposição à radiação gama afetou a coordenada de cor final de cada uma, pelo fato deste mecanismo depender da frequência máxima de fônons do meio, alterada em função da exposição do material vítreo à radiação gama. Em ambos os casos deslocamento da coordenada de cor, monitorada pelo software SpectraLux 3.0, não foi suficientemente significativo para uma correlação visual com a dose, e as amostras tipo 4, com dopagem simultânea dos dois ativadores, foi preparada.

A matriz vítreo PLA dopada com íons de terras-raras  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ , e  $\text{Tm}^{3+}$  apresentou a CAE envolvendo soma de 2, 3 e 4 fótons por processos APTE e relaxação cruzada, com deslocamento significativo da coordenada de cromaticidade resultante da síntese aditiva das cores-luz associadas às transições eletrônicas envolvidas, em função da dose de radiação gama aplicada, de 0,1 a 50 kGy.

Os deslocamentos das coordenadas cromáticas calculadas pelo SpectraLux foram monitorados no diagrama de cromaticidade CIE1931, a partir dos espectros de luminescência das amostras excitadas em 980 nm em função da dose de radiação gama em que elas foram previamente irradiadas. Para a mesma amostra, foram produzidos dois diagramas de cromaticidade CIE: um para uma faixa de menores doses de radiação (0,1 kGy a 1 kGy) e outro para a faixa de doses mais altas (1 kGy a 50 kGy). Em ambos os casos ficou constatado que a amostra PGA: $\text{Yb}^{3+}$ : $\text{Er}^{3+}$ : $\text{Tm}^{3+}$  (número 33 no presente trabalho) pode ser utilizada como parte ativa em dispositivos que venham a utilizar a CAE como um novo processo de para dosimetria de radiação gama.

As mudanças estruturais que levaram às alterações nas intensidades relativas das transições pela mudança no espectro de fônlons da matriz, e consequentemente o deslocamento das coordenadas cromáticas em função da dose de radiação gama utilizada, foram constatadas por medidas de FTIR e espectroscopia Raman.

Conclui-se que tanto a prova de conceito do uso de CAE como mecanismo para um novo processo de dosimetria foi positiva, quanto a sua viabilidade para dispositivos de inspeção visual. Além disso, constatou-se que o mesmo material pode ser usado como parte ativa de dosímetros para duas faixas bastante amplas de dose de radiação gama. Para a amostra 33, sob excitação de 980 nm, o monitoramento do pico em 543 nm mostrou-se o mais adequado para se correlacionar com doses menores de radiação gama, enquanto que o monitoramento do pico em 522 nm mostrou-se mais adequado para medidas em altas doses, utilizando-se a mesma amostra como material ativo.

Assim, como prova de conceito, um novo mecanismo para dosimetria de radiação gama apresentou-se viável, e as amostras preparadas mostraram-se promissoras para serem utilizadas como parte ativa de dispositivos para dosimetria de radiação gama.

Como perspectiva, pretende-se melhorar o deslocamento da coordenada de cor gerada por CAE em função da dose de radiação gama em que a amostra foi exposta, e, para isso, serão preparadas amostras com um terceiro íon ativador, que permita maior cobertura do diagrama de cromaticidade. Serão levados em conta íons que apresentem níveis de energia que possibilitem mecanismos com maior dependência dos fônons da matriz vítreia, ou seja, pares ativador-sensibilizador com níveis menos ressonantes. Além disso, novas matrizes que permitam uma maior sintonia da frequência de corte de fônons quando afetadas pela radiação gama também serão analisadas.

Pode-se concluir, finalmente, que é possível se otimizar uma base de dados relacional a partir do diagrama de cromaticidade para cada amostra, correlacionando a eficiência na CAE infravermelho-visível com a dose de radiação gama em que a amostra foi exposta, trazendo excelentes perspectivas para novos dispositivos fotônicos utilizando essas amostras como parte ativa.

## REFERÊNCIAS

- ADACHI, G. **Rare Earths—Their Properties and Applications 1**, Japão: Gihodo Publishing. 1980, p. 173.
- AKERMAN, M. **Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro**. Centro Técnico de Elaboração do Vidro, Saint Gobain, 2000.
- ATKINS P.W., **Physical Chemistry Vol 2: Quantum Chemistry**. Ninth Ed. , W. H. Freeman, 2010.
- ATKINS, P.W.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. Editora Bookman, 2006.
- AUZEL, F. Compteur quantique par transfert d'énergie entre deux ions de terres rares dans un tungstate mixte et dans un verre. **Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de L Académie des Sciences Serie B**, 15th. Ed., v.262, p. 1016, 1966.
- AUZEL, F.; et al. Rare-earth doped vitroceramics - new, efficient, blue and green emitting materials for infrared up-conversion. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 122, Ed. 1, p. 101-107, 1975.
- AUZEL, F.; et al. 1.5 μm high detectivity quantum counter by energy transfers in diode pumped glassceramics. **Journal of Review Physics Applied.**, v. 20, p. 273-281, 1985.
- AUZEL, F. Upconversion processes in coupled ion systems, **Journal of Luminescence**, v. 45, Ed. 1-6, p. 341-345, 1990.
- BAHARI, H-E.; et al. Infrared study of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped GeO<sub>2</sub>-PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, p. 8609-8614, 2012.
- BARCLAY, H.J. Pest population stability under sterile releases. **Researches on Population Ecology**, v. 24, Issue 2, p. 405-416, 1982.
- BASSET, H. et al. Nomenclature of Inorganic Chemistry. **Journal of the American Chemical Society**. Ed. 82, p. 5523-5544, 1960.

- BERNARD, M-C.; *et al.* Assessing indoor lead corrosion using raman spectroscopy during electrochemical reduction. **e-PreservationScience**, v. 6, p. 101-106, 2009.
- BLOEMBERGEN, N. Solid State Infrared Quantum Counters. **Physical Review Letters**, v.2, p. 84-85, 1959.
- BONARDI, C. **Caracterização Magneto-Óptica de Terras-Raras (Nd<sup>+</sup> e Yb<sup>+</sup>) em LiNbO<sub>3</sub>**. Tese de Doutorado. Instituto de Física de São Carlos, São Carlos/SP, 2001.
- BUCKLEY, A. **Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs): Materials, Devices and Applications**. 1st Edition, Woodhead Publishing, 2013.
- BUENO, L. A. **Vidros e vitrocerâmicas em sistemas oxifluoretos**, Tese de doutorado, Instituto de química de Araraquara. Araraquara-SP, 2003.
- BURKE, H. H.; HERMAN, I. P. Temperature dependence of Raman scattering in Ge<sub>1-x</sub>Six alloys. **Physical review. B: Condensed matter**, V. 48, n° 20, 1993.
- BUZZLE. **Primary Color of light**. [www.buzzle.com/articles/primary-colors-of-light.html](http://www.buzzle.com/articles/primary-colors-of-light.html) (2011). Acessado em 03.12.13
- XLVII Simpósio Brasileiro de Pesquisa Operacional (SBPO). 2015. CANTANE, D.; *et al.* **O desenvolvimento da população do Aedes Aegypti aplicado ao modelo de otimização no controle da dengue**.
- CARDOSO, E.M. **Aplicações da energia nuclear**. CNEN-COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR, 2003.
- CARNALL, W.T; *et al.* A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single-crystal LaF<sub>3</sub>. **Journal of Chemical Physics**, v. 90, Ed. 7, p. 3443-3457, 1989.
- CGEE (CENTRO GESTÃO E ESTUDO ESTRATÉGICO). **Materiais Avançados 2010-2022**. Brasília, 2010
- CHEN, Y. F. Raman scattering investigation of Yb:YAG crystals grown by the Czochralski method. **Journal of Raman Spectroscopy**, v.. 34, Ed. 11, p. 882–885, 2003.

CHRISTANTE, L. O século da fotônica. **Revista UNESP Ciência**, Universidade Estadual de Paulista, São Paulo, out. 2012.

CIE. **Commission internationale de l'Eclairage proceedings**, Cambridge University Press, Cambridge, 1931.

BRASIL. CNEN-COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. **Serviços de Radioproteção, NE-3.02**. Resolução CNEN 12/88, agosto de 1988 (CNEN NE 3.02)

DE ARAÚJO, E. B. Vidro: Uma Breve História, Técnicas de Caracterização e Aplicações na Tecnologia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 19, nº 3, set., 1997.

DE SÁ, G.F.; et al. 1.5 $\mu$ m to 0.65 $\mu$ m up-conversion by “summation of photons by energy transfer” effect in diode pumped vitroceramics. **Journal of Luminescence**, v. 31–32, Part 2, p. 693–695, 1984.

DE SÁ, G.F.; et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, p. 165-195, 2000.

DELUCA, J. A. A Introduction to luminescence in inorganic solids. **Journal of Chemical Education**. v. 57, Issue 8, p. 541-545. New York, 1980.

DIEKE, G. H.; et al. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals. **Interscience Publishers**, New York, 1968.

EISENBERG, J.M. E GREINER, W. **Nuclear Models, Vol. 1 de Nuclear Theory**, North Holland Publishing Company, Amsterdam-London, 1970.

EL OMARIA, M; et al. Neutron diffraction study of the Pb<sub>1-x</sub> Al<sub>x</sub> F<sub>2+x</sub> solid solution. **Solid State Ionics**, v. 130, p. 133–141, 2000.

EL-KHESHEN, A. A. Glass as Radiation Sensor. **Current Topics in Ionizing Radiation Research**, InTech, 2012.

FARKAS, J. Irradiation as a method for decontaminating food: A review International. **Journal of Food Microbiology**, v. 44, p. 189–204, 1998.

GUINHOS, F.C.; *et al.* Compositional dependence of up-conversion process in Tm–Yb codoped oxyfluoride glasses and glass-ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 323 –324, p. 358 –36, 2001.

HASCHKE, J. M. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. V. 4, Cap. 32, p. 89, 1978.

HERZBERG, G. **Molecular and Molecular Structure**, V. 2, Krieger Publishing Company, 1991.

JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions, **Physical Review**, V. 127, Issue 3, p. 750 – 761, 1962.

JULIÁN-LÓPEZ, B.; *et al.* Key insights on the Structural Characterization of textured Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Nano-Oxides Prepared by a Surfactant-free Solvothermal Route. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 519, p. 29–36, 2013.

KABALCI, I.; *et al.* Microstructure and crystallization properties of TeO<sub>2</sub>–PbF<sub>2</sub> glasses. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 40, p. 272–276, 2007.

KWON, O.S.; *et al.* Dual-Color Emissive Upconversion Nanocapsules for Differential Cancer Bioimaging in vivo. **ACS Nano**, v. 10, p. 1512–1521, 2016.

LUBCHENKO, V.; *et al.* Electrodynamics of amorphous media at low temperatures. **Molecular Physics**, V. 104, Ed. 8, p. 1325-1335, 2006.

LUMB, M. D. **Luminescence Spectroscopy**, Academy Press. London, 1978.

MALINOVSKY, V.K.; SOKOLOV, A.P. The nature of boson peak in Raman scattering in glasses. **Solid State Communications**, V. 57, ed. 9, p. 757–761, 1986.

MANDAL, B. P. X-Ray Diffraction and Raman Spectroscopic Investigation on the Phase Relations in Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- and Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substituted CeO<sub>2</sub>. **Journal American Ceramic Society**, v. 90, p. 2961–2965, 2007.

MARTIN-RAMOS, P.; *et al.* Highly fluorinated erbium(III) complexes for emission in the C-band. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 2014.

MENEZES F. C. G. **Preparação de caracterização de materiais vítreos dopados com lantanídeos otimizados para conversão infravermelho – ultravioleta.** Tese de doutorado, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2002.

MICOULAUT, M ; *et al.* The structure of amorphous, crystalline and liquid GeO<sub>2</sub>. **Condensed Matter**, 2006.

MILLS, J. S.; *et al.* Fluorocronite, the natural analogue of  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>. **European Journal of Mineralogy**. v. 23, p. 695–700, 2011.

MUSTAFA, S. I.; *et al.* Structural and Optical Properties of Lead-Boro-Tellurite Glasses Induced by Gamma-Ray. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 14, p. 3201-3214, 2013.

NALIN, M. ; *et al.* Preparação de vidros e vitrocerâmicas de óxidos de metais pesados contendo prata: propriedades ópticas, estruturais e eletroquímicas. **Química Nova**, v. 35, N. 4, p. 755-761, 2012.

NASSAU, K. Gamma ray irradiation induced changes in the color of tourmalines. **American Mineralogist**, v. 60, p. 710-713, 1975.

NATANASABAPATHI, G. **Modern Practices in Radiation Therapy**. InTech, Croatia, 2012.

NUNES, L.A.O.; *et al.* Estudo de vidros a base de aluminato de cálcio contendo Nd<sup>3+</sup>. **Química Nova**, v. 23, 2000.

OFELET, G. S. Structure of the f6 Configuration with Application to Rare-Earth Ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 38, p. 2171-2180, 1963.

OKUNO, E. Efeitos biológicos das radiações ionizantes. Acidente radiológico de Goiânia. **Estudos Avançados**, v.27, n.77, São Paulo, 2013.

OKUNO, E; YOSHIMURA, E.M. **Física das Radiações**. Oficina de Textos, São Paulo, 2010.

OLLIER, N., et al. Evolution of Yb<sup>3+</sup> environment and luminescence properties under ionizing irradiation in aluminoborosilicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, p. 1037–1043, 2011.

PASCUTA, P.; CULEA, E. FTIR spectroscopic study of some bismuth germanate glasses containing gadolinium ions. **Materials Letters**, v. 62, ed. 25, p. 4127-4129, 2008.

PEDROSA, Israel. **O Universo da Cor**. Rio de Janeiro, Senac Nacional, 2008, p.160.

PION. **The electromagnetic spectrum includes the entire range of radiations, which are measured either as waves or frequencies.** Disponível em <http://www.pion.cz/en/article/electromagnetic-spectrum>. Acessado em 03/12/13

QUIRINO, W. et al. Eu-β-diketonate complex OLED as UV portable dosimeter. **Synthetic Metals**, v. 161, p. 964-968, 2011.

RADA, S.; et al. Structural and optical properties of the gadolinium–lead–germanate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, p. 62–66, 2011.

RATH, S.; et al. Evidence of nanostructure formation in Ge oxide by crystallization induced by swift heavy ion irradiation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 263, p. 419–423, 2007.

SAIKIA, B. J.; PARTHASARATHY, G. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India. **Journal Modern Physics**, v.1, p. 206-210, 2010.

SÁNCHEZ, L. C. M.; **Nanocompósitos híbridos luminescentes formados por nanotubos de carbono, complexos de lantanídeos e polivinil butiral**, Dissertação de Mestrado, DQF/UFPE, 2013.

SANTA CRUZ, P. A.; TELES, F. S. **Spectra Lux Software**, v. 2.0 Beta, Ponto Quântico Nanodispositivos, RENAMI, 2003.

SHANDON, J. **Colorimetry**. Willey, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2007.

SHIMANOUCHI, T. Tables of molecular vibrational frequencies. **Journal of Physical Chemistry**, v. 6, n. 3, 1977.

SHINDE, K. N.; et al. Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting, **Springer Series in Materials Science**, v. 174, p. 191-247. Berlin Heidelberg, 2012.

SILVA, J. E. C.; et al. Full-color simulation in a multi-doped glass and controlled quenching of luminescence using Er (III) as a suppressor for a tunable device. **Journal of Luminescence**, v. 72-74, p. 270-272, 1997.

SILVA, J. E. C. **Vidros especiais para dispositivos fotônicos baseadas em controle de coordenadas cromáticas percursos para sensores visuais**. Tese de doutorado. Departamento de química fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2001.

SILVA, J.E.C.; et al. White light simulation by up-conversion in fluoride glass host. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 344, p. 260-263, Recife, 2002.

SMITH, W. F. **Princípio de ciência e engenharia de materiais**. Editora McGraw-Hill Interame. Portugal, 1998.

SOUZA, A. S. **Contribuição ao estudo de campo cristalino e transições 4f-4f em sistemas contendo lantanídeos**. Tese de Doutorado, Núcleo de pós-graduação em física/UFSE, 2012.

TAUHATA, L., et al. **Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos**. 9<sup>a</sup> revisão, Instituto de radioproteção e dosimetria, Comissão nacional de energia nuclear, Rio de Janeiro, 2013.

TURNER, J.E. Interaction of ionizing radiation with matter. **Health Physics**, v, 86, ed. 3, p. 228 – 252, 2004.

TUTORVISTA, <http://chemistry.tutorvista.com/nuclear-chemistry/gamma-decay.html>, acessado em 17/02/16.

WANG, R. Structure and luminescent property of Er<sup>3+</sup>-doped germanate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 383, p. 200–204, 2014.

YADAV, A. K.; SINGH, P. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy. **RSC Advances**, v. 5, p. 67583–67609, 2015.

YOSHIMURA, E.M. **Física das Radiações: Interação da radiação ionizante com a matéria.** Revista Brasileira de Física Médica. V. 3, 2009, p. 57-67.

ZARZYCKI, J. **Materials Science and Technology, Glasses and Amorphous Materials.** VCH, New York, 1991.

ZARZYCKI, J.; **Glasses and Vitreous State**, Cambridge University Press. Cambridge, 1982.

ZHANG, Q. Y.; *et al.* Effects of PbF<sub>2</sub> doping on structure and spectroscopic properties of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–GeO<sub>2</sub>–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–PbO glasses doped with rare earths. **Journal of Applied Physics**, v. 99, p. 33510, 2006.

ZMOJDA, J. Analysis of thermal and structural properties of germanate glasses co-doped with Yb<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> ions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 131, p. 702–707, 2014.

*“Think like a proton and stay positive”.*  
*(Anônimo)*