



INSTITUTO FEDERAL

Sertão Pernambucano

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO SERTÃO
PERNAMBUCANO
COORDENAÇÃO DO CURSO DE LICENCIATURA EM FÍSICA
CURSO LICENCIATURA EM FÍSICA**

EMANOEL SILVA CARVALHO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DO PÓ CRISTALINO
E CERÂMICA DE TUNGSTATO DE CÁLCIO**

SALGUEIRO

2017

EMANOEL SILVA CARVALHO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DO PÓ CRISTALINO
E CERÂMICA DE TUNGSTATO DE CÁLCIO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Coordenação do curso de Licenciatura Em Física do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano, campus Salgueiro, como requisito parcial à obtenção do título de Licenciado em Física.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Souza da Silva.

SALGUEIRO

2017

Ficha Catalográfica
Serviço de Biblioteca e Documentação
IF Sertão PE - Campus Salgueiro

535 Carvalho, Emanuel Silva,
C331e Estudo das propriedades estruturais e ópticas do pó
cristalino e cerâmica de tungstato de cálcio.
XII, 41f: il.; 31 cm.

Monografia (Licenciatura em Física) – Instituto Federal de
Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano (IF
Sertão PE) / Campus Salgueiro, Salgueiro, PE, 2017.

Orientador (a): Prof. Dr. Marcelo Souza da Silva.

1. Cintilador 2. Tungstato de Cálcio 3. Propriedades
Físicas I. Título II. Silva, Marcelo Souza da.

CDD 535

Para citar esse documento:

Carvalho, Emanuel Silva. **Estudo das propriedades estruturais e ópticas do pó cristalino e cerâmica de tungstato de cálcio.** Salgueiro, PE, 2017, 41f. Monografia (Licenciatura em Física) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano (IF Sertão PE) / Campus Salgueiro, Salgueiro, PE, 2017.

**Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Sertão
Pernambucano – Campus Salgueiro**

CARVALHO, Emanuel Silva

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DO PÓ
CRISTALINO E CERÂMICA DE TUNGSTATO DE CÁLCIO**

Trabalho de Conclusão de Curso

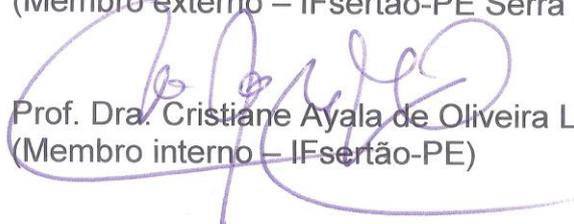
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Marcelo Souza da Silva
(Presidente – IFsertão-PE)



Prof. Me. Daniel de Souza Santos
(Membro externo – IFsertão-PE Serra Talhada)



Prof. Dra. Cristiane Ayala de Oliveira Leães
(Membro interno – IFsertão-PE)

SALGUEIRO, 03 de fevereiro de 2015.

Aos meus pais, Maria (in memoriam) e
Manoel com amor, carinho e gratidão.

AGRADECIMENTOS

Ao professor, orientador e amigo Marcelo Souza da Silva, pelo convite para a realização deste trabalho, pela paciência e tempo dedicados, pela excelente orientação e por toda a colaboração prestada a minha formação profissional, cultural e humana.

Aos participantes da banca examinadora pelo tempo dedicado á avaliação deste trabalho e pelas valiosas sugestões.

A todos os professores que fazem ou fizeram parte da equipe IF Sertão Salgueiro e colaboraram diretamente ou indiretamente para a minha formação e de tantos outros alunos que já passaram pela instituição, em especial a Getúlio, Eriverton, Cícero, Newton, Rônero, Alex, Pablo, Samuel, Felipe e Paulo.

Aos servidores técnicos do IF Sertão Salgueiro que contribuem para a manutenção desta instituição.

Aos colegas, Vanessa, Rejane, Klynsmann, Thiago, Francisco, Claudinha, Misael, Daiane, Andrea, Cícero, Alan, Carlinhos, Ananda, Vitor, Gilson, Herla, Jaqueline, Danilo, Daniel, Luiza, e todos os outros pelas reflexões, críticas, sugestões, troca de listas, brincadeiras, horas de estudo, cervejas, enfim por todo o companheirismo dentro e fora da unidade acadêmica.

A minha família por todo o amor, carinho, apoio e confiança que me prestaram neste ciclo que está fechando-se e pelos próximos que virão.

Aos presidentes Lula e Dilma, pela abertura e manutenção desta e de tantas outras instituições de ensino que permitem a tantos jovens uma oportunidade de mudar de vida e de tentar melhorar o Brasil.

A minha doce e querida amada que sempre é paciente, me apoia, faz pertinentes sugestões, e ajuda a escrever meus agradecimentos.

A Lea, Vitor, Marcelo e ao professor Ronaldo (UFS) pela colaboração na realização das medidas de espectrofotometria, DRX, DTA/TGA e radioluminescência e microscopia óptica.

A Cristiane Ayala (Cris) pelo empréstimo do espectrofotômetro e demais materiais do departamento de alimentos e pela capacitação em espectrofotometria.

As agências de fomento CNPq, CAPES, e IF Sertão PE Salgueiro.

“Este país não pode dar certo. Aqui prostituta se apaixona, cafetão tem ciúme, traficante se vicia e pobre é de direita, (Sebastião Rodrigues Maia - Tim Maia).”

RESUMO

Neste trabalho são estudadas as propriedades estruturais e ópticas do cintilador tungstato de cálcio na forma de pó cristalino e de cerâmica, visando à compreensão da sua luminescência. A amostra de pó cristalino foi sintetizada por método de reação do estado sólido, os precursores CaCO_3 e WO_3 foram misturados e após calcinado a 800°C . O pó resultante foi misturado a álcool polivinílico, prensado e depois sinterizado a 1000°C para a produção da cerâmica. A fase cristalina das amostras foi investigada pela técnica de difração de raios-X e confirmada sua existência, não foi observada fase secundária. A estrutura das amostras foi investigada por microscopia óptica, que resultou na identificação de partículas ou aglomerados de pó cristalino com tamanhos entre $1\mu\text{m}$ e $2\mu\text{m}$, e cerâmicas superiores a $10\mu\text{m}$. As propriedades ópticas do pó cristalino e da cerâmica foram investigadas por radioluminescência e por espectroscopia ultravioleta e visível (UV-VIS). A radioluminescência das amostras apresentou uma única banda de emissão centrada em 450nm quando irradiado com raios- β a temperatura de -253°C . À temperatura de 126°C , o pó cristalino emite em 410nm e a cerâmica em 360nm (UV), ambos com bandas alargadas devido ao aumento da quantidade de elétrons que ocupam níveis mais excitados ao absorver energia térmica. Quando a temperatura das amostras irradiadas com raios- β aumenta, a intensidade da luz diminui. Para 126°C o pó emite 40% da intensidade total e a cerâmica 50%, esse efeito ocorre por que aumenta a probabilidade de decaimento não radiativo com o aumento da temperatura. A radioluminescência exibida pela cerâmica ao ser irradiada com raios-X têm emissão em aproximadamente 440nm e intensidade relativa mais baixa que a do pó cristalino devido à autoabsorção da luz. A espectroscopia de absorção UV-VIS mostra que a cerâmica tem maior absorção óptica que o pó, ou seja, é menos transparente, com banda localizada em cerca de 400nm . O gap óptico foi estimado experimentalmente em $4,4\text{ eV}$.

Palavras-chave: Cintilador. Tungstato de Cálcio. Propriedades Físicas.

ABSTRACT

In this work, the structural and optical properties of calcium tungstate scintillator in the form of crystalline powder and ceramic are studied to understand its luminescence. The crystalline powder sample was synthesized by solid state reaction method, the precursors CaCO_3 and WO_3 were mixed and after calcined at 800°C . The powder was mixed with polyvinyl alcohol, pressed and after sintered at 1000°C for the production of the ceramic. The crystalline phase of the samples was investigated by the technique of X-ray diffraction and confirmed its existence, no secondary phase was presented. The structure of the samples was investigated by optical microscopy. Particles of crystalline powder and clusters with sizes of $1\mu\text{m}$ to $2\mu\text{m}$ can be identified, and ceramics larger than $10\mu\text{m}$ formed by the union of the crystalline powder grains. The optical properties of crystalline powder and ceramics were investigated by radioluminescence and by ultraviolet and visible (UV-VIS) spectroscopy. The radioluminescence of the samples presented a single emission band centered at 450nm when irradiated with β -rays at a temperature of -253°C . At a temperature of 126°C , crystalline powder emits at 410nm and ceramic at 360nm (UV), both with extended bands, because it increases the number electrons that occupy more excited levels after absorbing thermal energy. When the temperature of the samples irradiated with β -rays increases, the light intensity decreases. For 126°C the powder emits 40% of the total intensity and the ceramic 50%, this effect occurs because it increases the probability of non-radiative decay with the increase of the temperature. The radioluminescence exhibited by the ceramic when irradiated with X-rays has emission at approximately 440nm and relative lower intensity than that of the crystalline powder because of the self-absorption of light. UV-VIS absorption spectroscopy shows that the ceramic has a higher optical absorption than the crystalline powder, that is, it is less transparent, with a band located near 400nm . The optical gap was estimated experimentally in 4.4eV .

Keywords: Scintillator. Calcium tungstate. Physical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 –	Representação esquemática das células unitárias do CaWO_4	15
Figura 2.2 –	Processo de emissão de luz por radioluminescência.....	18
Figura 2.4 –	Esquema ilustrativo da incidência e reflexão dos raios-X sobre os planos cristalinos.....	20
Figura 2.7 –	Esquema ilustrativo de um microscópio óptico.....	23
Figura 4.1 –	Amostras de pó cristalino e cerâmica de CaWO_4	27
Figura 4.2 –	Micrografias óticas: (a) Pó cristalino de CaWO_4 calcinado a $800^\circ\text{C}/2\text{h}$ (b) Cerâmica de CaWO_4 sinterizada a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$	28

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 4.1 – Análise térmica DTA/TGA dos precursores	26
Gráfico 4.2 – Difratoograma do pó cristalino e cerâmica de CaWO_4	26
Gráfico 4.3 – Rendimento total de cintilação do pó cristalino e cerâmica de CaWO_4 sob excitação de raios- β em função da temperatura	29
Gráfico 4.4 – Curvas de intensidade dos espectros de emissão radioluminescentes do pó cristalino e cerâmica de CaWO_4 , sob excitação de raios- β com uma fonte $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, a -253°C e 126°C	31
Gráfico 4.5 – Espectros de radioluminescência do pó cristalino e cerâmica de CaWO_4 excitados com raios-X (9KeV)	32
Gráfico 4.6 – Espectros de absorvância das amostras do pó cristalino e cerâmica de CaWO_4	33

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Raios-X – Radiação do tipo X.

Raios- β – Radiação do tipo Beta.

Raios- γ – Radiação do tipo Gama.

UV – Radiação eletromagnética do tipo Ultravioleta.

UV-VIS – Radiação eletromagnética do tipo Ultravioleta e Visível.

IR – Radiação eletromagnética do tipo Infravermelho.

LHC – Grande Colisor de Hádrons.

CERN – Centro Europeu de Pesquisas Nucleares.

RL – Radioluminescência.

LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

LED – Diodos Emissores de Luz.

LASER – Amplificação de luz por emissão estimulada de radiação.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	12
1.1 – Motivação	12
1.2 – Objetivos	13
2 – REVISÃO	14
2.1 – Tungstato de Cálcio como cintilador	14
2.2 – Radioluminescência	16
2.3 – Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica	19
2.4 – Difratometria de Raios-X	20
2.5 – Medidas de Radioluminescência	21
2.6 – Espectroscopia UV-VIS	22
2.7 – Microscopia Óptica	23
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1 – Síntese	24
3.1.1 – Produção do Pó Cristalino	24
3.1.2 – Produção da Cerâmica	24
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
5 – CONCLUSÃO	35
REFERÊNCIAS	36
APÊNDICE A – PRODUÇÃO CIENTÍFICA NA ÁREA	39

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Motivação

A compreensão de fenômenos e propriedades eletro-ópticas de diferentes materiais tem sido um tema de interesse para a comunidade científica. Como controlar a densidade de defeitos no material? Qual a influência da distribuição de energia dos elétrons na probabilidade de ocorrência dos efeitos? Estas são, dentre muitas outras, exemplos de perguntas ainda em aberto sobre esse tipo de fenômeno. Efeitos ópticos não-lineares, fotoluminescentes, atividade fotocatalítica e eletroluminescente, etc, são fenômenos que somente podem ser explicados com base nos conceitos de mecânica quântica. Centros de pesquisa do mundo inteiro tem demandado um esforço acadêmico no sentido de produzir conhecimento acerca os fenômenos óptico-eletrônicos apresentados por materiais como molibdatos (MoO_4^{2-}) e tungstatos (WO_4^{2-}), pois suas propriedades ópticas estão presentes em quase todos os dispositivos que podem gerar luz artificial e processos fotocatalíticos (VIEIRA, E. G. et al., 2013).

Os cintiladores chamados também de materiais luminescentes ou “fósforos”, como o tungstato de cálcio (CaWO_4), são materiais que têm a capacidade de absorver radiação de alta energia denominada radiação ionizante, por exemplo, raios-X, raios- β , e transformar a energia absorvida em radiação ultravioleta (UV), radiação visível (VIS), ou infravermelho (IR) através de uma cadeia de eventos sequenciais denominados mecanismo de cintilação, (CEBIM, M. A., 2008; OLIVEIRA, H. R. S., 2011).

Por suas propriedades os cintiladores têm sido muito usados na medicina, por exemplo, em radiologia industrial, diagnóstico médico, sensores de raios-X e raios- γ presentes em dispositivos médicos, (SILVA, M. S., et al, 2014), tomografia computadorizada (CEBIM, M. A., 2008), ultimamente têm mostrado grande potencialidade para serem usados em pesquisas físicas, por exemplo, em detectores de matéria escura (NINKOVIĆ, J., 2005), são extensamente aplicados em detectores em física de alta energia e sistemas de segurança, (CEBIM, M. A., 2008), são usados no detector chamado Grande Colisor de Hádrons (Large Hadron Collider - LHC) do Centro Europeu de Pesquisas Nucleares (European Organization for

Nuclear Research - CERN), (SANTOS, M. A. et al., 2007), no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), não obstante, os cintiladores também desempenham um importante papel na produção dispositivos de amplificação de luz por emissão estimulada de radiação (LASERs) de estado sólido e produção de diodos emissores de luz (LEDs), (VIEIRA, E. G. et al., 2013; CAVALCANTE, L. S., et al, 2012).

Neste trabalho apresentamos um estudo sobre as propriedades estruturais e ópticas do CaWO_4 um composto, membro da família Tungstato que pode ser sintetizado em laboratório ou encontrado na natureza na forma do mineral Schelita.

1.2 - Objetivos

O objetivo desta pesquisa é produzir CaWO_4 e estudar suas propriedades estruturais e ópticas, na forma de pó cristalino e cerâmica microestruturados.

2 – REVISÃO

2.1 – O tungstato de cálcio como material cintilador

A história dos materiais cintiladores pode ser dividida em três períodos. O primeiro período é associado à descoberta dos *primeiros cintiladores* e do fenômeno da cintilação, estes surgiram com a descoberta dos raios X em 1896 por Röntgen utilizando o CaWO_4 como cintilador, à utilização de sais de Urânio por Becquerel para descobrir a radioatividade, e com Crookes usando Sulfeto de Zinco (ZnS) para detectar e quantificar a radioatividade e Rutherford para estudar espalhamento de partículas alfa. O segundo período consta do desenvolvimento do tubo fotomultiplicador e a descoberta da cintilação do naftaleno, e finalmente o terceiro período é marcado pelo entendimento geral dos processos de cintilação e o desenvolvimento de cintiladores mais rápidos e de alta eficiência, (DERENZO, S. E., et al., 2003).

O Tungstato de cálcio (CaWO_4) é um cristal encontrado na natureza na forma do mineral Scheelite (*termo do inglês*), também chamado de Schelita e Xilita, ou pode ser sintetizado com alto grau de pureza em laboratório, por diversos métodos, dentre eles o método de Co-precipitação, Czochralski, Spray Pirólise, Sol-Gel e Reação do Estado Sólido, (ZHAI, R., ET AL., 2009; YUAN, L., et al., 2015). Por reação de estado sólido o CaWO_4 pode ser produzido segundo a equação estequiométrica abaixo:



Eq: 2.1

O nome Schelita é utilizado para descrever a estrutura cristalina comum à classe dos materiais com fórmula molecular $[\text{AWO}_4]$, formada por ligações iônicas, na qual o (WO_4^{2-}) é um aglomerado fixo e “A” é um sítio que pode conter átomos de Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , ou compostos como $[\text{“A”} + \text{La}]$, $[\text{“A”} + \text{Eu}]$, $[\text{“A”} + \text{Tb}]$, etc. O Lantânio (La), Európio (Eu) e Tébrio (Tb), são impurezas adicionadas à rede cristalina, chamados também de dopantes, (YUAN, L., et al., 2015).

O CaWO_4 possui uma estrutura tetragonal grupo espacial $I4_1/a$, (VIEIRA, E. G., ET AL., 2013), sendo que os átomos de Cálcio (Ca) apresentam-se ligados a 8 átomos de oxigênio (O) e os átomos de tungstênio (W) apresentam-se ligados a 4 átomos de oxigênio, (VIEIRA, E. G., ET AL., 2013; YUAN, L., et al., 2015), como pode ser observado na figura 2.1.

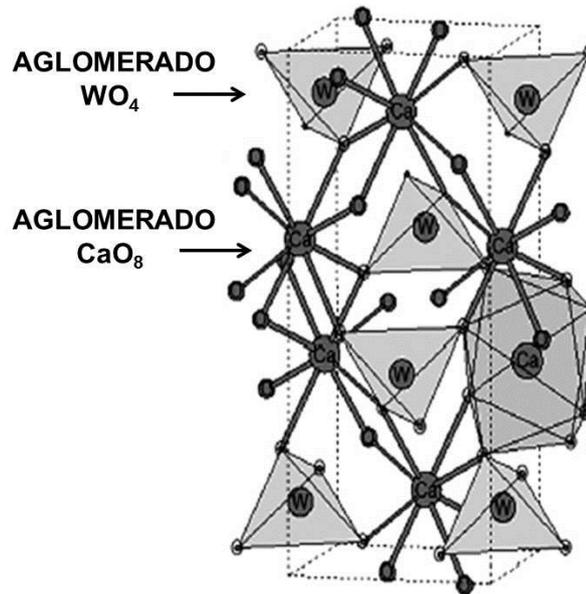


Figura 2.1 – Representação esquemática das células unitárias do CaWO_4 , adaptado de (VIEIRA, E. G., et al., 2013).

As propriedades dos sólidos inorgânicos como o CaWO_4 dependem das condições de sua produção (TIAN, Y., et al., 2011; YAKOVYNA, V., et al., 2004), de suas estruturas (geralmente defeituosas), podendo por exemplo faltar átomos em lugares específicos (vacâncias) ou estarem trocados de lugar (anti-sítios), depende ainda do tamanho dos cristais podendo variar de poucos nanômetros a vários micrômetros, dependem também da pureza (SILVA, M. S., et al., 2016; SANTOS, A. C. M. 2013), da fase cristalina (VIEIRA, E. G., ET AL., 2013; ZHAI, R., et al., 2006), de modo que os átomos dos sítios e os dopantes têm a função de mudar a estrutura e propriedades das redes cristalinas desses materiais, ocasionado mudanças por exemplo na absorção da radiação ionizante, no tempo de vida ou intensidade de cintilação, no comprimento de onda de emissão, na auto absorção de luz pelo material, na radioluminescência, termoluminescência, dentre outros, (SHARMA, K. G., et al., 2013; SANTOS, M. A., et al., 2011; CAVALCANTE, L. S., et al., 2012).

Desde sua descoberta o CaWO_4 com alto grau de pureza vem sendo bastante estudado e utilizado na radiologia industrial, diagnósticos médicos, sensores na pesquisa de matéria escura, sensores de raios-X e raios- γ para aplicações médicas, painéis display de plasma, (SILVA, M. S., et al., 2014), dispositivos de amplificação de luz por emissão estimulada de radiação (LASERs), em eletrônica quântica e cintiladores (ZHAI, R., et al., 2006), produção de diodos emissores de luz (LEDs), processos fotocatalíticos, (VIEIRA, E. G., ET AL., 2013), filtros óptico-acústicos, detectores criogênicos de cintilação, (CAVALCANTE, L. S., et al., 2012), e etc.

O CaWO_4 com impurezas ou dopantes também é bastante estudado e utilizado, uma vez que os dopantes alteram suas propriedades, ocasionando uma diversidade de possibilidades de aplicações, por exemplo, em lâmpadas fluorescentes, diodos emissores de campo (FEDs), materiais luminescentes de cores ajustáveis, (TIAN, Y., et al., 2011), e etc.

2.2 – Radioluminescência

Quando um material emite fótons, com comprimento de onda característico desse material, após retornar de um estado de maior energia (estado excitado), para um estado de menor energia (estado menos excitado ou fundamental), ele é dito *Luminescente*.

De acordo com Santos (2013), existem alguns tipos de luminescência as quais são classificadas conforme a energia com que o material luminescente foi excitado, podendo ser:

- Fotoluminescência – excitação por meio óptico;
- Radioluminescência – excitação por radiação de alta energia;
- Catodoluminescência – excitação por feixe de elétrons;
- Quimioluminescência – excitação por energia química;
- Termoluminescência – excitação por energia térmica;
- Triboluminescência – excitação por energia mecânica;
- Bioluminescência – excitação por energia bioquímica;
- Eletroluminescência – excitação por energia elétrica;

- Sonoluminescência – excitação por ondas sonoras.

Fenômenos de luminescência (cintilação) são amplamente observados na natureza e podem ser representados como uma sequência das seguintes etapas (mecanismo de cintilação):

1. A absorção da radiação ionizante e criação de pares primários elétrons buracos ($e^- - h^+$);
2. Relaxamento das excitações primárias, isto é, numerosa produção secundária de elétrons, buracos, fótons, plásmos e outras excitações eletrônicas;
3. Estabilização térmica dos elétrons secundários de baixa energia (buracos) resultando em um espectro de energia limitada pela “banda gap de energia” (E_g);
4. Transferência de energia dos elétrons e buracos (ou $e^- - h^+$ pares) para os centros de luminescência e sua excitação;
5. Emissão de luz a partir dos centros de luminescência. (NINKOVIĆ, J, 2005).

De acordo com SANTOS (2013, p. 18)

O mecanismo de cintilação em materiais inorgânicos depende dos estados de energia definidos pela rede cristalina do material. Os materiais isolantes ou semicondutores possuem banda de valência e banda de condução bem definidas, separadas por uma banda proibida chamada de “banda gap” (Knoll, 1989). A estrutura de banda é definida pelo acoplamento entre as funções de onda que definem as energias dos estados eletrônicos dos átomos da rede. Esses estados possuem energias muito próximas e são limitados pela banda de valência e pela banda de condução, correspondendo ao estado fundamental e excitado respectivamente (Lucena et al., 2014) [...] (SANTOS, A. C. M. 2013).

Para os cintiladores existem dois tipos de cintilação, a primeira é a cintilação extrínseca na qual o mecanismo de cintilação é diretamente afetado por alguma impureza adicionada á rede cristalina do material, como no caso do tungstato de cálcio dopado com Lantânio ($\text{CaWO}_4:\text{La}$). A segunda é a cintilação intrínseca que acontece nos materiais com alto grau de pureza como o CaWO_4 não dopado.

Para explicar a radioluminescência emitida por estes materiais é comum usar um modelo simples, no qual a emissão de luz é associada com a recombinação de elétrons com buracos, na cintilação intrínseca essa recombinação produz os fótons responsáveis pela luz emitida ou excita algum centro luminescente do material.

No caso de cintiladores com dopantes, ou seja, os materiais na qual a cintilação é extrínseca, os fótons que são produzidos pelas recombinações excitam os centros luminescentes dos dopantes, que ao decair emitem luz, como pode ser observado na figura 2.2, (SANTOS, A. C. M. 2013).

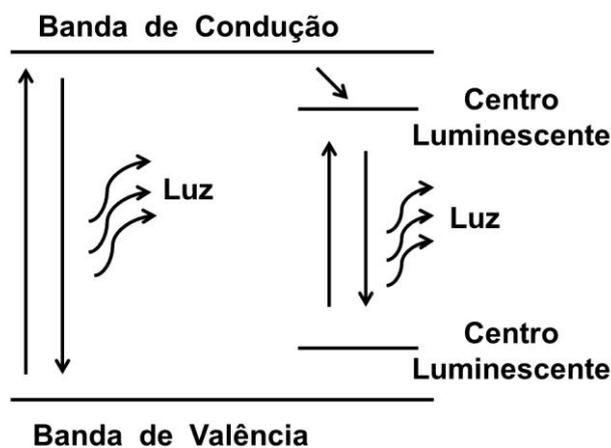


Imagem 2.2 – Processo de emissão de luz por radioluminescência, adaptado de (SANTOS, A. C. M., 2013).

Os complexos excitados de (WO_4^{2-}) formados pela aniquilação de excitons auto aprisionados (Self-Trapped Exciton STE) são responsáveis pela luminescência intrínseca do CaWO_4 . Os dois tipos principais de excitações eletrônicas intrínsecas no CaWO_4 são:

- Transferência de elétron do oxigênio para o tungstênio;
- Transferência do elétron do oxigênio para o cálcio.

A principal luminescência intrínseca de (STE) relaxado é observada em aproximadamente 2,9eV (428 nm), (NINKOVIĆ, J, 2005).

2.3 – Análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TGA)

Diversas transformações físicas e químicas que ocorrem em determinadas substâncias podem ser estudadas em função do tempo ou da temperatura, tais estudos são denominados de análise térmica. Um exemplo desse tipo de técnica é a Análise Térmica Diferencial (Differential Thermal Analysis, DTA), que consiste em monitorar o aquecimento ou resfriamento linear de uma determinada amostra comparando-a com um material de referência termicamente inerte no intervalo de temperatura escolhido.

Sempre que a amostra estudada sofre um processo exotérmico, libera energia térmica (calor) para o ambiente e resultará em um pico na curva DTA por que a taxa de variação linear receberá uma energia térmica extra, além do que estava programado. Analogamente, caso a amostra sofra um processo endotérmico, ela deve retirar energia térmica do ambiente e formando assim um vale na curva, (WENDHAUSEN, 2002).

Reações que necessitam de energia térmica para acontecer, como transições de fase, desidratações, reações de redução e algumas reações de decomposição, dão origem aos vales endotérmicos, já os picos exotérmicos são em geral originados oxidações e algumas reações de decomposição, (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

A análise termogravimétrica (Thermogravimetric Analysis, TGA) geralmente é feita em associação com a de DTA. Na medida de termogravimetria monitora-se continuamente a massa da amostra em função do aumento da temperatura. A curva de massa ou a porcentagem de massa em função da temperatura é chamada de curva de decomposição térmica. O ensaio termogravimétrico permite avaliar o fluxo de massa da amostra durante um aquecimento ou resfriamento, e assim é possível inferir se a amostra sofre alguma reação que resulta em variação da sua massa, como perder água, ou adsorver gases, (HATAKEYAMA e QUINN, 1999).

As medidas de DTA/TG foram realizadas em aparelho de análise térmica modelo SDT 2960 TA INSTRUMENTS, com taxa de aquecimento de 10°C/mim.

2.4 – Difratoimetria de raios-X

Para identificar as fases cristalinas, ou seja, a organização periódica dos átomos que formam a estrutura das amostras de pó cristalino e da cerâmica de CaWO_4 foi utilizada a técnica de Difratoimetria de Raios-X (DRX). Essa técnica é baseada na identificação de picos devido à interferência construtiva da radiação difratada pela rede cristalina.

Nos sólidos as distâncias inter atômicas são da ordem de aproximadamente 1 \AA (10^{-8}cm), portanto, a difração de ondas eletromagnética em uma estrutura microscópica de um sólido cristalino está condicionada ao fato das ondas possuírem um comprimento de onda da mesma ordem de grandeza das distancias inter atômicas, (ASHCROFT e MERMIN, 1976). A energia que a onda eletromagnética deve possuir para que essa condição seja satisfeita corresponde a:

$$E = \hbar\omega = 12,3 \times 10^3 \text{ eV}$$

Eq: 2.4.1

Uma das características dos cristais é que eles são formados por planos com geometria regular, neste caso, os planos cristalinos se comportam para os raios-X como espelhos semitransparentes, de modo que eles transmitem uma parte dos raios e refletem a outra. Se a parte dos raios que são refletidos pelos planos paralelos no cristal sofrem reflexão especular na qual o ângulo de incidência Θ_1 é igual ao ângulo de reflexão Θ_2 como mostra a figura 2.4 então haverá interferência.

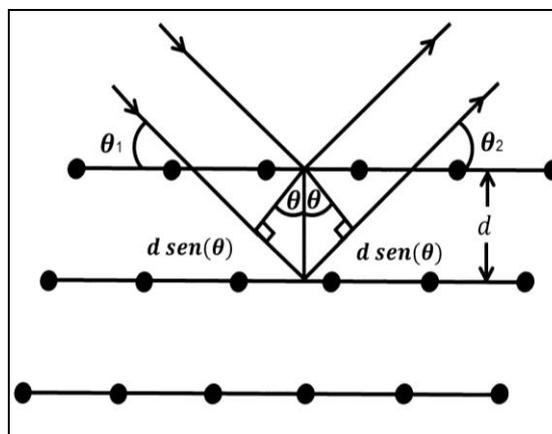


Figura 2.4 – Esquema ilustrativo da incidência e reflexão dos raios-X sobre os planos cristalinos, adaptado de (ASHCROFT e MERMIN, 1976).

Ocorrerá interferência construtiva quando a diferença entre os caminhos percorridos pelos raios-X for igual a um número inteiro n (que dará origem aos picos no padrão de difração) multiplicado pelo comprimento de onda λ desses raios, ou seja, $n\lambda$. Pode-se calcular a diferença do caminho percorrido pelos dois raios, sendo esse igual a $2d\sin(\theta)$, de modo que θ é o ângulo de incidência dos raios nos cristais, o que permite chegar à Equação de Bragg:

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

Eq: 2.4.2

As medidas de DRX foram feitas em um difratômetro Rigaku RINT 2000/PC, usando a radiação $K\alpha$ do tubo de Cu no modo de varredura contínua, a uma taxa de $2^\circ/\text{min}$, e 2θ entre 20° a 60° .

2.5 – Medidas de Radioluminescência.

Radioluminescência (RL) é um dentre os vários tipos de luminescência, esse fenômeno é produzido por muitos materiais, dentre eles o tungstato de cálcio. O fenômeno, que ocorre devido à interação da radiação ionizante com a matéria provocando emissão de luz (cintilação) é associado aos defeitos existentes no material (VIEIRA, E. G. et al. 2013). A radiação estimula o cintilador forçando-o a alterar seu estado eletrônico fundamental (estável), resultando em um estado excitado (instável), posteriormente devido à sua instabilidade ocorre o decaimento ou a volta para o estado fundamental, a diferença é compensada pela emissão de fótons. A luz emitida é detectada por tubos fotomultiplicadores ou por fotodiodos e convertida em sinais elétricos formando os espectros de RL que podem ser analisados e interpretados.

Os gráficos de espectros de RL das amostras são gráficos com curvas que fornecem informações acerca da intensidade da luz emitida em função do seu comprimento de onda a temperaturas constantes. Têm por objetivo determinar a eficiência (relacionada à intensidade da luz) e o espectro de emissão da luz (relacionado aos comprimentos de onda) emitido pelo cintilador. Os espectros de RL da intensidade da luz emitida em função da temperatura têm por objetivo determinar em que temperaturas o cintilador possui maior ou menor eficiência. Pode-se assim

analisar e compreender melhor os mecanismos de luminescência e, portanto tentar otimizar as características do material, ou mudar os espectros de emissão escolhendo os comprimentos de onda que necessita para finalidades específicas (SANTOS, A. C. M. 2013).

Foram realizadas medições de espectros de RL das amostras de tungstato de cálcio sob excitação de raios- β com uma fonte de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ para as temperaturas de -253°C e 126°C em função do comprimento de onda. Foi obtido ainda sob a excitação dos raios- β o espectro de rendimento de cintilação em função da temperatura que variou de -253°C a 126°C . Foram obtidos espectros de RL do tungstato de cálcio sob a excitação de raios-X de aproximadamente 9KeV em função do comprimento de onda.

2.6 – Espectroscopia UV-VIS

Nos cintiladores os defeitos e impurezas podem ser associados aos centros de elétrons ou buracos que podem possuir níveis dentro do gap de energia. A transição entre esses níveis gera picos no espectro de absorção óptica de modo que as impurezas ou os centros de defeito são identificados no espectro por uma ou mais bandas, (SANTOS, A. C. M. 2013).

Das técnicas básicas de espectroscopia eletrônica que são absorção, emissão e excitação, utilizou-se para investigação do tungstato de cálcio a absorção, medida que revela um espectro que fornece a probabilidade de retirar elétrons do seu estado fundamental, ou de estados excitados termicamente para estados mais excitados, (mais energéticos). A emissão luminescente mostra se existem níveis mais energéticos e menos energéticos conectados por probabilidades (as probabilidades são regidas pela regra de ouro de Fermi, que não serão discutidas neste trabalho) de transição radiativa de modo que os níveis de partida são os níveis excitados ou os mais energéticos e os níveis de chegada menos energéticos ou fundamentais, (SANTOS, M. A. C. 2004).

Os espectros de absorbância foram obtidos com um espectrofotômetro de UV-VIS (Kasuki, UV-VIS SPECTROPHOTOMETER), em cubetas de quartzo com 10 mm de espessura, as partículas foram adicionadas a etilenoglicol para formar a suspensão. As medidas foram realizadas na região espectral entre os comprimentos

de onda de 200nm a 800 nm.

2.7 – Microscopia óptica

A microscopia óptica é uma técnica bastante antiga que é utilizada para investigação de pequenas estruturas ou microestruturas que não podem ser observadas em detalhe a “olho nu”. O microscópio óptico é um instrumento formado por um conjunto de lentes que permitem observar uma imagem aumentada da amostra. Uma das lentes é chamada de objetiva e fica próxima ao objeto que se quer observar, a outra é a lente ocular que fica próxima aos olhos do observador ou a uma câmera que ligada a um computador pode fornecer imagens através de um software.

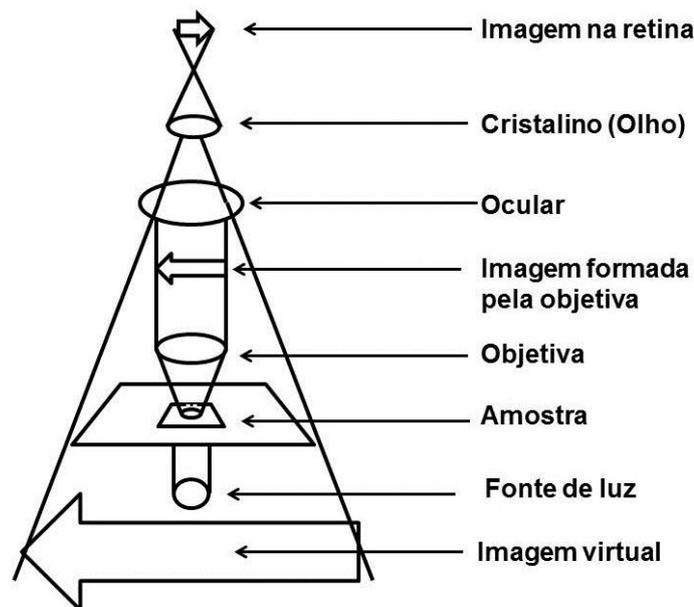


Figura 2.7 – Esquema ilustrativo de um microscópio óptico (Fonte do autor, 2016).

As imagens de microscopia óptica da cerâmica e do pó foram obtidas com um microscópio óptico Tension-222.

3 – MATERIAIS E METODOS

3.1 – Síntese

3.1.1 – Produção do pó cristalino

O pó de tungstato de cálcio foi sintetizado pelo método de reação do estado sólido utilizando como materiais precursores o Carbonato de Cálcio CaCO_3 (Merck) e o Trióxido de Tungstênio WO_3 (Merck) em proporções estequiométricas, conforme a equação (2.1). Os materiais de partida foram misturados e homogeneizados em um moinho de bolas com água ultrapura durante 6h. Logo após, o pó foi calcinado em atmosfera aberta a 800°C durante 2h após uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.1.2 – Produção da cerâmica

Para a produção da cerâmica, foi adicionado ao pó cristalino de CaWO_4 monofásico uma solução de 0,1 g/ml de álcool polivinílico (PVA), a mistura foi submetida a uma prensagem uniaxial de $80 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ e subsequentemente sinterizados a uma temperatura de 1000°C durante 2h.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo é apresentado um estudo sobre o cintilador de tungstato de cálcio (CaWO_4), suas propriedades estruturais e ópticas.

O gráfico da figura 4.1 fornece a partir da análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TGA), informações sobre a reação que foi realizada para a obtenção do CaWO_4 , baseada na equação 2.1.

Pode ser observada no gráfico 4.1 na parte inicial da curva de TGA, curva em coloração marrom, uma redução da massa da mistura, próximo à temperatura de 100°C , que ocorre devido à evaporação de água (H_2O) que havia sido absorvida pela mesma. A segunda redução de massa, próxima a 200°C , ocorre devido à evaporação de água molecular, ou seja, átomos de hidrogênio e oxigênio que se encontravam separados na mistura, unem-se e formam moléculas de água que logo após evaporam. Esta pode ser verificada também na curva de DTA (curva em coloração verde) como um pequeno vale na região próximo a 200°C que corresponde a um fenômeno do tipo endotérmico, nesse caso, formação da água molecular e liberação desta na forma gasosa. Esta perda de massa na forma de água corresponde a aproximadamente 7% da massa total da amostra.

Há uma terceira e grande perda de massa, próxima dos 600°C , referente à calcinação do Carbonato de Cálcio (CaCO_3) na qual é liberado Dióxido de Carbono (CO_2) que segundo a equação 2.1, é um dos produtos da reação, restando da molécula inicial apenas o Monóxido de Cálcio (CaO). Esta perda pode ser verificada também na curva de DTA representada por um segundo pico endotérmico aproximadamente em 660°C , uma vez que para quebrar a molécula de CaCO_3 e liberar o CO_2 na forma de vapor o sistema absorve calor do ambiente.

Pode-se concluir ainda do gráfico 4.1 que ocorre em aproximadamente 660°C o fenômeno da cristalização, no qual há formação de cristais de CaWO_4 . A partir daí não se verifica mais nenhuma perda de massa na curva de TGA. A cristalização ocorre logo após a decomposição do CaCO_3 que libera CO_2 deixando de resto CaO ao qual se liga o WO_3 formando CaWO_4 .

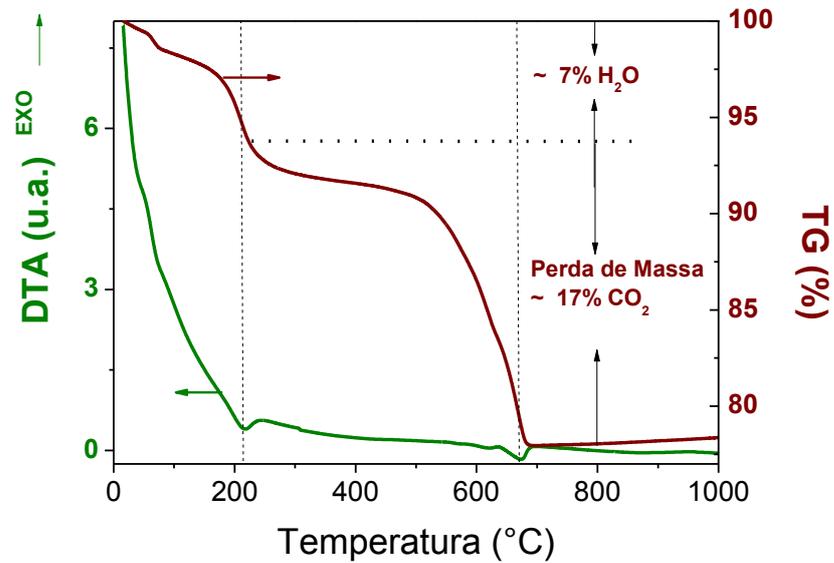


Gráfico 4.1 – Análise térmica DTA/TGA dos precursores. (Fonte do autor, 2015).

O gráfico 4.2 é um difratograma de raios-X do pó cristalino (curva em coloração azul) e da cerâmica (curva em coloração vermelha) de CaWO₄, os quais são comparados com o PDF 77-2233 que contém os picos catalogados do mineral Schelita. Pôde ser verificado que os picos do pó cristalino e da cerâmica produzidos neste trabalho são perfeitamente compatíveis com a estrutura tetragonal do tipo schelita, grupo espacial (I4₁/a), de modo que não foram identificadas fases secundárias.

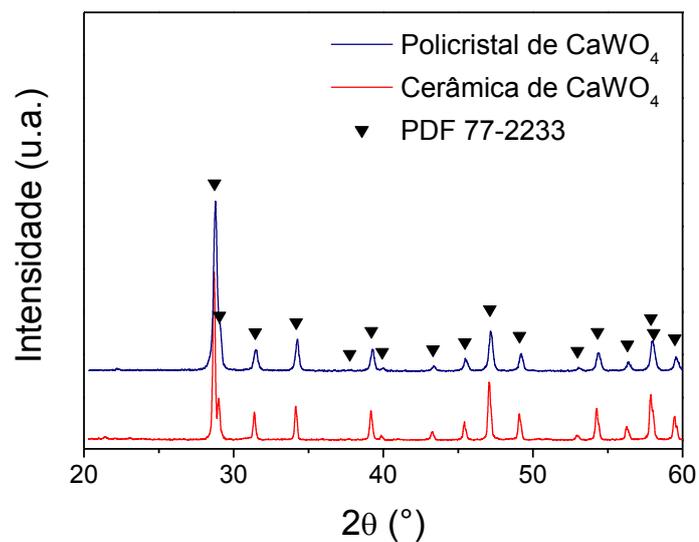


Gráfico 4.2 – Difratograma do pó cristalino e cerâmica de CaWO₄. (Fonte do autor, 2015).

A figura 4.1 é uma imagem obtida pela técnica de Microscopia Óptica (MO) do pó cristalino na qual podem ser observados os aglomerados de minúsculos grãos de CaWO_4 . Pode ser observado ainda ao lado do pó cristalino, os grandes cristais da cerâmica de CaWO_4 que foram formados pela união de diversos grãos de pó cristalino após o tratamento térmico no processo de sinterização.

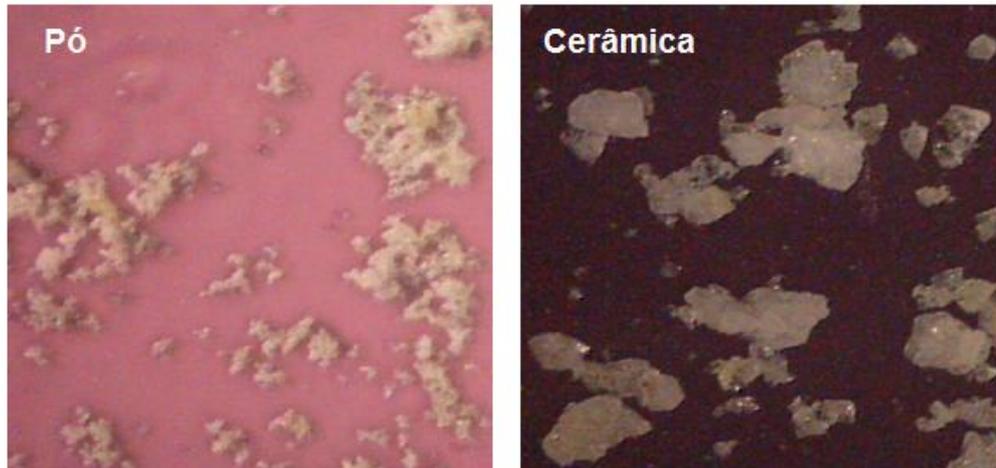
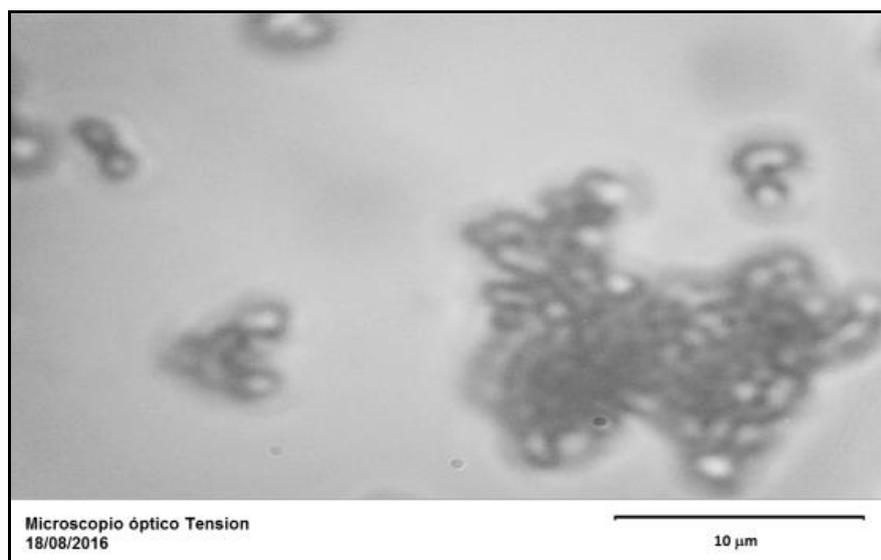
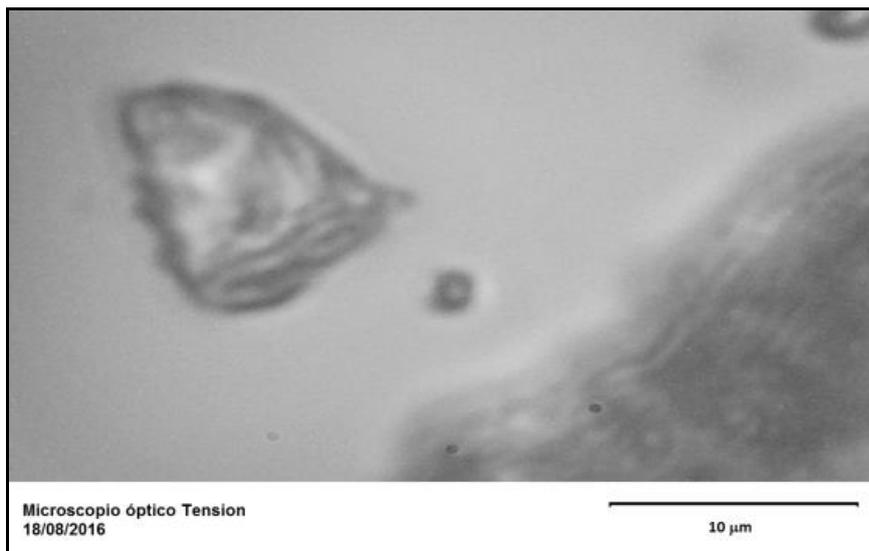


Figura 4.1 – Amostras de pó cristalino e cerâmica de CaWO_4 . (Fonte do autor, 2016).

A figura 4.2 (a) é uma micrografia do pó cristalino onde podem ser observados grãos com tamanhos que variam aproximadamente entre 1 e 2 μm .



(a)



(b)

Figura 4.2 – Micrografias óticas: (a) Pó cristalino de CaWO_4 calcinado a $800^\circ\text{C}/2\text{h}$, (b) Cerâmica de CaWO_4 sinterizada a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$. (Fonte do autor, 2016).

A figura 4.2 (b) é uma micrografia da cerâmica onde podem ser identificados grandes cristais. Um desses cristais, localizado na parte superior esquerda da imagem, tem tamanho aproximado de $10\ \mu\text{m}$ de largura e de comprimento, parte de outro cristal pode ser observado na parte inferior esquerda da imagem e tem este um tamanho muito superior a $10\ \mu\text{m}$, pode ser identificado também no centro da imagem, um pequeno grão cristalino com tamanho aproximado de $1\text{-}2\ \mu\text{m}$.

Com as análises de DTA/TG, DRX e MO, foi possível determinar as condições apropriadas para obtenção de um pó cerâmico e cristalino de CaWO_4 com fase única e microestruturado. A partir desse ponto pretendemos investigar como esse material se comporta ao ser irradiado com radiação beta em uma ampla faixa de temperatura. No espectro de rendimento de cintilação do gráfico 4.3, é possível observar uma diminuição da intensidade da radiação emitida pelo CaWO_4 em função da temperatura. Esse efeito ocorre porque aumenta a probabilidade de decaimento não radiativo dos elétrons quando é aumentada a temperatura, provocando a diminuição da intensidade da luz emitida.

O pó cristalino (curva em coloração azul) apresenta uma ligeira redução de intensidade luminosa, cerca de 7% até atingir a temperatura de -25°C , e um declínio mais rápido até 40% para a faixa de temperatura de 126°C . A cerâmica (curva em coloração vermelha) apresenta uma redução mais rápida, 13% até a temperatura de -25°C e um declínio muito mais lento até os 50% quando a temperatura vai para aproximadamente 126°C .

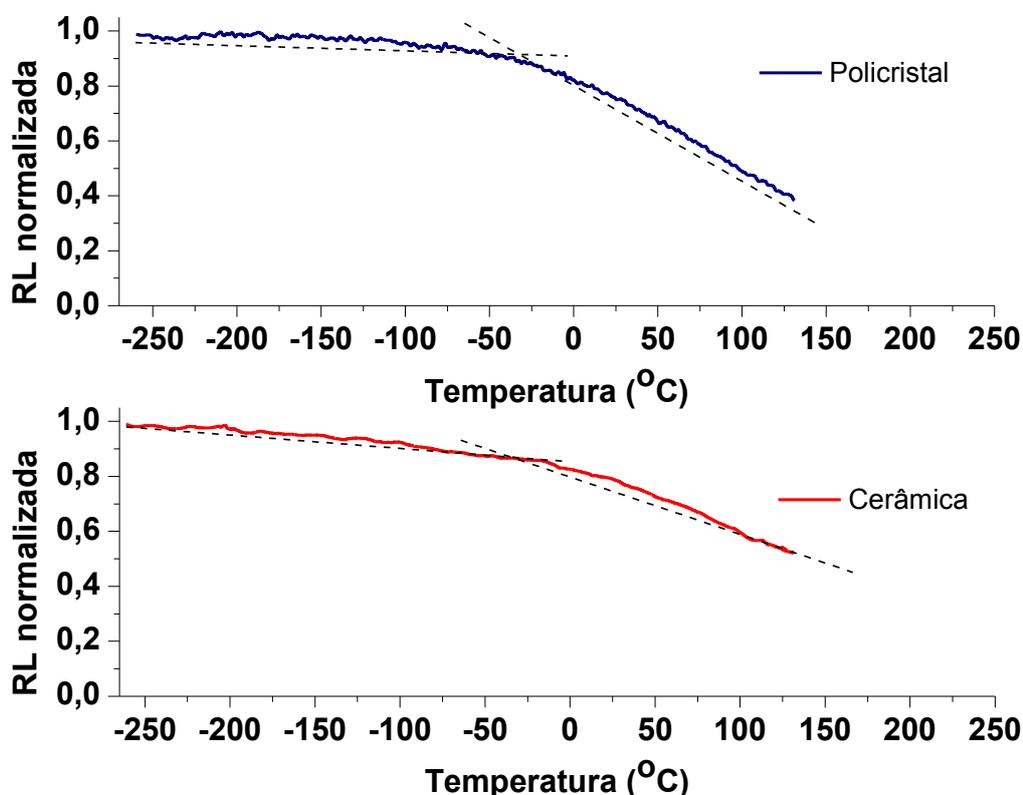


Gráfico 4.3 – Rendimento total de cintilação normalizada do pó cristalino e cerâmica de CaWO_4 sob excitação de raios- β em função da temperatura (Fonte do autor, 2015).

Espectros de RL do gráfico 4.4 obtidos sob excitação de raios- β à temperatura de -253°C e 126°C , mostraram bandas de emissão luminescentes. A -253°C , a banda de emissão está centrada em torno do comprimento de onda de 450 nm ($2,75\text{ eV}$), emissão com comprimento de onda correspondente à cor azul que pode ser explicada por transições eletrônicas do tipo transferência de carga dentro

do complexo ânion $(\text{WO}_4)^{2-}$. Quando a temperatura aumenta de -253°C para 126°C ocorre um alargamento da banda de emissão, observa-se também um pequeno deslocamento dos picos para a região de ultravioleta do espectro, provocado pelo aumento de energia térmica.

A energia com que os fótons são emitidos do material é diretamente proporcional à frequência da luz e a temperatura da amostra, representada pela equação abaixo:

$$E(\nu, T) = A \times (n \times h \times \nu) + B \times \left(\frac{3}{2} \times K \times T\right)$$

Eq: 4.1

Onde:

A e B são coeficientes de proporcionalidade;

E é a energia do fóton;

n é o número quântico;

h é a constante de Plank;

ν é a frequência da luz;

K é a constante de Boltzmann;

T é a temperatura da amostra em $^\circ\text{C}$.

Quando a temperatura das amostras sofre um aumento de -253°C para 126°C , os elétrons podem ser excitados com mais facilidade, pois possuem mais energia. Devido ao aumento de temperatura, cada vez mais elétrons são deslocados à bandas mais energéticas, como o nível principal e subníveis ou armadilhas que ficam próximas a esse nível. Ao retornarem para os níveis menos energéticos esses elétrons emitem fótons que possuem energias diferentes e conseqüentemente a luz emitida terá comprimentos de onda variados (cores variadas) provocando o alargamento das bandas. Ao aumentar da quantidade de elétrons que decaem de

níveis mais excitados, devido ao ganho de energia térmica, há o deslocamento da banda para uma zona mais energética, esse efeito é observado no gráfico 4.4, como o deslocamento das bandas das amostras que estão a 126°C para a região com comprimentos de onda pequenos quando comparados com as curvas que estão a -253°C.

A 126°C a banda de emissão, para o pó cristalino, é centrada em 410nm, correspondente a energia de 3,02eV, ou seja a luz emitida é radiação de cor azul. Para a cerâmica a radiação emitida é centrada em 360nm, que é o comprimento de onda e energia de radiação UV, correspondente á energia de 3,44eV. Esses efeitos são explicados pelo fato de que a maior densidade de defeitos presentes na cerâmica cria mais armadilhas de elétrons a partir das quais pode ocorrer decaimento radiativo.

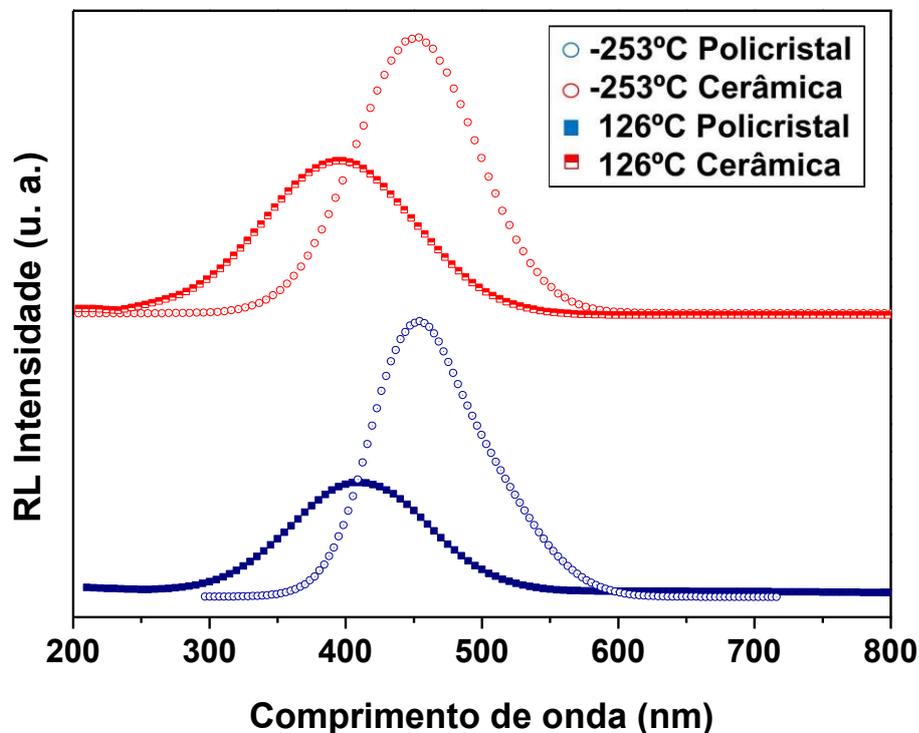


Gráfico 4.4 – Curvas de intensidade dos espectros de emissão radioluminescentes do pó cristalino e cerâmica de CaWO_4 , sob excitação de raios- β com uma fonte $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, a -253°C e 126°C (Fonte do autor, 2015).

Os espectros de RL do Gráfico 4.5 do pó cristalino (curva em coloração azul) e da cerâmica (curva em coloração vermelha) de CaWO_4 obtidos sob excitação de raios-X com energia de aproximadamente 9KeV a temperatura ambiente, revelaram uma luminescência de cor azul intenso. O pó cristalino apresenta uma banda com pico centrado em torno do comprimento de onda 490nm (2,53eV) e um pequeno ombro de pico centrado em aproximadamente 440nm (2,81eV), a cerâmica tem um pico centrado no comprimento de onda 490nm (2,53eV) e não apresenta ombro devido a auto absorção da luz emitida.

A emissão radioluminescente exibida pelo CaWO_4 é uma resposta para os vários tipos de defeitos intrínsecos e extrínsecos associados diretamente com o grau de ordem-desordem estrutural desse material.

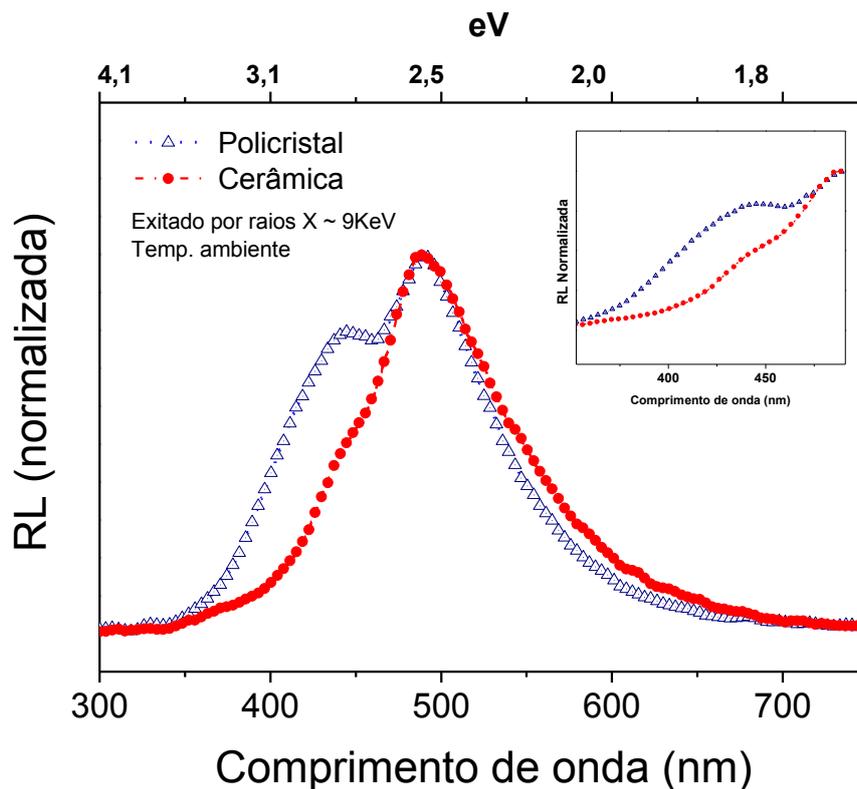


Gráfico 4.5 – Espectros normalizados de radioluminescência das amostras do pó cristalino e da cerâmica de CaWO_4 excitados com raios-X (9KeV) (Fonte do autor, 2015).

Ao irradiar o material com radiação mais energética foi observada uma alteração no perfil da curva de radioluminescência. Levantou-se a hipótese da criação de novos centros luminescentes, para avaliar o comportamento óptico das amostras foi feito um estudo do seu espectro de absorção. Como é mostrado no gráfico 4.6, a amostra de cerâmica de tungstato de cálcio é menos transparente, para a luz emitida em torno de 400nm (3,09eV), de modo que o auto absorção da luz emitida por radioluminescência deve ser a mais forte destas amostras. O limite de absorção óptica exponencial e a energia da banda proibida óptica são controlados com o grau de distúrbio estrutural na rede. Essas mudanças estruturais estão relacionadas com a polarização de carga a curto e médio alcance. O espectro de UV-VIS é diferente quando comparados o pó cristalino e cerâmica. Geralmente, a cor do sólido é determinado pela sua posição de absorção óptica. A cerâmica de CaWO_4 , mostrou maior absorção nas proximidades de 400nm (3,09eV).

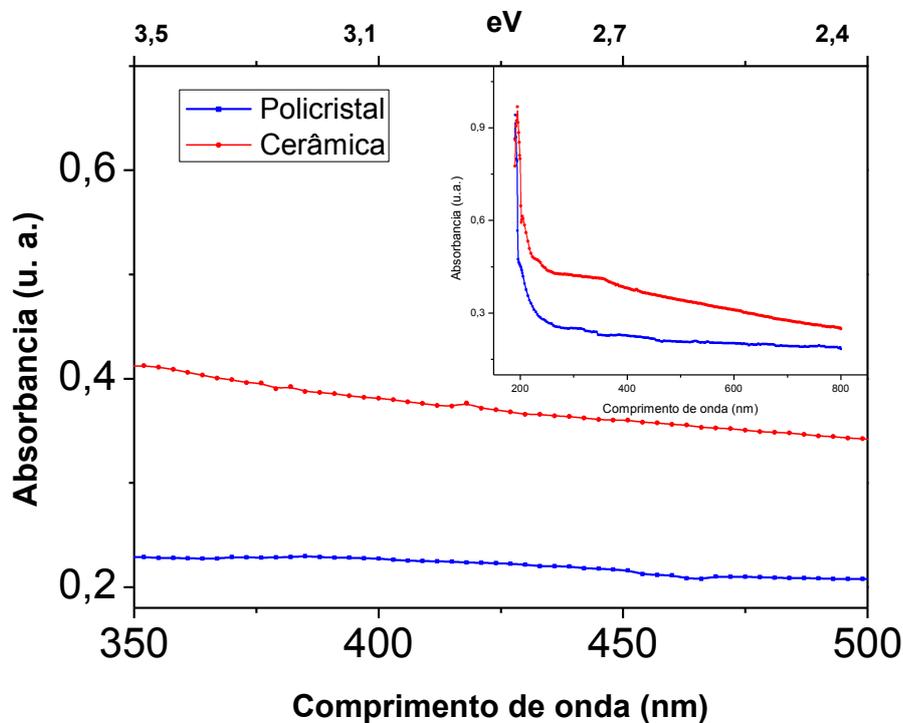


Gráfico 4.6 – Espectros de absorbância das amostras do pó cristalino e da cerâmica de CaWO_4 (Fonte do autor, 2016).

Os valores de gap óptico foram obtidos a partir da curva de absorção óptica. Foi experimentalmente estimado em 4,4 eV para todas as amostras, em boa concordância com os valores relatados na literatura. Portanto com energias de gap praticamente iguais e com absorções bem diferentes a hipótese de criação de novos centros luminescentes é descartada, podemos então atribuir a diferença na curva de RL do tungstato de cálcio irradiado por Raios X ao fato de que na cerâmica o efeito de auto absorção ocorre com mais intensidade.

5 – CONCLUSÕES

A rota de síntese do pó cristalino e da cerâmica apresentada no capítulo 3 deste trabalho resultou na obtenção do CaWO_4 com fase única, como pode ser verificado nos resultados de difratometria de raios-X. Foram obtidos cristais micrométricos, com tamanhos da ordem de $1\mu\text{m}$ para o pó e $10\mu\text{m}$ para a cerâmica.

A partir do estudo da intensidade de cintilação em função da temperatura, foi verificado que o rendimento da radioluminescência do tungstato de cálcio diminui com o aumento da temperatura, variando lentamente para temperaturas abaixo de -25°C e mais acentuadamente para a faixa de temperatura entre -25°C e 126°C .

No intervalo de -25°C e 126°C a luminescência da cerâmica apresenta uma taxa de variação maior que a do pó. Esse efeito se inverte para temperaturas acima de -25°C , de modo que a intensidade relativa da radioluminescência a 126°C é de 50% para a cerâmica e 40% para o pó cristalino.

Observou-se uma alteração nos espectros de RL com o aumento da temperatura, os picos foram deslocados para zonas mais energéticas e as bandas de emissão foram alargadas devido ao aumento de temperatura que fornece mais energia aos elétrons, possibilitando um aumento na probabilidade de ocorrência de emissão não radiativa.

Observou-se que quando submetida á excitação por raios-X, a cerâmica tem um pico de RL de intensidade relativa mais baixa, centrado em 440nm em comparação com a emissão do pó cristalino. Este fenômeno está relacionado com o aumento da capacidade de auto absorção de luz pela cerâmica. A cerâmica de CaWO_4 mostrou maior absorção óptica próximo de 400nm . O gap óptico foi estimado experimentalmente pela análise do espectro de absorbância UV-VIS em aproximadamente $4,4\text{eV}$.

REFERÊNCIAS

ANICETE-SANTOS, M.; PICON, F. C.; ALVES, C. N.; PIZANI, P. S.; LONGO, E., **The role of short-range disorder in BaWO₄ crystals in the intense green photoluminescence**. J. Phys. Chem. 115, (2011), 12180-12186.

ANICETE-SANTOS, M.; ORHAN, E.; MAURERA, M. A. M. A.; SIMÕES, L. G. P.; SOUZA, A. G.; PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; VERELA, J. A.; ANDRÉS, J.; BELTRÁN, A.; LONGO, E. **Contribution of structural order-disorder to the green photoluminescence of PbWO₄**. Phys. Rev. B, 75, (2007), 165105.

ASHCROFT, N.W.; MERMIN, D.N. **Solid state physics**. Orlando, *Harcourt College Publisher* (1976).

CAVALCANTE, L. S.; LONGO, V. M.; SCZANCOSKI, J. C.; ALMEIDA, M. A. P.; BATISTA, A. A.; VARELA, J. A.; ORLANDI, M. O.; LONGO, E.; SIU LI, M. **Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence of CaWO₄ crystals**. Cryst. Eng. Comm. 14, (2012), 853-868.

CEBIM, M. A. **Parâmetros espectroscópicos teóricos e experimentais do cintilador Gd₂O₂S:Ce³⁺,Pr³⁺**. 2008. 265 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, São Paulo.

DERENZO, S. E.; WEBER, M. J.; BOURRET-COURCHESNE, E.; KLINTENBERG, M. K. **The quest for the ideal inorganic scintillator**. Nuclear instruments and methods in physics research. A, 505, (2003), 111-117.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal analysis**. Second edition, England, *J. Wiley & Sons* (1999).

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo, *iEditora* (2002).

NINKOVIĆ, J. **Investigation of CaWO_4 Crystals for Simultaneous Phonon-Light Detection in the CRESST Dark Matter Search**. 2005. 160 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Max Planck (Instituto Werner Heisenberg), Universidade Técnica de Munique, Munique, Alemanha.

OLIVEIRA, H. H. S. **Propriedades e mecanismos de cintilação dos materiais GdAlO_3 e $(\text{Gd,Lu})\text{AlO}_3$ dopados com Eu^{3+} , Tb^{3+} e Pr^{3+}** . 2011. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, São Paulo.

SANTOS, A. C. M. **Mecanismo de emissão luminescente nos cintiladores de BaY_2F_8 dopado com terras raras**. 2013. 110 f. Tese (Doutorado em Física) Núcleo de Pós Graduação em Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão.

SANTOS, M. A. C. **Espectroscopia UV-VIS de moléculas e sólidos**. In: Escola brasileira de estrutura eletrônica, IX, 2004, Salvador. Anais. Minicurso: Estrutura de moléculas e sólidos.

SILVA, M. S.; JESUS, L. M.; BARBOSA, L. B.; ARDILA, D. R.; ANDREETA, J. P.; SILVA, R. S. **Crucibleless crystal growth and radioluminescence study of calcium tungstate single crystal fiber**. Opt. Mater. 37, (2014), 51-54.

SILVA, M.S.; SOUZA, S.T.; SAMPAIO, D.V.; SANTOS, J.C.A.; FONSECA, E.J.S.; SILVA, R.S. **Conductive atomic force microscopy characterization of PTCR- BaTiO_3 laser-sintered ceramics**. J. Eur. Ceram. Soc. 36, 6, (2016), 1385–1389

SHARMA, K. G.; SINGH, N. S.; DEVI, Y. R.; SINGH, N. R.; SING, SH. D. **Effects of annealing on luminescence of $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles and its thermoluminescence study**. Journal of alloys and compound. 556, (2013), 94-101.

TIAN, Y.; CHEN, B.; YU, H.; HUA, R.; LI, X.; SUN, J.; CHENG, L.; ZHONG, H.; ZHANG, J.; ZHENG, Y.; YU, T.; HUANG, L. **Controllable synthesis and luminescent properties of three-dimensional nanostructured $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$**

microspheres. Journal of colloid and interface. 360, (2011), 586-592.

VIEIRA, E. G.; SOUZA, P. A. A.; MATOS, J. M. E.; SANTOS, M. R. M. C. **Síntese pelo método da coprecipitação e caracterização estrutural do tungstato de cálcio com estrutura tipo scheelita.** Cerâmica. 59, (2013), 417-425.

WENDHAUSEN, P. A. P. **Análises Térmicas.** Universidade Federal de Santa Catarina. Santa Catarina 2002.

YAKOVYNA, V.; MATKOVSKII, A.; SUGAK, D.; SOLSKII, I.; NOVOSAD, S. **Effects of annealing on calcium tungstate crystals.** Radiation measurements. 38, (2004), 404-406.

YUAN, L.; YU, J.; WANG, S.; HUANG, K.; REN, X.; SUN, Y.; WU, X.; FENG, S. **UV-VIS absorption shift of mixed valence state tungstate oxide: $\text{Ca}_{0,72}\text{La}_{0,28}\text{WO}_4$.** Materials letters. 143, (2015), 212-214

ZHAI, R.; WANG, H.; YAN, H.; YOSHIMURA, M. **Preparation of crystalline CaWO_4 thin films by chemical bath deposition.** Journal of crystal growth. 289, (2006), 647-651.

APÊNDICE A – PRODUÇÃO CIENTÍFICA NA ÁREA

- Artigos aceitos para publicação

CARVALHO, E. S.; SOARES, V. A.; OLIVEIRA, C. A.; PAIVA, G. E. R.; SILVA, R. S.; SILVA, M. S. **Radioluminescence study of calcium tungstate crystalline powders and ceramics**. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2017. 1-5. DOI: 10.1111/ijac.12686

- Resumos publicados em anais de congressos

CARVALHO, E. S.; SOARES, V. A.; SILVA, M. S. **UM ESTUDO SOBRE A RADIOLUMINESCÊNCIA DO TUNGSTATO DE CÁLCIO**. In: XI JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2016, Ouricuri. <http://periodicos.ifsertao-pe.edu.br/ocs2/index.php/jinci/jince2016/paper/view/3846/724>.

SOARES, V. A.; BATISTA, J. S.; CARVALHO, E. S.; SILVA, M. S. **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE TERMISTORES NTC DE MANGANATO DE NÍQUEL (NIMN2O4)**. In: XI JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2016, Ouricuri. <http://periodicos.ifsertao-pe.edu.br/ocs2/index.php/jinci/jince2016/paper/view/3737/710>.

BATISTA, J. S.; SOARES, V. A.; CARVALHO, E. S.; SILVA, M. S. **CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DE CERÂMICA VERMELHA ENCONTRADAS NA CIDADE DE SALGUEIRO/PE**. In: XI CONGRESSO NORTE NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO, 2016, Maceió. <http://www.ifsertao-pe.edu.br/images/Reitoria/1-Editais/2016/Novembro/TRABALHOS-APROVADOS-IF-SERTAO-CONNEPI.pdf>