JOSÉ FRANCISCO SOUSA BITENCOURT

Produção e Caracterização de Óxido de Alumínio, Aluminato de Magnésio e Filmes Finos de Óxido de Alumínio para Aplicações em Radioterapia e Dosimetria Ambiental

SÃO PAULO

2013

JOSÉ FRANCISCO SOUSA BITENCOURT

Produção e Caracterização de Óxido de Alumínio, Aluminato de Magnésio e Filmes Finos de Óxido de Alumínio para Aplicações em Radioterapia e Dosimetria Ambiental

> Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção de título de doutor em Ciências.

Área de concentração: Microeletrônica.

Orientadora: Sonia Hatsue Tatumi.

SÃO PAULO

2013

Nome: José Francisco Sousa Bitencourt.

Título: Desenvolvimento de Dosímetros em Filmes Finos Luminescentes de Óxido de Alumínio para Aplicações em Radioterapia e Dosimetria Ambiental.

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção de título de doutor em Ciências.

Aprovado em:		
Banca Examinadora		
Prof. Dr		_Instituição:
Conceito:	_Assinatura:	
Prof. Dr		_Instituição:
Conceito:	_Assinatura:	
Prof. Dr		_Instituição:
Conceito:	_Assinatura:	
Prof. Dr		_Instituição:
Conceito:	_Assinatura:	

A minha avó Célia Garcia de Sousa, que partiu enquanto eu estava longe e sem que eu pudesse me despedir, e que agora deve saber dos segredos que todos queríamos descobrir em vida.

Ao meu tio e padrinho Jani Silva. Descanse em paz, tio. Obrigado por ter feito parte da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Palavras são poucas e insuficientes para agradecer a todas as pessoas que me ajudaram e me apoiaram durante os mais de cinco anos de pesquisa de doutorado. Não foram anos fáceis e muitos foram os impedimentos para a conclusão deste trabalho; impedimentos que, sem dúvida, comprometeram a qualidade final. Se esta seção tem alguma finalidade e, se porventura, alguém o ler no futuro, gostaria de expressar a minha gratidão especial a Davinson Mariano da Silva, Vanessa Duarte Del Cacho, Thiago Alexandre Alves de Assumpção, Diego Silvério da Silva, Francisco Bonfim, Katia Alessandra Gonçalves, René Rojas Rocca, Maurício Eiji Camilo, Giordano Bruno, Alexandre Ventieri e Augusto Magar, pessoas que me mostraram que se pode trabalhar em pesquisa sem deixar que seu ego e ganância ditem seus atos, algo que parece ser difícil hoje em dia, e que se pode ajudar um colega em dificuldades sem esperar algo em retorno. Espero que os anos futuros não estraguem a nossa amizade e não corrompam nossas almas.

Agradeço também aos outros colegas de laboratório: Elton, Fabrício, Caroline, Natália e Yasmim.

Agradeço também de forma especial a Eduardo Gardenalli Yukihara, que me recebeu e me orientou durante a minha estada na Oklahoma State University e a Luiz Oliveira pela grande ajuda durante a minha estadia.

Agradeço a minha orientadora de quase dez anos profa. Sonia Hatsue Tatumi, pela paciência e comprometimento com o trabalho, mas principalmente pela paciência.

Agradeço a profa. Linda Caldas e Maíra Yoshizumi, ambas do Laboratório de Metrologia das Radiações (GMR) do IPEN-SP, pela utilização de equipamentos e apoio na reta final deste trabalho.

Finalmente, agradeço o apoio da minha namorada Eliana Ribeiro Borges, por seu apoio e carinho, sem os quais dificilmente teria terminado este trabalho.

RESUMO

Medidas de Termoluminescência (TL), Luminescência Opticamente Estimulada (LOE), EPR (Ressonância Paramagnética de Elétron) e RL (Radioluminescência) foram obtidas de amostras de óxido de alumínio e óxido de alumínio dopado com magnésio. As amostras foram calcinadas em três diferentes temperaturas (1100, 1350 e 1600 °C) para observar a variação do comportamento das propriedades luminescentes. Ao final, constatou-se que a temperatura de calcinação é um parâmetro de grande importância para a produção de materiais dosimétricos, pois a amostra com melhores resultados LOE foi o material sem dopante tratada a 1600 °C.

Em trabalhos anteriores, a composição de óxido de alumínio dopado com magnésio havia apresentado nanoestruturas de aluminato de magnésio, observadas através de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), que influenciaram a sensibilidade do material à radiação. Amostras de aluminato de magnésio puro e dopado com terrasraras foram obtidas na forma de pó e calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C. Medidas de TL e LOE de amostras irradiadas com fonte de partículas β foram analisadas e comparadas com resultados de EPR e Difração de Raios-X (DRX). Como resultado, foi concluído que, nas condições trabalhadas, somente o elemento gadolínio proporcionou aumento de emissão LOE e TL no espectro visível. DRX indicou a formação dos compostos Al₅Er₃O₁₂ e Al₅Yb₃O₁₂; gadolínio e európio também formaram estruturas secundárias que não puderam ser determinadas.

A partir do óxido de alumínio em pó, foram produzidos alvos para deposição de filmes finos empregando um sistema de *sputtering magnetron* e lâminas de silício monocristalino (100) tipo P para substrato. Parâmetros de deposição e de tratamento térmico foram variados de modo a produzir amostras com diferentes características. Curvas de TL foram levantadas e analisadas com relação aos resultados de DRX. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas de algumas amostras para visualizar o estado dos filmes depositados após tratamentos térmicos de 500 e 1100 °C. Resultados mostraram a formação de picos de difração de α -Al₂O₃ em al-

gumas das amostras espessas. Medidas de TL de amostras expostas à radiação ambiente exibiram picos de emissão em posições que variaram de acordo com a composição e espessura do filme depositado.

ABSTRACT

Thermoluminecent (TL), Optically Stimulated Luminescence (OSL), EPR (Electron spin Resonance) and Radioluminescence (RL) measurements were obtained from aluminum oxide and magnesium doped aluminum oxide samples. The samples were calcinated at three different temperatures (1100, 1350 and 1600 °C) in order to observe variation of luminescent properties. As results, it was found that the calcination temperature is of great importance in the production of dosimetric materials, since the undoped sample calcinated at 1600 °C showed the highest sensibility.

In early works, magnesium doped aluminum oxide samples exhibited the formation of nanostructured layer composed by magnesium aluminate, observed using Transmission Electron Microscopy (TEM), which induced an increase of the luminescent properties. Samples of undoped and rare-earths doped magnesium aluminate, calcinated at 1100, 1350 and 1600 °C, were produced. TL and OSL measurements were obtained from irradiated aliquots, analyzed and compared to EPR and XRD results. Results showed that, under the parameters used in this work, only gadolinium doped samples exhibited increase in TL and OSL emissions. XRD indicated the formation of Al₅Er₃O₁₂ and Al₅Yb₃O₁₂ structures in doped samples; gadolinium and europium doped samples also showed new structures, which couldn't be identified.

Powder aluminum oxide was used to produce deposition targets, which were employed in the deposition of thin films over P type monocrystalline silicon (100) wafers. Variations of deposition parameters and heat treatment induced the formation of thin films with different characteristics, observed by XRD and luminescent analysis (TL). XRD results indicated the occurrence of alpha-Al₂O₃ in some of the thick films. Samples exposed to natural radiation produced TL emission in the visible spectrum.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BC	Banda de Condução
BP	Banda Proibida
BV	Banda de Valência
DRX	Difração de raios-X
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
ESR	Electron Spin Resonance
FATEC-SP	Faculdade de Tecnologia de São Paulo
GMR	Gerência de Metrologia das Radiações
IFUSP	Instituto de Física da Universidade de São Paulo
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
LACIFID	Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação
LOE	Luminescência Opticamente Estimulada
LSI	Laboratório de Sistemas Integráveis
ΜΕΤ	Microscopia Eletrônica de Transmissão
METAR	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ΡΜΤ	Tubo fotomultiplicador (photomultiplier tube)
POLI-USP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
RF	Radiofrequência
RL	Radioluminescência
SEI	Microscopia Eletrônica de Varredura (Secondary Electrons Imaging)
TL	Termoluminescência
TL UV	Medida de Termoluminescência no espectro ultravioleta
TL VIS	Medida de Termoluminescência no espectro visível
UV	(radiação) ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

P _{base}	Pressão de base; menor pressão antes de injetar gás de processo
P _{trabalho}	Pressão de trabalho ou a pressão mantida durante a deposição
V _{rotação}	Velocidade de rotação do carrossel de amostras
λ	Comprimento de onda
E _{AT}	Energia de ativação de centros de aprisionamento de cargas móveis

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – MODELO DE DECAIMENTO DO NÚCLEO DE ESTRÔNCIO-90
FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO DA PREDOMINÂNCIA RELATIVA ENTRE AS INTERAÇÕES DO TIPO
FOTOELÉTRICA (PE REGION), ESPALHAMENTO COMPTON (COMPTON REGION) E PRODUÇÃO DE
PARES (PP REGION). AS LINHAS ENTRE AS REGIÕES INDICAM ONDE AS SEÇÕES DE CHOQUE SÃO
IGUAIS. (ABDEL-RAHMAN & PODGORSAK, 2010)31
FIGURA 3 – MODELO DE BANDAS DE ENERGIA CONSIDERANDO A PRESENÇA DE UM ÚNICO CENTRO DE
APRISIONAMENTO (TC) E UM ÚNICO CENTRO DE RECOMBINAÇÃO (CENTRO-F)
FIGURA 4 – MODELO ATÔMICO DO ÓXIDO DE ALUMÍNIO (AL $_2O_3$), ONDE AS ESFERAS DE COR CINZA
REPRESENTAM ÁTOMOS DE ALUMÍNIO E, AS VERMELHAS, ÁTOMOS DE OXIGÊNIO
FIGURA 5 – ESTRUTURA ATÔMICA DO ALUMINATO DE MAGNÉSIO, QUE É COMPOSTO POR ÁTOMOS DE
MAGNÉSIO (ESFERA VERDE), ALUMÍNIO (ESFERAS CINZA) E OXIGÊNIO (ESFERAS VERMELHAS)36
FIGURA 6 – AMOSTRA DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO NA PLACA VÍTREA, QUE SERVE COMO PORTA-AMOSTRAS
DO EQUIPAMENTO DE DRX49
FIGURA 7 – EQUIPAMENTO DE EPR SEMELHANTE AO UTILIZADO PARA AS MEDIDAS DAS AMOSTRAS DE
ALUMINATO DE MAGNÉSIO. FONTE: WWW.ANALYTIK.DE50
FIGURA 8 – BÉQUER CONTENDO POLIÉSTER, PRODUZIDO APÓS MISTURA DE ÁCIDO CÍTRICO E NITRATO
DE ALUMÍNIO EM ETILENOGLICOL. ESTE POLÍMERO, DEPOIS DE CALCINADO, FORMA MATERIAL
CERÂMICO EM PÓ53
FIGURA 9 – PREPARAÇÃO DE ALVO DE DEPOSIÇÃO COMPOSTO POR ÓXIDO DE ALUMÍNIO (MATERIAL
BRANCO) DENTRO DO MOLDE PARA COMPACTAÇÃO54
FIGURA 10 – IMAGEM DE UM ALVO DE DEPOSIÇÃO TRATADO EM TEMPERATURA INFERIOR AO
NECESSÁRIO PARA QUE RESISTISSE AO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO E INUTILIZADO DEVIDO AO
APARECIMENTO DE TRINCAS PROFUNDAS55
FIGURA 11 – IMAGEM DE UM ALVO DE DEPOSIÇÃO QUE, PRODUZIDO COM OS PARÂMETROS
ADEQUADOS, SUPORTOU SATISFATORIAMENTE O PROCESSO DE DEPOSIÇÃO, SEM
APARECIMENTO DE TRINCAS OU ENCOLHIMENTO55
FIGURA 12 – IMAGEM DE LAMÍNULAS DE SILÍCIO MONOCRISTALINO QUE POSTERIORMENTE SERVIRIAM
COMO SUBSTRATO DE DEPOSIÇÃO NO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO
FIGURA 13 – SISTEMA DE DEPOSIÇÃO POR SPUTTERING DO TIPO MAGNETRON, UTILIZADO PARA
PRODUZIR AS AMOSTRAS DESTE TRABALHO58
FIGURA 14 – IMAGEM DAS LAMÍNULAS DE SILÍCIO AFIXADAS AO CARROSSEL LOGO ACIMA DO ALVO DE
DEPOSIÇÃO
FIGURA 15 – IMAGEM DO ALVO DE DEPOSIÇÃO AFIXADO SOBRE O CÁTODO58

FIGURA 16 – IMAGEM DOS ALVOS A001A E A005 POSICIONADOS PARA CO-DEPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS
F021, F023 E F02563
FIGURA 17 – DIFRATÔMETRO DE RAIOS-X MODELO MINIFLEX II DA RIGAKU64
FIGURA 18 – INTERIOR DO DIFRATÔMETRO RIGAKU MINIFLEX II, COM O PORTA-AMOSTRAS AO CENTRO,
O TUBO DE GERAÇÃO DE RAIOS-X À ESQUERDA E O DETECTOR MÓVEL À DIREITA64
FIGURA 19 – MODELO ENERGÉTICO DO CENTRO DE RECOMBINAÇÃO OU CENTRO LUMINESCENTE,
MOSTRANDO A ENERGIA POTENCIAL (E) EM FUNÇÃO DA SEPARAÇÃO ENTRE OS ÍONS . R $_{ m 0}$
REPRESENTA A POSIÇÃO DE REPOUSO NO ESTADO FUNDAMENTAL. OS POTENCIAIS DO ESTADO
FUNDAMENTAL (G) E EXCITADO (E) PODEM SE IGUALAR PARA UMA DETERMINADA POSIÇÃO R.
(YUKIHARA & MCKEEVER, 2011)95
FIGURA 20 – IMAGEM DE MEV DA AMOSTRA F015B
FIGURA 21 – IMAGEM DE MEV DA AMOSTRA F015C132
FIGURA 22 – AMOSTRA F007. ALÉM DO FILME DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO DEPOSITADO, PEQUENA REGIÃO
DA LÂMINA É VISÍVEL

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 – EXEMPLO DE ESPECTRO DE EPR E DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE UMA DAS LINHAS
DE ABSORÇÃO: POSIÇÃO E INTENSIDADE51
GRÁFICO 2 – MEDIDAS DE TL DA AMOSTRA AL $_2O_3$ CALCINADA A 1100 °C NOS ESPECTROS VISÍVEL (A) E
UV (B), PARA ALÍQUOTAS DE 2, 5 E 10 MG68
GRÁFICO 3 – MEDIDAS DE TL DAS AMOSTRAS AL $_2$ O $_3$ CALCINADAS A 1100, 1350 E 1600 °C NOS
ESPECTROS VISÍVEL (A) E UV (B)68
GRÁFICO 4 – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DA EMISSÃO TL NOS ESPECTROS VISÍVEL (A) E UV (B)69
GRÁFICO 5 – (A) CURVA OSL DA AMOSTRA AL_2O_3 (1600 °C) PARA DOSES DE 1 A 100 S DE EXPOSIÇÃO. (B)
CURVA DE CALIBARAÇÃO PARA AS AMOSTRAS NÃO DOPADAS CALCINADAS A 1100. 1350 E
1600 °C
GRÁFICO 6 – ESPECTRO DE EPR DE CAMPO TOTAL DAS AMOSTRAS AL $_2O_3$ CALCINADAS A 1100, 1350 E
1600 °C
GRÁFICO 7 – ESPECTRO DE EPR DE CAMPO CENTRAL DAS AMOSTRAS AL_2O_3 CALCINADAS A 1100, 1350 E
1600 °C
GRÁFICO 8 – ESPECTRO DE RL DAS AMOSTRAS AL ₂ O ₃ (1100 °C), AL ₂ O ₃ (1350 °C) E AL ₂ O ₃ (1600 °C)73
GRÁFICO 9 – MEDIDAS DE TL DAS AMOSTRAS AL $_2O_3$: MG CALCINADAS A 1100, 1350 E 1600 °C NOS
ESPECTROS VISÍVEL (A) E UV (B). (C) CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS PICOS DE EMISSÃO NO
ESPECTRO VISÍVEL DA AMOSTRA AL $_2O_3$: MG. (D) CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS PICOS DE EMISSÃO
NO ESPECTRO UV DA AMOSTRA AL ₂ O ₃ : MG74
GRÁFICO 10 – (A) CURVAS DE DECAIMENTO OSL DA AMOSTRA AL_2O_3 : MG (1600°C) PARA DOSES DE 1 A
100 S DE EXPOSIÇÃO. (B) CURVAS DE CALIBRAÇÃO DAS MEDIDAS DE OSL DAS AMOSTRAS AL $_2$ O $_3$:
MG (1100°C), AL ₂ O ₃ : MG (1350°C) E AL ₂ O ₃ : MG (1600°C)75
GRÁFICO 11 – ESPECTRO DE EPR DE CAMPO TOTAL DAS AMOSTRAS AL_2O_3 : $MG_{4MOL\%}$ CALCINADAS A
1100, 1350 E 1600 °C76
GRÁFICO 12 – ESPECTRO DE EPR DE CAMPO CENTRAL DAS AMOSTRAS AL_2O_3 : $MG_{4MOL\%}$ CALCINADAS A
1100, 1350 E 1600 °C77
GRÁFICO 13 – ESPECTRO DE EPR DE CAMPO CENTRAL DAS AMOSTRAS AL_2O_3 : $MG_{4MOL\%}$ CALCINADAS A
1100, 1350 E 1600 °C77
GRÁFICO 14 – ESPECTROS DE EMISSÃO RL DE AMOSTRAS AL_2O_3 : MG CALCINADAS A 1100, 1350 E
1600 °C
GRÁFICO 15 – COMPARAÇÃO DE DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE ALUMINATO DE MAGNÉSIO
(MGAL ₂ O ₄) CALCINADAS A 1100, 1350 E 1600 °C80

GRÁFICO 16 - COMPARAÇÃO DE DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE ALUMINATO DE MAGNÉSIO
DOPADO COM ÉRBIO (MGAL ₂ O ₄ : ER _{1MOL%}) CALCINADAS A 1100, 1350 E 1600 °C81
GRÁFICO 17 - COMPARAÇÃO DE DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE ALUMINATO DE MAGNÉSIO
DOPADO COM EURÓPIO (MGAL ₂ O ₄ : EU _{1MOL%}) CALCINADAS A 1100, 1350 E 1600 °C81
GRÁFICO 18 – COMPARAÇÃO DE DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE ALUMINATO DE MAGNÉSIO
DOPADO COM GADOLÍNIO (MGAL ₂ O ₄ : GD _{1MOL%}) CALCINADAS A 1100, 1350 E 1600 °C82
GRÁFICO 19 – COMPARAÇÃO DE DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE ALUMINATO DE MAGNÉSIO
DOPADO COM ITÉRBIO (MGAL ₂ O ₄ : YB _{1MOL%}) CALCINADAS A 1100, 1350 E 1600 °C82
GRÁFICO 20 – ESPECTRO DE EPR DE CAMPO TOTAL DAS AMOSTRAS MGAL ₂ O ₄ CALCINADAS A 1100, 1350
E 1600 °C
GRÁFICO 21 – ESPECTRO DE EPR DE CAMPO CENTRAL DAS AMOSTRAS MGAL $_2O_4$ CALCINADAS A 1100,
1350 E 1600 °C85
GRÁFICO 22 – ESPECTRO DE EPR DE CAMPO TOTAL DAS AMOSTRAS MGAL ₂ O ₄ : $ER_{1MOL\%}$ CALCINADAS A
1100, 1350 E 1600 °C
GRÁFICO 23 – ESPECTRO DE EPR DE CAMPO CENTRAL DAS AMOSTRAS MGAL ₂ O ₄ : ER _{1MOL%} CALCINADAS A
1100, 1350 E 1600 °C
GRÁFICO 24 – ESPECTRO DE EPR DE CAMPO TOTAL DAS AMOSTRAS MGAL ₂ O ₄ : EU _{1MOL%} CALCINADAS A
1100, 1350 E 1600 °C
GRÁFICO 25 – ESPECTRO DE EPR DE CAMPO CENTRAL DAS AMOSTRAS MGAL ₂ O ₄ : EU _{1MOL%} CALCINADAS A
1100, 1350 E 1600 °C
GRÁFICO 26 – ESPECTRO DE EPR DE CAMPO TOTAL DAS AMOSTRAS MGAL ₂ O ₄ : $GD_{1MOL\%}$ CALCINADAS A
1100, 1350 E 1600 °C
GRÁFICO 27 – ESPECTRO DE EPR DE CAMPO CENTRAL DAS AMOSTRAS MGAL ₂ O ₄ : GD _{1MOL%} CALCINADAS
A 1100, 1350 E 1600 °C
GRÁFICO 28 – ESPECTRO DE EPR DE CAMPO TOTAL DAS AMOSTRAS MGAL ₂ O ₄ : YB _{1MOL%} CALCINADAS A
1100, 1350 E 1600 °C90
GRÁFICO 29 – ESPECTRO DE EPR DE CAMPO CENTRAL DAS AMOSTRAS MGAL ₂ O ₄ : YB _{1MOL%} CALCINADAS A
1100, 1350 E 1600 °C91
GRÁFICO 30 – MEDIDAS DE LOE DA AMOSTRA MGAL $_2O_4$ CALCINADAS A 1100, 1350 E 1600 °C (A, B E C,
RESPECTIVAMENTE). O CRESCIMENTO DA EMISSÃO EM FUNÇÃO DA DOSE DE RADIAÇÃO É
MOSTRADO EM D PARA AS TRÊS TEMPERATURAS DE CALCINAÇÃO93
GRÁFICO 31 – MEDIDAS DE TL NO ESPECTRO UV DA AMOSTRA MGAL ₂ O ₄ CALCINADAS A 1100, 1350 E
1600 °C (A, B E C, RESPECTIVAMENTE). D EXIBE A COMPARAÇÃO ENTRE AS EMISSÕES DAS
DIFERENTES AMOSTRAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO PARA UMA MESMA
DOSE DE RADIAÇÃO94
GRÁFICO 32 – MEDIDAS DE TL NO ESPECTRO VIS DA AMOSTRA MGAL $_2O_4$ CALCINADAS A 1100, 1350 E
1600 °C (A, B E C, RESPECTIVAMENTE). D EXIBE A COMPARAÇÃO ENTRE AS EMISSÕES DAS

DIFERENTES AMOSTRAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO PARA UMA MESMA DOSE DE RADIAÇÃO......96 GRÁFICO 33 – MEDIDAS DE LOE DA AMOSTRA MGAL₂O₄: ER_{1MOL%} CALCINADAS A 1100, 1350 E 1600 °C (A, B E C, RESPECTIVAMENTE). O CRESCIMENTO DA EMISSÃO EM FUNÇÃO DA DOSE DE RADIAÇÃO GRÁFICO 34 – MEDIDAS DE TL NO ESPECTRO UV DA AMOSTRA MGAL₂O₄: ER_{1MOL%} CALCINADAS A 1100, 1350 E 1600 °C (A, B E C, RESPECTIVAMENTE). D EXIBE A COMPARAÇÃO ENTRE AS EMISSÕES DAS DIFERENTES AMOSTRAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO PARA UMA MESMA GRÁFICO 35 – MEDIDAS DE TL NO ESPECTRO VIS DA AMOSTRA MGAL₂O₄: ER_{1MOL%} CALCINADAS A 1100, 1350 E 1600 °C (A, B E C, RESPECTIVAMENTE). D EXIBE A COMPARAÇÃO ENTRE AS EMISSÕES DAS DIFERENTES AMOSTRAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO PARA UMA MESMA DOSE DE RADIAÇÃO......101 GRÁFICO 36 – MEDIDAS DE LOE DA AMOSTRA MGAL₂O₄: EU_{1MOL%} CALCINADAS A 1100, 1350 E 1600 °C (A, B E C, RESPECTIVAMENTE). O CRESCIMENTO DA EMISSÃO EM FUNÇÃO DA DOSE DE RADIAÇÃO É MOSTRADO EM D PARA AS TRÊS TEMPERATURAS DE CALCINAÇÃO.102 GRÁFICO 37 – MEDIDAS DE TL NO ESPECTRO UV DA AMOSTRA MGAL₂O₄: EU_{1MOL%} CALCINADAS A 1100, 1350 E 1600 °C (A, B E C, RESPECTIVAMENTE). D EXIBE A COMPARAÇÃO ENTRE AS EMISSÕES DAS DIFERENTES AMOSTRAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO PARA UMA MESMA DOSE DE RADIAÇÃO......103 GRÁFICO 38 – MEDIDAS DE TL NO ESPECTRO VIS DA AMOSTRA MGAL₂O₄: EU_{1MOL%} CALCINADAS A 1100, 1350 E 1600 °C (A, B E C, RESPECTIVAMENTE). D EXIBE A COMPARAÇÃO ENTRE AS EMISSÕES DAS DIFERENTES AMOSTRAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO PARA UMA MESMA DOSE DE RADIAÇÃO......104 GRÁFICO 39 – MEDIDAS DE LOE DA AMOSTRA MGAL₂O₄: GD_{1MOL%} CALCINADAS A 1100, 1350 E 1600 °C (A, B E C, RESPECTIVAMENTE). O CRESCIMENTO DA EMISSÃO EM FUNÇÃO DA DOSE DE RADIAÇÃO É MOSTRADO EM D PARA AS TRÊS TEMPERATURAS DE CALCINAÇÃO.105 GRÁFICO 40 – TESTE DE REPRODUTIBILIDADE DA AMOSTRA MGAL₂O₄: GD_{1MOL%} CALCINADA A 1600 °C. A INTENSIDADE DE EMISSÃO LOE (VERMELHO) É COLETADA A CADA CICLO DE TRATAMENTO TÉRMICO E IRRADIAÇÃO (4,0). UMA MEDIDA LOE É FEITA ANTES DA IRRADIAÇÃO (PRETO) PARA GARANTIR QUE O SINAL HAVIA SIDO ELIMINADO......106 GRÁFICO 41 – CURVAS DE EMISSÃO LOE DA AMOSTRA MGAL₂O₄: GD_{1MOL%} OBTIDAS COM TEMPO DE INTEGRAÇÃO (TI) DE 1 S (PRETO) E 0.16 S (VERMELHO) A PARTIR DE ALÍQUOTAS IRRADIADAS COM GRÁFICO 42 – MEDIDAS DE TL NO ESPECTRO UV DA AMOSTRA MGAL₂O₄: GD_{1MOL%} CALCINADAS A 1100, 1350 E 1600 °C (A, B E C, RESPECTIVAMENTE). D EXIBE A COMPARAÇÃO ENTRE AS EMISSÕES DAS DIFERENTES AMOSTRAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO PARA UMA MESMA DOSE DE RADIAÇÃO......108

GRÁFICO 43 – MEDIDAS DE TL NO ESPECTRO VIS DA AMOSTRA MGAL ₂ O ₄ : $GD_{1MOL\%}$ CALCINADAS A 1100,
1350 E 1600 °C (A, B E C, RESPECTIVAMENTE). D EXIBE A COMPARAÇÃO ENTRE AS EMISSÕES DAS
DIFERENTES AMOSTRAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO PARA UMA MESMA
DOSE DE RADIAÇÃO109
GRÁFICO 44 – MEDIDAS DE LOE DA AMOSTRA MGAL ₂ O ₄ : YB _{1MOL%} CALCINADAS A 1100, 1350 E 1600 °C
(A, B E C, RESPECTIVAMENTE). O CRESCIMENTO DA EMISSÃO EM FUNÇÃO DA DOSE DE RADIAÇÃO
É MOSTRADO EM D PARA AS TRÊS TEMPERATURAS DE CALCINAÇÃO
GRÁFICO 45 – MEDIDAS DE TL NO ESPECTRO UV DA AMOSTRA MGAL ₂ O ₄ : YB _{1MOL%} CALCINADAS A 1100,
1350 E 1600 °C (A, B E C, RESPECTIVAMENTE). D EXIBE A COMPARAÇÃO ENTRE AS EMISSÕES DAS
DIFERENTES AMOSTRAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO PARA UMA MESMA
DOSE DE RADIAÇÃO111
GRÁFICO 46 – MEDIDAS DE TL NO ESPECTRO VIS DA AMOSTRA MGAL ₂ O ₄ : YB _{1MOL%} CALCINADAS A 1100,
1350 E 1600 °C (A, B E C, RESPECTIVAMENTE). D EXIBE A COMPARAÇÃO ENTRE AS EMISSÕES DAS
DIFERENTES AMOSTRAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO PARA UMA MESMA
DOSE DE RADIAÇÃO112
GRÁFICO 47– COMPARAÇÃO DA EMISSÃO LOE DAS DIFERENTES COMPOSIÇÕES BASEADAS EM MGAL $_2O_4$
(SEM DOPANTE E DOPADAS COM EU, GD, YB E ER) PARA UMA MESMA DOSE DE RADIAÇÃO DE 16
GY E NAS TRÊS TEMPERATURAS DE CALCINAÇÃO: 1100, 1350 E 1600 °C113
GRÁFICO 48 – COMPARAÇÃO DA EMISSÃO TL NO ESPECTRO UV DAS DIFERENTES COMPOSIÇÕES
BASEADAS EM MGAL $_2O_4$ (SEM DOPANTE E DOPADAS COM EU, GD, YB E ER) PARA UMA MESMA
DOSE DE RADIAÇÃO DE 16 GY E NAS TRÊS TEMPERATURAS DE CALCINAÇÃO: 1100, 1350 E 1600 °C.
GRÁFICO 49 – COMPARAÇÃO DA EMISSÃO TL NO ESPECTRO VIS DAS DIFERENTES COMPOSIÇÕES
BASEADAS EM MGAL ₂ O ₄ (SEM DOPANTE E DOPADAS COM EU, GD, YB E ER) PARA UMA MESMA
DOSE DE RADIAÇÃO DE 16 GY E NAS TRÊS TEMPERATURAS DE CALCINAÇÃO: 1100, 1350 E 1600 °C.
GRÁFICO 50 – CURVA DE AUMENTO DA ESPESSURA DO FILME DE ACORDO COM O TEMPO DE
DEPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS F027, F029 E F031117
GRÁFICO 51 – DIFRATOGRAMAS OBTIDOS DO PORTA-AMOSTRAS (INFERIOR) E DO PORTA-AMOSTRAS
COM FITA ADESIVA USADA PARA SEGURAR AMOSTRAS (SUPERIOR)
GRÁFICO 52 – DIFRATOGRAMAS OBTIDOS DE LÂMINAS DE SILÍCIO MONOCRISTALINO, QUE SERVEM DE
SUBSTRATO PARA AS AMOSTRAS PRODUZIDAS, DE AMOSTRA SEM TRATAMENTO TÉRMICO
(INFERIOR) E TRATADAS A 500 °C (CENTRO) E 1100 °C (SUPERIOR)119
GRÁFICO 53 – DIFRATOGRAMAS DA FAMÍLIA DE AMOSTRAS F013, QUE INCLUI AMOSTRA SEM
TRATAMENTO TÉRMICO (F013A, INFERIOR) E AMOSTRAS TRATADAS A 500 °C (F013B, CENTRO) E
1100 °C (F013C, SUPERIOR)

GRÁFICO 54 – DIFRATOGRAMAS DA FAMÍLIA DE AMOSTRAS F015, QUE INCLUI AMOSTRA SEM
TRATAMENTO TÉRMICO (F015A, INFERIOR) E AMOSTRAS TRATADAS A 500 °C (F015B, CENTRO) E
1100 °C (F015C, SUPERIOR)
GRÁFICO 55 – DIFRATOGRAMAS DA FAMÍLIA DE AMOSTRAS F017, QUE INCLUI AMOSTRA SEM
TRATAMENTO TÉRMICO (F017A, INFERIOR) E AMOSTRAS TRATADAS A 500 °C (F017B, CENTRO) E
1100 °C (F017C, SUPERIOR)
GRÁFICO 56 – DIFRATOGRAMAS DA FAMÍLIA DE AMOSTRAS F019, QUE INCLUI AMOSTRA SEM
TRATAMENTO TÉRMICO (F019A, INFERIOR) E AMOSTRAS TRATADAS A 500 °C (F019B, CENTRO) E
1100 °C (F019C, SUPERIOR)
GRÁFICO 57 – DIFRATOGRAMAS DA FAMÍLIA DE AMOSTRAS F021, QUE INCLUI AMOSTRA SEM
TRATAMENTO TÉRMICO (F021A, INFERIOR) E AMOSTRAS TRATADAS A 500 °C (F021B, CENTRO) E
1100 °C (F021C, SUPERIOR)
GRÁFICO 58 – DIFRATOGRAMAS DA FAMÍLIA DE AMOSTRAS F023, QUE INCLUI AMOSTRA SEM
TRATAMENTO TÉRMICO (F023A, INFERIOR) E AMOSTRAS TRATADAS A 500 °C (F023B, CENTRO) E
1100 °C (F023C, SUPERIOR)
GRÁFICO 59 – DIFRATOGRAMAS DA FAMÍLIA DE AMOSTRAS F025, QUE INCLUI AMOSTRA SEM
TRATAMENTO TÉRMICO (F025A, INFERIOR) E AMOSTRAS TRATADAS A 500 °C (F025B, CENTRO) E
1100 °C (F025C, SUPERIOR)
GRÁFICO 60 – DIFRATOGRAMAS DA FAMÍLIA DE AMOSTRAS F027, QUE INCLUI AMOSTRA SEM
TRATAMENTO TÉRMICO (F027A, INFERIOR) E AMOSTRAS TRATADAS A 500 °C (F027B, CENTRO) E
1100 °C (F027C, SUPERIOR)
GRÁFICO 61 – DIFRATOGRAMAS DA FAMÍLIA DE AMOSTRAS F029, QUE INCLUI AMOSTRA SEM
TRATAMENTO TÉRMICO (F029A, INFERIOR) E AMOSTRAS TRATADAS A 500 °C (F029B, CENTRO) E
1100 °C (F029C, SUPERIOR)
GRÁFICO 62 – DIFRATOGRAMAS DA FAMÍLIA DE AMOSTRAS F031, QUE INCLUI AMOSTRA SEM
TRATAMENTO TÉRMICO (F031A, INFERIOR) E AMOSTRAS TRATADAS A 500 °C (F031B, CENTRO) E
1100 °C (F031C, SUPERIOR)
GRÁFICO 63 – DIFRATOGRAMAS DA FAMÍLIA DE AMOSTRAS F033, QUE INCLUI AMOSTRA SEM
TRATAMENTO TÉRMICO (F033A, INFERIOR) E AMOSTRA TRATADA A 1100 °C (F033C, SUPERIOR).
DEPOSIÇÃO EM SUBSTRATO PEQUENO POR 2 HORAS130
GRÁFICO 64 – DIFRATOGRAMAS DA FAMÍLIA DE AMOSTRAS F035, QUE INCLUI AMOSTRA SEM
TRATAMENTO TÉRMICO (F035A, INFERIOR) E AMOSTRA TRATADA A 1100 °C (F035C, SUPERIOR).
DEPOSIÇÃO EM SUBSTRATO MÉDIO POR 2 HORAS131
GRÁFICO 65 – DIFRATOGRAMAS DA FAMÍLIA DE AMOSTRAS F037, QUE INCLUI AMOSTRA SEM
TRATAMENTO TÉRMICO (F037A, INFERIOR) E AMOSTRA TRATADA A 1100 °C (F037C, SUPERIOR).
DEPOSIÇÃO EM SUBSTRATO GRANDE POR 2 HORAS
GRÁFICO 66 – DIFRATOGRAMAS MOSTRANDO A COMPARAÇÃO ENTRE AMOSTRAS DE FILME FINO DE
MESMA COMPOSIÇÃO E SEM TRATAMENTO TÉRMICO, MAS DEPOSITADAS EM SUBSTRATO:

PEQUENO (F033A, INFERIOR), MÉDIO (F035A, CENTRO) E GRANDE (F037A, SUPERIOR). DEPOSIÇÃO
DE 2 HORAS
GRÁFICO 67 – DIFRATOGRAMAS MOSTRANDO A COMPARAÇÃO ENTRE AMOSTRAS DE FILME FINO DE
MESMA COMPOSIÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICO (1100 °C), MAS DEPOSITADAS EM SUBSTRATO:
PEQUENO (F033C, INFERIOR), MÉDIO (F035C, CENTRO) E GRANDE (F037C, SUPERIOR). DEPOSIÇÃO
DE 2 HORAS
GRÁFICO 68 – DIFRATOGRAMAS DA FAMÍLIA DE AMOSTRAS F039, QUE INCLUI AMOSTRA SEM
TRATAMENTO TÉRMICO (F039A, INFERIOR) E AMOSTRA TRATADA A 1100 °C (F039C, SUPERIOR).
DEPOSIÇÃO EM SUBSTRATO PEQUENO POR 4 HORAS136
GRÁFICO 69 – DIFRATOGRAMAS DA FAMÍLIA DE AMOSTRAS F041, QUE INCLUI AMOSTRA SEM
TRATAMENTO TÉRMICO (F041A, INFERIOR) E AMOSTRA TRATADA A 1100 °C (F041C, SUPERIOR).
DEPOSIÇÃO EM SUBSTRATO MÉDIO POR 4 HORAS137
GRÁFICO 70 – DIFRATOGRAMAS DA FAMÍLIA DE AMOSTRAS F043, QUE INCLUI AMOSTRA SEM
TRATAMENTO TÉRMICO (F043A, INFERIOR) E AMOSTRA TRATADA A 1100 °C (F043C, SUPERIOR).
DEPOSIÇÃO EM SUBSTRATO GRANDE POR 4 HORAS138
GRÁFICO 71 – DIFRATOGRAMAS MOSTRANDO A COMPARAÇÃO ENTRE AMOSTRAS DE FILME FINO DE
MESMA COMPOSIÇÃO E SEM TRATAMENTO TÉRMICO, MAS DEPOSITADAS EM SUBSTRATO:
PEQUENO (F039A, INFERIOR), MÉDIO (F041A, CENTRO) E GRANDE (F043A, SUPERIOR). DEPOSIÇÃO
DE 4 HORAS
GRÁFICO 72 – DIFRATOGRAMAS MOSTRANDO A COMPARAÇÃO ENTRE AMOSTRAS DE FILME FINO DE
MESMA COMPOSIÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICO (1100 °C), MAS DEPOSITADAS EM SUBSTRATO:
PEQUENO (F039C, INFERIOR), MÉDIO (F041C, CENTRO) E GRANDE (F043C, SUPERIOR). DEPOSIÇÃO
DE 4 HORAS
GRÁFICO 73 – DIFRATOGRAMAS DA FAMÍLIA DE AMOSTRAS F045, QUE INCLUI AMOSTRA SEM
TRATAMENTO TÉRMICO (F045A, INFERIOR) E AMOSTRA TRATADA A 1100 °C (F045C, SUPERIOR).
TRATAMENTO TÉRMICO (F045A, INFERIOR) E AMOSTRA TRATADA A 1100 °C (F045C, SUPERIOR). DEPOSIÇÃO EM SUBSTRATO PEQUENO POR 8 HORAS141
TRATAMENTO TÉRMICO (F045A, INFERIOR) E AMOSTRA TRATADA A 1100 °C (F045C, SUPERIOR). DEPOSIÇÃO EM SUBSTRATO PEQUENO POR 8 HORAS141 GRÁFICO 74 – DIFRATOGRAMAS DA FAMÍLIA DE AMOSTRAS F047, QUE INCLUI AMOSTRA SEM
TRATAMENTO TÉRMICO (F045A, INFERIOR) E AMOSTRA TRATADA A 1100 °C (F045C, SUPERIOR). DEPOSIÇÃO EM SUBSTRATO PEQUENO POR 8 HORAS141 GRÁFICO 74 – DIFRATOGRAMAS DA FAMÍLIA DE AMOSTRAS F047, QUE INCLUI AMOSTRA SEM TRATAMENTO TÉRMICO (F047A, INFERIOR) E AMOSTRA TRATADA A 1100 °C (F047C, SUPERIOR).
TRATAMENTO TÉRMICO (F045A, INFERIOR) E AMOSTRA TRATADA A 1100 °C (F045C, SUPERIOR). DEPOSIÇÃO EM SUBSTRATO PEQUENO POR 8 HORAS
TRATAMENTO TÉRMICO (F045A, INFERIOR) E AMOSTRA TRATADA A 1100 °C (F045C, SUPERIOR). DEPOSIÇÃO EM SUBSTRATO PEQUENO POR 8 HORAS
TRATAMENTO TÉRMICO (F045A, INFERIOR) E AMOSTRA TRATADA A 1100 °C (F045C, SUPERIOR). DEPOSIÇÃO EM SUBSTRATO PEQUENO POR 8 HORAS
TRATAMENTO TÉRMICO (F045A, INFERIOR) E AMOSTRA TRATADA A 1100 °C (F045C, SUPERIOR). DEPOSIÇÃO EM SUBSTRATO PEQUENO POR 8 HORAS
TRATAMENTO TÉRMICO (F045A, INFERIOR) E AMOSTRA TRATADA A 1100 °C (F045C, SUPERIOR). DEPOSIÇÃO EM SUBSTRATO PEQUENO POR 8 HORAS
TRATAMENTO TÉRMICO (F045A, INFERIOR) E AMOSTRA TRATADA A 1100 °C (F045C, SUPERIOR). DEPOSIÇÃO EM SUBSTRATO PEQUENO POR 8 HORAS
TRATAMENTO TÉRMICO (F045A, INFERIOR) E AMOSTRA TRATADA A 1100 °C (F045C, SUPERIOR). DEPOSIÇÃO EM SUBSTRATO PEQUENO POR 8 HORAS
TRATAMENTO TÉRMICO (F045A, INFERIOR) E AMOSTRA TRATADA A 1100 °C (F045C, SUPERIOR). DEPOSIÇÃO EM SUBSTRATO PEQUENO POR 8 HORAS

MESMA COMPOSIÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICO (1100 °C), MAS DEPOSITADAS EM SUBSTRATO:

PEQUENO (F045C, INFERIOR), MÉDIO (F047C, CENTRO) E GRANDE (F049C, SUPERIOR). DEPOSIÇÃO
DE 8 HORAS145
GRÁFICO 78 – CURVAS DE EMISSÃO TL VIS DAS AMOSTRAS F007B E F007C IRRADIADAS COM DOSE DE 1
GY (RADIAÇÃO-Γ), EM COMPARAÇÃO COM SUBSTRATOS NÃO DEPOSITADOS146
GRÁFICO 79 – CURVAS DE EMISSÃO TL VIS DAS AMOSTRAS F013A, F013B E F013C148
GRÁFICO 80 – CURVAS DE EMISSÃO TL VIS DAS AMOSTRAS F015A, F015B E F015C148
GRÁFICO 81 – CURVAS DE EMISSÃO TL VIS DAS AMOSTRAS F017B E F017C
GRÁFICO 82 – CURVAS DE EMISSÃO TL VIS DAS AMOSTRAS F019B E F019C. ALÉM DAS MEDIDAS COM
DOSE AMBIENTAL, SÃO MOSTRADOS TESTES DE IRRADIAÇÃO COM FONTES DE RADIAÇÃO B E UV.
GRÁFICO 83 - CURVAS DE COMPARAÇÃO DA EMISSÃO TL VIS DE AMOSTRAS PRODUZIDAS COM
DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO E TRATAMENTOS TÉRMICOS (AMOSTRAS F015, F017 E F019).
OS DADOS FORAM EXTRAÍDOS DO PICO DE EMISSÃO LOCALIZADO EM TORNO DE 420 °C150
GRÁFICO 84 - CURVAS DE EMISSÃO TL VIS DAS AMOSTRAS F021B E F021C. DEPOSIÇÃO POR 2 HORAS.
GRÁFICO 85 - CURVAS DE EMISSÃO TL VIS DAS AMOSTRAS F023B E F023C. DEPOSIÇÃO POR 4 HORAS.
GRÁFICO 86 - CURVAS DE EMISSÃO TL VIS DAS AMOSTRAS F025B E F025C. DEPOSIÇÃO POR 8 HORAS.
GRÁFICO 87 - CURVAS DE COMPARAÇÃO DA EMISSÃO TL VIS DE AMOSTRAS PRODUZIDAS COM
GRÁFICO 87 - CURVAS DE COMPARAÇÃO DA EMISSÃO TL VIS DE AMOSTRAS PRODUZIDAS COM DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO E TRATAMENTOS TÉRMICOS (AMOSTRAS F021, F023 E F025).
152 GRÁFICO 87 - CURVAS DE COMPARAÇÃO DA EMISSÃO TL VIS DE AMOSTRAS PRODUZIDAS COM DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO E TRATAMENTOS TÉRMICOS (AMOSTRAS F021, F023 E F025).
152 GRÁFICO 87 - CURVAS DE COMPARAÇÃO DA EMISSÃO TL VIS DE AMOSTRAS PRODUZIDAS COM DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO E TRATAMENTOS TÉRMICOS (AMOSTRAS F021, F023 E F025). 153 GRÁFICO 88 - CURVAS DE EMISSÃO TL VIS DAS AMOSTRAS F027B E F027C. 154 GRÁFICO 89 - CURVAS DE EMISSÃO TL VIS DAS AMOSTRAS F029B E F029C. 154
152 GRÁFICO 87 - CURVAS DE COMPARAÇÃO DA EMISSÃO TL VIS DE AMOSTRAS PRODUZIDAS COM DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO E TRATAMENTOS TÉRMICOS (AMOSTRAS F021, F023 E F025).
GRÁFICO 87 - CURVAS DE COMPARAÇÃO DA EMISSÃO TL VIS DE AMOSTRAS PRODUZIDAS COM DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO E TRATAMENTOS TÉRMICOS (AMOSTRAS F021, F023 E F025).
152 GRÁFICO 87 - CURVAS DE COMPARAÇÃO DA EMISSÃO TL VIS DE AMOSTRAS PRODUZIDAS COM DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO E TRATAMENTOS TÉRMICOS (AMOSTRAS F021, F023 E F025).
152 GRÁFICO 87 - CURVAS DE COMPARAÇÃO DA EMISSÃO TL VIS DE AMOSTRAS PRODUZIDAS COM DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO E TRATAMENTOS TÉRMICOS (AMOSTRAS F021, F023 E F025).
152 GRÁFICO 87 - CURVAS DE COMPARAÇÃO DA EMISSÃO TL VIS DE AMOSTRAS PRODUZIDAS COM DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO E TRATAMENTOS TÉRMICOS (AMOSTRAS F021, F023 E F025).
152 GRÁFICO 87 - CURVAS DE COMPARAÇÃO DA EMISSÃO TL VIS DE AMOSTRAS PRODUZIDAS COM DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO E TRATAMENTOS TÉRMICOS (AMOSTRAS F021, F023 E F025).
152 GRÁFICO 87 - CURVAS DE COMPARAÇÃO DA EMISSÃO TL VIS DE AMOSTRAS PRODUZIDAS COM DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO E TRATAMENTOS TÉRMICOS (AMOSTRAS F021, F023 E F025).
152 GRÁFICO 87 - CURVAS DE COMPARAÇÃO DA EMISSÃO TL VIS DE AMOSTRAS PRODUZIDAS COM DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO E TRATAMENTOS TÉRMICOS (AMOSTRAS F021, F023 E F025).

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PARÂMETROS DE PROCESSO PARA A ETAPA DE TERMOGRAVIMETRIA43
TABELA 2 – PARÂMETROS DE PROCESSO PARA A PRIMEIRA ETAPA DE CALCINAÇÃO44
TABELA 3 – PARÂMETROS DE PROCESSO PARA A SEGUNDA ETAPA DE CALCINAÇÃO44
TABELA 4 – AMOSTRAS PRODUZIDAS NO BRASIL E ANALISADAS NOS EUA
TABELA 5 – MEMORIAL DE ALVOS DE DEPOSIÇÃO PRODUZIDOS,
TABELA 6 – AMOSTRAS PRODUZIDAS NO INÍCIO DO PROJETO61
TABELA 7 – AMOSTRAS PRODUZIDAS COM PARÂMETROS E SUBSTRATOS NORMALIZADOS. OS
TRATAMENTOS TÉRMICOS NÃO ESTÃO INDICADOS NESTA TABELA62
TABELA 8 – PARÂMETROS DOS PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO MANTIDOS FIXOS PARA AMOSTRAS
PRODUZIDAS ENTRE F013 E F04963
TABELA 9 – VALORES DE FATOR G ENCONTRADOS NO ESPECTRO DE EPR DA AMOSTRA AL ₂ O ₃ 72
TABELA 10 – VALORES DE FATOR G ENCONTRADOS NO ESPECTRO DE EPR DA AMOSTRA AL ₂ O ₃ : MG _{4MOL%} .
TABELA 11 – COMPARAÇÃO DA POSIÇÃO DE PICOS DE BAIXA INTENSIDADE ENCONTRADOS EM
AMOSTRAS DOPADAS DE MGAL $_2O_4$ COM OS PRINCIPAIS PICOS DE DIFRAÇÃO DE COMPOSTOS DAS
TERRAS-RARAS USADAS COMO DOPANTES83
TABELA 12 – VALORES DE FATOR G ENCONTRADOS NO ESPECTRO DE EPR DA AMOSTRA MGAL ₂ O ₄ 91
TABELA 13 – DETERMINAÇÃO DE ESPESSURA E TAXA DE DEPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS F027, F029 E F031.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	4
RESUMO	5
ABSTRACT	7
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	8
LISTA DE SÍMBOLOS	9
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE GRÁFICOS	12
LISTA DE TABELAS	19
SUMÁRIO	20
<u>1.</u> INTRODUÇÃO	23
1.1. DOSIMETRIA	25
1.2. RADIAÇÕES IONIZANTES E FONTES RADIOATIVAS	26
1.3. Efeitos da Radiação no Corpo Humano	29
1.4. TERMOLUMINESCÊNCIA E LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA	29
1.5. Óxido de Alumínio (Al ₂ O ₃)	33
1.6. Aluminato de Magnésio (MgAl ₂ O ₄)	35
1.7. TECNOLOGIA DE FILMES FINOS	37
2. MATERIAIS E MÉTODOS	40
2.1. AL ₂ O ₃ E AL ₂ O ₃ : MG _{4MOL%}	40
2.1.1. Produção das amostras	40

2.1.1.1.	Obtenção da massa dos reagentes.	40
2.1.1.2	Obtenção da resina	42
2.1.1.3	Tratamentos térmicos	42
2.1.1.4	Dopagem	45
2.1.2.	CARACTERIZAÇÃO	46
2.2. A	ALUMINATO DE MAGNÉSIO (MGAL ₂ O ₄)	48
2.2.1.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	49
2.2.2.	Electron Paramagnetic Resonance (EPR)	49
2.2.3.	Medidas de Luminescência TL e LOE	51
2.3. F	ILMES FINOS	53
2.3. F2.3.1.	PRODUÇÃO DE ALVOS DE DEPOSIÇÃO	53 53
2.3. F2.3.1.2.3.2.	FINOS PRODUÇÃO DE ALVOS DE DEPOSIÇÃO PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS	53 53 56
 2.3. F 2.3.1. 2.3.2. 2.3.3. 	PRODUÇÃO DE ALVOS DE DEPOSIÇÃO Preparação dos Substratos Processo de Deposição por Sputtering Magnetron	53 53 56 57
 2.3. F 2.3.1. 2.3.2. 2.3.3. 2.3.4. 	PRODUÇÃO DE ALVOS DE DEPOSIÇÃO Preparação dos Substratos Processo de Deposição por Sputtering Magnetron Tratamentos Térmicos	53 53 56 57 60
 2.3. F 2.3.1. 2.3.2. 2.3.3. 2.3.4. 2.3.5. 	PRODUÇÃO DE ALVOS DE DEPOSIÇÃO PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS PROCESSO DE DEPOSIÇÃO POR SPUTTERING MAGNETRON TRATAMENTOS TÉRMICOS AMOSTRAS PRODUZIDAS	53 56 57 60 60
 2.3. F 2.3.1. 2.3.2. 2.3.3. 2.3.4. 2.3.5. 2.3.6. 	PRODUÇÃO DE ALVOS DE DEPOSIÇÃO PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS PROCESSO DE DEPOSIÇÃO POR SPUTTERING MAGNETRON TRATAMENTOS TÉRMICOS AMOSTRAS PRODUZIDAS DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	53 56 57 60 60 64
 2.3. F 2.3.1. 2.3.2. 2.3.3. 2.3.4. 2.3.5. 2.3.6. 2.3.7. 	PRODUÇÃO DE ALVOS DE DEPOSIÇÃO PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS PROCESSO DE DEPOSIÇÃO POR SPUTTERING MAGNETRON TRATAMENTOS TÉRMICOS AMOSTRAS PRODUZIDAS DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	53 56 57 60 60 64 65
 2.3. F 2.3.1. 2.3.2. 2.3.3. 2.3.4. 2.3.5. 2.3.6. 2.3.7. 2.3.8. 	PRODUÇÃO DE ALVOS DE DEPOSIÇÃO PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS PROCESSO DE DEPOSIÇÃO POR SPUTTERING MAGNETRON TRATAMENTOS TÉRMICOS AMOSTRAS PRODUZIDAS DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) MEDIDAS DE LUMINESCÊNCIA TL E LOE	 53 53 56 57 60 60 64 65 65

3. <u>RESULTADOS E DISCUSSÕES</u>

3.1. AL₂O₃ 67 3.1.1. TERMOLUMINESCÊNCIA (TL) 67 3.1.2. LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA (LOE) 69 3.1.3. ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE (EPR) 70 3.1.4. RADIOLUMINESCÊNCIA (RL) 72 3.2. AL₂O₃: MG 73 3.2.1. TERMOLUMINESCÊNCIA (TL) 73 3.2.2. LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA (LOE) 75 76 3.2.3. ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE (EPR) 3.2.4. RADIOLUMINESCÊNCIA (RL) 78 3.3. MGAL₂O₄ 79 79 3.3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) 3.3.2. ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE (EPR) 84 3.3.3. TL/LOE 92

67

PARTICIPAÇÃO DO GRUPO EM EVENTOS E TRABALHOS PUBLICADOS		
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		164
<u>4. CON</u>		160
4		
3.4.3. T	ermoluminescência (TL)	145
3.4.2. D	IFRAÇAO DE KAIOS-X (DRX)	117
3.4.1. N		116
3.4. FIL		116
5.5.3.0.		113
2226	Comparação Entre as Composiçãos	110
3.3.3.5.	MgAl ₂ O ₄ : Yb _{1mal9}	110
3.3.3.4.	MgAl ₂ O ₄ : Gd _{1mol%}	105
3.3.3.3.	MgAl ₂ O ₄ : Eu _{1mol%}	102
3.3.3.2.	MgAl ₂ O ₄ : Er _{1mol%}	97
3.3.3.1.	MgAl ₂ O ₄	92

1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho tem, por objetivo, produzir e estudar algumas composições de óxido de alumínio, aluminato de magnésio e óxido de alumínio na forma de filme fino, depositado sobre lâmina de silício monocristalino, além de avaliar a viabilidade desses materiais como dosímetros pessoal e ambiental. Ao longo desta seção, serão apresentadas informações pertinentes ao tema e aos materiais envolvidos na pesquisa, de forma a buscar maior entendimento com relação à motivação e aos resultados alcançados.

As amostras produzidas têm, por intenção, a finalidade de emprego como dosímetros luminescentes ou, em outras palavras, de materiais sensíveis à interação com radiações ionizantes. Como é de conhecimento comum, radiações ionizantes, ou de alta energia, provocam efeitos deletérios em tecidos vivos, podendo causar desde queimaduras até tumores cancerígenos e óbito. Entretanto, necessita-se de muitos anos de pesquisa para alcançar uma determinada composição que pode ser empregada em larga escala como dosímetro, como é o caso do material Al₂O₃: C, que foi desenvolvido no final da década de 1980 (Akselrod, Kortov, Kravetsky, & Gotlib, 1990) e vem sendo analisada desde então até os dias atuais (Rodriguez, Denis, Akselrod, Underwood, & Yukihara, 2011), mas que já vem sendo usada há anos como dosímetro.

Duas das técnicas usualmente empregadas para mensurar doses de radiação são Termoluminescência (TL) e Luminescência Opticamente Estimulada (LOE). A TL, proposta como técnica dosimétrica na década de 1950 (Cameron, Suntharalingam, & Kenney, 1968), vem aumentando sua área de aplicações, com o advento de novos materiais e equipamentos mais simples e de menor custo. A LOE, técnica mais recente, teve um desenvolvimento mais intenso na década de 1990, após o surgimento do material Al₂O₃: C. Mesmo sendo mais simples do que a TL e de fácil instalação, a LOE ainda não é aceita como técnica dosimétrica em muitos países, inclusive o Brasil, por questões legislativas.

Em trabalho anterior (Bitencourt J. S., 2008), as propriedades luminescentes de amostras de óxido de alumínio e óxido de alumínio dopado com magnésio foram estudadas. No en-

tanto, não houve um estudo da variação dessas propriedades luminescentes em função da temperatura de calcinação das amostras, que é parte do objetivo deste trabalho. Entretanto, imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), em conjunto com difração de elétrons, indicaram a presença de nanocristais de aluminato de magnésio na superfície de cristalitos de óxido de alumínio. Até onde pôde ser verificado, o aparecimento dessas nanoestruturas foi fundamental para o aumento da sensibilidade das amostras dopadas à radiação, produzindo mais luminescência para a mesma dose de radiação do que amostras não dopadas de óxido de alumínio. No entanto, havia ficado a dúvida de até que ponto o aluminato de magnésio participava do mecanismo de emissão e, por isso, amostras deste material foram produzidas pela mesma técnica usada na produção de óxido de alumínio.

Em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa, resultados das propriedades luminescentes de diversas composições de óxido de alumínio foram apresentados, levando em consideração o elemento dopante e sua concentração, o método empregado para produzir o material e a temperatura de calcinação (Tatumi, et al., 2012), sendo todas as amostras na forma de pó. Metal de transição e elementos terras-raras foram empregados para a produção de diferentes composições, como o magnésio (Bitencourt & Tatumi, 2009), neodímio (Bitencourt, Ventieri, Gonçalves, Pires, Mittani, & Tatumi, 2010) e itérbio/érbio (Gonçalves, Bitencourt, Mittani, & Tatumi, 2010).

O domínio da técnica de produção de material cerâmico em pó levou ao interesse pela tecnologia de filmes finos. É fato que filmes finos podem ser obtidos com alto grau de uniformidade de composição, além de permitir produção de amostras em larga escala, uma vez que os parâmetros de processo são definidos. Ao mesmo tempo, a técnica de fabricação de pó cerâmico deu ao projeto autossuficiência na produção de qualquer composição de alvo de deposição que fosse de interesse, também permitindo o uso de variados elementos dopantes que seriam inseridos na composição do alvo durante a sua fabricação.

Foram encontrados somente dois trabalhos com deposição de filme fino de óxido de alumínio para fins de dosimetria, sendo um deles sobre amostras irradiadas com fonte de partículas β e radiação UV (Villarreal-Barajas, Escobar-Alarcón, González, Camps, & Barboza-Flores, 2002) e, o outro, de amostras irradiadas somente com radiação UV (Escobar-Alarcón, Villagrán, Camps, Romero, Villarreal-Barajas, & González, 2003). Em ambos os artigos, produzidos por um mesmo grupo, amostras de filme fino de óxido de alumínio são produzidos pela técnica *laser ablation*, ou evaporação por laser, obtendo curvas de emissão TL utilizando um equipamento *Harshaw 4000*. Foi feito, também, estudo de estrutura (filme amorfo) e uniformidade de superfície, sem se aprofundar na questão dosimétrica. No entanto, os autores não se interessaram em estudar a possibilidade em se mudar a estrutura do filme para obter melhores resultados, um dos objetivos do presente trabalho. Mesmo trabalhando com filmes amorfos, os autores sujeitaram as amostras ao aquecimento de até 300 °C durante as análises por TL, empregando taxa de aquecimento bastante alta (10 °C.s⁻¹). Não houve, por parte dos autores, reportagem de que as amostras tenham cristalizado ou se desprendido do substrato após as medidas de TL.

1.1. DOSIMETRIA

A dosimetria é uma área da ciência que visa quantificar indiretamente a dose de radiação recebida por uma amostra de interesse (geralmente o próprio corpo humano). É indireta, pois se usa de materiais poliméricos ou cerâmicos para se mensurar o valor da exposição através da energia depositada no material, evitando assim a necessidade de analisar diretamente o tecido, o que exigiria remoção do tecido para análise.

Muitos materiais já foram e são usados para esta finalidade, como filmes poliméricos, LiF, Al₂O₃, CaSO₄ e outros (Zimmerman, 1977); e a razão pela qual muitos ainda são empregados é que existem muitas variáveis a se considerar antes de escolher um dosímetro para a aplicação. Algumas dessas variáveis são:

 Limites de doses: materiais de alta sensibilidade tendem a ter baixo limite superior de detecção ou ponto de saturação;

- Sistema dosimétrico: é o sistema que fará a leitura do material e que pode variar de tamanho, velocidade, sensibilidade à luz emitida pelo dosímetro, tamanho do dosímetro etc.;
- Natureza da radiação de interesse: caso haja diferentes radiações presentes, pode ser necessário usar mais de um tipo de dosímetro;
- Tempo de exposição: tempo médio a que a pessoa ou operário fica próximo a fontes de radiação;
- Custos: dosímetros de alta sensibilidade podem ser desnecessários dependendo das necessidades.

1.2. RADIAÇÕES IONIZANTES E FONTES RADIOATIVAS

Embora a definição possa variar de acordo com a área da ciência que a considera, a radiação ionizante é aquela que, ao interagir com a matéria, causa a ionização dos seus átomos constituintes. Para o caso dos campos da Dosimetria e Radiobiologia, áreas de interesse neste projeto, o ponto de interesse máximo é o corpo humano e, portanto, este serve como base de comparação.

Considerando que a ionização é a primeira das interações de fótons de alta energia com os átomos do corpo humano que pode gerar danos (em uma ordem crescente de energia), é importante conhecer a energia de ionização dos principais átomos constituintes, que são (em ordem decrescente de % em relação ao peso do corpo humano): oxigênio (67,7%), carbono (18,7%), hidrogênio (10,5%) e nitrogênio (3,1%) (Okuno & Yoshimura, 2010). Destes elementos, somente o carbono é ionizável à incidência de luz ultravioleta (UV), fazendo com que esse intervalo do espectro eletromagnético não seja considerado radiação ionizante no interesse da Radiobiologia e da Dosimetria. No entanto, materiais que servem como dosímetros podem apresentar em sua composição elementos que são mais facilmente ionizáveis e,

consequentemente, gerar luminescência. Entretanto, são conhecidos os efeitos nocivos de exposição da pele aos raios solares, embora se limitem a efeitos superficiais.

As fontes radioativas estão espalhadas em inúmeras aplicações industriais e áreas da ciência. Podem ser usadas em beneficiamento de alimentos (para maior duração), esterilização de equipamentos cirúrgicos, tratamentos radioterápicos e produção de energia elétrica (uso doméstico, industrial e veicular).

São materiais naturais ou artificiais que emitem radiação de alta energia (raios- γ e partículas- β , principalmente) oriunda da desintegração atômica de núcleos atômicos instáveis. A instabilidade do núcleo ocorre naturalmente em isótopos (átomos de mesmo número atômico, mas de massa diferente) de elementos pesados, como o urânio-235 (²³⁵U), isótopo do núcleo estável ²³⁸U, e é causada pelo excesso de prótons ou nêutrons.

Em caso de excesso de prótons, o núcleo pode atingir a estabilidade através de um dos seguintes fenômenos:

 Emissão de beta positivo (β⁺): o próton em excesso se converte em um nêutron, um pósitron e um neutrino;

$$^+_1p \rightarrow ^0_1n + ^+_0e + \nu$$

Captura de elétron: o próton em excesso captura um elétron próximo ao núcleo;

$$^+_1p + ^-_0e \rightarrow ^0_1n + \nu_e$$

• Decaimento alfa: núcleo pesado que se divide, gerando um núcleo um pouco mais leve e um núcleo ${}_{2}^{4}He^{2+}$;

$${}^{a}_{b}X \rightarrow {}^{a-4}_{b-2}Y + {}^{4}_{2}He^{2+}$$

Se o núcleo tiver excesso de nêutrons, a estabilidade é alcançada através de um dos seguintes fenômenos:

 Emissão de beta negativo (β⁻): o nêutron em excesso se converte em um próton, uma partícula β e um anti-neutrino;

$${}^{0}_{1}n \rightarrow {}^{+}_{1}p + {}^{-}_{0}e + \bar{\nu}$$

 Emissão de nêutrons: é a emissão espontânea de um nêutron de um núcleo excitado (*), que já havia sofrido algum decaimento;

$$\binom{a}{b}X^* \rightarrow \frac{a}{b-1}X + \frac{0}{1}n$$

A fonte de radiação mais comum a equipamentos de pesquisa para medidas de TL e LOE é a fonte- β de estrôncio e ítrio (⁹⁰Sr/⁹⁰Y), com o seguinte decaimento:



Figura 1 – Modelo de decaimento do núcleo de estrôncio-90.

Neste modelo, o núcleo de estrôncio-90 decai para um núcleo de ítrio-90 com meia-vida de 28,79 anos e gerando uma partícula β e um anti-neutrino, cujas energias somam 0,546 MeV (Johns & Cunningham, 1983). O núcleo de ítrio, por sua vez, decai para um núcleo estável de zircônio, liberando no processo uma partícula β e um anti-neutrino, com energias somadas de 2,28 MeV.

Fontes como essas são calibradas, de modo que a sua atividade (desintegrações por segundo ou Bequerels, Bq) seja conhecida e, posteriormente, são usadas com a finalidade de expor materiais que podem ser úteis como dosímetros pessoais.

1.3. EFEITOS DA RADIAÇÃO NO CORPO HUMANO

Como já comentado anteriormente, a interação da radiação com a matéria depende tanto da natureza ou constituição da matéria como da energia e natureza da radiação ionizante. Considerando que a energia é alta o suficiente para arrancar elétrons dos átomos constituintes, o problema se resume à penetração da radiação, à probabilidade de haver a absorção por parte dos átomos e quanta energia pode ser depositada pela radiação e suas consequências. Radiações de menor energia, como fontes de radiação alfa e beta, assim como UV profundo, têm pequena penetração na pele. Apesar de não danificar órgãos internos, toda a energia dos fótons é depositada na pele, gerando queimaduras e até tumores, dependendo da dose ou após exposição acumulada por alguns anos, dependendo das características físicas da pessoa (a presença de melanina retarda o aparecimento de tumores).

Radiações mais penetrantes, como os raios-X e radiação-γ, depositam muito menos energia, pois são muito mais penetrantes, podendo atravessar todo o corpo sem que sejam absorvidos. Por serem mais energéticas, entretanto, depositam mais energia por interação. Também, a alta penetração faz com que atinjam órgãos mais internos e sensíveis, como os órgãos reprodutores, a medula óssea e tecido nervoso (Okuno & Yoshimura, 2010).

1.4. TERMOLUMINESCÊNCIA E LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA

TL e LOE são duas técnicas luminescentes com diversas aplicações em diversas áreas da ciência, como a geocronologia, arqueologia e a dosimetria de radiação ionizante. As duas técnicas, como se verá mais adiante, são bastante parecidas no que tange às propriedades da amostra de interesse, sendo, em muitos casos, incorporadas em um mesmo equipamento.

Para se entender TL e LOE, devemos, a princípio, entender o modelo atômico, a estrutura atômica da matéria em questão, a natureza da radiação ionizante e fenômenos de interação fóton/matéria.

Embora existam trabalhos sobre TL e LOE de materiais amorfos e poliméricos, a grande maioria ainda se concentra em materiais cristalinos e policristalinos, devido à maior estabilidade física do material e menor ocorrência de luminescência espúria.

Existem três fenômenos principais de interação entre a radiação ionizante e a matéria; a ionização, o espalhamento Compton e a formação de pares.

Na **ionização**, os fótons incidentes de baixa energia são absorvidos por elétrons das eletrosferas externas dos átomos, que estão fracamente ligados aos seus núcleos. O **espalhamento Compton** ocorre quando fótons de energia intermediária se chocam com os elétrons, transferindo a eles parte de sua energia ou momento. Após o choque, o fóton é desviado de seu caminho original e está com energia menor que a anterior, sendo que a energia cinética adquirida pelo elétron deslocado mais a energia final do fóton é igual à energia inicial do fóton, ou seja, há a conservação de energia no sistema. Para energias altas, acima de 1,022 MeV, há possibilidade de ocorrer a **formação de pares**, que é a formação de um par elétron-pósitron quando o fóton passa perto do núcleo do átomo. Neste caso, toda a energia do fóton é convertida em massa e energia cinética. Se o fóton tem exatamente a energia de 1,022 MeV, o par elétron-pósitron é estacionário; caso a energia seja superior a 1,022 MeV, o elétron e o pósitron terão, individualmente, energia cinética igual a $\frac{E_0-1,022}{2}$ *MeV*; sendo E₀ a energia inicial do fóton incidente.

É importante salientar que dependendo da energia e satisfazendo as condições necessárias, os três fenômenos acontecem simultaneamente, mas a proporção entre eles varia de acordo com a energia inicial da radiação. Além disso, pode ocorrer ionização e a formação de elétrons secundários, devido à energia cinética adquirida pelos elétrons primários que, ao se deslocar pela rede cristalina do material, colidem com outros elétrons.

Na rede cristalina de um cristal real, existem diferentes imperfeições chamadas **defeitos pontuais**, ou defeitos cristalinos mencionados anteriormente. Embora não influenciem a carga elétrica total do material, que deve sempre manter a neutralidade, alguns desses defeitos, os **defeitos pontuais**, podem atrair **elétrons** ou **buracos** em condução ou livres (portadores de carga móveis), fazendo com que fiquem presos ou aprisionados. Dependendo da origem do defeito, as cargas móveis podem sair por efeito da temperatura ambiente ou efeitos quânticos, como o **tunelamento**, ou, ainda, ficar presos indefinidamente até receberem algum tipo de excitação externa. Energeticamente, os defeitos pontuais criam estados quânticos possíveis na **banda proibida** (BP), que é a região entre a **banda de valência** (BV) e a **banda de condução** (BC), gerados pela periodicidade da organização atômica do cristal (Chen & Pagonis, 2011).



Figura 2 – Representação da predominância relativa entre as interações do tipo fotoelétrica (PE region), espalhamento Compton (Compton region) e produção de pares (PP region). As linhas entre as regiões indicam onde as seções de choque são iguais. (Abdel-Rahman & Podgorsak, 2010).

A excitação externa pode acontecer de vários modos, mas, principalmente, via térmica (TL) ou óptica (LOE). Em ambos os casos, a energia conferida pode ser absorvida por toda a rede cristalina e, inclusive, pelas cargas aprisionadas. Devido à quantização da energia, somente haverá absorção se a energia oferecida for suficiente para o elétron ou buraco saltar para o próximo estado quântico disponível, no caso, BC ou a BV, respectivamente. Caso haja energia suficiente para o elétron absorver, este irá para BC e, após um tempo bastante curto (da ordem de algumas dezenas de µs) poderá ser aprisionado novamente ou se recombinar com uma carga oposta aprisionada na BP. No último caso, haverá a emissão de um fóton

como resultado da recombinação, sendo que sua energia depende da diferença de energia entre a posição de origem da carga e a posição do **centro de recombinação** (Figura 3).



Na Figura 3, a energia E_0 é mostrada sendo absorvida em BP. No entanto, o fóton incidente pode, segundo o modelo vigente:

- Ser absorvido pelo elétron de valência (ionização);
- Deslocar elétrons de qualquer energia e/ou posição (efeito Compton);
- Ser convertido em um par elétron/pósitron ao se aproximar do núcleo atômico, uma vez que tenha energia superior a 1,022 MeV.

Na TL a amostra é aquecida gradativamente até um limite, geralmente 500 °C, produzindo picos de emissão luminescente, referentes à profundidade energética ou **energia de ativação** (E_{AT}) dos centros de aprisionamento. Quanto maior é a energia de ativação, maior é a dificuldade de esvaziar centros de aprisionamento e, consequentemente, maior é a temperatura onde ocorre a formação do pico de emissão. Centros tão profundos que não podem ser esvaziados são considerados **termicamente desconectados**. Por outro lado, centros com energia de ativação muito baixa, chamados centros rasos, podem ser esvaziados pela temperatura ambiente, poucos minutos após a irradiação. Geralmente, medidas de TL são realizadas em ambiente de nitrogênio, para minimizar a luminescência espúria. Na LOE, fontes de luz com diferentes comprimentos de onda podem ser usados para excitar diferentes centros de aprisionamento presentes na amostra; como cada tipo de defeito tem uma E_{AT} específica, centros mais profundos podem não ser ativados por fótons usados como fonte de luz de estimulação na LOE. No entanto, pode haver foto-transferência de centros mais profundos para centros mais rasos (Bulur & Goksu, 1999).

1.5. Óxido de Alumínio (Al_2O_3)

O óxido de alumínio é uma substância formada por elementos leves, o oxigênio e o alumínio (Figura 4). Entretanto, apresenta densidade relativamente alta (3,9 – 4,1 g.cm⁻³), devido à estrutura hexagonal compacta de simetria romboédrica, e alta temperatura de fusão (2072 °C) (Patnaik, 2003).

É muito usado em diversos setores da indústria e presente em muitos produtos, como abrasivos, adsorventes, catalisadores, refratários, gemas preciosas como o rubi e a safira, etc. (Gitzen, 1970).

Na pesquisa de materiais para dosimetria, o óxido de alumínio é usado desde o fim da década de 1950, tendo sido o primeiro material proposto para dosimetria de radiação empregando a técnica de Termoluminescência (TL). Coincidentemente, foi o início da aplicação da TL, fenômeno descoberto por Boyle no fim do século XVIII, como uma técnica dosimétrica. Desde então, vem sendo produzido em diversas composições, usando dopantes simples e compostos, principalmente metais de transição e elementos terras-raras, com a finalidade de se obter materiais como diferentes características, visando aumentar emissão de luz mediante a absorção da energia de fontes radioativas.



Figura 4 – Modelo atômico do óxido de alumínio (Al₂O₃), onde as esferas de cor cinza representam átomos de alumínio e, as vermelhas, átomos de oxigênio.

Intrinsecamente, existem defeitos pontuais devidos à ausência local de átomos (cátions ou ânions) e que ocorrem naturalmente de acordo com o processo de fabricação do material (entropia) (Ropp, 2004). Espera-se que processos mais lentos produzam menor concentração de defeitos, enquanto que processos mais rápidos e abruptos aumentam a sua concentração. Com mais tempo para os átomos se arranjarem, um número menor de ligações incompletas é gerado e, portanto, menor a concentração de defeitos.

De outra maneira, novos tipos de defeitos podem ser adicionados (defeitos extrínsecos) ou o aumento da concentração de defeitos do tipo intrínsecos pode ser provocado pela adição de elementos diferentes dos presentes na matriz (alumínio e oxigênio). Alterando a carga local ao substituir átomos de alumínio por átomos com diferentes números de valência, elétrons ou buracos podem ser atraídos e aprisionados em sítios conhecidos como centros de aprisionamento (detalhamento do processo na seção 1.6).

O óxido de alumínio, devido às ligações químicas do tipo covalente, é altamente resistente à incidência de radiações de alta energia, além do fato de ter o número atômico efetivo (Z_{eff}) relativamente próximo ao do tecido humano que, por sua vez, é próximo ao da água.

$$Z_{eff}(H_2O) = 7,0$$

 $Z_{eff} (AI_2O_3) = 11,6$

Materiais com alto Z_{eff} absorvem mais energia dos raios incidentes (maior seção de choque) e, usados como dosímetros, indicariam uma maior dose absorvida do que pela água. Como o corpo humano é 75% constituído por água, é de grande interesse usar materiais que se aproximem ao seu Z_{eff}.

O óxido de alumínio também apresenta alta resistência química, tornando-o aplicável em vários ambientes extremos.

1.6. Aluminato de Magnésio (MgAl₂O₄)

Também é conhecido como espinélio de magnésio ou, simplesmente, espinélio. O espinélio se refere, na realidade, a um grupo de materiais de fórmula base AB₂O₄. Por uma questão histórica, o espinélio de magnésio é o representante principal deste grupo. O espinélio pode ser considerado como sendo um caso de alta dopagem de magnésio em matriz de óxido de alumínio, ou ainda, uma solução sólida de óxido de magnésio em óxido de alumínio.

O aluminato de magnésio é formado pelos elementos magnésio (Mg), alumínio (Al) e oxigênio (O), apresentando estrutura cúbica, onde íons Mg²⁺ ocupam sítios tetraédricos e íons Al³⁺ ocupam sítios octaédricos (Summers, White, Lee, & Crawford, 1980). Por ser uma solução sólida entre Al₂O₃ e MgO, pode apresentar diferentes razões Al₂O₃/MgO, o que o faz apresentar características diferenciadas. Seu ponto de fusão está, aproximadamente, a 2135 °C, o que o torna interessante para diversas aplicações tecnológicas e industriais.

Intrinsecamente, existe uma "desordem" catiônica entre os átomos de magnésio e alumínio, fazendo com que ocupem sítios inversos. Essa desordem varia entre 10 e 20% para cristais sintéticos (Lorincz, Puma, James, & Crawford, 1982) até 25% (Ibarra, Mariani, & Jiménez de Castro, 1991), dependendo do processo de fabricação. Devido à diferença entre as valências dos dois átomos, a desordem resulta em defeitos pontuais do tipo substitucional.
O interesse por este material surgiu na década de 1970 (White, Lee, & Crawford Jr., 1977), como uma opção de material de construção para usinas termonucleares ou outros ambientes que ficassem expostos à radiação de maneira contínua. Devido à sua estrutura, não sofre amorfização pela incidência da radiação, o que poderia causar trincas e fissuras, comprometendo a estrutura e/ou vazamentos de radiação.

Vários trabalhos foram publicados ao longo das últimas quatro décadas sobre propriedades luminescentes do aluminato de magnésio para aplicações em Dosimetria, sendo que os mais recentes atentaram à LOE (Yoshimura & Yukihara, 2006a) e TL (Yoshimura & Yukihara, 2006b) do material. Além disso, também foram feitos trabalhos com relação aos processos difusionais de cátions na estrutura (Murphy, et al., 2009) e, também, às propriedades mecânicas do material nanoestruturado (Tavangarian & Emadi, 2010).



Figura 5 – Estrutura atômica do aluminato de magnésio, que é composto por átomos de magnésio (esfera verde), alumínio (esferas cinza) e oxigênio (esferas vermelhas).

Um trabalho publicado do grupo (Bitencourt, Gonçalves, Ventieri, Rocca, & Tatumi, 2013) comparou as propriedades luminescentes de amostras de óxido de alumínio, óxido de alumínio dopado com magnésio e aluminato de magnésio. Ao final, chegou-se à conclusão de que o aumento da sensibilidade à radiação não foi devido somente à presença de aluminato de magnésio na amostra dopada, mas a ocorrência dessa substância sobre particulados de óxido de alumínio, observados em imagens de microscopias de transmissão, formando

uma espécie de recobrimento, corroborando os resultados da dissertação de mestrado mencionada.

Apesar da extensa pesquisa sobre aluminato de magnésio, praticamente não existe literatura sobre as propriedades luminescentes do material dopado com terras-raras e produzido *in situ*, ou seja, no próprio laboratório onde as medidas luminescentes são realizadas. Na maioria dos casos, os pesquisadores se valeram de amostras obtidas de outros laboratórios ou empresas, como a Union Carbide Inc. (Summers, White, Lee, & Crawford, 1980), sem que fosse possível mudar a composição do material. Além disso, também nunca havia sido feita uma correlação entre as ditas propriedades luminescentes com a temperatura na qual o material foi produzido, tornando os resultados neste trabalho inéditos.

1.7. TECNOLOGIA DE FILMES FINOS

Filmes finos é a denominação que se dá à formação de uma camada de um material com propriedades físicas específicas sobre um substrato.

A espessura dessa camada varia de acordo com as necessidades e as propriedades do material. A própria presença do filme fino pode visar a proteção do substrato, como no caso de recobrimento de ferramentas e peças de maquinário (nitretação), ou o interesse é o próprio filme fino, sendo que dar suporte ao filme é a única função do substrato, como é o caso de espelhos. Neste último caso, a presença do substrato pode ser destinada a baratear o produto final, no caso de o material do filme fino ser de custo elevado (metais nobres, como o ouro, prata ou platina), ou porque as propriedades desejadas do material que forma o filme somente é obtida pela escala em que é produzido, exemplificado pelos guias de onda em dispositivos ópticos e optoeletrônicos, construídos em escala nanométrica.

O termo filme fino pode servir para espessuras de até 500 nm, dependendo da área da ciência envolvida. Acima dessa espessura, pode ser considerado **filme espesso**, termo que

pode parecer confuso uma vez que ainda é cerca de 100 vezes mais fino que um fio de cabelo (70 μ m).

Existem diversos processos empregados para se obter filmes finos e espessos, mas podem ser resumidos a processos químicos (*Chemical Vapor Deposition*, ou CVD) e físicos (*Physical Vapor Deposition*, ou PVD). Existem variações desses processos que se utilizam de regiões de plasma para aumentar a taxa de deposição (processos PE, do inglês *Plasma Enhanced*).

Processos físicos se limitam a depositar o material sobre o substrato via gasosa enquanto que processos químicos envolvem reações químicas na superfície do substrato, partindo de dois ou mais reagentes na forma gasosa ou líquida, e necessitando de condições ideais (temperatura, pressão, fluxos dos gases, etc.) para que a reação ocorra de maneira controlada e uniforme por toda a superfície do substrato.

O processo de deposição em si, qualquer que seja o tipo e a configuração do equipamento, é gradual, ou seja, pode ser entendido como a deposição individual de átomos, pedaços de moléculas e moléculas na superfície do substrato. No início, **ilhas** do material depositado são formadas a partir das primeiras moléculas a se fixar; muitas delas se soltam por não encontrar locais adequados e acabam sendo eliminadas pelo sistema de vácuo ou se aderem ao interior da câmara do equipamento. Com a continuidade do processo, as ilhas crescem e acabam se fundindo umas às outras até que não haja região exposta do substrato, no caso de não haver sombras ou máscaras de processo (Wasa, Kitabatake, & Adachi, 2004).

São vários os parâmetros de processos do sistema de deposição PVD de filmes finos que podem ser alterados de modo a se obter, ao final, filmes com características e qualidades diferentes:

- Alvo de deposição: fonte de material que será depositado nos substratos. Dependendo dos parâmetros de produção do alvo, é possível obter filmes a diferentes taxas de deposição;
- Gás inerte: em processos PVD (*sputtering*), é usado um gás de processo inerte, geralmente argônio de alta pureza. O fato de ser inerte impede que o átomo gasoso reaja quimicamente com o alvo;

- Distância alvo-substrato (D_{A-S}): espaço que separa o alvo de deposição do substrato. Quanto maior a distância, menor a taxa de deposição;
- Potência do RF: em sistemas que usam plasma, a potência do RF que mantém o plasma ligado influencia a taxa de geração de moléculas que serão depositadas;
- Aquecimento do substrato: cria um ambiente mais propício para moléculas se afixarem à superfície do substrato e modificar a cristalinidade do filme depositado;
- Pressão da câmara: maior concentração de íons pode aumentar a taxa de deposição, até o momento que compromete o livre caminho médio das moléculas, impedindo que alcancem o substrato;
- Sistema de vácuo: um sistema eficiente permite remover os subprodutos das reações de decomposição, de modo a permitir a chegada dos reagentes;
- Imãs: a presença de um campo magnético aumenta a densidade do plasma gerando mais íons do gás inerte que serão arremessados contra o alvo de deposição.

Neste trabalho, foi usado um sistema de deposição de filmes do tipo *sputtering* (PVD), mas melhorado com a presença de um imã permanente no catodo (*magnetron sputtering*), detalhado na seção 2.3.3.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. $AL_2O_3 \in AL_2O_3$: $MG_{4MOL\%}$

2.1.1. PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS

O processo utilizado na síntese de óxido de alumínio se baseia na calcinação ou queima de certa quantidade de um poliéster, em cujas ramificações poliméricas estão complexados cátions metálicos (alumínio). Este poliéster é obtido por poliesterificação, a polimerização que ocorre na reação de um ácido orgânico, no caso ácido cítrico (C₆H₈O₇), com um álcool, etilenoglicol (HOCH₂CH₂OH). A fonte de cátions metálicos é nitrato de alumínio hidratado (Al(NO₃)₃.9H₂O).

2.1.1.1. OBTENÇÃO DA MASSA DOS REAGENTES.

O processo de obtenção das amostras parte da oxidação controlada de uma massa conhecida de alumínio com o oxigênio atmosférico. Como fonte de alumínio, o reagente utilizado foi o sal nitrato de alumínio (Al(NO₃)₃). O material se encontra hidratado, então a fórmula final é (Al(NO₃)₃.9H₂O). O peso molar (**PM**) do nitrato de alumínio anidro é:

$$PM_{Al(NO_3)_3} = 212,9962 \ g/mol$$

Desta forma o número de moles n em 100 g de material é:

$$n = \frac{m'}{PM} = \frac{100}{212,9962} = 0,4695 \text{ mol}$$

Onde m' é a massa de nitrato de alumínio em g.

Como o material é hidratado, foi necessário calcular a porção de água para que se possa garantir a massa de 100g de alumínio que será oxidado.

$$1 \mod Al(NO_3)_3 \rightarrow 9 \mod H_2O$$

$$0,4695 \rightarrow x$$

$$x = n_{H_2O} = 4,2255 \mod$$
ou
$$m_{H_2O} = 76,1232 g$$

Portanto, a massa total m de nitrato de alumínio hidratado usada foi:

$$m = m_{Al(NO_3)_3} + m_{H_2O}$$
$$m_{Al(NO_3)_3.9H_2O} = 100 + 76,1232 = 176,1232 g$$

Considerando que para complexar 1 mol de nitrato de alumínio são necessários 3 moles de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), então:

$$n_{AC} = 3 \times n_{Al(NO_3)_3} = 1,4085 \ mol$$

Sabendo o número de moles de ácido cítrico n_{AC} e o seu peso molar PM_{AC} , pode-se obter a sua massa equivalente.

$$m_{AC} = n_{AC} \times PM_{AC} = 270,6090 g$$

Assim como para o ácido cítrico, existe uma razão estequiométrica para calcular a massa de etilenoglicol (HOCH₂CH₂OH) m_{EG} ; a saber:

4 g etilenoglicol \rightarrow 6 g ácido cítrico

$$x \rightarrow 270,6090 \ g$$

$$x = m_{EG} = 180,4060 \ g$$

Como o etilenoglicol é líquido à temperatura ambiente, foi necessário calcular o volume, conhecendo a densidade ρ_{EG} do etilenoglicol:

$$ho_{EG}(25\ ^{\circ}C) = 1,11226\ g.\ cm^{-3}$$
 $V_{EG} = rac{m_{EG}}{
ho_{EG}} = 162,1481\ cm^{3}$

Resumindo os resultados de massa e volume dos reagentes, temos:

 $m_{Al(NO_3)_3.9H_2O} = 176,1232 \ g$ $m_{AC} = 270,6090 \ g$ $V_{EG} = 162,1481 \ ml$

2.1.1.2. Obtenção da resina

Pré-aquecimento do etilenoglicol (solvente) a 70 °C, seguido da dissolução total do ácido cítrico (agente complexante) e, logo após, do nitrato de alumínio hidratado (cátion a ser complexado).

Após a adição dos reagentes e a sua total dissolução no etilenoglicol, a solução é aquecida até 120 °C, quando ocorre a reação de poliesterificação ou polimerização entre o etilenoglicol e o ácido cítrico.

2.1.1.3. TRATAMENTOS TÉRMICOS

A termogravimetria, cujos parâmetros são mostrados na Tabela 1, é o processo pelo qual se conhece a perda de massa ao fogo, sendo que este valor é necessário para realização da dopagem controlada.

Tabela 1 – Parâmetros de processo para a etapa de termogravimetri-a.

Parâmetro	Valor	
T _{processo}	500 °C	
dT/dt	1 °C/min	
t _{processo}	240 min	

Cálculo do rendimento:

$$\eta = \frac{m_q - m_v}{m_{nq} - m_v} \times 100 \%$$

Cálculo do rendimento médio:

$$\bar{\eta} = \frac{\eta_1 + \eta_2 + \eta_3}{3}$$

Onde

 η é o rendimento, ou perda ao fogo, da resina;

 $\overline{\eta}$ é a média do rendimento, feita para três cadinhos;

 m_q massa do cadinho com resina queimada;

m_{nq} massa do cadinho com resina não queimada;

 m_v massa do cadinho vazio.

A primeira etapa de calcinação (Tabela 2) promove o colapso total do polímero e obtenção de um material carbonizado. Cabe ressaltar que se deve usar 100 g de resina para um béquer pirex de 600 ml, uma vez que, durante a queima, forma-se espuma, que pode transbordar. A câmara do forno, durante o processo, deve ser bem ventilada, com a utilização de um compressor de ar, permitindo que o alumínio e o carbono reajam com o oxigênio. A formação de CO-CO₂ é vital para a eliminação de carbono, considerado contaminante nesta etapa.

Parâmetro	Valor
T _{processo}	450 °C
dT/dt	1 °C/min
t _{processo}	240 min

Tabela 2 – Parâmetros de processo para a primeira etapa de calcina-
ção.

Em seguida à primeira etapa de calcinação, segue a etapa de desaglomeração em almofariz, para desfazer pequenos aglomerados que possam prejudicar a uniformidade da alumina final.

A segunda calcinação (Tabela 3) serve para eliminação de impurezas e para que a estrutura atômica do material alcance a fase desejada. Assim como na primeira calcinação, a ventilação é uma etapa crítica para a eliminação de contaminantes. O material deve ser levado ao forno em cadinho de alumina.

Parâmetro	Valor			
T _{processo}	1100 °C	1350 °C	1600 °C	
dT/dt	1 °C/min	1 °C/min	1 °C/min	
t _{processo}	240 min	240 min	240 min	

Tabela 3 – Parâmetros de processo para a segunda etapa de calcinação.

Ao final do procedimento apresentado, foi obtida amostra pura, sem considerar possíveis contaminantes não relacionados ao trabalho. Para produção de amostras dopadas, o elemento escolhido foi adicionado ao polímero resultante da reação química entre os reagentes iniciais. O cálculo para dopagem controlada é apresentado a seguir. A etapa de dopagem deve ser realizada com o poliéster antes da primeira etapa de calcinação.

O conceito de dopagem está na substituição de átomos de alumínio da estrutura da alumina por átomos incorporados de maneira e quantidade controladas. Desse modo, haverá uma distorção pontual dos níveis energéticos, criando os defeitos cristalinos denominados armadilhas ou *trap centers*, necessários para se obter as propriedades luminescentes para análises dosimétricas.

Como cada átomo de elemento dopante ocupará o lugar de um átomo de alumínio, é possível calcular do seguinte modo:

$$\bar{\eta}$$
 = 2,9336 % (exemplo de rendimento)

Com esse valor de rendimento médio, significa que a cada 100 g de resina processada, serão obtidas 2,9336 g de material sólido ou Al₂O₃.

Considerando que o peso molar do óxido de alumínio é 101,9612 g.mol⁻¹, pode-se calcular o número de mols em 2,9336 g de Al_2O_3 ou 100 g de resina.

$$n = \frac{m_{Al_2O_3}}{PM_{Al_2O_3}} = 2,8772 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Como exemplo, podemos considerar a dopagem a 1 mol%, então:

$$2,8772 \cdot 10^{-2} \rightarrow 0,99$$
$$x \rightarrow 0,01$$

$$x = 2,9063 \cdot 10^{-4}$$
 mol de dopante

Para se dopar o óxido de alumínio com magnésio ($PM_{MgCO3} = 84$ g/mol, dado pelo fabricante), por exemplo: $1 \mod MgCO_3 \rightarrow 84 g$ $2,9063 \cdot 10^{-4} \rightarrow x$ $x = 0,0244 g \det MgCO_3$

O equacionamento foi facilitado, pois, neste caso, cada mol da fonte de íons do dopante resultaria em 1 mol de dopante. Para outras fontes de dopantes, como óxidos de terras-raras (TR) de fórmula TR₂O₃, cada mol da fonte resultará em 2 mols de íons de terra-rara, fazendo necessário adequar o cálculo de dopagem.

O sal que contém o elemento dopante foi dissociado com o uso de ácido nítrico de modo a produzir íons, e evitando que se formem precipitados (sólidos) ou subprodutos que não possam ser eliminados pelas calcinações que seguirão esta etapa. A solução que continha o dopante foi adicionada à resina aquecida e sob agitação, permitindo a incorporação do dopante nas suas ramificações poliméricas. Átomos de carbono e nitrogênio são eliminados durante as calcinações na forma de produtos gasosos.

Ao final, foram produzidas amostras de composições Al_2O_3 e Al_2O_3 : $Mg_{4mol\%}$ calcinadas nas temperaturas de 1100, 1350 e 1600 °C (Tabela 4).

Composição	T _{processo}
Al ₂ O ₃	1100, 1350 e 1600 °C
Al ₂ O ₃ : Mg _{4mol%}	1100, 1350 e 1600 °C

Tabela 4 – Amostras produzidas no Brasil e analisadas nos EUA.

2.1.2. CARACTERIZAÇÃO

As curvas de TL e LOE foram obtidas em um leitor TL/LOE Risø modelo TL-DA-15, equipado com fonte de partículas β (⁹⁰Sr/⁹⁰Y) com atividade de 40 mCi e taxa de irradiação de 0,1 Gy/s. As medidas foram realizadas no *Laboratory of Radiation and Dosimetry* pertencente a *Oklahoma State University*, localizada na cidade de Stillwater, estado de Oklahoma, Estados Unidos da América.

O detector de luz do equipamento consiste em um tubo fotomultiplicador (PMT) EMI-9235QA (1170 V) acoplado a um suporte de filtros para o espectro visível (Schott BG-39, 340-630 nm) ou espectro ultravioleta (Hoya U-340, 269-377,5 nm). Neste equipamento, uma determinada massa de amostras é colocada em um pequeno "copo" metálico, com diâmetro de 0,9 cm. Este disco, por sua vez, é colocado junto com demais discos em um carrossel metálico que, ao girar, leva cada um dos discos para a posição de irradiação ou análise, conforme a programação.

Em um primeiro momento, foram realizadas sequências de medidas de modo a verificar a existência de emissão TL/LOE de cada uma das amostras e, ao mesmo tempo, montar as respectivas curvas de calibração. As amostras foram expostas à fonte de radiação por períodos que variaram de 1 a 1000 segundos para medidas de TL (doses de 0,1 a 100 Gy) e de 1 a 100 segundos para medidas de LOE (doses de 0,1 a 10 Gy).

Para as medidas de TL, a taxa de aquecimento foi fixada em 5 °C.s⁻¹ com temperatura máxima de 450 °C em ambiente de nitrogênio gasoso.

Para as medidas de LOE, a fonte de luz de estimulação consiste em um número de LED's emitindo em 470 nm e focalizados sobre a amostra. O decaimento da emissão LOE é verificado ao longo dos primeiros 60 segundos do início da estimulação com tempo de integração de 1 s.

A Radioluminescência (RL) é realizada em um equipamento relativamente simples, montado no próprio laboratório pelo professor Eduardo Yukihara. Consiste em uma fonte de raios-X, um carrossel móvel para posicionamento das amostras, um espectrofotômetro (Ocean Optics Inc. USB 2000) e um microcomputador pessoal para coleta dos dados. Durante a análise, a amostra (alíquota de 10 mg) é exposta aos raios-X, emitindo luz referente às transições entre a BC e centros de aprisionamento presentes no material e proporcional à sua concentração. Uma vez emitidos, os fótons são coletados por uma lente convergente e transmitidos por uma fibra óptica até o espectrofotômetro, onde são discriminados por sua energia e sua intensidade é mensurada. O tempo de integração configurado foi de 30 segundos, de modo a diminuir o ruído de fundo e aumentar a resolução final.

Apesar da aparente simplicidade, é um equipamento de grande utilidade para a pesquisa de materiais dosimétricos e de difícil acesso no Brasil.

2.2. ALUMINATO DE MAGNÉSIO (MGAL₂O₄)

As amostras de aluminato de magnésio foram produzidas pelo mesmo método que o óxido de alumínio em pó, exceto que, além do ácido cítrico e nitrato de alumínio, carbonato de magnésio também foi dissolvido no etilenoglicol, para a obtenção do poliéster.

Para obter amostras dopadas foram selecionadas as substâncias óxido de európio, óxido de gadolínio, óxido de itérbio e óxido de érbio. Como estão na forma oxidada, estas substâncias precisaram ser "digeridas" em ácido nítrico aquecido (50 vol%) para que pudessem ser adicionados ao poliéster nas suas formas iônicas e, deste modo, ser incorporadas mais facilmente à estrutura do aluminato de magnésio.

Inicialmente, as amostras foram produzidas com teor de dopante a 1 mol% e passaram por calcinações a 1100, 1350 e 1600 °C em cadinho de óxido de alumínio de pureza 99,8 % (Sigma-Aldrich Inc.). O forno usado nos tratamentos térmicos é do tipo mufla, empregando taxa de aquecimento de 3 °C/min e -10 °C/min de resfriamento para todas as amostras.

O termo "calcinação" se refere à temperatura na qual a amostra foi produzida que, neste trabalho, é acima de 1100 °C; já o termo "tratamento térmico" é uma etapa de eliminação do sinal TL ou LOE mediante irradiação controlada ou ambiente.

2.2.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os difratogramas de amostras de aluminato de magnésio em pó foram obtidos utilizando como parâmetros: passo de 0,01° e velocidade de 4°/min. A Figura 6 mostra o portaamostras do equipamento de DRX (Miniflex II, Rigaku Inc.) contendo uma porção de material antes do início da análise.



Figura 6 – Amostra de óxido de alumínio na placa vítrea, que serve como porta-amostras do equipamento de DRX.

Os difratogramas obtidos foram, novamente, comparados com cartas de materiais seme-Ihantes encontrados no banco de dados de acesso gratuito (<u>www.crystallography.net</u>).

2.2.2. ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE (EPR)

Para as medidas de EPR (Electron Paramegnetic Resonance) foi usado o espectrômetro modelo EMX da Bruker Inc. (Figura 7) do Laboratório de Biofísica Molecular do IFUSP.

Os espectros foram obtidos em temperatura e pressão ambientes. O campo magnético aplicado variou de 475 a 6475 G para medidas de campo total, sendo que os espectros de campo central foram obtidos a partir dos primeiros, mas com o campo magnético aplicado variando entre 3050 e 3750 G. Foi empregado feixe de micro-ondas de frequência 9,765 GHz, com potência de 20,2 mW. O campo central é mostrado para melhor visualização de linhas de absorção localizados no centro do espectro. Nos gráficos mostrados, os espectros de campo total foram deslocados no eixo Y para melhor visualização, mas mantidos no formato original nos espectros de campo central para melhor comparação entre as curvas.



Figura 7 – Equipamento de EPR semelhante ao utilizado para as medidas das amostras de aluminato de magnésio. Fonte: <u>www.analytik.de</u>.

Nesta análise, uma pequena porção da amostra é colocada em uma longa pipeta de quartzo e esta, por sua vez é afixada no porta-amostras na região entre os dois ímãs. Os espectros obtidos foram analisados utilizando o aplicativo WinEPR, fornecido pelo fabricante do equipamento.

Todas as curvas obtidas foram normalizadas pelas massas das respectivas alíquotas.

Os parâmetros das linhas de absorção mostradas nos espectros de EPR são determinados como mostrado no Gráfico 1. Durante a análise no equipamento, o programa de gerenciamento converte automaticamente o espectro de absorção "cru" na sua derivada, ou seja, os gráficos mostrados são derivadas dos espectros originais. Dessa maneira, os parâmetros podem ser determinados mais facilmente.



Gráfico 1 – Exemplo de espectro de EPR e determinação dos parâmetros de uma das linhas de absorção: posição e intensidade.

2.2.3. MEDIDAS DE LUMINESCÊNCIA TL E LOE

As medidas de TL e LOE das amostras de aluminato de magnésio foram obtidas empregando um leitor automatizado modelo Risø DA-TL-20 (EMI-9235QA, 850 V) do Centro de Metrologia das Radiações (GMR), localizado no IPEN-SP.

Alíquotas de, aproximadamente, 8 mg foram analisadas por TL e LOE após receberem doses controladas de radiação de uma fonte de partículas β acoplada ao equipamento, com taxa de 0,08 Gy.s⁻¹ (configuração de fábrica). A massa analisada pode sofrer pequenas variações de acordo com a variação da densidade do material quando calcinado em temperaturas mais altas. Os valores de doses de radiação foram: 0,8; 1,6; 4,0; 8,0 e 16,0 Gy. Como o controle das doses é feito pelo tempo de exposição, os valores de tempo configurados na programação foram: 10, 20, 50, 100 e 200 s. As doses se mantiveram baixas devido à limitação do tempo de uso do equipamento. Antes de cada irradiação, as amostras passaram por tratamento térmico a 500 °C por 10 s, além de um tratamento térmico a 500 °C por 60 s no início da análise, de modo a eliminar o sinal produzido pela dose anterior que, porventura, não houvesse sido eliminar pela TL ou LOE.

Uma única alíquota de cada composição foi analisada, passando por vários ciclos de aquecimento, irradiação e estimulação com luz azul. Se considerado que a composição da amostra é uniforme e sua estrutura é resistente o bastante para não se alterar durante os ciclos, o método de alíquota única permite desconsiderar variações da massa da alíquota, uma vez que não há perdas durante o procedimento.

Para as medidas de TL, as alíquotas foram aquecidas a uma taxa de 5 °C.s⁻¹ até a temperatura limite de 500 °C. As emissões foram analisadas nos espectros VIS (Schott BG-39 + Schott BG-3) e UV (Hoya U-340).

As medidas de LOE foram obtidas utilizando luz de estimulação azul (LED's de 470 nm) e o decaimento da luminescência foi observado ao longo de 40 s, com tempo de integração de 1 s. O tempo de integração é, de maneira simplificada, o tempo entre duas coletas de dados durante a medida, sendo o sinal acumulado durante estes dois momentos. Para um tempo de integração maior, a intensidade do sinal é maior, mas tem menor resolução entre dois pontos. Por outro lado, um tempo de integração menor resulta em menor intensidade, mas maior resolução. Como as comparações entre as diferentes amostras produzidas e analisadas neste trabalho se dão pela intensidade emitida no primeiro segundo medido a partir do início da estimulação, convencionou-se usar 1 s para o tempo de integração de todas as amostras.

2.3. FILMES FINOS

2.3.1. PRODUÇÃO DE ALVOS DE DEPOSIÇÃO

Os alvos usados para a deposição de filmes finos foram produzidos pelo método Pechini (Pechini, 1967), também conhecido por método do precursor polimérico. Neste processo, os reagentes primários, ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) e nitrato de alumínio ($AI(NO_3)_3$), são dissolvidos em etilenoglicol ($C_2H_4(OH)_2$) aquecido (70 °C) e, subsequentemente, aquecidos até a temperatura de 120 °C, quando acontece a reação de poliesterificação, ou seja, há a formação de um poliéster (Figura 8). Este polímero viscoso pode, neste estado, receber o elemento dopante ou ser levado diretamente ao forno para a etapa de calcinação (queima).



Figura 8 – Béquer contendo poliéster, produzido após mistura de ácido cítrico e nitrato de alumínio em etilenoglicol. Este polímero, depois de calcinado, forma material cerâmico em pó.

Durante a queima do material, a estrutura molecular do polímero é gradualmente colapsada, fazendo com que os átomos de alumínio presentes reajam com o oxigênio da câmara do forno de maneira controlada. O resultado é uma espuma seca de cor levemente marrom (devido ao teor de carbono) que é facilmente moída e peneirada (mesh #100). O pó é, então, calcinado a altas temperaturas para alcançar a fase cristalina desejada, mais compacta e estável. O material, agora densificado, é compactado em um molde cilíndrico (Figura 9) de dimensões 2" x 0,5" (ϕ x h). O diâmetro interno do molde é específico para o modelo de equipamento de deposição utilizado neste trabalho.



Figura 9 – Preparação de alvo de deposição composto por óxido de alumínio (material branco) dentro do molde para compactação.

Dezenas de tentativas foram feitas até se determinar as melhores condições para se construir os alvos de deposição. Durante a etapa de compactação, o pó compactado com pouca força não obtinha resistência mecânica o bastante para ser removido do molde e levado para o forno, enquanto que força demais prendia o pó ao molde e impossibilitava a remoção sem que sofresse trinca e/ou perda de massa. Caso o pó não fosse previamente tratado a altas temperaturas, sofria densificação durante a queima do alvo, fazendo com que este escolhesse e, assim, não pudesse ser usado no equipamento de deposição. A queima do alvo em temperaturas intermediárias (1100 °C), não conferia ao alvo resistência mecânica o bastante para suportar o ataque iônico, a temperatura e a vibração durante os longos períodos de deposição (Figura 10).



Figura 10 – Imagem de um alvo de deposição tratado em temperatura inferior ao necessário para que resistisse ao processo de deposição e inutilizado devido ao aparecimento de trincas profundas.

Por outro lado, parâmetros adequados permitiram a obtenção de um alvo de qualidade (Figura 11) que, além de resistir a todo processo de deposição, poderá ser utilizado novamente em muitos outros processos.



Figura 11 – Imagem de um alvo de deposição que, produzido com os parâmetros adequados, suportou satisfatoriamente o processo de deposição, sem aparecimento de trincas ou encolhimento.

Diversos alvos foram produzidos durante a realização do projeto, embora nem todos tenham sido usados sistematicamente, e são mostrados na Tabela 5.

Alvo	Composição	Observações
A001	AI_2O_3	Alvo calcinado a 1100 °C
A001A	AI_2O_3	Alvo calcinado a 1600 °C
A002	Al ₂ O ₃ : Er (1 mol%)	Alvo calcinado a 1100 °C
A003	Al ₂ O ₃ : Er (5 mol%)	Alvo calcinado a 1100 °C
A004	Al ₂ O ₃ : Er (10 mol%)	Alvo calcinado a 1100 °C
A005	С	Pastilha de grafite compactado
A006	Al ₂ O ₃ : Mg (4 mol%)	Alvo calcinado a 1600 °C

Tabela 5 - Memorial de alvos de deposição produzidos,

2.3.2. PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Os substratos de deposição usados neste trabalho são lamínulas cortadas a partir de lâminas de silício monocristalino (100) do tipo P. As lâminas haviam passado previamente por limpeza do tipo piranha e remoção do óxido nativo (solução de HF a 50%) no Laboratório de Sistemas Integrados (LSI) do Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (POLI-USP). Três diferentes tamanhos de lamínulas foram cortadas:

- (0,6 x 0,6) cm²;
- (1,0 x 1,0) cm²;
- (1,5 x 1,5) cm².

O corte de três diferentes tamanhos teve a intenção de analisar a dependência da emissão luminescente não só em função da espessura do filme, variando os parâmetros de deposição, mas também em função da área da amostra. Nem todas as composições foram depositadas em substratos de tamanhos diferentes.

Todas as amostras não identificadas com relação ao tamanho possuem a dimensão de 0,6 cm x 0,6 cm.

Logo antes dos processos de deposição, as lamínulas passaram por mais uma etapa de limpeza com uma solução de acetona e álcool isopropílico (50/50), para remoção de partículas de poeira e outros compostos orgânicos.



Figura 12 – Imagem de lamínulas de silício monocristalino que posteriormente serviriam como substrato de deposição no processo de deposição.

2.3.3. PROCESSO DE DEPOSIÇÃO POR SPUTTERING MAGNETRON

O sistema de deposição de filmes finos empregado para preparar as amostras deste trabalho é apresentado na Figura 13. Nesta configuração, o substrato onde o filme será depositado é posicionado logo acima do alvo de deposição (Figura 14) que, por sua vez, é afixado sobre um imã permanente, que é, também, o cátodo do circuito elétrico da câmara (Figura 15). Para obter taxas de deposição mais altas, os substratos permanecem estacionados durante todo o processo, embora o sistema permitisse a rotação do suporte (carrossel).



Figura 13 – Sistema de deposição por sputtering do tipo magnetron, utilizado para produzir as amostras deste trabalho.



Figura 14 – Imagem das lamínulas de silício afixadas ao carrossel logo acima do alvo de deposição.



Figura 15 – Imagem do alvo de deposição afixado sobre o cátodo.

Alguns dos parâmetros do sistema de deposição, como a vazão do gás de processo (argônio), pressões de base e trabalho, potência do RF e velocidade de rotação do carrossel foram mantidos fixos, com o intuito de simplificar o processo e limitar o número de amostras produzidas.

O gás usado para produzir o plasma e o fenômeno de deposição foi o argônio em grau microeletrônico de pureza (99,999%) da White Martins Inc. Por ser um gás inerte, a probabilidade de formar compostos secundários com a composição do alvo é muito baixa.

O sistema completo de deposição foi montado no ano de 2009, tendo sido adquirido da empresa PrestVácuo para o Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC-SP).

Os parâmetros variáveis do processo de deposição foram:

- **d**_{A-S}: distância entre o alvo e o substrato de deposição;
- P_{base}: pressão atingida no interior da câmara de processo antes da injeção do gás de processo;
- P_T: pressão no interior da câmara após a injeção do gás de processo, controlada pelo medidor de fluxo de massa e a abertura da válvula do tipo gaveta, que liga a câmara de processo ao sistema de vácuo;
- Vazão (Ar): fluxo em sccm (standard cubic centimeter per minute) do gás de processo;
- Potência RF: potência do sinal de radiofrequência gerada e inserida na câmara de processo;
- V_{rotação}: velocidade de rotação do carrossel;
- t_{deposição}: tempo de duração do processo de deposição.

2.3.4. TRATAMENTOS TÉRMICOS

As amostras depositadas podem ou não ter passado por etapas de tratamento térmico, de modo a poder observar a mudança das propriedades luminescentes de acordo com a estrutura do material depositado. Como as amostras são compostas de filmes de óxido de alumínio em substrato de silício, as temperaturas de tratamento foram afixadas em 500 e 1100 °C, devido às transições polimórficas do óxido de alumínio e ao ponto de fusão do silício (1414 °C). Seria esperado que amostras tratadas a 500 °C apresentassem cristalização na fase gama (Kiyohara, Santos, Coelho, & Santos, 2000). Amostras tratadas a 1100 °C poderiam, por sua vez, apresentar cristalização na fase alfa. Entretanto, ambas as fases podem não ocorrer devido à adesão entre o filme e o substrato. Esta adesão pode, dependendo dos parâmetros dos tratamentos térmicos, fazer com que tensões mecânicas trinquem o filme fino, ou, ainda, fazer com que este se descole totalmente do substrato.

A temperatura foi aumentada linearmente com o tempo, à taxa de 2 °C/min. Para evitar o risco de perder amostras por conta de choques térmicos, o resfriamento também foi controlado a -2 °C/min, após ter permanecido na temperatura de processo por 60 minutos.

2.3.5. Amostras Produzidas

As amostras produzidas recebem uma denominação de acordo com a ordem em que foram produzidas e com a temperatura do tratamento térmico por que passaram, como, por exemplo, a amostra F021C.



A nomenclatura da amostra pode indicar que esta não passou por tratamento térmico (F021A), passou por tratamento térmico a 500 °C (F021B) ou a 1100 °C (F021C). O número ímpar da identificação indica que o filme foi depositado sobre substrato de silício monocristalino. Números pares indicariam deposição em substrato transparente para medidas de absorção, mas a falta de substratos de boa qualidade, que não interferissem na análise, impediu a continuidade dessa parte do projeto.

Algumas das primeiras amostras produzidas no projeto de doutorado são apresentadas na Tabela 6. No início, alguns dos parâmetros de deposição ainda não estavam definidos, e os substratos de deposição não estavam com o tamanho padronizado. A amostra F007, por exemplo, foi produzida com o alvo A001, que teve de ser descartado após poucos processos devido à baixa resistência mecânica ao processo. Essas amostras foram, no entanto, analisadas por TL e seus resultados constam neste trabalho.

F007		F009	F011	
Alvo A001		A003	A004	
Composição do alvo Al ₂ O ₃		Al ₂ O ₃ : Er (5 mol%)	Al ₂ O ₃ : Er (10 mol%)	
d _{A-S} 10 cm		10 cm	10 cm	
P _{base} 3,27.10 ⁻⁵ Torr		4,08.10 ⁻⁵	7,5 .10 ⁻⁵	
Vazão (Ar) 18 sccm		18 sccm	18 sccm	
Potência RF 200 W		150 W	200 W	
$P_{trabalho}$	5,3.10 ⁻³ Torr	7,5.10 ⁻³	5,03.10 ⁻³	
V _{rotação} 70%		70%	70%	
t _{deposição} 8 horas		8 horas	7h23min	

Tabela 6 – Amostras produzidas no início do projeto.

As amostras descritas na Tabela 7, por outro lado, foram produzidas com parâmetros e substratos de deposição padronizados, de modo que os resultados das técnicas de caracterização pudessem ser comparados mais facilmente. Na tabela, a marca "X" mostra que a amostra foi tratada na temperatura à qual a coluna se refere; a sua ausência indica que não há amostra com o tratamento térmico em questão. Os parâmetros **P**_{base}, **vazão (argônio)**, **potencia RF**, **P**_{trabalho} e **V**_{rotação} foram mantidos fixos e são mostrados na Tabela 8.

	Alvo d (c		-1	t _{DEPOSIÇÃO} (horas)	TT	
	Alvo	u _{A-s} (cm)			500 °C	1100 °C
F013	A001	3		8	Х	Х
F015	A001A	6		2	х	Х
F017	A001A	6		4	Х	Х
F019	A001A	6		8	Х	Х
F021	A001A + A005	6		2	Х	Х
F023	A001A + A005	6		4	Х	Х
F025	A001A + A005	6		8	Х	Х
F027	A006	6		2	х	Х
F029	A006	6		4	Х	Х
F031	A006	6		8	Х	Х
F033	A001A	Peq.	10	2		Х
F035	A001A	Méd.	10	2		Х
F037	A001A	Grande	10	2		Х
F039	A001A	Peq.	10	4		Х
F041	A001A	Méd.	10	4		х
F043	A001A	Grande	10	4		х
F045	A001A	Peq.	10	8		х
F047	A001A	Méd.	10	8		х
F049	A001A	Grande	10	8		х
Si	-	-	-	-	х	Х

Tabela 7 – Amostras produzidas com parâmetros e substratos normalizados. Os tratamentos térmicos estão indicados nesta tabela.

	F007	
P _{base}	~3.10 ⁻⁵ Torr	
Vazão (Ar)	18 sccm	
Potência RF	150 W	
$\mathbf{P}_{trabalho}$	~5.10 ⁻³ Torr	
V _{rotação}	0%	

Tabela 8 – Parâmetros dos processos de deposição mantidos fixospara amostras produzidas entre F013 e F049.

As amostras F021, F023 e F025 foram produzidas através do *sputtering* simultâneo dos alvos A001A e A005 (Figura 16). Foi uma tentativa de produzir filmes com a composição Al₂O₃: C, bastante empregada como dosímetro luminescente.



Figura 16 – Imagem dos alvos A001A e A005 posicionados para codeposição das amostras F021, F023 e F025.

As amostras SiA, SiB e SiC são amostras de controle e servirão para comparar com os filmes de óxido de alumínio. É esperado que as amostras SiB e SiC, tratadas termicamente em atmosfera oxidante (ar atmosférico em alta temperatura), apresentem uma camada nanométrica de óxido de silício (SiO₂). Este material, por apresentar certo nível de cristalinidade, pode exibir propriedades TL e LOE. O Si monocristalino, por outro lado, é obtido de modo a manter a concentração de defeitos a um mínimo possível, por conta de suas aplicações em microeletrônica, o que o impede, em princípio, de apresentar sinal de TL e LOE.

2.3.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

As medidas de raios-X foram obtidas utilizando um difratômetro da Rigaku modelo Miniflex II (Figura 17 e Figura 18), cedido pela FATEC-SP. O passo e velocidade de leitura foram mantidos em 0,02° e 4°/min, respectivamente.



Figura 17 – Difratômetro de raios-X modelo Miniflex II da Rigaku.

As amostras foram afixadas ao porta-amostras, uma placa vítrea com um depressão cavada em um dos lados, usando uma fita dupla-face da 3M[®].



Figura 18 – Interior do difratômetro Rigaku Miniflex II, com o portaamostras ao centro, o tubo de geração de raios-X à esquerda e o detector móvel à direita.

Os difratogramas obtidos foram comparados com cartas de composições similares encontradas em um banco de dados gratuito disponível no endereço eletrônico <u>www.crystallography.net</u>.

2.3.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para algumas das amostras de filme fino, foi possível obter imagens de MEV. As imagens foram obtidas em equipamento de bancada modelo JCM-6000 da JEOL Inc. (FATEC- SP), em ambiente de alto-vácuo. A tensão de aceleração foi de 15 kV, no modo de elétrons secundários (SEI, do inglês *Secondary Electrons Imaging*).

Não foi possível obter imagens para todas as amostras por questões de tempo de uso do equipamento, sendo necessárias várias horas para uma única família de amostras, e devido à alta umidade por várias semanas na sala onde estava instalado, o que impedia a sua utilização por recomendação do fabricante. As imagens mostradas neste trabalho visam apresentar efeitos da temperatura na estrutura do filme fino depositado.

2.3.8. MEDIDAS DE LUMINESCÊNCIA TL E LOE

As amostras em filme fino somente puderam ser analisadas em um leitor TL/LOE modelo 1100 da Daybreak Medical & Nuclear Systems Inc. (EMI-9235QA, 1100 V), instalado no Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação (LACIFID) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP), devido às dimensões das amostras. Nesse equipamento, as amostras são posicionadas diretamente no prato de aquecimento e analisadas uma a uma. Outros equipamentos, como Risø DA-TL-15 ou DA-TL-20, não permitem medir amostras com as dimensões produzidas, mas somente na forma de pó.

Amostras analisadas no leitor Daybreak precisariam ser previamente irradiadas no Centro de Tecnologia das Radiações (CTR), localizado no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-SP/CNEN), unidade de São Paulo, empregando fonte de radiação- γ (⁶⁰Co). O LACIFID dispõe de uma fonte de partículas- β não calibrada, mas com um controlador de exposição por tempo.

Durante as medidas de TL, as amostras são aquecidas a 3 °C.s⁻¹ até a temperatura de 500 °C. A taxa de aquecimento, mais baixa do que o normalmente usado para amostras em pó, visa compensar o gradiente térmico imposto pelo substrato de silício. As emissões das amostras são coletadas no espectro UV (TL UV), usando o filtro óptico Hoya U-340, ou no espectro visível (TL VIS), usando o filtro óptico Schott BG-39 sozinho ou em combinação com o filtro Kopp 7-59 para eliminar a incandescência (infravermelho) com mais eficiência. Neste caso, a combinação usada foi BG-39 + Kopp 7-59.

Foi possível fazer as medidas de TL VIS da dose "natural" das amostras, apresentadas na seção 3.2. Entenda-se que a dose "natural" se refere, neste caso, à energia depositada nas amostras por fontes naturais de radiação (maiores detalhes na seção 3.2). No início das análises de amostras irradiadas com fonte- β , o equipamento apresentou grave avaria. O cabo de alta tensão ligado ao tubo fotomultiplicador (photomultiplier tube, PMT) se rompeu, danificando o circuito do PMT e inutilizando o equipamento. O reparo necessitaria um componente eletrônico não encontrado no Brasil; no entanto, a importação do mesmo revelou-se dispendiosa além do possível. Buscaram-se outros equipamentos similares para dar continuidade ao projeto, mas nenhum dos demais tinha a geometria adequada para comportar as amostras, mesmo as de dimensões inferiores (0,6 cm x 0,6 cm). Consequentemente, não foi possível dar continuidade à pesquisa com essas amostras.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. AL₂O₃

3.1.1. <u>TERMOLUMINESCÊNCIA (TL)</u>

O Gráfico 2 exibe as curvas de emissão TL para amostra Al₂O₃ (1100 °C), empregando alíquotas de 2, 5 e 10 mg, nos espectro visível (**A**) e UV (**B**). Como primeiro passo para a etapa de caracterização, foi preciso definir a massa padrão das alíquotas, de modo que os resultados pudessem ser comparados sem necessidade de levar em consideração a massa analisada. É possível observar que a intensidade mais do que dobra entre alíquotas de 2 e 5 mg, o que seria esperado. No entanto, o mesmo não é observado quando a massa da alíquota é aumentada para 10 mg. Isso indica que, com o aumento da massa, a camada de amostra fica mais espessa e, consequentemente, fótons emitidos por grãos muito profundos não alcançam a entrada da PMT, não sendo computados. Outra possível explicação seria a baixa penetração dos elétrons da fonte- β , que perdem energia antes de alcançar as camadas mais profundas da amostra no disco, deixando de excitá-los da mesma maneira que os grãos da superfície.

Percebe-se a formação de quatro picos de emissão no espectro visível da amostra calcinada a 1100 °C, localizados a 90, 183, 325 e 425 °C. Na emissão de amostras calcinadas em temperaturas superiores, o último pico desaparece. Além disso, o pico em 325 °C está localizado mais para o espectro visível, uma vez que mal aparece nas curvas TL UV, enquanto que os demais picos aparecem nos dois espectros, indicando que ocorrem na região em comum ou limítrofe dos dois espectros.



Gráfico 2 – Medidas de TL da amostra Al₂O₃ calcinada a 1100 °C nos espectros visível (A) e UV (B), para alíquotas de 2, 5 e 10 mg.



1350 e 1600 °C nos espectros visível (A) e UV (B).

Desse modo, optou-se por empregar a massa padrão de 5 mg, para as medidas de TL e LOE.

O Gráfico 3 mostra as curvas de emissão TL das amostras Al_2O_3 (1100 °C), Al_2O_3 (1350 °C) e Al_2O_3 (1600 °C), no espectro visível (**A**) e UV (**B**). Nota-se que a mudança na temperatura de calcinação acarretou em emissões bastante distintas, pelo menos entre Al_2O_3 (1100 °C) e as demais. Além disso, ao invés de aumentar a emissão, o tratamento térmico fez com que a intensidade da emissão diminuísse como um todo, mas principalmente os picos em 100 e 420 °C. Assim como pode ocasionar a formação de novos picos de emissão (novos centros de aprisionamento), e aumentar intensidade de picos de emissão já existentes (maior concentração de centros de aprisionamento e recombinação), calcinação em altas temperaturas também parece ter um efeito deletério na luminescência, dependendo do material analisado.

O Gráfico 4 apresenta as curvas de crescimento de emissão TL nos espectros VIS (A) e UV (B). Material calcinado em temperaturas mais altas apresenta emissão mais intensa. Para doses acima de 10 Gy, há indícios de supralinearidade.



(A) e UV (B).

3.1.2. <u>LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA (LOE)</u>

O Gráfico 5.A mostra uma curva de decaimento LOE típica, obtida de amostras irradiadas de composição Al_2O_3 e tratadas a 1100, 1350 e 1600 °C. No gráfico ao lado, Gráfico 5.B, cur-

vas de calibração das amostras calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C são mostradas. É possível notar, nos três casos, que o crescimento é satisfatoriamente linear, o que pode indicar a ausência ou, pelo menos, a baixa concentração, de defeitos de alta energia de ativação (ar-madilhas profundas) e armadilhas rasas. Esse gráfico também pode servir de indicativo do estado de pureza, ou qualidade, do material produzido, pela ausência de defeitos extrínse-cos.





3.1.3. <u>Electron Paramagnetic Resonance (EPR)</u>

O Gráfico 6 apresenta os espectros de EPR das amostras de composição Al₂O₃ calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C. É possível notar que há uma mudança aparente do sinal quando a amostra é calcinada em temperatura superior a 1100 °C. Além disso, linhas de absorção próximas a 1000 G ficaram mais definidas, indicando maior estabilidade dos centros responsáveis. Os espectros produzidos por amostras calcinadas a 1350 e 1600 °C são bastante semelhantes (Gráfico 7), corroborando os resultados de emissão TL observados no Gráfico 3, onde há uma variação significativa da intensidade de emissão para calcinação superior a 1100 °C, mas um aumento menos expressivo entre as calcinações de 1350 e 1600 °C.



Gráfico 6 – Espectro de EPR de campo total das amostras Al_2O_3 calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C.



A partir dos valores de campo magnético, o fator isotrópico g (adimensional) pode ser calculado através da fórmula:

$$hf = g \cdot \mu_B \cdot B$$

onde *hf* é a energia do feixe de micro-ondas em joules (J), μ_B é a constante do magnéton de Bohr em joules por Tesla (J.T⁻¹) e B é o campo magnético onde ocorre o sinal em Tesla (T), em unidades do Sistema Internacional (SI).

Do Gráfico 6 foram obtidos os valores de fator g mostrados na Tabela 9.
Campo Magnético (G)	Fator iso- trópico g	Campo Magnético (G)	Fator iso- trópico g	
775	9,0021	3404	2,0508	
1159	6,0190	4021	1,7357	
1398	4,9929	4609	1,5146	
2033	3,4339	5114	1,3649	
2492	2,8012	5463	1,2777	
3223	2,1654	5805	1,2024	

Tabela 9 – Valores de fator g encontrados no espectro de EPR da amostra Al₂O₃.

Na literatura, há referência que indica a formação de linhas de absorção em 3473 (g = 2,0096) e 3574 G (g = 1,9526) (Gundu Rao, Bhatti, & Page, 2008). Entretanto, não houve sinais dessas linhas nos espectros das amostras produzidas neste trabalho.

3.1.4. RADIOLUMINESCÊNCIA (RL)

O Gráfico 8 exibe os espectros de emissão RL de amostras não dopadas e calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C. Para as três amostras, são detectadas duas bandas principais de emissão, centradas a 300 e 700 nm, aproximadamente. Como esta técnica somente "enxerga" centros de recombinação, mas não centros de aprisionamento, fazer uma comparação direta com os resultados anteriores pode se tornar bastante complexo. No entanto, a posição da primeira banda de emissão explica o porquê da emissão TL no UV ter sido mais intensa do que a emissão no visível. Além disso, a presença da segunda banda pode estar relacionada à impureza Cr³⁺, oriunda dos reagentes iniciais (contaminante natural do alumínio por afinida-de química). O fato de as duas bandas terem aumentado de intensidade conforme a tempe-ratura de calcinação não consegue explicar o *thermal quenching* observado nos resultados de TL, mas está de acordo com os resultados de LOE: uma variação bastante significativa da amostra calcinada a 1100 °C para aquela calcinada a 1350 °C, mas uma variação significativamente menor entre esta e a calcinada a 1600 °C.



(1350 °C) e Al₂O₃ (1600 °C).

3.2. AL₂O₃: MG

3.2.1. TERMOLUMINESCÊNCIA (TL)

O Gráfico 9.A e o Gráfico 9.B mostram curvas de emissão TL nos espectros visível e UV, respectivamente, de amostras dopadas com magnésio e calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C.

As curvas de calibração dos picos formados no espectro visível são mostradas no Gráfico 9.C enquanto que curvas de calibração dos picos formados no espectro UV são mostradas na Gráfico 9.D. Em todos os casos, podem-se notar discrepâncias entre os dados obtidos e as linhas de comparação. Essas variações estão relacionadas à formação de defeitos energeticamente mais profundos (picos que se formariam em temperaturas superiores a 500 °C) e que podem estar "em competição" com os defeitos mais rasos. Conforme que os centros mais profundos vão sendo preenchidos, a concentração total destes diminui e, consequentemente, aumenta a taxa de preenchimento dos centros mais rasos, aumentando, por fim, a intensidade de emissão.



Gráfico 9 – Medidas de TL das amostras Al₂O₃: Mg calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C nos espectros visível (A) e UV (B). (C) Curvas de calibração dos picos de emissão no espectro visível da amostra Al₂O₃: Mg. (D) Curvas de calibração dos picos de emissão no espectro UV da amostra Al₂O₃: Mg.

Na literatura, amostras dopadas com magnésio e ítrio apresentaram picos de emissão em 250 e 470 °C (Osvay & Biró, 1980), que não ocorreram nos resultados apresentados. Isso se deve, possivelmente, à diferença nos métodos de obtenção das amostras.

3.2.2. <u>LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA (LOE)</u>

O Gráfico 10.A exibe as curvas de decaimento LOE para amostras irradiadas da composição Al₂O₃: Mg. As curvas de calibração para amostras calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C são mostradas na Gráfico 10.B. A amostra calcinada a 1100 °C, assim como a de 1350 °C, exibe sinal de crescimento supralinear para doses baixas que, assim como a supralinearidade, é efeito da competição entre centros de aprisionamento.



Gráfico 10 – (A) Curvas de decaimento LOE da amostra Al₂O₃: Mg (1600°C) para doses de 1 a 100 s de exposição. (B) Curvas de calibração das medidas de LOE das amostras Al₂O₃: Mg (1100°C), Al₂O₃: Mg (1350°C) e Al₂O₃: Mg (1600°C).

В

Α

3.2.3. ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE (EPR)

O Gráfico 11 exibe espectros de EPR da composição Al₂O₃: Mg_{4mol%} com amostras calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C. Os espectros são bastante semelhantes entre si, mas, assim como na amostra anterior, há a tendência de aumento de definição das linhas de absorção para maiores temperaturas de calcinação, sendo que espectros produzidos por amostras calcinadas a 1350 e 1600 °C são idênticas nas posições das linhas de absorção, mas com variação bastante significativa de intensidade (Gráfico 12 e Gráfico 13). A variação observada confirma os resultados das curvas de emissão TL mostradas no Gráfico 9, que exibe aumento expressivo da intensidade de emissão em função da temperatura de calcinação. Em relação à amostra anterior (Al₂O₃), a maior variação parece se concentrar na região central do espectro (Gráfico 13), com o surgimento de novas linhas de absorção por conta da inserção de magnésio à estrutura do material.



Gráfico 11 – Espectro de EPR de campo total das amostras Al_2O_3 : $Mg_{4mol\%}$ calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C.



Gráfico 12 – Espectro de EPR de campo central das amostras Al_2O_3 : $Mg_{4mol\%}$ calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C.



Gráfico 13 – Espectro de EPR de campo central das amostras Al_2O_3 : $Mg_{4mol\%}$ calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C.

Os valores do fator g encontrados para a amostra Al₂O₃: Mg_{4mol%} são mostrados na Tabela 10.

Campo Magnético	Fator isotrópico	Campo Magnético	Fator isotrópico	Campo Magnético	Fator isotrópico
(G)	g	(G)	g	(G)	g
782	8,9268	3273	2,1323	4027	1,7334
1163	6,0000	3349	2,0839	4597	1,5185
1394	5,0059	3407	2,0487	5122	1,3627
2034	3,4312	3510	1,9887	5470	1,2762
2492	2,8014	3593	1,9429	5814	1,2006
3217	2,1695	3682	1,8957		

Tabela 10 – Valores de fator g encontrados no espectro de EPR da
amostra Al_2O_3 : $Mg_{4mol\%}$.

3.2.4. RADIOLUMINESCÊNCIA (RL)

As curvas do espectro de emissão RL mostradas no Gráfico 14 mostram uma terceira banda centrada em 500 nm e algumas linhas de emissão, além das duas bandas já observadas para a amostra não dopada, e que parecem estar diretamente relacionadas à presença do elemento dopante e são mais visíveis para as temperaturas de 1100 e 1350 °C. Quando a amostra é tratada a 1600 °C, as linhas diminuem significativamente e a banda intermediária fica mais estreita. A banda de emissão centrada em torno de 300 nm aumenta com a temperatura da calcinação, em conformidade com os resultados de TL, e, além disso, é visivelmente deslocada para a direita, ficando centrada em torno de 330 nm. Esse deslocamento pode explicar o porquê de a emissão TL no visível ter ficado mais intensa do que no UV, ao contrário do observado para amostras não dopadas.



Gráfico 14 – Espectros de emissão RL de amostras Al₂O₃: Mg calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C.

3.3. MGAL₂O₄

3.3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

O Gráfico 15 apresenta os difratogramas das amostras de composição MgAl₂O₄ calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C. São observados somente picos pertencentes à estrutura policristalina do aluminato de magnésio, sem a presença de outros picos que indicariam a ocorrência de fases de outras substâncias, como o óxido de alumínio ou óxido de magnésio, ou contaminantes em concentrações relativamente altas.

Para a obtenção das massas dos reagentes para a produção das amostras de aluminato de magnésio, foram feitos cálculos estequiométricos segundo a sua fórmula química, de modo que fosse obtido, preferencialmente, um material estequiométrico. Os resultados de

DRX mostraram que o objetivo foi mantido, indicando que os parâmetros empregados foram aceitáveis, não tendo havido perdas ou precipitações mensuráveis durante o procedimento.



Gráfico 15 – Comparação de difratogramas das amostras de aluminato de magnésio (MgAl₂O₄) calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C.

Os gráficos seguintes apresentam os difratogramas das amostras de composição MgAl₂O₄: $Er_{1mol\%}$ (Gráfico 16), MgAl₂O₄: $Eu_{1mol\%}$ (Gráfico 17), MgAl₂O₄: $Gd_{1mol\%}$ (Gráfico 18) e MgAl₂O₄: Yb_{1mol\%} (Gráfico 19) calcinadas nas temperaturas de 1100. 1350 e 1600 °C.



Gráfico 16 - Comparação de difratogramas das amostras de aluminato de magnésio dopado com érbio (MgAl₂O₄: Er_{1mol%}) calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C.



 $\begin{array}{l} \mbox{Gráfico 17 - Comparação de difratogramas das amostras de aluminato de magnésio dopado com európio (MgAl_2O_4: Eu_{1mol\%}) calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C. \end{array}$



Gráfico 18 – Comparação de difratogramas das amostras de aluminato de magnésio dopado com gadolínio (MgAl₂O₄: Gd_{1mol%}) calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C.



Gráfico 19 – Comparação de difratogramas das amostras de aluminato de magnésio dopado com itérbio (MgAl₂O₄: Yb_{1mol%}) calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C.

Os picos de difração mais intensos encontrados nos difratogramas das amostras dopadas pertencem à matriz de aluminato de magnésio, o que pode ser visualizado na comparação com o Gráfico 15. No entanto, os difratogramas das amostras dopadas exibiram picos de difração de baixa intensidade, que não apareceram nos difratogramas das amostras sem dopante. As localizações médias desses picos são mostradas na Tabela 11 para cada uma das composições, tendo sido obtidas de amostras tratadas a 1600 °C, pois os picos se mostram mais definidos e intensos do que em amostras calcinadas em temperaturas inferiores.

Amostra Ponto 1 Ponto 2 Ponto 3 Ponto 4 Ponto 5 Ponto 6 MgAl₂O₄: Er 28,1° 33,7° 41,5° 46,9° 72,5° Padrão Al₅Er₃O₁₂ 18,2° 27,9° 33,5° 41,3° 46,7° 72,2° 39,3° 42,8° 67,2° 32,3° 34,2° MgAl₂O₄: Eu * MgAl₂O₄: Gd 32,2° 34,4° 39,5° 42,8° 67,4° Padrão AlGdO₃ 23,9° 34,0° 42,1° 48,8° 61,0° 18,3° 28,2° 33,7° 41,7° 47,1° MgAl₂O₄: Yb 88,3° Padrão Al₅Yb₃O₁₂ 18.2° 28.1° 33.6° 41.4° 46.9° 88.0°

Tabela 11 – Comparação da posição de picos de baixa intensidade encontrados em amostras dopadas de MgAl₂O₄ com os principais picos de difração de compostos das terras-raras usadas como dopantes.

* Não foram encontrados padrões de difração para a composição Al-Eu-O.

Os picos de difração dos óxidos de terras-raras não coincidiram com os picos determinados anteriormente. Foi então necessário procurar por outras estruturas possíveis de serem formadas com os átomos presentes em cada uma das composições. Na Tabela 11 também são apresentados as posições dos principais picos de difração de compostos formados de TR-Al-O, sendo TR a terra-rara em questão. Para os casos das amostras MgAl₂O₄: Er_{1mol%} e MgAl₂O₄: Yb_{1mol%}, foram encontrados compostos (Al₅Er₃O₁₂ e Al₅Yb₃O₁₂) cujos picos de difração coincidiram satisfatoriamente com os encontrados nas amostras dopadas. Não foi possível encontrar cartas de difração que apresentassem a composição Al-Eu-O. Para a amostra dopada com gadolínio, a carta que mais se aproximou foi a do composto AlGdO₃. Como na tabela periódica dos elementos químicos o európio fica ao lado do gadolínio, com números atômicos 63 e 64, respectivamente, seria esperado que formassem compostos semelhantes, com parâmetros de rede parecidos. Isso ocorre com os elementos érbio e itérbio, de números atômicos 68 e 70, respectivamente.

3.3.2. ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE (EPR)

O Gráfico 20 apresenta os espectros de EPR das amostras de composição MgAl₂O₄ calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C. Os espectros produzidos são bastante semelhantes, com linhas de absorção em 1600 G e linhas características na região central em torno de 3500 G, que podem ser observadas com mais detalhes no Gráfico 21. A principal diferenciação entre os espectros é a inexistência de uma banda de absorção bastante larga entre 2000 e 5000 G na amostra calcinada a 1100 °C, mas que aparece nas demais amostras.



Gráfico 20 – Espectro de EPR de campo total das amostras MgAl₂O₄ calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C.



Gráfico 21 – Espectro de EPR de campo central das amostras MgAl₂O₄ calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C.

Aparentemente, há poucas informações ou dados de EPR de aluminato de magnésio sintético na literatura internacional atual. Um dos poucos trabalhos encontrados (Schmocker, Boesch, & Waldner, 1972), usou ESR (Electron Spin Resonance), técnica similar à EPR, para determinar o índice de desordem catiônica (troca de posições entre átomos de alumínio e magnésio) em amostras naturais de aluminato de magnésio sujeitas a tratamentos térmicos em temperaturas crescentes. Outro trabalho com aluminato de magnésio sintético (Raja, Dhabekar, Menon, More, Gundu Rao, & Kher, 2008) observou a formação de duas linhas de absorção em 3471 G (g = 2,011) e 3481 G (g = 2,0052). No entanto, estas raias não puderam ser observadas com clareza devido à sobreposição com outras estruturas, que formaram 6 linhas distintas e próximas umas às outras. Estas estruturas parecem estar relacionadas ao centro Mn²⁺ (Ikeya & Itoh, 1971), presente como contaminante oriundo de um dos reagentes utilizados na produção do aluminato de magnésio, provavelmente o carbonato de magnésio.

O Gráfico 22 exibe os espectros de EPR da amostra MgAl₂O₄: Er_{1mol%}, calcinada nas temperaturas de 1100, 1350 e 1600 °C. Os espectros mostrados apresentam as mesmas linhas e banda de absorção, além da tendência de suas intensidades aumentarem em função da temperatura de calcinação. Na região central (Gráfico 23) há seis linhas de absorção que, assim como as demais, parecem ser características de amostras de composição MgAl₂O₄, uma vez que não apareceram no mesmo formato nos espectros de EPR das composições Al₂O₃ e Al₂O₃: Mg_{4mol%}. Não houve aparecimento de linha de absorção que indicasse a presença do íon Er³⁺, em comparação à amostra sem dopante, fazendo acreditar que, ou este se encontra em concentração muito baixa ou sua presença, ao invés de criar novos centros (aprisionamento ou recombinação), só faz influenciar a concentração dos centros já existentes no material sem dopante. Ao contrário da amostra sem dopante calcinada a 1100 °C, a amostra dopada com érbio e calcinada a 1100 °C exibe a banda de absorção localizada entre 2000 e 5000 G, embora com intensidade inferior às demais temperaturas.



Gráfico 22 – Espectro de EPR de campo total das amostras $MgAl_2O_4$: Er_{1mol%} calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C.



Gráfico 23 – Espectro de EPR de campo central das amostras $MgAl_2O_4$: Er_{1mol%} calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C.

O Gráfico 24 apresenta os espectros de EPR das amostras de composição MgAl₂O₄: Eu_{1mol%}. Assemelha-se às amostras anteriores, sem dopante e dopada com érbio, sem o aparecimento de novas linhas de absorção. No entanto, ao contrário das demais, a intensidade da larga banda de absorção entre 2000 e 5000 G da amostra calcinada a 1350 °C é maior do que a da calcinada a 1600 °C. Essa banda não parece influenciar as linhas centrais (Gráfico 25), onde a intensidade da amostra calcinada a 1350 °C, indicando que as duas absorções tenham, provavelmente, origens diferentes.



Gráfico 24 – Espectro de EPR de campo total das amostras MgAl₂O₄: Eu_{1mol%} calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C.



O Gráfico 26 exibe espectros de EPR de amostras de composição MgAl₂O₄: Gd_{1mol%} calcinadas nas temperaturas de 1100, 1350 e 1600 °C. Não é possível observar novas linhas ou bandas de absorção, o que indicaria a formação de novos centros onde elétrons desemparelhados poderiam ficar aprisionados, gerados pela presença de íons de gadolínio. Entretanto, as intensidades das bandas de absorção localizadas entre 2000 e 6000 G são mais largas e intensas do que as medidas nas amostras anteriores, sendo que a maior foi gerada pela a-mostra calcinada a 1350 °C. As linhas centrais características são observadas no Gráfico 27.





O Gráfico 28 exibe os espectros de EPR das amostras de composição MgAl₂O₄: Yb_{1mol%} calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C. Há uma mudança bastante aparente em relação às outras composições, pois a larga banda de absorção não é mais visualizada para nenhuma das três temperaturas de calcinação. Como esta banda aparecia mesmo para a amostra sem dopante, pode-se assumir que a presença de íons de itérbio na rede cristalina da amostra impediu a formação do defeito responsável pelo surgimento da banda de absorção que antes ocorria entre 2000 e 5000 G para a maioria das amostras. As linhas centrais características (Gráfico 29), por outro lado, aparecem como nas outras amostras, sendo que suas intensidades aumentam com o aumento da temperatura de calcinação. A supressão da banda larga apoia a observação anterior de que é de origem diferente das linhas centrais.



Gráfico 28 – Espectro de EPR de campo total das amostras $MgAl_2O_4$: Yb_{1mol%} calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C.



 $MgAl_2O_4$: Yb_{1mol%} calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C.

A Tabela 12 apresenta os valores do fator g encontrados para a amostra MgAl₂O₄ e composições dopadas com érbio, európio, gadolínio e itérbio.

MgAl ₂ O ₄		MgA	MgAl₂O₄: Er		MgAl₂O₄: Eu		MgAl₂O₄: Gd		MgAl ₂ O ₄ : Yb	
B (G)	g	B (G)	g	B (G)	g	B (G)	g	B (G)	g	
1621	4,3052	1623	4,3017	1621	4,3067	1617	4,3169	1619	4,3104	
3102	2,2505	3174	2,1991	3206	2,1773	3302	2,1139	-	-	
3274	2,1317	3273	2,1324	3274	2,1320	3274	2,1323	3274	2,1320	
3351	2,0832	3350	2,0835	3351	2,0830	3350	2,0835	3350	2,0834	
3430	2,0349	3430	2,0350	3430	2,0350	3431	2,0345	3430	2,0348	
3512	1,9876	3511	1,9878	3511	1,9879	3512	1,9877	3511	1,9878	
3594	1,9424	3594	1,9420	3595	1,9418	3595	1,9417	3594	1,9419	
3680	1,8968	3679	1,8971	3680	1,8967	3679	1,8973	3680	1,8966	

Tabela 12 – Valores de fator g encontrados no espectro de EPR da
amostra MgAl₂O₄.

3.3.3.1. MGAL₂O₄

O Gráfico 30 apresenta os decaimentos de LOE das amostras MgAl₂O₄ calcinadas a 1100 (A), 1350 (B) e 1600 °C (C). A variação da intensidade máxima em função da dose e da temperatura de calcinação é mostrada em (D). É possível observar que a intensidade aumenta para temperaturas mais altas de calcinação. No entanto, a variação da intensidade de emissão entre as amostras calcinadas a 1350 e a 1600 °C é, na média, menor do que a variação da intensidade entre as amostras calcinadas a 1100 e 1350 °C, indicando a possível saturação da concentração de defeitos, conforme a temperatura de calcinação se aproxima da temperatura de fusão. A curva descrita pelo crescimento da emissão das amostras calcinadas a 1100 e 1350 °C são bastante semelhantes, seguindo a mesma curvatura. As curvas descritas por essas amostras indicam que a emissão tenderia a saturar para maiores doses de radiação. A emissão da amostra calcinada a 1600 °C, por outro lado, exibe alta linearidade, exceto pela intensidade quando irradiada com dose de 8,0 Gy, que ficou um pouco fora da curva.



Gráfico 30 – Medidas de LOE da amostra MgAl₂O₄ calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C (A, B e C, respectivamente). O crescimento da emissão em função da dose de radiação é mostrado em D para as três temperaturas de calcinação.

O Gráfico 31 mostra as curvas de emissão TL UV das amostras MgAl₂O₄ calcinadas a 1100 (A), 1350 (B) e 1600 °C (C). As intensidades obtidas são baixas, visto o ruído presente nos gráficos, com formação de picos de intensidades em 81 e 285 °C. No entanto, nota-se o aumento da intensidade com o aumento da temperatura de calcinação (D). O pico em 285 °C aparece mais nitidamente para amostra calcinada a 1600 °C, mostrando intensidades bastante baixas para as demais amostras, sendo praticamente encobertas pelo ruído. A temperatura de calcinação parece afetar sensivelmente o centro responsável por esta emissão, cuja intensidade aumentou em torno de 500 %, enquanto que o pico de baixa temperatura aumentou 300 %, comparando resultados das calcinações em 1600 e 1100 °C.



Gráfico 31 – Medidas de TL no espectro UV da amostra MgAl₂O₄ calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C (A, B e C, respectivamente). D exibe a comparação entre as emissões das diferentes amostras em função da temperatura de calcinação para uma mesma dose de radiação.

Conhecendo os fenômenos ligados à TL e LOE, seria esperado que a intensidade de emissão TL ocorresse na mesma ordem de grandeza, ou mesmo superior, à da LOE. Isso ocorreria porque a energia da luz é quantizada e somente consegue estimular elétrons e buracos com até um limite de **E**_{AT}. Como o comprimento de onda dos LED's é de 470 nm (ponto médio de uma distribuição gaussiana), a energia média dos fótons é de 2,6 eV. A determinação teórica de **E**_{AT} é complexa e necessita conhecer outros parâmetros do material, como o fator de frequência **s**. Experimentalmente, o estímulo com luz azul só consegue esvaziar centros com emissão de até 150 °C. A diferença da emissão LOE e TL pode ser explicada pela diminuição da eficiência quântica por efeito da temperatura. Conforme a temperatura da rede cristalina aumenta durante uma análise por TL, a distância entre íons vizinhos diminui. Caso a distância seja tal que há a coerência dos potenciais (Figura 19), o decaimento será não-radiativo (Yukihara & McKeever, 2011).

As curvas de calibração das medidas de TL não foram determinadas devido à sobreposição das intensidades dos picos de emissão, o que faz com que tanto a posição quanto a intensidade do pico variem. Para caracterizar cada um dos picos de modo isolado, seria necessário o emprego de algum dos métodos de deconvolução de curvas, baseados nas equações da cinética de primeira ou segunda ordem, dependendo do pico estudado.



Figura 19 – Modelo energético do centro de recombinação ou centro luminescente, mostrando a energia potencial (E) em função da separação entre os íons . R₀ representa a posição de repouso no estado fundamental. Os potenciais do estado fundamental (g) e excitado (e) podem se igualar para uma determinada posição R. (Yukihara & McKeever, 2011).

O Gráfico 32 exibe as medidas de TL VIS das amostras MgAl₂O₄ calcinadas a 1100 (**A**), 1350 (**B**) e 1600 °C (**C**). Picos de emissão aparecem a 80, 250 e 370 °C. Picos de média e alta temperatura ocorrem de maneira bastante indefinida em (**A**), indicando baixa estabilidade do centro de aprisionamento e/ou centro de recombinação. Entretanto, a dose de 0,8 Gy exibiu o mesmo comportamento nas três amostras, o que sugere que doses baixas produzem um efeito diferenciado ou pode ter relação com o menor tempo entre irradiação/medida, o que dá menos tempo para as cargas se estabilizarem nos centros de aprisionamento. Não há indícios de que tal comportamento tenha sido causado por falhas do equipamento ou erros de programação.



ráfico 32 – Medidas de TL no espectro VIS da amostra MgAl₂O₄ calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C (A, B e C, respectivamente). D exibe a comparação entre as emissões das diferentes amostras em função da temperatura de calcinação para uma mesma dose de radiação.

A variação da intensidade de emissão em função da temperatura de calcinação foi de 620 % entre amostras calcinadas a 1350 e 1600 °C e de 2100 % entre amostras calcinadas a 1100 e 1600 °C, tendo por base o pico em 250 °C e amostras irradiadas com dose de 16 Gy (Gráfico 33.D).

3.3.3.2. MGAL₂O₄: ER_{1MOL%}

O Gráfico 33 apresenta as curvas de decaimento LOE das amostras de composição MgAl₂O₄: Er_{1mol%}, calcinadas a 1100 (A), 1350 (B) e 1600 °C (C). Percebe-se em (**A**) a luminescência persistente mesmo sem a irradiação da amostra. O aumento possivelmente ocorre devido ao tratamento térmico anterior, o que provocou o esvaziamento dos principais centros de aprisionamento, mesmos os mais rasos. A incidência da luz de estimulação e o próprio efeito térmico se encarregando de repovoar os centros rasos, que produzem emissão pelo processo de liberação e re-aprisionamento *ad infinitum*.

O Gráfico 33.D mostra o crescimento da intensidade de emissão das amostras em função da dose de radiação e da temperatura de calcinação. É possível observar que as amostras calcinadas em temperatura média e alta produzem mais intensidade do que a amostra calcinada em 1100 °C. A intensidade de emissão da amostra calcinada a 1600 °C com dose de 16 Gy é 660 % mais intensa do que a emissão da amostra calcinada a 1100 °C com a mesma dose de radiação.



Gráfico 33 – Medidas de LOE da amostra MgAl₂O₄: Er_{1mol%} calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C (**A**, **B** e **C**, respectivamente). O crescimento da emissão em função da dose de radiação é mostrado em **D** para as três temperaturas de calcinação.

O Gráfico 34 apresenta as curvas de emissão TL UV das amostras de composição $MgAl_2O_4$: $Er_{1mol\%}$, calcinadas a 1100 (**A**), 1350 (**B**) e 1600 °C (**C**). São observados dois picos de emissão em 80 e 325 °C, sendo que o pico de alta temperatura aparece mais nitidamente na amostra tratada a 1600 °C. Nesta amostra, a emissão do pico de alta temperatura chega à mesma ordem de grandeza do pico de baixa temperatura, mais intenso nas demais amostra tras.



Gráfico 34 – Medidas de TL no espectro UV da amostra MgAl₂O₄: Er_{1mol%} calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C (A, B e C, respectivamente). D exibe a comparação entre as emissões das diferentes amostras em função da temperatura de calcinação para uma mesma dose de radiação.

O Gráfico 34.D mostra a comparação entre as curvas de emissão TL UV das amostras calcinadas nas diferentes temperaturas e com dose de 16 Gy. A variação da intensidade de emissão do pico a 80 °C variou 760 % entre as amostras calcinadas a 1100 e 1600 °C, enquanto que, para o pico de emissão em 325 °C, a intensidade variou 3600 %.

O Gráfico 35 apresenta as curvas de emissão TL VIS das amostras MgAl₂O₄: Er_{1mol%}, calcinadas a 1100 (A), 1350 (B) e 1600 °C (C). Três picos de emissão podem ser observados a 75, 240 e 375 °C, sendo que os valores podem variar por conta da sobreposição da intensidade com picos próximos. Em (**A**), percebe-se que as intensidades da amostra sem dose e com dose de 0,8 Gy são maiores do que as demais, em fenômeno semelhante ao ocorrido para a amostra MgAl₂O₄ (Gráfico 32). Não se sabe, até o momento, a origem do fenômeno e não há referências nas fontes bibliográficas analisadas. No entanto, parece ocorrer com mais evidência em amostras calcinadas a 1100 °C, quer seja por conta da intensidade relativa às demais doses ou pela menor estabilidade estrutural da amostra. A emissão da amostra sem dose de radiação pode estar relacionada à presença de centros de aprisionamento muito profundos, com **E**_{AT} superiores a 500 °C, mas que, durante o aquecimento, transferem parte das cargas para centros mais rasos, sem que passem pela **BC**. Tais centros somente seriam completamente esvaziados por meio de tratamentos térmicos em temperaturas mais altas (900 °C).

A comparação entre as emissões TL VIS da amostra MgAl₂O₄: Er_{1mol%} para as temperaturas de calcinação de 1100, 1350 e 1600 °C é mostrada no Gráfico 35.D. Para o pico de baixa temperatura, a intensidade de emissão variou 900 % entre as calcinações a 1100 e 1600 °C. O pico intermediário exibiu intensidade 1500 % maior quando calcinado a 1600 °C, em relação à intensidade da amostra calcinada a 1100 °C.



35 – Medidas de TL no espectro VIS da amostra MgAl₂O₄: Er_{1mol%} calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C (A, B e C, respectivamente). D exibe a comparação entre as emissões das diferentes amostras em função da temperatura de calcinação para uma mesma dose de radiação.

3.3.3.3. MGAL₂O₄: EU_{1MOL%}

O Gráfico 36 exibe as curvas de decaimento LOE das amostras de composição MgAl₂O₄: Eu_{1mol%} calcinadas a 1100 (**A**), 1350 (**B**) e 1600 °C (**C**). O Gráfico 36.D apresenta os pontos de máxima intensidade dos decaimentos LOE em função da dose de radiação e temperatura de calcinação. É possível observar que a amostra tratada a 1600 °C é mais sensível do grupo, exibindo maior intensidade de emissão para a mesma dose e cerca de 1200 % maio r do que a emissão da amostra calcinada a 1100 °C. As amostras calcinadas a 1350 e 1600 °C apresentam linearidade satisfatória, ao contrário da amostra calcinada a 1100 °C.



 Gráfico 36 – Medidas de LOE da amostra MgAl₂O₄: Eu_{1mol%} calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C (A, B e C, respectivamente). O crescimento da emissão em função da dose de radiação é mostrado em D para as três temperaturas de calcinação.

O Gráfico 37 exibe as curvas de emissão TL UV das amostras de composição MgAl₂O₄: Eu_{1mol%} calcinadas a 1100 (**A**), 1350 (**B**) e 1600 °C (**C**). Houve formação de picos de emissão a 80 e 255 °C, sendo que o último só pode ser determinado na amostra calcinada a 1600 °C, embora seja possível observar emissão acima de 100 °C. Parece existir outro pico de emissão em torno de 400 °C, mais de intensidade muito baixa. O Gráfico 37.D faz a comparação entre curvas de emissão TL UV de amostras calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C irradiadas com dose de 16 Gy. A emissão da amostra calcinada a 1600 °C exibe mais intensidade do que as demais amostras quando irradiada com a mesma dose; o pico a 80 °C é 1270 % mais intenso e o pico a 255 °C é 1400 % mais intenso do que os respectivos picos da amostra calcinada a 1100 °C.



MgAl₂O₄: Eu_{1mol%} calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C (**A**, **B** e
C, respectivamente). **D** exibe a comparação entre as emissões das diferentes amostras em função da temperatura de calcinação para uma mesma dose de radiação.

O Gráfico 38 apresenta as curvas de emissão TL VIS das amostras de composição MgAl₂O₄: Eu_{1mol%} calcinadas a 1100 (**A**), 1350 (**B**) e 1600 °C (**C**). Assim como a amostra anterior, a amostra calcinada a 1100 °C apresenta instabilidade para doses baixas, pois alíquotas sem dose e com dose de 0,8 Gy exibiram intensidade superior às amostras irradiadas com doses maiores. O mesmo fenômeno é observado, com menos intensidade, na amostra calcinada a 1350 °C. A amostra calcinada a 1600 °C, por outro lado, apresenta crescimento normal da intensidade em função da dose de radiação. Picos de emissão se formaram a 85, 245 e 375 °C.

O Gráfico 38.D faz a comparação de curvas de emissão TL VIS com calcinações a 1100, 1350 e 1600 °C, sendo a última mais sensível à radiação do que as demais.



Gráfico 38 – Medidas de TL no espectro VIS da amostra MgAl₂O₄: Eu_{1mol%} calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C (A, B e C, respectivamente). D exibe a comparação entre as emissões das diferentes amostras em função da temperatura de calcinação para uma mesma dose de radiação.

O Gráfico 39 apresenta as curvas de decaimento LOE das amostras de composição $MgAl_2O_4$: $Gd_{1mol\%}$ calcinadas a 1100 (**A**), 1350 (**B**) e 1600 °C (**C**). As curvas de crescimento em função da dose de radiação para as três temperaturas de calcinação são exibidas no Gráfico 39.D. A amostra mais sensível do grupo foi obtida após calcinação a 1600 °C, apesar de não apresentar intensidade muito maior do que a amostra tratada a 1350 °C.



Gráfico 39 – Medidas de LOE da amostra MgAl₂O₄: Gd_{1mol%} calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C (A, B e C, respectivamente). O crescimento da emissão em função da dose de radiação é mostrado em D para as três temperaturas de calcinação.

O Gráfico 40 mostra um teste de reprodutibilidade da emissão LOE da amostra MgAl₂O₄: Gd_{1mol%}. O procedimento para obtenção deste gráfico foi:

Sendo TT o tratamento térmico e IR o processo de irradiação com fonte de partículas β.

O resultado observado mostra que o sinal LOE (vermelho) permanece quase constante mesmo após dez ciclos de tratamentos térmicos e irradiações, com intensidade média de 153.530 \pm 3.484 unid. arb., assim com o sinal de fundo (preto), com intensidade média de 291,10 \pm 14,90 unid. arb., embora este último apresente uma pequena variação devida, provavelmente, à baixa intensidade.



Gráfico 40 – Teste de reprodutibilidade da amostra MgAl₂O₄: Gd_{1mol%} calcinada a 1600 °C. A intensidade de emissão LOE (vermelho) é coletada a cada ciclo de tratamento térmico e irradiação (4,0). Uma medida LOE é feita antes da irradiação (preto) para garantir que o sinal havia sido eliminado.

O Gráfico 41 apresenta curvas de decaimento LOE da amostra MgAl₂O₄: Gd_{1mol%} calcinada a 1600 °C obtida com dois tempos de integração diferentes, 1 s (preto) e 0,16 s. Observase que, apesar de melhor resolução, a linha vermelha exibe menor intensidade do que a linha preta.



Gráfico 41 – Curvas de emissão LOE da amostra MgAl₂O₄: Gd_{1mol%} obtidas com tempo de integração (TI) de 1 s (preto) e 0,16 s (vermelho) a partir de alíquotas irradiadas com 8,0 Gy.
O Gráfico 42 apresenta as curvas de emissão TL UV das amostras de composição MgA₂O₄: Gd_{1mol%} calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C. A amostra calcinada a 1100 °C ainda exibe instabilidade para doses baixas, o que não acontece nas demais amostras, exceto pela dose de 0,8 Gy da amostra calcinada a 1350 °C. O Gráfico 42.D faz a comparação de alíquotas calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C que receberam a dose de 16 Gy. É possível observar a formação de picos de emissão a 80 e 250 °C, sendo que o último somente se define na amostra calcinada a 1600 °C. Além disso, a amostra calcinada a 1600 °C exibiu maior intensidade de emissão que as demais amostras.



Gráfico 42 – Medidas de TL no espectro UV da amostra MgAl₂O₄: Gd_{1mol%} calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C (A, B e C, respectivamente). D exibe a comparação entre as emissões das diferentes amostras em função da temperatura de calcinação para uma mesma dose de radiação.

O Gráfico 43 apresenta as curvas de emissão TL VIS das amostras de composição MgAl₂O₄: Gd_{1mol%} calcinadas a 1100 (**A**), 1350 (**B**) e 1600 °C (**C**). Possivelmente devido à instabilidade dos centros de aprisionamento, as intensidades de emissão da amostra calcinada a 1100 °C não aumentaram com a dose de radiação. A comparação entre amostras calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C irradiadas com dose de 16 Gy é mostrada no Gráfico 43.D. Picos de emissão são formados a 80, 250 e 380 °C, sendo que a amostra tratada a 1600 °C demonstra maior sensibilidade à radiação.



Gráfico 43 – Medidas de TL no espectro VIS da amostra MgAl₂O₄: Gd_{1mol%} calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C (A, B e C, respectivamente). D exibe a comparação entre as emissões das diferentes amostras em função da temperatura de calcinação para uma mesma dose de radiação.

O Gráfico 44 exibe as curvas de decaimento LOE das amostras de composição MgAl₂O₄: Yb_{1mol%} calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C. A comparação entre as emissões de amostras calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C com dose de 16 Gy é mostrada no Gráfico 44.D. amostras calcinadas a 1350 e 1600 °C exibem linearidade satisfatória, com exceção último ponto de cada curva, que mostra a tendência para a saturação.



Gráfico 44 – Medidas de LOE da amostra MgAl₂O₄: Yb_{1mol%} calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C (**A**, **B** e **C**, respectivamente). O crescimento da emissão em função da dose de radiação é mostrado em **D** para as três temperaturas de calcinação.

O Gráfico 45 apresenta as curvas de emissão TL UV das amostras de composição $MgAl_2O_4$: $Yb_{1mol\%}$ calcinadas a 1100 (**A**), 1350 (**B**) e 1600 °C (**C**). São formados picos de emissão a 75 e 300 °C. O Gráfico 45.D mostra a comparação da emissão das amostra calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C com dose de 16 Gy. É possível observar que, com calcinação a 1600 °C, o pico em 300 °C cresce mais do que o pico em 75 °C. Caso a temperatura de calcinação mais alta tenha influenciado a concentração de defeitos responsáveis pela emissão em 300 °C, é provável ter ocorrido o fenômeno de competição de preenchimento dos centros de aprisionamento.



Gráfico 45 – Medidas de TL no espectro UV da amostra MgAl₂O₄: Yb_{1mol%} calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C (A, B e C, respectivamente). D exibe a comparação entre as emissões das diferentes amostras em função da temperatura de calcinação para uma mesma dose de radiação.

O Gráfico 46 apresenta as curvas de emissão TL VIS das amostras de composição $MgAl_2O_4$: $Yb_{1mol\%}$ calcinadas a 1100 (**A**), 1350 (**B**) e 1600 °C (**C**). O Gráfico 46.D apresenta a comparação entre as curvas de emissão TL das amostras calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C com dose de radiação de 16 Gy.



Gráfico 46 – Medidas de TL no espectro VIS da amostra MgAl₂O₄: Yb_{1mol%} calcinadas a 1100, 1350 e 1600 °C (A, B e C, respectivamente). D exibe a comparação entre as emissões das diferentes amostras em função da temperatura de calcinação para uma mesma dose de radiação.

3.3.3.6. Comparação Entre as Composições

O Gráfico 47 mostra a comparação das emissões LOE das composições de MgAl₂O₄ produzidas e calcinadas a 1100 (**A**), 1350 (**B**) e 1600 °C (**C**), cujos dados são resumidos em **D**. A composição MgAl₂O₄: Gd_{1mol%} exibe maior intensidade de emissão para as três temperaturas de calcinação. O aumento da temperatura de calcinação influenciou positivamente a emissão de todas as composições, ao contrário dos dopantes que, com a exceção do gadolínio, fez com que as emissões diminuíssem.



Gráfico 47– Comparação da emissão LOE das diferentes composições baseadas em MgAl₂O₄ (sem dopante e dopadas com Eu, Gd, Yb e Er) para uma mesma dose de radiação de 16 Gy e nas três temperaturas de calcinação: 1100, 1350 e 1600 °C.

O Gráfico 48 exibe as curvas de emissão TL UV das composições de MgAl₂O₄ produzidas calcinadas a 1100 (A), 1350 (B) e 1600 °C (C) com dose de 16 Gy. Para as três temperaturas de calcinação, a composição MgAl₂O₄: Gd_{1mol%} exibiu maior luminescência. Para as demais amostras dopadas, a luminescência produzida ficou, em termos gerais, inferior à da amostra sem dopante. O elemento dopante parece influenciar a temperatura na qual o pico de alta temperatura ocorre, variando entre 250 e 325 °C, enquanto que a posição do pico de baixa temperatura variou muito pouco.



Gráfico 48 – Comparação da emissão TL no espectro UV das diferentes composições baseadas em MgAl₂O₄ (sem dopante e dopadas com Eu, Gd, Yb e Er) para uma mesma dose de radiação de 16 Gy e nas três temperaturas de calcinação: 1100, 1350 e 1600 °C.

O Gráfico 49 apresenta as curvas de emissão TL VIS das composições produzidas e calcinadas a 1100 (A), 1350 (B) e 1600 °C (C) com dose de 16 Gy. A temperatura de calcinação fez com que a intensidade de emissão variasse significativamente; a amostra sem dopante exibe maior emissão para calcinações a 1100 e 1600 °C, enquanto que a composição MgAl₂O₄: Gd_{1mol%} produz maior luminescência quando calcinada a 1350 °C. Ao contrário das emissões no UV, não houve mudança significativa das posições dos picos de emissão no espectro VIS.



Gráfico 49 – Comparação da emissão TL no espectro VIS das diferentes composições baseadas em MgAl₂O₄ (sem dopante e dopadas com Eu, Gd, Yb e Er) para uma mesma dose de radiação de 16 Gy e nas três temperaturas de calcinação: 1100, 1350 e 1600 °C.

3.4. FILMES FINOS

3.4.1. MEDIDAS DE ESPESSURA

A Tabela 13 mostra os resultados de perfilometria obtidos das amostras F027, F029 e F031, mostrados também no Gráfico 50. Calculando as médias das taxas de deposição, o valor de 866,5 nm/h foi obtido para deposições realizadas com o substrato a 6 cm do alvo de deposição. Para distâncias maiores, espera-se que este valor diminua, mantendo constante a potência de RF, a vazão de argônio e pressão de trabalho.

Amostra	t _{deposição} (horas)	Ponto 1 (nm)	Ponto 2 (nm)	Ponto 3 (nm)	Ponto 4 (nm)	Média (nm)	Taxa de dep.
F027	2	1728,4	1943,1	2255,7	1678,4	1901±262	950,7 nm/h
F029	4	3293,7	3381,7	4306,3	3442,6	3606±470	901,6 nm/h
F031	8	5664,5	6154,1	6118,7	5734,8	5979±272	747,4 nm/h
							Média
							866,5 nm/h

Tabela 13 – Determinação de espessura e taxa de deposição das a-
mostras F027, F029 e F031.

Para as demais amostras, não foram medidas as espessuras por conta das bordas irregulares.



Gráfico 50 – Curva de aumento da espessura do filme de acordo com o tempo de deposição das amostras F027, F029 e F031.

3.4.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

O Gráfico 51 (inferior) apresenta o difratograma de raios-X do porta-amostras usado para as medidas das amostras de filme. O porta-amostras consiste em uma placa de vidro (material de estrutura atômica amorfa) e, portanto, seu difratograma apresenta um pico bastante largo, conhecido com o halo do amorfo, e de baixa intensidade, em comparação aos picos de materiais monocristalinos.



Gráfico 51 – Difratogramas obtidos do porta-amostras (inferior) e do porta-amostras com fita adesiva usada para segurar amostras (superior).

Um pedaço de fita adesiva dupla-face serviu para segurar as amostras durante as medidas e achou-se conveniente fazer uma pré-análise, de modo a não conferir à amostra picos de difração que podem ser do suporte. O resultado, mostrado no Gráfico 51 (superior), é o aparecimento de dois picos a 15,9 e 22,2°.



Gráfico 52 – Difratogramas obtidos de lâminas de silício monocristalino, que servem de substrato para as amostras produzidas, de amostra sem tratamento térmico (inferior) e tratadas a 500 °C (centro) e 1100 °C (superior).

O Gráfico 52 exibe os difratogramas dos substratos de silício monocristalino sem tratamento térmico (inferior) e com tratamentos a 500 °C (centro) e 1100 °C (superior). Os picos de difração do porta-amostras são visíveis nos três casos, além do halo causado pelo material amorfo que, sabendo o substrato ser de alta cristalinidade, ainda deve pertencer ao portaamostras. O feixe de raios-X, devido ao pequeno comprimento de onda (λ), atravessa o substrato e se difrata no material abaixo dele. A formação de um pico de baixa intensidade em 32,9° parece estar relacionado ao substrato de silício, assim como o pico de alta intensidade 61,7°. O pico do monocristalino, que ocorre a 71°, foi evitado durante a análise para não comprometer a integridade do equipamento.

Devido à pequena espessura do material, pouco poderia se esperar em relação a resultados. No entanto, como este trabalho trata da variação de propriedades luminescentes mediante a alteração da estrutura por meio de tratamentos térmicos, algumas mudanças poderiam ser observadas através dos resultas de DRX.



Gráfico 53 – Difratogramas da família de amostras F013, que inclui amostra sem tratamento térmico (F013A, inferior) e amostras tratadas a 500 °C (F013B, centro) e 1100 °C (F013C, superior).

O Gráfico 53 apresenta resultados de DRX da família de amostras F013. Pelos parâmetros de deposição, espera-se que o filme obtido seja bastante espesso (8 horas de processo com o substrato a 3 cm do alvo), permitindo observar a evolução da estrutura do filme com o tratamento térmico. Na curva F013A, ainda se nota o resquício do sinal produzido pelo porta-amostras, além do halo do substrato. O halo amorfo é maior do que o medido anteriormente, pois o filme depositado não passou por tratamento térmico posterior. A curva F013B foi obtida da amostra tratada a 500 °C, e mostra queda sensível da intensidade e do formato do halo. O tratamento a 1100 °C (F013C) provoca grave alteração da estrutura da amostra; não há evidência do halo e há a formação de um pico bastante largo com o ponto de máximo localizado a 37,5°. Esse pico pode estar relacionado à formação da alumina delta, observada em amostras em pó tratadas entre 700 e 900 °C (Kiyohara, Santos, Coelho, & Santos, 2000).



Gráfico 54 – Difratogramas da família de amostras F015, que inclui amostra sem tratamento térmico (F015A, inferior) e amostras tratadas a 500 °C (F015B, centro) e 1100 °C (F015C, superior).

O parâmetro d_{A-S} foi alterado de 3 para 6 cm pois, durante o processo de deposição da amostra F013, os substratos ficaram muito próximos à região de plasma. O plasma pode interferir tanto na composição e densidade do filme, pela possível absorção de íons de argônio na estrutura, quanto na estrutura do filme produzido, pela alta temperatura da região.

A DRX da família de amostras F015, mostrada no Gráfico 54, apresentou resultados bastante diferentes da amostra anterior, uma vez que se trata de um filme mais fino (2 horas de deposição com o substrato a 6 cm do alvo). Na curva F015A, não há formação aparente de halo ou evidência além do porta-amostras e do substrato. A curva F015B, referente à amostra tratada a 500 °C, o difratograma é semelhante à amostra F013B (Gráfico 53). Com tratamento a 1100 °C, F015C, o pico detectado na amostra anterior volta a desaparecer. É possível que, por ser mais cristalino e menos espesso, a DRX não conseguiu, dentro dos parâmetros usados, detectar formação de estrutura cristalina.



Gráfico 55 – Difratogramas da família de amostras F017, que inclui amostra sem tratamento térmico (F017A, inferior) e amostras tratadas a 500 °C (F017B, centro) e 1100 °C (F017C, superior).

O Gráfico 55 apresenta difratogramas da família de amostras F017, de mesma composição que a F015, mas depositadas por mais tempo (4 horas). A amostra não tratada (F017A) exibe um pico bastante incomum a 35°, que parece ser a soma de um pico com o halo. A amostra tratada a 500 °C (F017B) têm todos os sinais suprimidos, inclusive dos do substrato, com a exceção da do porta-amostras. Com tratamento a 1100 °C, F017C, a amostra exibe a formação de dois picos largos e bastante próximos (houve sobreposição parcial), localizados a 40,6 e 45,9°.



Gráfico 56 – Difratogramas da família de amostras F019, que inclui amostra sem tratamento térmico (F019A, inferior) e amostras tratadas a 500 °C (F019B, centro) e 1100 °C (F019C, superior).

O Gráfico 56 apresenta os difratogramas da família F019, de mesma composição que F015 e F017, mas com maior tempo de deposição (8 horas). A curva F019A, da amostra sem tratamento térmico, não apresenta evidências de estruturas no filme. A curva F019B, obtida da amostra tratada a 500 °C, exibe um pequeno pico a 27,3°, além do halo já observado para outras amostras. A difração da amostra tratada a 1100 °C, F019C, exibe um pico largo em 38,6°, semelhante em forma e posição à difração da amostra F013C (Gráfico 53). Além desse pico, outros picos de baixa intensidade, mas bem definidos, foram detectados nas posições: 25,4; 34,9; 43,2 e 57,2°. Esses picos não estão relacionados ao óxido de silício, mas são muito próximos aos principais picos de difração do óxido de alumínio fase alfa em pó, com uma variação de cerca de 1%. A fase alfa é reconhecidamente melhor que as demais para aplica-ções em dosimetria, por ser mais estável e resistente às radiações de alta energia, além de exibir maior luminescência.



Gráfico 57 – Difratogramas da família de amostras F021, que inclui amostra sem tratamento térmico (F021A, inferior) e amostras tratadas a 500 °C (F021B, centro) e 1100 °C (F021C, superior).

O Gráfico 57 mostra os difratogramas da família de amostras F021, que foram obtidas a partir de dois alvos de deposição (A001A + A005) e depositadas por 2 horas. A curva F021A exibe somente o halo do material amorfo; as difrações do porta-amostras e do substrato foram suprimidas. A curva F021B já exibe a difração do substrato, mas não do porta-amostras. Há, também, uma formação localizada em torno de 55°, que não pôde ser caracterizada devido à baixa intensidade. A amostra tratada a 1100 °C (F021C) apresenta um pico largo a 44,4° que, neste trabalho, tem sido relacionado à ocorrência da fase gama do óxido de alumínio na amostra.

O Gráfico 58 mostra os difratogramas da família de amostras F023, de composição igual à da amostra F021, mas com deposição de 4 horas. A curva F021A não exibe qualquer evidência de estrutura do filme. A curva F023B, assim como a anterior, exibe somente o halo do amorfo. A curva F023C, por outro lado, apresenta picos de difração localizados a 45,9 e 51,2°. Estes picos são semelhantes ao da amostra F017C (Gráfico 55), mas em posição relativamente diferente.



Gráfico 58 – Difratogramas da família de amostras F023, que inclui amostra sem tratamento térmico (F023A, inferior) e amostras tratadas a 500 °C (F023B, centro) e 1100 °C (F023C, superior).

As curvas F025A e F025B, no Gráfico 59, são bastante semelhantes entre si e foram obtidas a partir de amostras de mesma composição que as amostras F021 e F023, mas com deposição de 8 horas. Como esperado, a intensidade de difração diminui para a amostra termicamente tratada, devido à maior cristalinidade do filme. No entanto, não produziram evidência de estruturas no filme. A curva F025C, por outro lado, apresenta picos difração de baixa intensidade, localizados a: 25,6; 35,2; 43,3 e 57,4°. Apesar de pequena variação nas posições, são os mesmos picos apresentados pela amostra F019C (Gráfico 56) e relacionadas à presença do óxido de alumínio fase alfa.

As amostras F021, F023 e F025 foram produzidas a partir de dois alvos de deposição, constituídos de óxido de alumínio e carbono. Nos resultados apresentados, não houve evidências da presença de carbono na estrutura, o que já seria esperado, devido à sua leve massa atômica e baixa concentração. A posição da pastilha de carbono centralizada sobre o alvo de óxido de alumínio (Figura 16) pode ser responsabilizada pela esperada baixa concentração de carbono no filme, uma vez que ficou fora da região mais densa do plasma, que forma um anel sobre o alvo principal. Para aumentar a concentração de carbono, seria necessário usar uma maior quantidade de pastilhas de carbono espalhadas pela periferia do alvo de óxido de alumínio.

A determinação da presença de picos da fase alfa do óxido de alumínio foi um indício de que o tratamento térmico foi suficiente para alcançar tal material. No entanto, devido à adesão com o substrato, grande parte do material depositado parece ter permanecido na fase gama ou com estrutura amorfa. Além disso, os picos somente são observáveis para filmes mais espessos, com deposição de 8 horas. Caso a fase alfa tenha sido formada em filmes mais finos (processos de 2 e 4 horas), o equipamento de DRX, com os parâmetros usados, não pôde detectá-la.



Gráfico 59 – Difratogramas da família de amostras F025, que inclui amostra sem tratamento térmico (F025A, inferior) e amostras tratadas a 500 °C (F025B, centro) e 1100 °C (F025C, superior).



Gráfico 60 – Difratogramas da família de amostras F027, que inclui amostra sem tratamento térmico (F027A, inferior) e amostras tratadas a 500 °C (F027B, centro) e 1100 °C (F027C, superior).

O Gráfico 60 exibe os difratogramas da família de amostras F027, obtidos a partir do alvo A006, de composição Al₂O₃: Mg_{4mol%}, e depositados por 2 horas. A amostra sem tratamento térmico (F027A), ao contrário das demais amostras sem tratamento, exibiu pico de difração bastante semelhante ao da fase gama, localizado a 41°, e halo amorfo relativamente baixo. Com tratamento térmico (F027B), o pico anterior some, sobrando apenas o halo do amorfo e resquício do sinal do porta-amostras. Na curva F027C, da amostra tratada a 1100 °C, existe somente o halo com intensidade bastante baixa, sem evidência de estruturas cristalinas.

A família F029 (Gráfico 61) é de mesma composição que a da família F027, mas com tempo de deposição de 4 horas. A curva F029A exibe um pico de difração da fase gama melhor definida do que a apresentada pela amostra F027A, mas localizado a 42,4°. Este pico persiste na amostra tratada a 500 °C (F029B), com uma pequena mudança de posição, a 41,8°. O tratamento da amostra a 1100 °C (F029C) induz a formação de um segundo pico a 51°, se for considerado que o pico a 45,4° é o mesmo que das amostras anteriores, mas modificado devido à temperatura de tratamento.



Gráfico 61 – Difratogramas da família de amostras F029, que inclui amostra sem tratamento térmico (F029A, inferior) e amostras tratadas a 500 °C (F029B, centro) e 1100 °C (F029C, superior).

O Gráfico 62 apresenta os difratogramas da família de amostras F031, de mesma composição das amostras F027 e F029, mas com tempo de deposição de 8 horas. A curva F031A exibe um pico consideravelmente largo, que pode ser devido ao halo do amorfo do filme mais espesso e de cristalinidade bastante baixa, somando-se ao halo do amorfo do portaamostras. A mesma ocorrência pode ser observada na amostra F031B, mas com menor intensidade devido ao tratamento térmico que possivelmente aumentou a cristalinidade do filme. Já a amostra F031C não exibiu halo muito intenso, somente o pico relacionado à ocorrência da fase gama localizado a 41,8°.



Gráfico 62 – Difratogramas da família de amostras F031, que inclui amostra sem tratamento térmico (F031A, inferior) e amostras tratadas a 500 °C (F031B, centro) e 1100 °C (F031C, superior).

Analisando os difratogramas das amostras F027, F029 e F031, não houve evidência da formação de estruturas contendo magnésio, presente no alvo de deposição. Os picos de difração localizados em torno de 41° dessas amostras, relacionados à fase gama, podem estar relacionados à formação de alguma outra fase, mas a ausência de parâmetros de comparação impede uma melhor caracterização. O magnésio, embora não tenha formado estruturas cristalinas distintas, pode ter sido responsável pela formação do pico da fase gama mesmo para amostra sem tratamento térmico. Durante o processo de deposição não existe uma organização preferencial dos átomos e pedaços de moléculas oriundas do alvo, produzindo filme amorfo. No entanto, o substrato sofre aquecimento durante o processo por transferência de momento. Esse aquecimento a baixa temperatura, pois não há evidências que indiquem que a temperatura supere 200 °C, somada à presença do magnésio, pode ter influenciado a formação da fase gama, ou ainda, a formação do composto aluminato de magnésio (MgAl₂O₄), caso a concentração local de magnésio tenha sido alta. As amostras anteriores foram estudadas variando a composição do filme, variando a composição do alvo, espessura, o tempo do processo de deposição, e estrutura cristalina, através da variação da temperatura do tratamento térmico. As amostras seguintes, embora usem a mesma composição (alvo A001A) são depositadas em substratos de tamanhos diferentes, além de alterar a espessura e tratamento térmico, assim como as demais amostras.

O parâmetro d_{A-s} foi aumentado de 6 para 10 cm nas amostras seguintes. Foi constatado, nas amostras anteriores, que a proximidade com a região de plasma afetava as características dos filmes de maneira não controlada.



Gráfico 63 – Difratogramas da família de amostras F033, que inclui amostra sem tratamento térmico (F033A, inferior) e amostra tratada a 1100 °C (F033C, superior). Deposição em substrato pequeno por 2 horas.

O Gráfico 63 apresenta os difratogramas de filmes depositados em substrato pequeno por 2 horas, sem tratamento térmico (F033A) e tratado a 1100 °C (F033C). É possível notar que o efeito da temperatura fez com que um pico largo de difração da amostra F033A localizado a 31,4° fosse suprimido. Uma possibilidade é que a intensidade de difração nessa localização se deve à soma dos halos de amorfo do porta-amostra e do filme. Com o aquecimento, o filme é parcialmente cristalizado, diminuindo a sua participação.



Gráfico 64 – Difratogramas da família de amostras F035, que inclui amostra sem tratamento térmico (F035A, inferior) e amostra tratada a 1100 °C (F035C, superior). Deposição em substrato médio por 2 horas.

O Gráfico 64 apresenta os difratogramas de filmes depositados em substrato médio por 2 horas, sem tratamento térmico (F035A) e tratado a 1100 °C (F035C). Ao contrário da amostra anterior, o efeito da temperatura induziu o aparecimento de um pico de alta intensidade centrado em 32,2°. Uma possível explicação para o fenômeno pode ser o modo pelo qual as ilhas iniciais no processo de deposição cresceram. Caso tenham crescido independentemente uma das outras, sem se aglutinarem, podem apresentar comportamento diferente antes e após o tratamento térmico. A variação da intensidade também pode ser explicada pela maior quantidade de ligações insatisfeitas nas amostras não tratadas, o que impede a amostra de produzir sequer o halo amorfo. A Figura 20 mostra a imagem de MEV da amostra F015B. Com o tratamento térmico em temperatura relativamente baixa (500 °C), as estruturas laminares formadas pelo crescimento das ilhas de deposição não se aglutinam. Aumentando a temperatura de tratamento (Figura 21, amostra F015C), há condições para a aglutinação ou coalescimento, uniformizando o material. Embora se tenha percebido a uniformização do filme para alta temperatura de tratamento térmico, não é possível garantir que este esteja cristalizado.



Figura 20 – Imagem de MEV da amostra F015B.



Figura 21 – Imagem de MEV da amostra F015C.

Também é importante lembrar que, embora houvesse variação da área de superfície das amostras, o feixe de raios-X gerado pelo equipamento se manteve constante, o que significa que parte da superfície das amostras médias e grandes não foi contabilizada nos difratogramas apresentados. Por outro lado, é também possível que o feixe de raios-X fosse maior do que o substrato pequeno, produzindo difração nas bordas da amostra e do entorno (as dimensões do foco do feixe de raios-X não foram fornecidas pelo fabricante do equipamento).



Gráfico 65 – Difratogramas da família de amostras F037, que inclui amostra sem tratamento térmico (F037A, inferior) e amostra tratada a 1100 °C (F037C, superior). Deposição em substrato grande por 2 horas.

O Gráfico 65 apresenta os difratogramas de filmes depositados em substrato grande por 2 horas, sem tratamento térmico (F037A) e tratado a 1100 °C (F037C). Não se nota, neste caso, diferenças entre as duas amostras, exceto o resquício do pico de difração do substrato, localizado a 61,6°. A amostra tratada termicamente apresentou pequenas trincas (similares às mostradas na Figura 21), que possivelmente ocorreram devido às tensões mecânicas causadas pela diferença entre os coeficientes de dilatação superficial dos dois materiais, óxido de alumínio e silício, durante o aquecimento. Com uma pequena área de superfície exposta, o equipamento detectou o pico de difração do substrato de silício.

O Gráfico 66 compara os resultados de DRX de amostras sem tratamento térmico, depositadas por 2 horas em substrato pequeno (F033A), médio (F035A) e grande (F037A). Enquanto que o Gráfico 67 faz a mesma comparação dos filmes tratados a 1100 °C (F033C, F035C e F037C). Esperava-se que, independente da área superficial do filme, os parâmetros de tempo de deposição e temperatura de tratamento térmico deveriam determinar as características estruturais do filme. Até o momento, não foi possível determinar o motivo da variação das difrações, exceto pela questão da área do foco do feixe, comentado anteriormente.



Gráfico 66 – Difratogramas mostrando a comparação entre amostras de filme fino de mesma composição e sem tratamento térmico, mas depositadas em substrato: pequeno (F033A, inferior), médio (F035A, centro) e grande (F037A, superior). Deposição de 2 horas.



Gráfico 67 – Difratogramas mostrando a comparação entre amostras de filme fino de mesma composição e tratamento térmico (1100 °C), mas depositadas em substrato: pequeno (F033C, inferior), médio (F035C, centro) e grande (F037C, superior). Deposição de 2 horas.

O Gráfico 68 apresenta os difratogramas das amostras F039A e F039C, amostras obtidas após 4 horas de deposição em substrato pequeno, sem tratamento e tratada a 1100 °C, respectivamente. A amostra F039A exibe um halo amorfo bastante intenso, que é quase totalmente suprimido após o tratamento térmico (amostra F039C). Assim como a amostra F033 (Gráfico 63), a variação pode ser atribuída à maior cristalinidade do filme que espalha menos do feixe de raios-X, mas, devido à pequena espessura não se notam picos de difração.



Gráfico 68 – Difratogramas da família de amostras F039, que inclui amostra sem tratamento térmico (F039A, inferior) e amostra tratada a 1100 °C (F039C, superior). Deposição em substrato pequeno por 4 horas.

O Gráfico 69 apresenta os difratogramas dos filmes depositados em substrato médio por 4 horas, sem tratamento térmico (F041A) e tratado a 1100 °C (F041C). A amostra F041A exibe um halo amorfo de alta intensidade centrado a 30°. A amostra F041C apresenta um pico bastante largo, que não parece estar relacionado ao material amorfo, mas pode estar relacionado à ocorrência de nanoestruturas (Stojmenovic, et al., 2010); a formação de picos largos de difração está associada ao aumento dos parâmetros de rede à medida que as dimensões dos cristalitos diminuem.



Gráfico 69 – Difratogramas da família de amostras F041, que inclui amostra sem tratamento térmico (F041A, inferior) e amostra tratada a 1100 °C (F041C, superior). Deposição em substrato médio por 4 horas.

O Gráfico 70 mostra os difratogramas dos filmes depositados em substratos grandes por 4 horas, sem tratamento térmico (F043A) e tratado a 1100 °C (F043C). Na primeira amostra (F043A), houve a formação de três picos largos de difração localizados a 25,8; 33,3 e 42,1°, enquanto que, na segunda (F043C), um único pico largo foi formado, centrado em 31,8°. Os picos detectados na amostra F043A estão muito próximos aos picos do óxido de alumínio policristalino, embora não há como afirmar que pertençam a ele. No entanto, esta observação se encaixa na hipótese da presença de nanocristais formados no processo de deposição, devido às larguras dos picos detectados.



Gráfico 70 – Difratogramas da família de amostras F043, que inclui amostra sem tratamento térmico (F043A, inferior) e amostra tratada a 1100 °C (F043C, superior). Deposição em substrato grande por 4 horas.

O Gráfico 71 faz a comparação entre os filmes depositados por 4 horas em substrato pequeno (F039A), médio (F041A) e grande (F043A), sem tratamento térmico. As duas primeiras ficaram bastante parecidas com relação à posição do pico e intensidade. O difratograma da amostra F043A, por outro lado, exibiu dois picos a mais, que não apareceram nos primeiros.



Gráfico 71 – Difratogramas mostrando a comparação entre amostras de filme fino de mesma composição e sem tratamento térmico, mas depositadas em substrato: pequeno (F039A, inferior), médio (F041A, centro) e grande (F043A, superior). Deposição de 4 horas.

O Gráfico 72 faz a comparação entre os filmes depositados por 4 horas em substrato pequeno (F039C), médio (F041C) e grande (F043C), tratadas a 1100 °C. Conforme a área de deposição aumentou, a estrutura evoluiu de totalmente amorfo, apresentando somente o halo do porta-amostras (F039C), para um pico largo, de alta intensidade e assimétrico (F041C) e, finalmente, um pico de alta intensidade, largo e simétrico.



Gráfico 72 – Difratogramas mostrando a comparação entre amostras de filme fino de mesma composição e tratamento térmico (1100 °C), mas depositadas em substrato: pequeno (F039C, inferior), médio (F041C, centro) e grande (F043C, superior). Deposição de 4 horas.

O Gráfico 73 mostra os difratogramas obtidos dos filmes depositados em substrato pequeno por 8 horas, sem tratamento térmico (F045A) e tratado a 1100 °C (F045C). Da primeira amostra, foi observada a formação de um pico largo de alta intensidade, centrado a 30,3°. Para a amostra tratada, somente o halo do porta-amostras é visível.



Gráfico 73 – Difratogramas da família de amostras F045, que inclui amostra sem tratamento térmico (F045A, inferior) e amostra tratada a 1100 °C (F045C, superior). Deposição em substrato pequeno por 8 horas.

O Gráfico 74 apresenta os difratogramas dos filmes depositados em substrato médio por 8 horas, sem tratamento térmico (F047A) e tratado a 1100 °C (F047C). A amostra F047A exibiu um pico de difração centrado a 33,1°. Este pico não se mostra tão largo como os observados anteriormente, indicando, talvez, a tendência das partículas aumentarem de aumentar de dimensão para um maior tempo de deposição. A assimetria do pico pode estar relacionada à distribuição de tamanhos dessas partículas que, neste caso, não é gaussiana. Com o tratamento térmico (F047C), a distribuição do tamanho das partículas é modificada, formando um pico de difração simétrico e largo, devido à sua pequena dimensão. Ainda na amostra F047C, um resquício de pico de difração aparece a 35,1°, com intensidade tão baixa que é praticamente dominado pela intensidade do pico largo.



Gráfico 74 – Difratogramas da família de amostras F047, que inclui amostra sem tratamento térmico (F047A, inferior) e amostra tratada a 1100 °C (F047C, superior). Deposição em substrato médio por 8 horas.

O Gráfico 75 mostra os difratogramas obtidos dos filmes depositados em substrato grande por 8 horas, sem tratamento térmico (F049A) e tratado a 1100 °C (F049C). O difratograma da primeira amostra exibe um pico largo e simétrico centrado em 32,8°. O difratograma da amostra F049C forma vários picos largos e de baixa intensidade localizados a, aproximadamente, 29,6; 35,2; 44,1; 52,4 e 57,4°. Essas posições coincidem com os principais picos de difração do óxido de alumínio.



Gráfico 75 – Difratogramas da família de amostras F049, que inclui amostra sem tratamento térmico (F049A, inferior) e amostra tratada a 1100 °C (F049C, superior). Deposição em substrato grande por 8 horas.
O Gráfico 76 faz a comparação entre os difratogramas das amostras depositadas por 8 horas em substrato pequeno (F045A), médio (F047A) e grande (F049A), sem tratamento térmico. Filmes depositados em substrato pequeno e grande apresentam semelhança entre si, com a formação de um pico largo e simétrico, com uma pequena variação de 2,6° na posição do pico.



Gráfico 76 – Difratogramas mostrando a comparação entre amostras de filme fino de mesma composição e sem tratamento térmico, mas depositadas em substrato: pequeno (F045A, inferior), médio (F047A, centro) e grande (F049A, superior). Deposição de 8 horas.

O Gráfico 77 faz a comparação entre os difratogramas das amostras depositadas por 8 horas em substrato pequeno (F045C), médio (F047C) e grande (F049C), com tratamento térmico a 1100 °C.



Gráfico 77 – Difratogramas mostrando a comparação entre amostras de filme fino de mesma composição e tratamento térmico (1100 °C), mas depositadas em substrato: pequeno (F045C, inferior), médio (F047C, centro) e grande (F049C, superior). Deposição de 8 horas.

3.4.3. TERMOLUMINESCÊNCIA (TL)

No início do projeto, com a produção das primeiras amostras e os primeiros testes de medidas luminescentes, achou-se que, quanto mais espesso fosse o filme, maior seria a sua sensibilidade e, consequentemente, maior seria a sua emissão para uma mesma dose de radiação. No entanto, alguns testes iniciais mostraram que filmes muitos espessos são mais sensíveis a tratamentos térmicos e, além disso, devido à pequena penetração de partículasβ, dificilmente exibiriam maior intensidade de emissão TL ou LOE.

Os resultados de TL a seguir foram obtidos de amostras não irradiadas, exceto onde indicado, mas que passaram cerca de 10 meses em "descanso", não completamente ao abrigo da luz. O esperado é que as amostras absorveram parte da radiação ambiente natural (somatória dos raios cósmicos, raios-y do concreto e madeira e radiação UV de lâmpadas fluorescentes), uma vez que não foram guardadas próximas a qualquer fonte de radiação calibrada ou radioisótopo.

O Gráfico 78 apresenta curvas de emissão TL VIS de duas das primeiras amostras produzidas, F007B e F007C (Figura 22). Ambas as amostras haviam sido irradiadas com fonte de raios-γ com a dose de 1 Gy. Para efeito de comparação, amostras de substratos também foram analisadas, mas não produziram a mesma luminescência que os filmes. Foi a primeira amostra que exibiu TL, embora análises subsequentes com a mesma amostra não apresentaram resultado reprodutível.



Gráfico 78 – Curvas de emissão TL VIS das amostras F007B e F007C irradiadas com dose de 1 Gy (radiação-γ), em comparação com substratos não depositados.



Figura 22 – Amostra F007. Além do filme de óxido de alumínio depositado, pequena região da lâmina é visível.

O Gráfico 79 mostra curvas de emissão TL VIS das amostras F013A, F013B e F013C. As três amostras exibiram intensidades TL VIS semelhantes, com a formação de um único pico de emissão a 415 °C, apesar de terem passado por tratamentos em diferentes temperaturas. Inicialmente, amostras terminadas em "A" não são destinadas a medidas de TL, uma vez que não passaram por tratamento térmico. No entanto, a amostra F013A foi usada como sacrifício para observar se existe alguma diferença da emissão em comparação com amostras tratadas. Por estar a pouca distância do alvo (3 cm), ficou próxima demais da região de plasma, sofrendo aquecimento não controlado e, por isso, as demais amostras ficaram, no mínimo, a 6 cm do alvo durante o processo de deposição.

O Gráfico 80 mostra curvas de emissão TL VIS das amostras F015A, F015B e F015C. Além de apresentar pico de emissão a 415 °C como as amostras anteriores, a amostra F015C exibiu pico de baixa emissão centrada em, aproximadamente, 250 °C. Para a deposição deste filme, foi produzido um novo alvo de deposição com a composição Al₂O₃ (A001A), tratado a uma temperatura maior para conferir maior resistência ao processo de deposição. Também, o substrato foi posicionado a uma distância maior do alvo, de modo a evitar contato com a região de plasma.



Gráfico 79 – Curvas de emissão TL VIS das amostras F013A, F013B e F013C.



Gráfico 80 – Curvas de emissão TL VIS das amostras F015A, F015B e F015C.

O Gráfico 81 mostra curvas de emissão TL VIS das amostras F017B e F017C. Somente um pico de emissão em torno de 420 °C foi detectado, sendo que a amostra tratada a baixa temperatura emitiu maior intensidade, ao contrário da amostra anterior.



Gráfico 81 – Curvas de emissão TL VIS das amostras F017B e F017C.

O Gráfico 82 mostra curvas de emissão TL VIS das amostras F019B e F019C. O pico de emissão TL de alta temperatura é deslocado para 427 °C, aproximadamente, sendo o da a-mostra F019B mais intenso. No entanto, houve a formação de um largo pico de TL emitido pela amostra F019C e centrado em torno de 285 °C. Analisando seu formato, este pico pode ter sido formado pela sobreposição de dois ou mais picos de emissão. Quando irradiado com fonte de partículas-β (fonte não calibrada) por 120 segundos, há a formação de um pico de baixa temperatura a 94 °C, além de outro a 385 °C. Irradiação com luz UV somente gerou o pico de alta temperatura, com intensidade semelhante à irradiação com fonte-β.



Gráfico 82 – Curvas de emissão TL VIS das amostras F019B e F019C. Além das medidas com dose ambiental, são mostrados testes de irradiação com fontes de radiação β e UV.



Gráfico 83 - Curvas de comparação da Emissão TL VIS de amostras produzidas com diferentes tempos de deposição e tratamentos térmicos (amostras F015, F017 e F019). Os dados foram extraídos do pico de emissão localizado em torno de 420 °C

O Gráfico 83 procura sumarizar as observações tiradas das medidas de emissão TL VIS das amostras F015, F017 e F019, tendo por base o pico de emissão em, aproximadamente, 420 °C. Para amostras tratadas a 500 °C, a tendência da intensidade de emissão é aumentar conforme o aumenta o tempo de deposição e, consequentemente, a espessura do filme. Para amostra tratada a 1100 °C, a melhor amostra é a menos espessa, com queda significativa da emissão para espessura intermediária, seguida de um leve aumento para o filme espesso. Geralmente, a intensidade de emissão cai devido à perda de massa ou diminuição da concentração de defeitos.

Medidas de TL VIS de amostras de filmes produzidos a partir da co-deposição dos alvos A001A e A005 com variação crescente de tempo de deposição foram obtidas (Gráfico 84, Gráfico 85 e Gráfico 86, respectivamente). Para amostras tratadas a 500 e 1100 °C houve emissão TL a 420 °C. A amostra F025C, além do pico de alta temperatura, exibiu outro em torno de 225 °C.



Gráfico 84 - Curvas de emissão TL VIS das amostras F021B e F021C. deposição por 2 horas.



Gráfico 85 - Curvas de emissão TL VIS das amostras F023B e F023C. Deposição por 4 horas.



Gráfico 86 - Curvas de emissão TL VIS das amostras F025B e F025C. Deposição por 8 horas.

O comportamento da emissão TL das amostras F021, F023 e F025 são resumidos no Gráfico 87, que mostra um aumento da luminescência para amostras de espessura intermediária, em ambas as temperaturas de tratamento, além de queda significativa para amostras espessas.



Gráfico 87 - Curvas de comparação da Emissão TL VIS de amostras produzidas com diferentes tempos de deposição e tratamentos térmicos (amostras F021, F023 e F025).

O Gráfico 88 mostra curvas de emissão TL VIS das amostras F027B e F027C. O pico TL de alta temperatura ocorre a 395 °C, um pouco inferior às amostras anteriores, sendo que a amostras tratada à alta temperatura exibiu intensidade um pouco superior à amostra tratada à baixa temperatura. O Alvo A006 (Al_2O_3 : Mg) foi uma tentativa de reproduzir a composição usada no projeto de mestrado (Bitencourt J. S., 2008), que exibiu sensibilidade cerca de 100 vezes superior ao óxido de alumínio.



Gráfico 88 - Curvas de emissão TL VIS das amostras F027B e F027C.



Gráfico 89 - Curvas de emissão TL VIS das amostras F029B e F029C.

O Gráfico 89 mostra as curvas de emissão TL VIS das amostras F029B e F029C; filmes de mesma composição que a amostra anterior, mas depositadas por mais tempo. Os picos de emissão ocorreram entre 425 e 440 °C.

O Gráfico 90 exibe as curvas de emissão TL VIS das amostras F031B e F031C, depositadas a partir do alvo A006 por 8 horas. Um único pico de emissão TL está localizado em 415 °C.



Gráfico 90 - Curvas de emissão TL VIS das amostras F031B e F031C.

O Gráfico 91 sumariza os resultados obtidos das amostras F027, F029 e F031. É possível observar que amostras tratadas a 1100 °C exibiram intensidades superiores às amostras tratadas a 500 °C. Ao mesmo tempo, a intensidade de emissão tende a cair a partir de um limiar de espessura.



Gráfico 91 - Curvas de comparação da Emissão TL VIS de amostras produzidas com diferentes tempos de deposição e tratamentos térmicos (amostras F027, F029 e F031).

O Gráfico 92 mostras as curvas de emissão TL VIS das amostras F033C, F035C e F037C, depositadas a partir do alvo A001A pelo período de 2 horas em substratos com diferentes tamanhos. O pico de TL ocorre a 410 °C somente para a amostra F037C; as demais não produziram intensidade suficiente para se determinar um pico de emissão.



Gráfico 92 - Curvas de emissão TL VIS das amostras F033C, F035C e F037C.

As curvas de emissão TL VIS das amostras F039C, F041C e F043C são mostradas no Gráfico 93. Trata-se de filmes obtidos pela deposição do alvo A001A em substratos de diferentes tamanhos pelo período de 4 horas. A amostra F039C apresenta maior intensidade com a formação de um pico de emissão a 377 °C. As amostras F041C e F043C, com intensidades mais baixas, formaram pico a 400 °C.



Gráfico 93 - Curvas de emissão TL VIS das amostras F039C, F041C e F043C.

O Gráfico 94 apresenta as curvas de emissão TL VIS das amostras F045C, F047C e F049C. Mais espessas que as anteriores, essas amostras de filme foram depositadas por 8 horas a partir do alvo A001A. As emissões, bastante semelhantes entre si, formam pico de emissão em torno de 400 °C.

Os resultados das amostras de F033C a F049C, com relação aos picos de emissão em alta temperatura, são resumidos no Gráfico 95. Não se percebe algum tipo de dependência da emissão em função da espessura do filme ou da área depositada, uma vez que a amostra que exibiu a melhor resposta foi depositada por 4 horas em um substrato pequeno.



Gráfico 94 - Curvas de emissão TL VIS das amostras F045C, F047C e F049C.



Gráfico 95 - Curvas de comparação da Emissão TL VIS de amostras produzidas com diferentes tempos de deposição e tratamentos térmicos (amostras F033 a F049).

O Gráfico 96 mostra as curvas de emissão TL VIS das amostras SiA, SiB e SiC, que são os substratos sem tratamento térmico, com tratamento a 500 °C e com tratamento a 1100 °C, respectivamente. Houve a formação de picos de emissão em 410 °C. Essas amostras foram

produzidas para se comparar as emissões de filmes compostos por óxido de alumínio com a possível emissão do óxido de silício, que se forma naturalmente na superfície exposta de lâminas de silício. No entanto, as deposições de filmes de óxido de alumínio foram realizadas logo após a limpeza dos substratos, o que deve ter evitado a crescimento posterior de óxido de silício. Ambos os óxidos são densos e impedem a difusão de átomos de oxigênio até a interface com o silício, impedindo, assim, o aumento da camada de óxido de silício. Os resultados de DRX não indicaram a presença de óxido de silício em nenhuma das amostras, mas a ocorrência de óxido de alumínio foi evidenciada em mais de uma amostra.



Gráfico 96 - Curvas de emissão TL VIS das amostras SiA, SiB e SiC.

Todas as análises de TL das amostras resultaram em emissões de baixa intensidade. No entanto, se considerado que as amostras não foram expostas a qualquer fonte radioativa, mas acumularam uma dose referente a fontes ambientais, como radiação cósmica, radiação- γ de objetos de concreto e madeira, além de pequena participação de radiação UV, a dose total acumulada não deve ter superado poucos mGy. O valor da média anual de dose ambiental para a cidade de São Paulo é cerca de 0,522 mSv, ou 0,522 mGy em medida de dose absorvida; dados do ano de 2001 (Oliveira, 2001). Além disso, como as amostras não ficaram totalmente ao abrigo da luz e em um ambiente com temperatura controlada, é possível que tenha havido "esvaziamento" de alguns centros de aprisionamento mais rasos durante o período de "descanso".

4. CONCLUSÕES

Após análise dos resultados apresentados, pôde-se observar a importância da técnica de produção, dos elementos dopantes empregados na fabricação do material e, também, dos parâmetros de processos utilizados na fabricação do mesmo. Esses pontos de interesse in-fluenciam a concentração e características dos centros de recombinação e aprisionamento, essenciais aos fenômenos de TL e LOE.

Entretanto, para uma aplicação mais prática, como é o caso da dosimetria ambiental, é necessário definir e explorar as melhores amostras para as análises que serão realizadas. No caso deste trabalho, as análises seriam a TL e a LOE que, de maneira bastante simplificada, exigem materiais com alta luminescência e cujo pico de emissão TL ocorra em temperatura alta o suficiente para impedir o esvaziamento do sinal de modo espontâneo. Para o caso de LOE, exige-se amostra com alta luminescência e sinal estável.

A amostra Al₂O₃ calcinada a 1600 °C exibiu emissão LOE mais intensa do que as demais e, inclusive, as amostras dopadas. A incorporação dos dopantes pode, segundo os resultados, ter criado um número desconhecido de defeitos que geram centros de aprisionamento mais profundos, fora do alcance da energia dos fótons usados nas medidas por LOE, além de alterar a dinâmica de aprisionamento pela competição entre as armadilhas.

A partir dos resultados de DRX, EPR, TL e LOE, pôde-se verificar que a incorporação de elementos dopantes causam mudanças significativas das propriedades luminescentes das amostras de aluminato de magnésio, ao mesmo tempo em que podem ser observados picos de difração de estruturas formadas, mesmo em concentrações muito pequenas.

No entanto, nem todo elemento dopante causa o aumento da luminescência. No caso dos materiais estudados neste trabalho, as emissões podem ter sido deslocadas para outras regiões do espectro eletromagnético que não foram estudadas.

A dopagem com gadolínio teve grande influência no aumento da emissão LOE para calcinações em 1100 e 1350 °C. Isso significa que é possível obter material mais sensível sem a utilização de temperaturas muito altas.

As intensidades de emissão TL no espectro UV são muito baixas, necessitando uma dose considerável para observar dois picos de emissão localizados a 80 e 300 °C, aproximadamente. A mudança do elemento dopante teve grande influência na temperatura onde forma o pico de alta temperatura, que variou entre 250 e 325 °C.

As emissões TL VIS, apesar de mais intensas do que as medidas no UV, apresentaram um fenômeno de instabilidade para baixas doses em amostras calcinadas a 1100 e 1350 °C, sendo minimizado para calcinações a 1600 °C. Os picos de emissão próximos a 80 e 250 °C já eram conhecidos na literatura, mas não encontrada menção sobre o pico de alta temperatura a 375 °C. Não houve o aparecimento de novos picos de emissão TL, fato também observado dos resultados de EPR. É provável que a formação de compostos como Al₅Er₃O₁₂ e Al₅Yb₃O₁₂ influenciou negativamente a sensibilidade das amostras, uma vez que íons de dopantes são difundidos e agregados em regiões específicas do cristal, devido à alta temperatura e tempo de processo.

As medidas de EPR não acusaram a presença dos elementos dopantes. No entanto, a variação da temperatura de calcinação produziu efeitos claros nos espectros, com o aumento das linhas de absorção.

Para melhorar as características do material dosimétrico, seria recomendável um maior estudo dos parâmetros de calcinação, procurando criar maior concentração de defeitos através de variações mais bruscas de temperatura, com maiores taxas de aquecimento e/ou resfriamento. Aproveitando que o material é muito resistente à radiação, poder-se-ia usar doses altas, da escala de milhões de Gy, para induzir a formação de mais defeitos.

Como as emissões das amostras de aluminato de magnésio foram consideradas baixas, é bastante provável que o aumento da intensidade de emissão de amostras dopadas com magnésio seja devido à interface existente entre cristalitos de óxido de alumínio e nanoestruturas de aluminato de magnésio, em resultados reportados anteriormente. Os resultados das amostras de filmes finos de óxido de alumínio foram irremediavelmente comprometidos pela avaria do equipamento de leitura TL/LOE Daybreak. Sem os resultados de emissão luminescente das amostras após doses controladas de radiação, não foi possível levantar as curvas de calibração, fazer testes de sensibilidade, sensibilização, dependência energética e reprodutibilidade, análises previstas no projeto inicial. No entanto, a partir dos resultados de DRX e medidas de espessura, ficou evidenciado que o processo de deposição a partir de alvos de deposição produzidos no laboratório e a variação da temperatura de tratamento térmico, para produzir alterações das propriedades luminescentes, tiveram êxito. Além disso, o processo de co-deposição de óxido de alumínio e carbono resultou na emissão de um pico TL em 225 °C (mais evidente na amostra depositada por 8 horas), que não ocorreu para as demais amostras. Este processo pode ser melhorado com o uso de um número maior de pastilhas em regiões mais densas do plasma.

É importante ressaltar que, mesmo sem receber doses de radiação de fontes calibradas, as amostras acabaram absorvendo energia de fontes naturais pelo tempo que permaneceram guardadas (cerca de 10 meses), produzindo luminescência quando aquecidas. Essa dose, segundo informações ambientais, deve ser inferior a poucas unidades de mGy, indicando que as amostras produzidas devem ser mais sensíveis a fótons de alta energia do que elétrons de alta energia (partículas β).

A exposição de uma amostra a uma fonte de partículas β induziu a emissão de TL, formando um pico a 94 °C. Embora a fonte não fosse calibrada, é improvável, devido à atividade do radionuclídeo, que a dose tenha sido maior que 10 Gy, em comparação à fonte de ⁹⁰Sr/⁹⁰Y do equipamento Risø, cuja taxa de radiação é de, aproximadamente, 0,08 Gy.s⁻¹. Este pico mostrou que é possível empregar as amostras como dosímetro, embora a baixa sensibilidade seja um impedimento sem pesquisas mais detalhadas com relação aos parâmetros de deposição.

Resultados de DRX mostraram que os parâmetros de rede dos filmes mudam sensivelmente de acordo com o tratamento térmico. Essas variações podem ser mais bem estudadas e compreendidas caso se faça um maior controle das condições de tratamento térmico e determinar melhores parâmetros para o mesmo. Embora as amostras relacionadas neste trabalho tenham sido tratadas no mesmo forno com os mesmos parâmetros, não houve tempo hábil e equipamento para controlar de maneira precisa as variações térmicas durante o tratamento, nem se procurou variar outros parâmetros, como tempo, pressão, taxas de aquecimento/resfriamento, etc., além da temperatura do mesmo, de modo a obter melhores resultados de emissão.

Por fim, a utilização de filmes cerâmicos em dosimetria de radiação ionizante apresenta muitas vantagens e, também, dificuldades, uma vez que ficou patente a dependência das propriedades luminescentes em função da espessura, composição e estrutura dos filmes depositados, sendo que não há uma relação direta e linear destes parâmetros com os resultados obtidos a partir dos parâmetros e equipamentos utilizados. No entanto, o alvo de deposição, que foi um dos componentes mais trabalhosos de se obter, pôde ser usado para dezenas de processos, em um total de mais de uma centena de horas de trabalho, podendo produzir centenas ou até milhares de amostras. As amostras produzidas, tomando-se os devidos cuidados, podem passar por vários ciclos de aquecimento/resfriamento sem se deteriorar, embora as implicações nas propriedades luminescentes não pudessem ser verificadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS¹

- Abdel-Rahman, W., & Podgorsak, E. B. (2010). Energy transfer and energy absorption in photon interactions with matter revisited: A step-by-step illustrated approach. *Radiation Physics and Chemistry, 79*, pp. 552-566.
- Akselrod, M. S., Kortov, V. S., Kravetsky, D. J., & Gotlib, V. I. (1990). Highly sensitive thermoluminescent anion-defect alpha-Al2O3:C single crystal detectors. *Radiation Protection Dosimetry*, 33, pp. 119-122.
- Bitencourt, J. F., Gonçalves, K. A., Ventieri, A., Rocca, R. R., & Tatumi, S. H. (2013). Application of magnesium spinel nanometric coating on aluminum oxide as an ionizing radiation sensor for personal and environmental dosimetry. In: L. M. Dupont (Ed.), Spinels: Occurence, Production and Applications. New York: Nova publishers.
- Bitencourt, J. F., Ventieri, A., Gonçalves, K. A., Pires, E. L., Mittani, J. C., & Tatumi, S. H. (2010). A comparison between neodymium doped alumina samples obtained by Pechini and sol-gel methods using thermo-stimulated luminescence and SEM. *Journal* of Non-Crystalline Solids, 356, 2956-2959.
- Bitencourt, J. S. (2008). *Confenção e carcterização de dosímetro luminescente de óxido de alumínio dopado com magnésio*. Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Engenharia de Sistemas Eletrônicos, São Paulo.
- Bitencourt, J. S., & Tatumi, S. (2009). Synthesis and thermoluminescence properties of Mg2+ doped nanostructured aluminum oxide. *Physics Procedia*, *2*, 501-514.
- Bulur, E., & Goksu, H. (1999). Phototransferred thermoluminescence from alpha-Al2O3: C using blue light emitting diodes. *Radiation Measurements, 30*, 203-206.

¹ De acordo com a American Psychological Association (APA).

- Cameron, J., Suntharalingam, N., & Kenney, G. (1968). *Thermoluminescent Dosimetry*. Londres: The University of Wisconsin.
- Chen, R., & Pagonis, V. (2011). *Thermally and Stimulated Luminescence: A Simulation Approach*. Chichester, Reino Unido: Wiley.
- Escobar-Alarcón, L., Villagrán, E., Camps, E., Romero, S., Villarreal-Barajas, J., & González, P. (2003). Thermoluminescence of aluminum oxide thin films subject to ultraviolet irradiation. *Thin Solid Films, 433*, 126-130.
- Gitzen, W. H. (1970). Alumina as a Ceramic Material. Oxford: Wiley.
- Gonçalves, K. A., Bitencourt, J. F., Mittani, J. C., & Tatumi, S. H. (2010). Study of radiation induced effects in the luminescence of nanostructured Al2O3: Yb, Er crystals. *IOP Conference Series: Materials Science and EngineeringEmail alert RSS feed, 15*, p. 012080.
- Gundu Rao, T., Bhatti, B., & Page, P. (2008). Defects centers and thermoluminescence in Al2O3: Si, Ti. *Radiation Measurements*, *43*, 295-299.
- Ibarra, A., Mariani, D. F., & Jiménez de Castro, M. (1991). Thermoluminescent processes of MgAl2O4 irradiated at room temperature. *Physical Review B, 44,* 158-165.
- Ikeya, M., & Itoh, N. (1971). Electron Paramagnetic Resonance and optical studies of movalent manganese center in NaCl. *Journal of Physycal & Chemical Solids*, 32, 2569-2579.
- Johns, H. E., & Cunningham, J. R. (1983). The Physics of Radiology. Charles C. Thomas.
- Kiyohara, P. K., Santos, H. S., Coelho, A. C., & Santos, P. S. (2000). Structure, surface area and morphology of aluminas from thermal decomposition of AI(OH)(CH3COO)2 crystals. *Anais Academia Brasileira de Ciências, 72*(4), 471-495.
- Lorincz, A., Puma, M., James, F. J., & Crawford, J. H. (1982). Thermally stimulated processes involving defects in y and x irradiated spinel (MgAl2O4). *Journal of Applied Physics*, 53, 927-932.

- Murphy, S. T., Uberuaga, B. P., Ball, J. B., Cleave, A. R., Sickafus, K. E., Smith, R., et al. (2009). Cation diffusion in magnesium aluminate spinel. *Solid State Ionics, 180*, pp. 1-8.
- Okuno, E., & Yoshimura, E. (2010). *Física das Radiações*. São Paulo: Oficina de Textos.
- Oliveira, R. E. (2001). *Doses populacionais de radiação ionizante na cidade de São Paulo: medidas de dose gama a céu aberto*. Dissertação de mestrado, Instituto de Física da Unniversidade de São Paulo, São Paulo.
- Osvay, M., & Biró, T. (1980). Aluminum oxide in TL dosimetry. *Nuclear Instruments and Methods*, 175, 60-61.
- Patnaik, P. (2003). Handbook of Inorganic Chemicals. New York: McGraw-Hill.
- Pechini, M. P. (1967). Patente № US 3330697. Estados Unidos da América.
- Raja, E., Dhabekar, B., Menon, S., More, S., Gundu Rao, T., & Kher, R. (2008). Role of defect centres in thermoluminescence mechanism of Tb3+ doped MgAl2O4. *Indian Journal* of Pure & Applied Physics, 47, 420-425.
- Rodriguez, M. G., Denis, G., Akselrod, M. S., Underwood, T. H., & Yukihara, E. G. (2011).
 Thermoluminescence, optically stimulated luminescence and radioluminesce properties of Al2O3: C, Mg. *Radiation Measurements, 46*, pp. 1469-1473.
- Ropp, R. C. (2004). Studies in Inorganic Chemistry (Vol. 21). (R. C. Ropp, Ed.) Elsevier B.V.
- Schmocker, U., Boesch, H., & Waldner, F. (1972). A direct determination of cation disorder in MgAl2O4 spinel by ESR. *Physics Letters, 40A*, 237-238.
- Stojmenovic, M., Boskovic, S., Zec, S., Babic, B., Matovic, B., Bucevac, D., et al. (2010). Characterization of nanometric multidoped ceria powders. *Journal of Alloys and Compounds*, 507, 279-285.
- Summers, G. P., White, G. S., Lee, K. H., & Crawford, J. J. (1980). Radiation damage in MgAl2O4. *Physical Review B*, *21*(6), 2578-2584.
- Tatumi, S. H., Ventieri, A., Bitencourt, J. F., Gonçalves, K. A., Mittani, J. C., Rocca, R. R., et al. (2012). Effects of heat treatments on the Thermoluminescence and Optically

Stimulated Luminescence of nanostructured aluminate doped with rare-earth and semi-metal chemical element. In: D. F. Czerwinski (Ed.), *Heat Treatment*. In-Tech.

- Tavangarian, F., & Emadi, R. (2010). Synthesis and characterization of pure nanocrystalline magnesium aluminate spinel powder. *Journal of Alloys and Compounds, 489*, pp. 600-604.
- Villarreal-Barajas, J., Escobar-Alarcón, L., González, P., Camps, E., & Barboza-Flores, M. (2002). Thermoluminescence properties of aluminum oxide thin films obtained by pulsed laser deposition. *Radiation Measurements*, 35, 355-359.
- Wasa, K., Kitabatake, M., & Adachi, H. (2004). *Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials.* William Andrew.
- White, G. S., Lee, K. H., & Crawford Jr., J. H. (1977). Effects of y-irradiation upon the optical behavior of spinel. *Physica Status Solidi* (a), 42(2), K137-K141.
- Yoshimura, E. M., & Yukihara, E. G. (2006a). Optically stimulated luminescence of magnesium aluminate (MgAl2O4) spinel. *Radiation Measurements, 41*, 163-169.
- Yoshimura, E. M., & Yukihara, E. G. (2006b). Opcally stimulated luminescence: searching for new dosimetric materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,* 250, pp. 337-341.
- Yukihara, E. G., & McKeever, S. W. (2011). *Optically Stimulated Luminescence: Fundamentals and Application*. Wiley.
- Zimmerman, D. W. (1977). Review of radiation dosimetry and dating by thermally stimulated processes. *Journal of Electrostatics*, *3*, 257-268.

PARTICIPAÇÃO DO GRUPO EM EVENTOS E TRABALHOS PUBLICADOS

Тіро	Título	Local	Publicação
Congresso	ICL'08 – 15th International Confe- rence on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter	Lyon, França	Synthesis and Thermoluminescence Properties of Mg2+ Doped Nano- structured Aluminum Oxide. doi:10.1016/j.phpro.2009.07.036
Congresso	ICDIM – International Conference on Defects of Insulating Materials	Aracajú, Brasil	A Comparison between neodymium doped alumina samples obtained by Pechini and sol-gel methods using Thermo-Stimulated Luminescence and SEM. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2010.03.047 Study of the Effects of Heat Treat- ments in the Paramagnetic Centers of Alkaline Feldspars and their Implication in the Luminescence Properties. doi:10.1088/1742-6596/249/1/012026

Тіро	Título	Local	Publicação
Congresso	Crystallization 2009 - 9th Interna- tional Symposium on Crystallization in Glasses in Liquids	Foz do Igua- çu, Brasil	UV Thermoluminescence and Phosphores- cence Properties of Mg ²⁺ and Nd ³⁺ Doped Nanostructured Al ₂ O ₃ . doi:10.1088/1742-6596/249/1/012052
Encontro	ENFMC – XXXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada	Águas de Lindóia	TL and Structural Analysis from Al2O3: Mg Luminescent Dosimeter. Proceedings
Congresso	ICAM 2009 – 11th International con- ference on Advanced Materials	Rio de Janei- ro, Brasil	Study of the Point Defects in Al ₂ O ₃ : Nd nano-structured Crystals through of Analysis of Impedance and Lumines- cence results. Proceedings

Тіро	Título	Local	Publicação
Congresso	Eurodim 2010 – 11 th Europhysical Conference On Defects in Insulating Materials	Pécs, Hungria	Study of Radiation Induced Effects in the Luminescence of Nanostructured Al ₂ O ₃ : Yb, Er Crystals. doi:10.1088/1757-899X/15/1/012080
Encontro	SDS 2010 e Aplicações	Recife, Brasil	Effect of the Calcination Temperature on the Thermoluminescence in the UV spectrum of Al2O3: Mg

Tipo	Título	Local	Publicação
Congresso	INAC 2011 – International Nuclear Atlantic Conference X ENAN – 10 th Meeting on Nuclear Applications	Belo Hori- zonte, Brasil	Radiation Dosimeters Based on Al ₂ O ₃ Thin Films Deposited on Monocrystalline Silicon Wafer by Magnetron Sputtering. Proceedings
Congresso	LED 2011 – 13 th International Confe- rence on Luminescence and electron Spin Resonance Dating	Torún, Polônia	TL Emission and X-rays Diffraction from Al₂O₃ Films Deposited on Monocrystalline Silicon Wafer by Magnetron Sputtering. Proceedings

Тіро	Título	Publicação
Capítulo de livro	Effects of Heat Treatments on the Thermolumines- cence and Optically Stimulated Luminescence of Nano- structured Aluminate Doped with Rare-Earth and Semi-Metal Chemical Element. dx.doi.org/10.5772/51414	Heat Treatment - Convention- al and Novel Applications
Capítulo de livro	Application of Magnesium Spinel Nanometric Coating on Aluminum Oxide as an Ionizing Radiation Sensor for Personal and Environmental Dosimetry.	Spinels: Occurrences, Physical Properties and Applications ISBN: 978-1-62417-184-0

Тіро	Título	Local	Publicação
Congresso	SSD17 – 17 th International Confe- rence on Solid State Dosimetry	Recife - PE, Brasil	Luminescent and structural properties from undoped and rare earth doped magnesium aluminate (MgAl ₂ O ₄) produced via Pechini method.