ALEXANDRE VENTIERI

Síntese e caracterização de aluminatos de cálcio e lítio dopados com
terras-raras para uso como detectores de radiações ionizantes

SÃO PAULO

2016

ALEXANDRE VENTIERI

Síntese e caracterização de aluminatos de cálcio e lítio dopados com terras-raras para uso como detectores de radiações ionizantes

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

SÃO PAULO

2016

ALEXANDRE VENTIERI

Síntese e caracterização de aluminatos de cálcio e lítio dopados com terras-raras para uso como detectores de radiações ionizantes

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

Área de Concentração: Engenharia Elétrica.
Microeletrônica.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Sonia Hatsue Tatumi

SÃO PAULO

2016

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Ventieri, Alexandre

Síntese e caracterização de aluminatos de cálcio e lítio dopados com terras-raras para uso como detectores de radiações ionizantes. / A. Ventieri -- versão corr. -- São Paulo, 2016.
239 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.Dosímetros 2.Luminescência 3.Termoluminescência 4.Materiais Cerâmicos 5.Processo Sol-Gel I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela Sua Graça Maravilhosa em Jesus Cristo que nos resgatou e pelo Espírito Santo que habita entre nós.

À querida esposa Flavia Analia pela virtude, amor e paciência.

À minha família amada pelo apoio, suporte e orações.

À Profª Drª Sonia Hatsue Tatumi pelos anos de amizade, orientação e cooperação nessa jornada.

Ao professores e colegas que muito cooperaram neste trabalho:

Dr. Juan C.R. Mittani e Dr. René R. Rocca.

Aos colegas e professores do departamento de Engenharia Elétrica da Escola Politécnica da USP.

A todos os colegas da Universidade Federal de São Paulo e aos amigos Camargo, Kátia, Claudimar.

Aos colegas e amigos da CPTM.

Aos colegas e professores do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo.

À querida irmandade de Vila Mariana.

Muitíssimo Obrigado.

Deus abençoe e ilumine a todos.

**Disse-lhe Jesus: Eu sou a ressurreição e a vida;
quem crê em mim, ainda que esteja morto, viverá;**

Evangelho reportado por João, cp. 11 v. 25.

Bíblia Sagrada

Tradução de João Ferreira de Almeida.

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as propriedades dosimétricas de aluminatos de cálcio e lítio sintetizados pela técnica sol-gel e codopados/dopados com os terras-raras európio e térbio. No aluminato de cálcio as caracterizações morfológicas apresentaram fase predominante do $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ com grãos variando entre 150 – 270 μm , sistema poroso de 200 – 290 nm. As incorporações dos dopantes foram observadas com a formação dos compostos de $\text{CaEuAl}_3\text{O}_7$ e $\text{CaTbAl}_3\text{O}_7$ para as calcinações em 1100 °C e apresentaram os melhores resultados luminescentes. A caracterização luminescente revelou alta intensidade LOE para a amostra codopada com 0,8 mol% de Eu,Tb e baixa intensidade TL-UV que não pode ser correlacionado com a LOE na faixa de doses estudadas (irradiações- β de 0,08 – 16 Gy). Foram reportados três picos na TL-VIS, 92, 216 e 310 °C para o aluminato puro e 92, 135 e 216 °C para o codopado. Usando a técnica de LOE, a mínima dose detectável (MDD) obtida foi de 16 mGy com a amostra codopada e o menor *fading* foi de 5% do pico de 216 °C para TL-Vis do puro. Pelos estudos de Tm-Tstop e deconvoluções (CGCD) foi possível ajustar as curvas TL-VIS com 6 picos de cinética de ordem geral e 4 componentes CW-LOE com 2.^a ordem. Pela LM-LOE foram obtidos elevados valores de seções de choque de fotoionização, o que justificou a alta sensibilidade óptica deste material. No aluminato de lítio (calcinação a 900 °C) a caracterização morfológica revelou grãos com dispersão de 25 – 70 μm , fase predominando de $\gamma\text{-LiAlO}_2$. Após a incorporação dos dopantes de Tb houve a formação dos compostos $\text{Al}_2\text{Tb}_4\text{O}_9$ e TbAlO_3 e de estruturas longitudinais de ~500 nm nas superfícies dos grãos. As amostras apresentaram um sistema luminescente altamente complexo, com sobreposição de 6 picos na TL-VIS do aluminato puro (65, 100, 140, 203, 304 e 370 °C), 7 picos na TL-VIS do dopado (70, 100, 140, 184, 211, 295 e 340 °C). A MDD obtida foi de 5 mGy pela técnica LOE e de 2,2 mGy do pico de 211 °C da TL-VIS do aluminato de lítio dopado com Tb. O menor *fading* obtido foi 1,5 % do pico de 140 °C do aluminato puro na TL-VIS. Pelos estudos de Tm-Tstop e CGCD, as curvas TL-VIS foram ajustadas utilizando 9 picos e as de TL-UV com 8 e 7 picos para as amostras pura e dopada, respectivamente. Neste aluminato também foram observados fenômenos inéditos de ganho de luminescência de até 2 vezes a intensidade LOE inicial oriundos das transferências energéticas mediante estimulação térmica e óptica pós irradiação. Um modelo fenomenológico de bandas simplificado utilizando duas

armadilhas profundas de competição está sendo proposto neste trabalho. O aluminato de lítio dopado apresentou elevada intensidade LOE e estabilidade térmica mesmo após 300 °C de tratamento térmico, entretanto, demonstrou alta sensibilidade à exposição óptica. As curvas de LM-LOE foram ajustadas com 4 componentes de elevadas seções de choque de fotoionização o que confere com a alta sensibilidade óptica reportada.

Palavras-chave: Dosímetros. Luminescência. Termoluminescência. Materiais Cerâmicos. Processo Sol-Gel.

ABSTRACT

In this work dosimetric proprieties of calcium and lithium aluminates synthetized by sol-gel technique and codoped/doped with rare earth europium and terbium were studied. Morphological characterization showed $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C_{12}A_7) as a predominant phase, with grains size distribution between 150 -270 μm and a porous system between 200 -290 nm for the sample calcined at 1100 $^{\circ}\text{C}$. This calcination revealed the greatest luminescence results. The dopant incorporation phases, observed by XRD patterns, matches to $\text{CaEuAl}_3\text{O}_7$ and $\text{CaTbAl}_3\text{O}_7$ compounds. Luminescence characterization showed intense OSL signal when the samples were codoped with the concentration of 0,8 mol% of Eu,Tb. However, due to low TL-UV intensity, OSL signal could not be correlated with TL-UV glow curve of this aluminate. TL-VIS detection showed peaks at, 92, 216 and 310 $^{\circ}\text{C}$ for pure calcium aluminate and at 92, 135 and 216 $^{\circ}\text{C}$ for the codoped one. The lowest minimum detectable dose (MDD) obtained was 16 mGy in OSL detection from codoped calcium aluminate and the lowest fading was 5% from pure aluminate for 216 $^{\circ}\text{C}$ TL peak in VIS region. By Tm-Tstop studies and CGCD deconvolution TL-VIS glow curve could be fitted using 6 peaks, with general order kinetic, and CW-OSL decay curve was fitted with 4 components of second order. LM-OSL experiments resulted in high photo-ionization cross-sections, which explains the optical response of this sample. For lithium aluminate, morphological characterization showed grains size dispersion between 25- 70 μm , with predominant phase of $\gamma\text{-LiAlO}_2$ for pure sample, as well $\text{Al}_2\text{Tb}_4\text{O}_9$ and TbAlO_3 for Tb to doped one. Furthermore, SEM images showed long and longitudinal structures (500 nm) emerging from grain surface after Tb doping process. Luminescence characterization showed intense OSL, TL-UV and TL-VIS signals for sample doped with 0,2 mol% and calcined at 900 $^{\circ}\text{C}$, which comprehends a complex luminescence system, with overlapping of 6 peaks in TL-VIS for pure aluminate (65, 100, 140, 203, 304 and 370 $^{\circ}\text{C}$), 7 peaks for TL-VIS of doped one (70, 100, 140, 184, 211, 295 and 340 $^{\circ}\text{C}$). The MDD obtained was 5 mGy for OSL and 2,2 mGy for 211 $^{\circ}\text{C}$ for TL-VIS peak, both for 0,2 mol% of Tb. The lowest fading was 1,5% for pure lithium aluminate of the 140 $^{\circ}\text{C}$ TL-VIS peak . By Tm-Tstop studies and CGCD deconvolution, TL-VIS glow curves were fitted using 9 peaks and for TL-UV region, 8 and 7 peaks for pure and doped samples, respectively. Strictly, lithium aluminate revealed several energetic transfers evolving two possible depth trap explain by a simplified model of luminescence bands. The energetic transfer increments the

final luminescence of the sample up to 2 times the initial OSL signal. Besides, even after 300 °C of thermal treatment, OSL signal keep its intense luminescence. However, the samples are highly sensitized by optical stimulation. In LM-OSL deconvolution, 4 components with elevated photo-ionization cross-sections were determined and fitted the experimental curve, which explains the highly optical sensitization.

Keywords: Dosimeter. Luminescence. Thermoluminescence. Ceramic Materials. Sol-Gel Process.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 2-1-ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO SUBDIVIDIDO EM RADIAÇÕES IONIZANTES E NÃO IONIZANTES.	33
FIGURA 2-2- RELAÇÃO PARÂMETRO DE IMPACTO-RAIO ATÔMICO.	37
FIGURA 2-3- REGIÕES DE PREDOMINÂNCIA DOS TRÊS PRINCIPAIS EFEITOS DE INTERAÇÃO COM RAIOS γ EM FUNÇÃO DO NÚMERO ATÔMICO Z E DA ENERGIA DO FÓTON. AS CURVAS DESIGNAM A REGIÃO ONDE A PROBABILIDADE DE OCORRÊNCIA PARA DOIS EFEITOS É IGUAL	39
FIGURA 2-4- EXEMPLO DE CURVA TL COM DOIS PICOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS E INTENSIDADES.	48
FIGURA 2-5 - ESQUEMA BÁSICO DA TEORIA DE BANDAS E MODELO TL DE UMA ARMADILHA E UM CENTRO. EM (A), INCIDÊNCIA DE RADIAÇÃO IONIZANTE E LIBERAÇÃO DE CARGAS LIVRES (ELÉTRONS E LACUNAS), (B) APRISIONAMENTO DE ELÉTRONS NAS ARMADILHAS DE ELÉTRONS (AE) E (PARA ESTE MODELO) DE LACUNAS NAS ARMADILHAS DE LACUNAS OU CENTROS DE RECOMBINAÇÃO (CR), (C) ESTIMULAÇÃO TÉRMICA E LIBERAÇÃO DE ELÉTRONS E (D) RECOMBINAÇÃO DO ELÉTRON NO CR.	49
FIGURA 2-6- COMPARAÇÃO ENTRE CURVAS DE CINÉTICA DE 1. ^a E 2. ^a ORDEM.	53
FIGURA 2-7- (A) CURVA TL PARA O TLD LiF:Mg,Ti, (B) BADGE DO LiF E (C) EXEMPLO DE FILTROS PARA DISTINÇÃO DE RADIAÇÃO DETECTADA. (A) E (B) ADAPTADA DE (WEBSTER, JUSTUS, <i>ET AL.</i> , 2000) E (C) DE (PODGORSK, 2005).....	55
FIGURA 2-8- EXEMPLOS DE RESPOSTAS DE DOSE X INTENSIDADE TL E POSSÍVEIS COMPORTAMENTOS. EM (A) SUPRALINEARIDADE DURANTE TODA A FAIXA DE RESPOSTA, (B) LINEARIDADE-SUPRALINEARIDADE-SUBLINEARIDADE EM UMA MESMA RESPOSTA E (C) PEQUENA SUPRALINEARIDADE.....	57
FIGURA 2-9- EXEMPLOS DE CURVAS OBTIDAS PARA DIFERENTES MODOS DE ESTIMULAÇÃO DE LOE, EM (A) O MODO CLÁSSICO CW-LOE (CONTÍNUA), NA QUAL A ESTIMULAÇÃO PERMANECE COM INTENSIDADE CONTÍNUA DURANTE TODO INTERVALO DE MONITORAMENTO, EM (B) LOE LINEARMENTE MODULADA (LM-LOE), NA QUAL A INTENSIDADE DA ESTIMULAÇÃO VARIA EM FUNÇÃO DE UMA RAMPA E EM (C) LOE PULSADA, NA QUAL A INTENSIDADE DA ESTIMULAÇÃO É PULSADO NO TEMPO...58	58
FIGURA 2-10- CURVA LOE DECOMPOSTA EM TRÊS EXPONENCIAIS PARA UMA AMOSTRA DE CRISTAL DE QUARTZO, ONDE O DECAIMENTO PRINCIPAL REPRESENTA A SOMATÓRIA DOS TRÊS DECAIMENTOS PARCIAIS.	61

FIGURA 2-11- (A) CURVA EXEMPLIFICADA DE ACORDO COM A DEPENDÊNCIA DE TEMPERATURA, EM (B) VARIANDO A TAXA DE ESTIMULAÇÃO E EM (C) VARIANDO A DOSE ABSORVIDA.....	63
FIGURA 2-12- (A) MODELO PARA UMA ARMADILHA E UM CR , (B) MODELO DE ARMADILHA DE COMPETIÇÃO PROFUNDA, (C) MODELO DE ARMADILHA DE COMPETIÇÃO RASA E (D) MODELO PARA CR NÃO RADIOATIVO. ADAPTADO DE (BØETTER-JENSEN, WINTLE E MCKEEVER, 2003).	65
FIGURA 2-13-EXEMPLO DE IMAGEM PROCESSADA EM 2D-LOE.	68
FIGURA 2-14- DIAGRAMA DE FASE DO SISTEMA BINÁRIO $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ UTILIZADO PARA EXEMPLIFICAR POSSÍVEIS FORMAÇÕES DE ALUMINATOS DE CÁLCIO.....	70
FIGURA 2-15- EXEMPLO DE LUMINESCÊNCIA PERSISTENTE PARA DIVERSOS MATERIAIS FOSFORESCENTES. A PRIMEIRA COLUNA MOSTRA A EMISSÃO ENQUANTO AS AMOSTRAS AINDA ESTÃO SOB IRRADIAÇÃO DE UV. AS COLUNAS SEGUINTE FORAM REGISTRADAS EM INTERVALOS DE 5 MINUTOS.	72
FIGURA 2-16- POSSÍVEL MODELO DE LUMINESCÊNCIA PERSISTENTE DO COMPOSTO $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$. ONDE VO REPRESENTA VACÂNCIA DE OXIGÊNIO.	73
FIGURA 2-17-ESTRUTURA CRISTALINA DO $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ VISTA DO PLANO [111]. DETALHE EM PRETO INDICA A CÉLULA UNITÁRIA.....	74
FIGURA 2-18- CAVIDADE FORMADA NA CÉLULA UNITÁRIA DO C_{12}A_7 . DIÂMETRO INTERNO DE 0,4 NM.....	74
FIGURA 2-19- DIAGRAMA DE FASES DO ALUMINATO DE LÍTIO NO SISTEMA $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$	77
FIGURA 2-20- ESPECTROS TERMOLUMINESCENTES DE AMOSTRAS DE (A) Al_2O_3 E (B) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	82
FIGURA 2-21-DIAGRAMA PARCIAL DE NÍVEIS DE ENERGIA MOSTRANDO: MECANISMOS DE EMISSÃO, TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA (ET) E RELAXAÇÃO CRUZADA (CR) DO FÓSFORO $\text{YAB:xEu}^{3+}/0,5\%\text{Tb}^{3+}$	85
FIGURA 2-22- ESPECTROS DO YAB CODOPADO $\text{xEu}^{3+}/0,5\%\text{Tb}^{3+}$, (A) $\lambda_{\text{exc}}=395$ NM E EMISSÕES DE $\text{xEu}^{3+}/0,5\%\text{Tb}^{3+}$ E $2\%\text{Eu}^{3+}$; (B) $\lambda_{\text{exc}}=375$ NM E EMISSÕES DE $\text{xEu}^{3+}/0,5\%\text{Tb}^{3+}$ E (C) SOBREPOSIÇÃO DA EXCITAÇÃO DO Eu^{3+} (MONITORANDO EMISSÃO EM 616 NM) COM ESPECTRO DE EMISSÃO DO Tb^{3+} ;	86
FIGURA 2-23- DIAGRAMA ENERGÉTICO E POSSÍVEIS TRANSFERÊNCIAS ENTRE Eu^{2+} , Tb^{3+} NO $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)\text{Cl}$. ADAPTADO DE (ZHANG, WANG, ET AL., 2008).	87

FIGURA 2-24- POSSÍVEL MECANISMO UPCONVERSION PARA $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ PROPOSTO POR (XU, WANG, <i>ET AL.</i> , 2007).TRACEJADO REPRESENTA AS TRANSIÇÕES NÃO RADIOATIVAS.	89
FIGURA 2-25-DIAGRAMA DE NÍVEIS ENERGÉTICOS DO Yb^{3+} E Tm^{3+} SUGERIDO POR (YANES, SANTANA-ALONSO, <i>ET AL.</i> , 2013) .SETAS PONTILHADAS INDICAM POSSÍVEIS MECANISMOS <i>UPCONVERSION</i> E SETAS PARA BAIXO, AS PRINCIPAIS EMISSÕES <i>UPCONVERSION</i>	90
FIGURA 2-26- DIAGRAMA ENERGÉTICO DO Tb^{3+} E Yb^{3+} E POSSÍVEL PROCESSO UPCONVERSION. ADAPTADO DE (XUE, CHENG, <i>ET AL.</i> , 2015).....	91
FIGURA 2-27- DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE UM CRISTAL.	95
FIGURA 2-28- ESQUEMA BÁSICO DO DIFRATOGRAMA DE RAIOS X. PORTA AMOSTRA E O PÓ EM C. APARATO ROTATIVO EM H E E, MECANICAMENTE ACOPLADOS PARA GIRO NO EIXO O. FONTE DE RAIOS X EM S E PONTO FOCAL EM T. FENDA EM F E DETECTOR EM G. A E B SÃO FENDAS ESPECIAIS QUE DEFINEM E COLIMAM OS FEIXES INCIDENTES E DIFRATADOS.....	97
FIGURA 2-29- DIFRATOGRAMA DE DIVERSAS AMOSTRAS DE ZIRCÔNIA CALCINADA EM DIFERENTES TEMPERATURAS.	97
FIGURA 2-30- DIAGRAMA ESQUEMÁTICO BÁSICO DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DO MEV.	99
FIGURA 3-1- LEITORA TL/OSL [®] RisØ DA-20, DIVIDIDA EM DUAS PRINCIPAIS PARTES, (A) PARTE MECÂNICA AUTOMATIZADA PARA IRRADIAÇÃO, TROCA DE AMOSTRA, ESTIMULAÇÃO E DETECÇÃO E (B) CONTROLE ELETRÔNICO E DE ALTA TENSÃO DO TUBO FOTOMULTIPLICADOR.....	104
FIGURA 3-2- ESQUEMA BÁSICO DE FUNCIONAMENTO DA LEITORA RisØ DA-20.....	105
FIGURA 3-3- DETALHES EM 'A' DA FIGURA 3.2. (A) PRATO DE AQUECIMENTO/ELEVADOR DAS AMOSTRAS, (B) CARROSSEL POSICIONADO NA POSIÇÃO '1'. O DETALHE EM (C) MOSTRA O DISCO DE AÇO INOXIDÁVEL UTILIZADO PARA DISTRIBUIÇÃO DAS AMOSTRAS.	106
FIGURA 3-4- EFICIÊNCIA QUÂNTICA DO TUBO FOTOMULTIPLICADOR BIALCALINO EMI 9235QB UTILIZADO NA LEITORA RISØ. PICOS DE DETECÇÃO EM 200 NM E 400 NM. ...	107
FIGURA 3-5-TRANSMITÂNCIA DOS FILTROS UTILIZADOS NESTE TRABALHO. EM (A) DETECÇÃO NA REGIÃO DO VIS, COM JANELA ENTRE 330 – 640 NM, PICO EM ~ 500 NM (ESPESSURA DE 4 MM) E EM (B) DETECÇÃO NA REGIÃO DO UV UTILIZANDO O HOYA- U340 (5 MM) COM JANELA ENTRE 250 E 390 NM, PICO EM ~340 NM.	108

FIGURA 3-6- SISTEMA DE IRRADIAÇÃO-B DA LEITORA RISØ DA-20, O DETALHE SUPERIOR DIREITO MOSTRA A 'PASTILHA' DA FONTE. ADAPTADO DE (RISO DA-20, 2015).	109
FIGURA 3-7- DIFRATÔMETRO DE RAIOS X ®RIGAKU MINIFLEX- MODELO UTILIZADO NA UNIFESP-BAIXADA SANTISTA.....	110
FIGURA 3-8- MICROSCÓPIO ®NANOSEM FEI COMPANY.	110
FIGURA 3-9- PREPARO (A) E POSICIONAMENTO (B) DAS AMOSTRAS NO MEV. EM (A) VISÃO GERAL DO EQUIPAMENTO E EM (B) AMOSTRAS PREPARADAS PARA ANÁLISE (EPUSP).....	111
FIGURA 4-1- (A) DIFRATOGRAMA DO ALUMINATO DE CÁLCIO PURO CALCINADO A 700 °C. EM (B) A CARTA PADRÃO DO CaO E CORRESPONDÊNCIA DOS PRINCIPAIS PICOS. AS FLECHAS APONTAM O PROVÁVEL INÍCIO DO PROCESSO DE FORMAÇÃO DO C_{12}A_7	113
FIGURA 4-2- (A) DIFRATOGRAMA DO ALUMINATO DE CÁLCIO PURO CALCINADO A 900 °C E DIFRAÇÃO PADRÃO DA MAYENITE OU $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C_{12}A_7). EM (B) A COMPLEMENTAÇÃO DE PICOS E REFERÊNCIA PARA A FASE CaAl_2O_4 (CA), NOTÁVEL PELA INTENSIDADE RELATIVA NO PICO DE $\sim 30^\circ$	114
FIGURA 4-3- DIFRATOGRAMAS DOS ALUMINATOS DE CÁLCIO CALCINADOS A 900 °C CODOPADOS COM EU/TB; (A) 0,8 MOL% DE TB, (B) 0,8 MOL% DE EU, (C) 0,8 MOL% DE EU, TB E (D) PURA.	115
FIGURA 4-4-(A) DIFRATOGRAMA DO ALUMINATO DE CÁLCIO PURO CALCINADO A 1100 °C E CARTA PADRÃO DO C_{12}A_7 . EM (B) CARTA REFERENTE À FASE CA.	117
FIGURA 4-5- DIFRATOGRAMAS DOS ALUMINATOS DE CÁLCIO CALCINADOS A 1100°C EM DIVERSAS CODOPAGENS DE MOL% DE EU/TB, DE (C) A (F) : 0,8; 0,6; 0,4; 0,2 MOL% PARA CADA TERRA-RARA EM CADA AMOSTRA; (A) 0,8 MOL% DE TB; (B) 0,8 MOL% DE EU; (G) ALUMINATO PURO.	119
FIGURA 4-6- (A) DIFRATOGRAMA DO ALUMINATO DE CÁLCIO CODOPADAS EU/TB E CALCINADO A 1100°C. DETALHES DA CORRESPONDÊNCIA DAS COMPOSIÇÕES $\text{CaTBAl}_3\text{O}_7$ E $\text{CaEuAl}_3\text{O}_7$ PARA 0,8 MOL% EU/TB; EM (B) A REFERÊNCIA BÁSICA DAS FASES DO ALUMINATO DE CÁLCIO 1100 °C.	120
FIGURA 4-7- (A) DIFRATOGRAMA DO ALUMINATO DE LÍTIO PURO, EM (B) IDENTIFICAÇÃO DA FASE LiAlO_2	121

FIGURA 4-8- DIFRATOGRAMA DO ALUMINATO DE LÍCIO DOPADO COM TÉRBIO. EM (A) IDENTIFICAÇÃO DA FASE γ - LiAlO_2 E EM (B) OS POSSÍVEIS COMPOSTOS DECORRENTES DA DOPAGEM COM Tb.	122
FIGURA 4-9- DIFRATOGRAMA DOS ALUMINATOS DE LÍCIO PARA AMOSTRA PURA DOPADAS COM 0,2, E 0,8 MOL% DE Tb.	123
FIGURA 4-10- MICROGRAFIAS DO ALUMINATO DE CÁLCIO PURO CALCINADO A 700 °C. AS MICROGRAFIAS 'A, B, C, D' ESTÃO NAS ESCALAS DE 5, 10, 50 E 100 MM RESPECTIVAMENTE.	124
FIGURA 4-11- MICROGRAFIAS DO ALUMINATO DE CÁLCIO PURO CALCINADO A 900 °C. AS MICROGRAFIAS 'A, B,C,D' ESTÃO NAS ESCALAS DE 5, 10, 50 E 100 MM RESPECTIVAMENTE	125
FIGURA 4-12-- MICROGRAFIAS DO ALUMINATO DE CÁLCIO PURO CALCINADO A 1100 °C. AS MICROGRAFIAS 'A, B, C, D' ESTÃO NAS ESCALAS DE 5, 10, 50 E 200 MM RESPECTIVAMENTE	126
FIGURA 4-13- ALUMINATOS DE CÁLCIO CALCINADOS A 1100 °C. EM SUAS DEVIDAS ESCALAS: 'A' E 'B', DOPAGENS COM 0,8 MOL% Eu/Tb; 'C,D' DOPAGENS COM 0,6 MOL% Eu/Tb; 'E,F' COM 0,4 MOL% Eu/Tb.	128
FIGURA 4-14- ALUMINATOS DE CÁLCIO CALCINADOS A 1100 °C. EM SUAS DEVIDAS ESCALAS: 'A' E 'B' DOPAGENS COM 0,2 MOL% Eu/Tb; 'C,D' COM 0,8 MOL% Eu; 'E,F' COM 0,8 MOL% Tb.	129
FIGURA 4-15- IMAGEM DE MEV DO ESTUDO DE (RAAB E POELLMANN, 2011), C_{12}A_7 NANOPOROSO SINTETIZADO POR PROCESSO DE NITRATO DE GLICERINA.	130
FIGURA 4-16- MICROGRAFIAS DO ALUMINATO DE LÍCIO. ESCALAS DE 1 μm (A) E 5 μm (B) PARA O ALUMINATO DE LÍCIO PURO E DE 1 μm (C) E 10 μm (D) PARA A AMOSTRA DOPADA COM 0,2 MOL% DE Tb.	131
FIGURA 4-17- MICROGRAFIAS DO ALUMINATO DE LÍCIO DOPADO COM 0,8 MOL%, EM ESCALAS DE (A) 50 μm (B) E 10 μm	132
FIGURA 4-18- MEV DE MATRIZES DOPADAS COM Tb REPORTADAS POR (A) (SOHN, 2014) E (B) (LEE, JANGA, <i>ET AL.</i> , 2015).	133
FIGURA 4-19-ALUMINATOS DE CÁLCIO CALCINADOS A 700 °C. PURO, DOPADOS E CODOPADOS. EM (A,B) TL-UV, (C,D) TL-Vis.	135
FIGURA 4-20- (A) LOE DOS ALUMINATOS DE CÁLCIO PURO, DOPADOS E CODOPADOS CALCINADOS A 700 °C. EM (B) COMPARAÇÃO ENTRE AMOSTRAS CONSIDERANDO O PRIMEIRO PONTO LUMINESCENTE.	136

FIGURA 4-21- ALUMINATOS DE CÁLCIO CALCINADOS A 900 °C. PURO, DOPADOS E CODOPADOS. EM (A,B) TL-UV, (C,D) TL-VIS.....	137
FIGURA 4-22- (A) LOE DOS ALUMINATOS DE CÁLCIO PURO, DOPADOS E CODOPADOS CALCINADOS A 900 °C. EM (B) COMPARAÇÃO ENTRE AMOSTRAS CONSIDERANDO O PRIMEIRO PONTO LUMINESCENTE.	138
FIGURA 4-23- ALUMINATOS DE CÁLCIO CALCINADOS A 1100 °C. PURO, DOPADOS E CODOPADOS. EM (A) TL-UV, (B,C,D) TL-VIS.....	140
FIGURA 4-24- (A) LOE DOS ALUMINATOS DE CÁLCIO PURO, DOPADOS E CODOPADOS CALCINADOS A 1100 °C. EM (B) COMPARAÇÃO ENTRE AMOSTRAS CONSIDERANDO O PRIMEIRO PONTO LUMINESCENTE.....	141
FIGURA 4-25 – ALUMINATO DE LÍTIO PURO E DOPADO COM 0,2 E 0,8 MOL%. EM (A) TL-UV E EM (B) COMPARAÇÃO ENTRE AMOSTRA LEVANDO EM CONSIDERAÇÃO SOMENTE O PICO DE 65 °C COMUM A TODAS AS AMOSTRAS.	144
FIGURA 4-26- ALUMINATOS DE LÍTIO EM DIFERENTES DOPAGENS (PURO, 0,2 E 0,8 MOL% DE Tb) DETECTADOS NA TL-VISÍVEL (A) E EM (B) COMPARAÇÃO LEVANDO EM CONSIDERAÇÃO OS PICOS DE 65-70, 140 E 203-211 °C.	145
FIGURA 4-27 – LOE DO ALUMINATO DE LÍTIO PURO E DOPADOS COM 0,2 E 0,8 MOL%. EM (A) SINAL LOE PARA DIFERENTES DOPAGENS E EM (B) COMPARAÇÃO ENTRE AMOSTRAS CONSIDERANDO SOMENTE O PONTO MAIS LUMINESCENTES DA CURVA.	146
FIGURA 4-28- MDD DO $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ PURO, TL-VIS. EM (A) CURVAS TERMOLUMINESCENTES E EM (B) IDENTIFICAÇÃO DE MÍNIMA DOSE DETECTÁVEL.....	149
FIGURA 4-29- MDD DO $Ca_{12}Al_{14}O_{33}:Eu,Tb$, TL-VIS. EM (A) CURVAS TL, EM (B) AJUSTE LINEAR E COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO (R^2) EM (C) LIMITE DE DOSE ESTIMADO.	150
FIGURA 4-30-ESTUDO DA MMD DO $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ PURO PARA LOE. EM (A) CURVAS DE LOE , EM (B) AJUSTE LINEAR E R^2 E EM (C) IDENTIFICAÇÃO DE MÍNIMA DOSE DETECTÁVEL.....	151
FIGURA 4-31- MMD DO $Ca_{12}Al_{14}O_{33}:Eu,Tb$ (0,8 MOL%) PARA LOE. EM (A) CURVAS DE LOE , EM (B) AJUSTE LINEAR E EM (C) IDENTIFICAÇÃO DE MÍNIMA DOSE DETECTÁVEL.	152
FIGURA 4-32- MMD DO ALUMINATO DE LÍTIO PURO. EM (A) CURVAS TL-VIS EM (B) AJUSTE LINEAR E EM (C) MDDs ESTIMADAS.	153

FIGURA 4-33- MMD DO ALUMINATO DE LÍCIO DOPADA COM Tb (0,2 mol%). EM (A) CURVAS TL-VIS EM (B) AJUSTES LINEARES, EM (C) MDDs ESTIMADAS DOS PICOS DE 211 E 295°C E EM (D) MDD ISOLADA DO PICO DE 140 °C.....	155
FIGURA 4-34- MMD DO ALUMINATO DE LÍCIO PURO. EM (A) CURVAS TL-UV EM (B) AJUSTES LINEARES E EM (C) MDDs ESTIMADAS.	156
FIGURA 4-35- MMD DO ALUMINATO DE LÍCIO DOPADA COM Tb (0,2 mol%). EM (A) CURVAS TL-UV EM (B) AJUSTE LINEAR E EM (C) MDDs ESTIMADAS.	157
FIGURA 4-36- MMDs ESTIMADAS PARA A LOE DO ALUMINATO DE LÍCIO PURO. EM (A) CURVAS LOE, EM (B) QUALIDADE DO AJUSTE LINEAR E EM (C) MDD ESTIMADA.	158
FIGURA 4-37- MMD ESTIMADA PARA A LOE DO ALUMINATO DE LÍCIO Tb (0,2 mol%). EM (A) CURVAS LOE, EM (B) QUALIDADE DO AJUSTE LINEAR E EM (C) MDD ESTIMADA.	159
FIGURA 4-38- <i>FADING</i> MENSURADO DO $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ PURO NA (A) TL-VIS E NA (B) LOE.	162
FIGURA 4-39- <i>FADING</i> MENSURADO DO $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$: EU, Tb (0,8) NA (A) TL-VIS E NA (B) LOE.	163
FIGURA 4-40- <i>FADING</i> MENSURADO DO ALUMINATO DE LÍCIO NA (A) TL-VIS , (B) TL-UV E (C) LOE.	164
FIGURA 4-41- <i>FADING</i> MENSURADO DO ALUMINATO DE LÍCIO DOPADO COM Tb (0,2) NA (A) TL-Vis , (B) TL-UV E (C) LOE.	165
FIGURA 4-42- ESTABILIDADE TÉRMICA DA LOE PARA O ALUMINATO DE CÁLCIO PURO (A), CODOPADO (B) E PERFIL DOS PRINCIPAIS PONTOS DAS CURVAS LOE DE CADA TRATAMENTO TÉRMICO PARA O ALUMINATO PURO (C) E CODOPADO (D) INCLUINDO NORMALIZAÇÃO NO GRÁFICO COMBINADO INTERNO.	169
FIGURA 4-43- ESTABILIDADE TÉRMICA DA LOE PARA O ALUMINATO DE LÍCIO PURO (A), DOPADO (B). EM (C) E (D) PERFIL DOS PRINCIPAIS PONTOS DA LOE INCLUINDO NORMALIZAÇÃO NO GRÁFICO COMBINADO INTERNO E EM (E) POSSÍVEL MODELO DE BANDAS SIMPLIFICADO PARA EXEMPLIFICAR O EFEITO. EM (1) HÁ CRIAÇÃO DE PARES ELÉTRONS LACUNAS NO PROCESSO DE IRRADIAÇÃO, (2) CAPTURA DE CARGAS PELA ARMADILHA PRINCIPAL, (3) CAPTURA DE CARGAS PELAS ARMADILHAS PROFUNDAS AP1 E AP2, (4) RECOMBINAÇÃO NO CENTRO LUMINESCENTE –LOE- E (5) TRANSIÇÃO ENERGÉTICA PELO TRATAMENTO TÉRMICO E TEMPOS LOE > 10 s NO ALUMINATO DE LÍCIO PURO.....	172
FIGURA 4-44- VARIAÇÃO DA POTÊNCIA DE ILUMINAÇÃO DA ESTIMULAÇÃO DA LOE AZUL. EM (A) E (B) SÃO APRESENTADAS AS CURVAS DE LOE DOS ALUMINATOS DE CÁLCIO	

PURO E CODOPADO COM Eu,Tb (0,8). EM (C) E (D) A INTENSIDADE LUMINESCENTE DETECTADA PARA OS PONTOS INICIAIS (0-0,4s) DA LOE E FINAIS (99,6-100s).....	174
FIGURA 4-45- VARIAÇÃO DA POTÊNCIA DE ILUMINAÇÃO DA ESTIMULAÇÃO DA LOE AZUL. EM (A) E (B) SÃO APRESENTADAS CURVAS DE LOE DOS ALUMINATOS DE LÍTIO PURO E DOPADO COM Tb (0,2). EM (C) E (D) A INTENSIDADE LUMINESCENTE DETECTADA PARA OS PONTOS INICIAIS (0-0,4s) DA LOE E FINAIS (99,6-100s).....	176
FIGURA 4-46- MEDIÇÕES DE ESPECTRO DE EMISSÃO DA ESTIMULAÇÃO AZUL COMPARADA ÀS TRANSMISSÕES DOS FILTROS U-340 E GG-420 (NÃO UTILIZADO NESTE TRABALHO). É POSSÍVEL NOTAR UMA CAUDA ORIUNDA DA BANDA DOS LEDS AZUIS QUE PODE SER DETECTADA PELO U-340.....	177
FIGURA 4-47- TM-TSTOP NO VISÍVEL DOS ALUMINATOS DE CÁLCIO PURO (A, B) E DOPADO COM Eu,Tb (0,8) (C,D). PASSOS DE 10 °C ENTRE OS CICLOS. RT REPRESENTA A TEMPERATURA AMBIENTE.....	179
FIGURA 4-48- TM-TSTOP NO VISÍVEL DOS ALUMINATOS DE LÍTIO PURO (A, B) E DOPADO COM Tb (0,2) (C,D,E,F). PASSOS DE 10 °C ENTRE OS CICLOS. AS FIGURAS (E,F) REPRESENTAM A FIGURA “C” DIVIDIDA PARA TEMPERATURAS ATÉ 140 °C E PÓS 140 °C PERMITINDO MELHOR VISUALIZAÇÃO. RT REPRESENTA A TEMPERATURA AMBIENTE.....	181
FIGURA 4-49- TRANSFERÊNCIA ENERGÉTICA TL-VIS NO ALUMINATO DE LÍTIO DOPADO COM 0,2 MOL% DE Tb.....	183
FIGURA 4-50- TM-TSTOP NO UV DOS ALUMINATOS DE LÍTIO PURO (A, B) E DOPADO COM Tb (0,2) (C,D). PASSOS DE 10 °C ENTRE OS CICLOS. RT REPRESENTA A TEMPERATURA AMBIENTE.....	184
FIGURA 4-51-DECONVOLUÇÕES DAS CURVAS TL-VIS CONFORME MODELO DE CINÉTICA DE ORDEM GERAL. EM (A) CURVA DO ALUMINATO DE CÁLCIO PURO PARA DOSE DE 16 GY SEM TRATAMENTO TÉRMICO. EM (B,C,D) CURVA TL PARA DOSES DE 5,6 GY EM TRATAMENTOS TÉRMICOS DE 50, 150 E 250 °C, RESPECTIVAMENTE.	187
FIGURA 4-52-DECONVOLUÇÕES DAS CURVAS TL-VIS CONFORME MODELO DE CINÉTICA DE ORDEM GERAL. EM (A) CURVA DO ALUMINATO DE CÁLCIO CODOPADO Eu,Tb (0,8) PARA DOSE DE 16 GY SEM TRATAMENTO TÉRMICO. EM (B,C,) CURVA TL PARA DOSES DE 5,6 GY EM TRATAMENTOS TÉRMICOS DE 50, 110 E 180 °C, RESPECTIVAMENTE.	188

FIGURA 4-53-DECONVOLUÇÕES DAS CURVAS TL-VIS CONFORME MODELO DE CINÉTICA DE ORDEM GERAL. EM (A) CURVA DO ALUMINATO DE LÍTIO PURO PARA DOSE DE 16 GY SEM TRATAMENTO TÉRMICO. EM (B,C,D) CURVA TL PARA DOSES DE 5,6 GY EM TRATAMENTOS TÉRMICOS DE 50, 140 E 240 °C, RESPECTIVAMENTE.	191
FIGURA 4-54- DECONVOLUÇÕES DAS CURVAS TL-VIS CONFORME MODELO DE CINÉTICA DE ORDEM GERAL. EM (A) CURVA DO ALUMINATO DE LÍTIO DOPADO COM Tb PARA DOSE DE 16 GY SEM TRATAMENTO TÉRMICO. EM (B,C,D) CURVA TL-VIS PARA DOSES DE 5,6 GY EM TRATAMENTOS TÉRMICOS DE 50, 160 E 240 °C, RESPECTIVAMENTE.	192
FIGURA 4-55- DECONVOLUÇÕES DAS CURVAS TL-UV CONFORME MODELO DE CINÉTICA DE ORDEM GERAL. EM (A) CURVA DO ALUMINATO DE LÍTIO PURO PARA DOSE DE 16 GY SEM TRATAMENTO TÉRMICO. EM (B,C,D) CURVA TL-UV PARA DOSES DE 5,6 GY EM TRATAMENTOS TÉRMICOS DE 50, 100 E 150 °C, RESPECTIVAMENTE.	193
FIGURA 4-56- COMPARAÇÃO DAS ANÁLISES DE DECONVOLUÇÃO OBTIDAS NESTE TRABALHO COM 3,6 MG DE AMOSTRA FOM:1.07% (A) COM O DE (B) (TWARDAK, BILSKI, ET AL., 2014) 15 MG DE AMOSTRA FOM:2,9%. MÉTODOS DE SÍNTESE DIFERENTES.	195
FIGURA 4-57-DECONVOLUÇÕES DAS CURVAS TL-UV CONFORME MODELO DE CINÉTICA DE ORDEM GERAL. EM (A) CURVA DO ALUMINATO DE LÍTIO DOPADO COM Tb (0,2) PARA DOSE DE 16 GY SEM TRATAMENTO TÉRMICO. EM (B,C,D) CURVA TL-UV PARA DOSES DE 5,6 GY EM TRATAMENTOS TÉRMICOS DE 50, 100 E 150 °C, RESPECTIVAMENTE.	196
FIGURA 4-58- DECONVOLUÇÕES CW-LOE REALIZADAS A TEMPERATURA AMBIENTE (RT) DURANTE 100 s. EM (A) ALUMINATO DE CÁLCIO PURO E EM (B) CODOPADO COM EU,Tb.....	201
FIGURA 4-59- DECONVOLUÇÕES DOS SINAIS DE CW-LOE DO ALUMINATO DE CÁLCIO PURO OBTIDOS APÓS TRATAMENTOS TÉRMICOS DE (A) 50 °C, (B) 100 °C, (C) 150°C, (D) 200 °C, (E) 250 °C E (F) 300 °C.....	203
FIGURA 4-60- DECONVOLUÇÕES DOS SINAIS DE CW-LOE DO ALUMINATO DE CÁLCIO CODOPADO COM EU,Tb (0,8 MOL%) OBTIDOS APÓS TRATAMENTOS TÉRMICOS DE (A) 50 °C, (B) 100 °C, (C) 150°C, (D) 200 °C, (E) 250 °C E (F) 300 °C.	204
FIGURA 4-61- DOSE ZERO DA LOE DOS ALUMINATOS DE CÁLCIO.	205

FIGURA 4-62- DECONVOLUÇÕES CW-LOE REALIZADAS A TEMPERATURA AMBIENTE (RT) DURANTE 100 s. EM (A) ALUMINATO DE LÍTIO PURO E EM (B) DOPADO COM Tb.	206
FIGURA 4-63- DECONVOLUÇÕES DOS SINAIS DE CW-LOE DO ALUMINATO DE LÍTIO PURO OBTIDAS APÓS TRATAMENTOS TÉRMICOS DE (A) 50 °C, (B) 100 °C, (c) 150°C, (D) 200 °C, (E) 250 °C E (F) 300 °C.	208
FIGURA 4-64- DECONVOLUÇÕES DOS SINAIS DE CW-LOE DO ALUMINATO DE LÍTIO DOPADO COM 0,2 MOL% DE Tb OBTIDAS APÓS TRATAMENTOS TÉRMICOS DE (A) 50 °C, (B) 100 °C, (C) 150°C, (D) 200 °C, (E) 250 °C E (F) 300 °C.	209
FIGURA 4-65- DECONVOLUÇÕES DO ESTUDO RTL DO ALUMINATO DE LÍTIO PURO E DOPADO. (A,C) RTL PARA VÁRIOS BRANQUEAMENTOS DO ALUMINATO PURO E DOPADO, RESPECTIVAMENTE; (B,D) EXEMPLO DAS DECONVOLUÇÕES TL-UV REALIZADA SEM BRANQUEAMENTO;	211
FIGURA 4-66- LM-LOE DOS ALUMINATOS DE CÁLCIO (A) PURO E (B) CODOPADO COM Eu,Tb JÁ EM SUAS DEVIDAS DECONVOLUÇÕES USANDO MODELO DE CINÉTICA DE ORDEM GERAL.	214
FIGURA 4-67- DECONVOLUÇÕES LM-LOE OBTIDAS DO ALUMINATO DE LÍTIO. FIGURAS (A) E (B) REFEREM-SE À DECONVOLUÇÃO DOS ALUMINATOS DE LÍTIO PURO E DOPADO, RESPECTIVAMENTE; FIGURAS (C) E (D) AO ESTUDO DE TBLECAH-TMÁX REALIZADO NESTES ALUMINATOS.	218

LISTA DE TABELAS

TABELA 2-1- PRINCIPAIS COMPRIMENTOS DE ONDA E FREQUÊNCIAS DAS FRONTEIRAS ENTRE RADIAÇÃO IONIZANTES E NÃO IONIZANTE.	33
TABELA 2-2- RADIAÇÕES IONIZANTES E PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS.	34
TABELA 2-3- FATOR DE QUALIDADE “Q” PARA OS PRINCIPAIS TIPOS DE RADIAÇÃO.	43
TABELA 2-4- FATOR DE PESO DE TECIDO.	44
TABELA 2-5- ESPECTRO DE EXCITAÇÃO DESCRITO POR (LOKESWARA REDDY, RAMA MOORTHY, <i>ET AL.</i> , 2014).	85
TABELA 3-1- INVENTÁRIO DE AMOSTRAS PRODUZIDAS.	103
TABELA 4-1- PRINCIPAIS MDDs ESTIMADAS DOS ALUMINATOS DE CÁLCIO E LÍTIO, PUROS E DOPADOS, DETECTADOS NA TL-VISÍVEL, TL-UV E LOE. PICOS DESIGNADOS POR TRAÇO (-) PERTENCEM À AMOSTRA MAS NÃO FORAM UTILIZADOS.	160
TABELA 4-2- PRINCIPAIS ESTIMATIVAS DE <i>FADING</i> , MMD E R^2 DOS ALUMINATOS DE CÁLCIO PURO E CODOPADO COM Eu, Tb DETECTADOS NA TL-VISÍVEL CW-LOE.	166
TABELA 4-3- PRINCIPAIS ESTIMATIVAS DE <i>FADING</i> , MMD E R^2 DOS ALUMINATOS DE LÍTIO PURO E DOPADO, DETECTADOS NA TL-VISÍVEL, TL-UV E CW-LOE.	167
TABELA 4-4- RESUMO DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS PRÁTICOS E CGCD DO ALUMINATO DE CÁLCIO.	190
TABELA 4-5- RESUMO DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS PRÁTICOS E CGCD DOS ALUMINATOS DE LÍTIO PARA TL-VIS.	197
TABELA 4-6- RESUMO DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS PRÁTICOS E CGCD DOS ALUMINATOS DE LÍTIO PARA TL-UV.	199
TABELA 4-7- INTEGRAIS DAS COMPONENTES INDIVIDUAIS ORIUNDAS DAS DECONVOLUÇÕES DE CW-LOE DOS ALUMINATOS DE CÁLCIO PARA VÁRIAS TEMPERATURAS DE TRATAMENTO TÉRMICO.	202
TABELA 4-8- INTEGRAIS DAS COMPONENTES INDIVIDUAIS ORIUNDAS DAS DECONVOLUÇÕES DE CW-LOE DOS ALUMINATOS DE LÍTIO PARA VÁRIAS TEMPERATURAS DE TRATAMENTO TÉRMICO.	207
TABELA 4-9 -LM-LOE DOS ALUMINATOS DE CÁLCIO E SEÇÃO DE CHOQUE CALCULADO CONFORME EQ. 62.	217
TABELA 4-10- LM-LOE DOS ALUMINATOS DE LÍTIO E SEÇÃO DE CHOQUE CALCULADO CONFORME EQ. 62.	218

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2D-LOE – Processamento de imagem em 2D por dosimetria LOE.

AE- Armadilhas de Elétrons

BC- Banda de Condução

BP-Banda Proibida

BV- Banda de Valência

CR- Centro de Recombinação

DRX- Difração de Raios X

EHS- *Electromagnetic hypersensitivity* (Hipersensibilidade Eletromagnética)

ELF - *Eletromagnetic Low Frequency* (Campo Eletromagnético de Baixas Frequências)

EPR- *Electron Paramagnetic Resonance* (Ressonância Paramagnética Eletrônica)

GTO - *General One-Trap* (Uma armadilha genérica)

IAEA - *Internation Atomic Energy Agency* (Agência Internacional de Energia Atômica)

ICRP- *International Commission on Radiological Protection* (Comissão Internacional em Proteção Raiológica)

ICRU- *International Commission on Radiaiton Units* (Comissão Internacional em Unidades de Radiação)

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)

LET - *Linear Energy Transfer* (Energia Linearmente Transferida)

LOE ou OSL- Luminescência Opticamente Estimulada (*Optically Stimulated Luminescence*)

CW-LOE- LOE de Onda Contínua

LM-LOE - LOE Linearmente Modulada

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

PMT- Tubo Fotomultiplicador

QE- Quase-Equilíbrio

RE- Terra- Rara (Rare Earth)

SI- Sistema Internacional

SRP- *Stimulated Relaxation Phenomena* (Fenômeno de Relaxação Estimulado)

TEM- Microscopia Eletrônica de Transmissão

EDS- Espectroscopia por Dispersão de Energia

TL- Termoluminescência

TLD- Thermoluminescent Dosimetry (Dosímetros Termoluminescentes)

TSL - Thermal Stimulated Luminescence - Luminescência Estimulada Termicamente

UNSC - United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (Comitê Científico das Nações Unidas dos Efeitos da Radiação Atômica)

UC- *Upconversion*

UV- Ultravioleta

UVA- Ultravioleta A

UVB- Ultravioleta B

UVC- Ultravioleta C

UW- University of Washington (Universidade de Washington)

MDD-Mínima Dose Detectável.

Zef- Número Atômico Efetivo

CGCD- *Computerized Glow Curve Deconvolution* (deconvolução computadorizada da curva)

FOM- Figura de Mérito

LISTA DE SÍMBOLOS

f- frequência

λ - comprimento de onda

α - Alfa, símbolo de radiação alfa

β -Beta, símbolo de radiação beta

γ - Grama, Símbolo de Radiação Gama

eV- Eletrovolt

δ - Delta, Símbolo de Raios Delta

Z-Número Atômico

T- Probabilidade de Ocorrência do Efeito Fotoelétrico

σ -Sigma, Probabilidade de Ocorrência do Efeito Compton

K- Probabilidade de Ocorrência da Produção de Pares

$h\nu$ - Energia quântica

χ - Chi, Símbolo de Exposição

C- *Coulomb*

kg- Kilograma

R- Roentgen, antiga unidade de Exposição, atualmente equivalente a $2,54 \times 10^{-4}$ C/kg

dQ - Porção elementar de Cargas

dm- Volume Elementar de massa

dE_{tr} - Porção elementar da média de energia cinética transferida das partículas não carregadas para as partículas carregadas

K- Kerma, Energia Cinética Liberada por unidade de Massa

dE_{el} - Porção elementar da energia perdida nas interações eletrônicas pelas partículas carregadas

C- Cema, Energia Convertida por unidade de massa

J- Joule

D- Dose Absorvida

$d\epsilon$ - Porção elementar da média da energia fornecida à matéria

Gy- Gray, unidade do Sistema Internacional para Dose Absorvida também representada por J/kg

rad- Antiga Unidade de Dose absorvida equivalente a 0,01 Gy

Q- Fator de Qualidade do tipo de Radiação

H- Dose Equivalente

H_T -Doses Equivalentes Totais

Sv- Sievert, Unidade de Dose Equivalente

rem- Antiga unidade de Dose Equivalente, atualmente o mesmo que 0,01 Sv

W_T Fator de Peso do Tecido

E- Dose Efetiva

p - Dentro da eq. de Arrhenius , Probabilidade por unidade de Tempo de um elétrons ser liberado da armadilha

E - Dentro da eq. de Arrhenius, energia de ativação para liberar o elétron da armadilha

s - Dentro da eq. de Arrhenius, fator de frequência

k - Constante de Boltzmann

T - Temperatura absoluta do sistema

η - Eficiência Radioativa

I_{TL} - Intensidade Termoluminescente

n_c - Volume de elétrons livres na Banda de Condução

m - Volume de concentração de lacunas

A_m - Probabilidade de Recombinação

A_n - Probabilidade de Rearmadilhamento

N - Concentração Total de Armadilhas de Elétrons

n - População de Elétrons armadilhados

σ_n - Seção de Choque de captura para rearmadilhamento de cargas livres

σ_{mn} - Seção de Choque para recombinação de cargas livres

β - Dentro de I_{TL} , Taxa de aquecimento constante

T_0 - Temperatura Inicial do sistema

b - Dentro das teorias TL e LOE, cinética de ordem

I_{LOE} - Intensidade LOE

m_v - Concentração de Lacunas na banda de valência

n_0 - Concentração de elétrons armadilhados no instante $t=0$ da estimulação

m_0 - Concentração de lacunas no instante $t=0$ da estimulação

I_0 - Intensidade Luminescente Inicial para a LOE

τ - Na LOE, decaimento constante

f - Na LOE, taxa de estimulação dos elétrons aprisionados para a BC

ϕ - Fluxo de elétrons incidente

n_x ($x=1,2,3,\dots$) -Concentração de elétrons para diferentes tipos de armadilhas

m_x ($x=1,2,3,\dots$) Concentração de lacunas para diferentes tipos de armadilhas

n_{x0} ($x=1,2,3,\dots$) – Concentração de elétrons para diferentes tipos de armadilhas no instante $t=0$ da estimulação

m_{x0} ($x=1,2,3,\dots$) Concentração de lacunas para diferentes tipos de armadilhas no instante $t=0$ da estimulação

f_x ($x=1,2,3,\dots$)– Na LOE, taxas de estimulações de elétrons aprisionados para a BC em diferentes armadilhas

I_{x0} ($x=1,2,3,\dots$)– Intensidades LOE iniciais para diferentes componentes exponenciais

T_i ($i=1,2,3,\dots$)– Decaimentos constantes para diferentes tipos de componentes exponenciais

A_x ($x=1,2,3,\dots$)– Probabilidade de Recombinação para diferentes tipos de centros

N_x ($x=1,2,3,\dots$)– Concentração Total de armadilhas de elétrons para diferentes tipos de centros

σ – Na LOE, seção de choque de fotoionização

C – Na LOE, constante decorrente do produto $n_c.N_2.A_2$

k – Na LOE, constante dada pela razão m_1/m_2 quando $A_{m1}=A_{m2}$

R – Na LOE, razão A/A_m

F – Centro F neutro de mecanismos de luminescentes

F^+ – Centro ocupado por um elétron

F^* – Centro F excitado

Si– Silício

Al– Alumínio

Eu– Terra-rara európio

Tb– Terra-rara Térbio

Nd– Terra-rara Neodímio

Yb–Terra-rara Ytérbio

Pr– Terra-rara Praseodímio

Ti– Metal de transição titânio

d' – Distância de separação entre planos cristalinos no equacionamento da Lei de Bragg

θ – Ângulo de Bragg

Y_{exper} – Ponto da curva experimental da TL ou OSL

Y_{FIT} – Ponto da curva teórica ajustada da TL ou OSL

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	29
1.1	OBJETIVOS	31
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	32
2.1	RADIAÇÕES IONIZANTES	32
2.2	INTERAÇÃO RADIAÇÃO/MATÉRIA.....	35
2.2.1	<i>Interações com Radiações Não Ionizantes</i>	<i>35</i>
2.2.2	<i>Interações com Radiações Ionizantes.....</i>	<i>36</i>
2.3	CONCEITOS BÁSICOS E UNIDADES EM DOSIMETRIA DAS RADIAÇÕES IONIZANTES ...	41
2.3.1	<i>Principais Definições</i>	<i>41</i>
2.3.2	<i>Detectores de Radiação</i>	<i>45</i>
2.4	TERMOLUMINESCÊNCIA.....	46
2.4.1	<i>Modelo Básico para TL (modelo de uma armadilha e um centro)</i>	<i>48</i>
2.4.2	<i>Randall e Wilkins- Cinética de 1.^a Ordem e Garlick e Gibson - Cinética de 2.^a ordem.....</i>	<i>52</i>
2.4.3	<i>May e Partridge - Cinética de Ordem Geral</i>	<i>53</i>
2.4.4	<i>Dosimetria TL e Características Básicas.....</i>	<i>54</i>
2.5	LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA.....	57
2.5.1	<i>LOE Contínua (CW-LOE) - Modelos Básicos.....</i>	<i>60</i>
2.5.2	<i>Dosimetria LOE e Características Básicas.....</i>	<i>65</i>
2.6	ALUMINATOS.....	69
2.6.2	<i>Aluminato de Lítio.....</i>	<i>76</i>
2.7	TERRAS-RARAS: EURÓPIO E TÉRBIO	80
2.7.1	<i>Európio e Térbio: Transições e Transferência Energética.....</i>	<i>82</i>
2.7.2	<i>Upconversion (UC)</i>	<i>88</i>
2.8	TÉCNICA DE SÍNTESE: SOL-GEL	92
2.9	INTRODUÇÃO ÀS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICAS.....	94
2.9.1	<i>Difração de Raios X.....</i>	<i>94</i>
2.9.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura.....</i>	<i>98</i>

3	MATERIAIS E MÉTODOS	101
3.1	SÍNTESE DE AMOSTRAS	101
3.2	CARACTERIZAÇÃO LUMINESCENTE - TERMOLUMINESCÊNCIA E LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA	104
3.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	109
3.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	110
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	112
4.1	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA- DIFRAÇÃO DE RAIOS X	112
4.1.1	<i>Aluminatos de Cálcio.....</i>	<i>113</i>
4.1.2	<i>Aluminato de Lítio.....</i>	<i>121</i>
4.2	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA..	124
4.2.1	<i>Aluminato de Cálcio.....</i>	<i>124</i>
4.2.2	<i>Aluminato de Lítio.....</i>	<i>131</i>
4.3	CARACTERIZAÇÃO LUMINESCENTE TL/LOE	134
4.3.1	<i>Aluminato de Cálcio.....</i>	<i>134</i>
4.3.2	<i>Aluminato de Lítio.....</i>	<i>144</i>
4.3.3	<i>Mínima Dose Detectável (MDD).....</i>	<i>147</i>
4.3.4	<i>Decaimento Natural: Fading.....</i>	<i>161</i>
4.3.5	<i>Estabilidade Térmica do Sinal LOE.....</i>	<i>168</i>
4.3.6	<i>Variação da Potência de Iluminação da LOE.....</i>	<i>174</i>
4.3.7	<i>T_m-T_{stop}.....</i>	<i>178</i>
4.3.8	<i>CGCD -TL</i>	<i>185</i>
4.3.9	<i>CGCD-LOE</i>	<i>200</i>
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	219
6	PERSPECTIVAS FUTURAS	222
7	REFERÊNCIAS	223

1 INTRODUÇÃO

Registros de centenas de anos de vida e conhecimento científico não alteraram tanto a concepção de energia e de matéria como o ano de 1895 com a descoberta dos Raios X e as poucas décadas seguintes com os estudos de radioatividade, modelos atômicos, dualidade onda-partícula e energia nuclear.

Atualmente, considerando um cenário de planejamento energético, a energia nuclear se apresenta como forte alternativa levando-se em consideração a capacidade de geração das plantas nucleares e a drástica redução nas emissões de CO₂ quando comparada às fontes tradicionais de energia (ABU-KHADER, 2009), (ADAMANTIADES e KESSIDES, 2009). No entanto, volta a ter sua viabilidade vastamente questionada e discutida quando lastimáveis acidentes nucleares vêm à tona, fazendo vítimas e gerando caos no meio social (YABLOKOV, NESTERENKO e NESTERENKO, 2009), (SCHNEIDER, FROGGATT e THOMAS, 2011), (SIEGRIST e VISSCHERS, 2012), (KESSIDES, 2012).

A ciência nuclear também contribui em inúmeras áreas do conhecimento, como por exemplo, na radioterapia, atuando em curas de cânceres altamente agressivos (PODGORSKAK, 2005), entretanto, também está presente nos criticáveis interesses bélicos. Independente da motivação ou área em que é utilizada é necessário mensurar seus parâmetros e estipular limites seguros à exposição de pessoas ou outros seres vivos às radiações ionizantes, seja em um curto (segundos ou minutos) ou longo (dia, semanas) período de tempo, o que é possível utilizando detectores de radiações ionizantes baseados nas técnicas de Termoluminescência (TL) e Luminescência Opticamente Estimulada (LOE).

Historicamente, é difícil determinar um ponto exclusivo no qual os estudos de TL com propósitos dosimétricos iniciaram-se. Sabe-se que sua evolução, mesmo que de forma indireta, se deu há mais de um século paralelamente aos estudos de luminescência, fosforescência e radiações ionizantes. Segundo (OBERHOFER e SCHARMANN, 1979) é possível pautar esse desenvolvimento holisticamente a partir de dois pontos: i) desde o início do século passado a TL de diversos materiais é estudada, a maioria na Europa e ii) desde o início do século passado sabe-se da propriedade de alguns materiais de 'quantificar' (naquela época, ainda que rudimentarmente) radiações, como exemplo o CaSO₄:Mn, que após exposto ao UV e posteriormente aquecido apresenta emissão verde visualmente perceptível.

Com a implementação do tubo fotomultiplicador e o direcionamento pertinente de diversos estudos, passam a ser pensados modelos que descrevam o comportamento das cargas na fosforescência. Sabe-se, no entanto, que um ponto determinante nos avanços da dosimetria deu-se, especialmente nos EUA nas décadas de 1940 e 1950, devido aos interesses bélicos e real necessidade de melhorar o controle de doses nas aplicações militares. Como cita (OBERHOFER e SCHARMANN, 1979), no início de 1950 e após uma década de intensiva pesquisa e investimento, diversos materiais são descobertos ou 'redescobertos' com sérios propósitos dosimétricos, como LiF, CaSO₄, CaF₂, Al₂O₃.

Estudado inicialmente por (DANIELS e MOREHEAD, 1952), o LiF é provavelmente o dosímetro termoluminescente (TLD) mais conhecido. Comercializado pela Harshaw Chemical Company nos produtos TLD 100, TLD 600 e TLD 700, o LiF é normalmente produzido pelos métodos da solidificação ou monocristal. Os elementos ativadores (dopantes) mais comuns são o Mg e Ti, sendo que outras empresas comercializam LiF:Mg, Cu, P (FURETTA, 2003). É considerado um material com complexo sistema de armadilhas, já que apresenta 6 picos, e embora seu mecanismo luminescente não seja completamente entendido é um TLD confiável pelos anos de pesquisa e grande utilização. O pico utilizado na dosimetria é o de ~225 °C. Possui Zef de ~8,31 (ou seja, próximo ao da pele ~7,35), resposta na faixa de 10 µGy a 10 Gy e *fading* de 5 a 10 % ao ano. Sua principal emissão está em 400 nm e apresenta dependência energética de ~30% entre 3,0 KeV e 1,2 MeV (OBERHOFER e SCHARMANN, 1979), (FURETTA, 2003).

Outro material de considerável destaque nos últimos anos é o α -Al₂O₃:C. Utilizado principalmente na forma de monocristais, o α -Al₂O₃:C apresenta resposta em função da dose na faixa de 0,05 µGy a 10 Gy, *fading* de 3% ao ano, pico dosimétrico em ~190° C. Suas principais emissões estão em 420 e 326 nm de acordo com o modelo de centros F. Para a TL, este material mostra forte dependência com a taxa de aquecimento, fenômeno conhecido como 'thermal quenching' que inviabiliza parcialmente seu uso como TLD (AKSEROLD, KORTOV e GORELOVA, 1993), (BOSS, 2001). Entretanto, interesse exponencial tem se apresentado na última década mediante a utilização do Al₂O₃:C na técnica LOE, o que torna essa matriz, atualmente, um dos principais materiais para dosimetria LOE. O Al₂O₃:C e a dosimetria LOE serão detalhados na seção dedicada à técnica.

Outros materiais também são empregados como TLD, dentre os quais: LiF:Mg,Cu,P , $\text{CaF}_2\text{:Dy}$, $\text{CaF}_2\text{:Mn}$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Mn}$, mBeO , características detalhadas podem ser analisadas nas respectivas referências (KORTOV, 2007), (OBERHOFER e SCHARMANN, 1979), (BUSUOLI, SERMENGHI, *et al.*, 1977), (FURETTA, 2003), (MCKEEVER, 1985), sendo que todos possuem vantagens e desvantagens dependendo das aplicações a que se destinam.

1.1 Objetivos

Considerando o avanço das aplicações envolvendo radiações ionizantes e a necessidade de mensurá-las, este trabalho tem como objetivo geral a investigação científica envolvendo a produção e caracterização de novos materiais com potenciais aplicações LOE e TL.

Estritamente, pode-se destacar:

- A síntese de aluminatos de cálcio e lítio pelo processo sol-gel.
- A dopagem com terras-raras e investigação de seu efeito na luminescência do material.
- A caracterização morfológica dos aluminatos pelas técnicas de Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura.
- A caracterização óptica das amostras utilizando técnicas de Termoluminescência (TL-VIS, TL-UV) e Luminescência Opticamente Estimulada (LOE).
- Calibração e determinação das mínimas e máximas doses detectáveis para as melhores amostras utilizando as radiações β .
- Estudo de '*fading*' dos dosímetros produzidos.
- Estudo de estabilidade térmica do sinal LOE.
- Estudo do comportamento dos picos TL e componente CW-LOE pelo tipo de cinética envolvida e;
- Ajustes das curvas obtidas utilizando os modelos teóricos da literatura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Radiações Ionizantes

O termo 'radiações ionizantes' refere-se a toda propagação de energia, seja na forma de onda eletromagnética ou partícula, que após interação com moléculas ou átomos neutros têm a capacidade de ionizá-los, ou seja, torná-los positivamente carregados (IAEA- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2004).

Considerando o tradicional espectro eletromagnético, mostrado na figura 2.1 e vastamente difundido em livros didáticos, é possível dividi-lo em dois grandes subgrupos: Radiações Ionizantes e Radiações Não Ionizantes. Uma análise simplificada mostra que conforme a frequência (f) de uma radiação eletromagnética aumenta (e conseqüentemente a energia associada a esta), seu comprimento de onda (λ) diminui. Nota-se, portanto (figura 2.1) , que a principal fronteira das radiações eletromagnéticas que separam as ionizantes das não ionizantes se situa entre o UV e os Raios X. Estritamente, a distinção é bem delimitada se considerada a comparação entre os Raios X e o UV, de modo que a energia associada aos Raios X caracterizam-no primordialmente como Radiação Ionizante, entretanto, o mesmo não se aplica ao UV, já que sua faixa espectral se divide em vários grupos de comprimentos de onda (tabela 2.1), devendo-se, portanto, considerar-se, além da energia associada à categoria UV, os limites de energia potencial de ionização de cada material em particular. Além dos parâmetros de frequência e comprimento de onda, é muito comum referir-se às ondas eletromagnéticas em função de sua unidade de energia, o elétron-volt (eV), principalmente quando o comprimento de onda se torna extremamente baixo, como no caso das radiações ionizantes de Raios X e Raios- γ . O eV representa a quantidade de energia cinética necessária para mover um elétron num potencial de 1 volt (SOWA, RUTKOWSKA-TALIPSKA, *et al.*, 2012) , (UNSC, 2008) .

Figura 2-1-Espectro Eletromagnético Subdivido em Radiações Ionizantes e Não Ionizantes.

Fonte: Adaptado de (SOWA, RUTKOWSKA-TALIPSKA, *et al.*, 2012) e (UNSC, 2008).

Dentro do espectro eletromagnético as fronteiras das classes de radiações não são exatamente delimitadas por um único comprimento de onda e sim por uma faixa, ou seja, a mesma radiação pode ser considerada de um classe anterior ou posterior dependendo da análise, portanto, a tabela 2.1 agrupa as principais fronteiras entre Radiações Ionizantes e Não Ionizantes.

Tabela 2-1- Principais Comprimentos de Onda e Frequências das fronteiras entre Radiação Ionizantes e Não Ionizante.

Tipo de Radiação	Frequência ($\times 10^4$ Hz)	Comprimento de Onda (nm)
Visível ao Olho Humano	3,80-7,90	780-380
UVA	7,45-9,37	400-320
UVB	9,37-10,70	320-280
UVC (não ionizante)	10,70-15,00	280-200
UV de Vácuo (ionizante)	15,00-60,00	200-50
UV Extremo	37,5-1200	80-2,5
Raios X de Baixa Energia	7000-20000	4,5-0,15

Fonte: Adaptado de (SOWA, RUTKOWSKA-TALIPSKA, *et al.*, 2012).

Convém salientar que o termo 'radiação' é abundante, uma vez que etimologicamente¹ designa algo que pode irradiar, iluminar, brilhar, etc., como a luz visível, por exemplo, no entanto, popularmente, é constantemente utilizado para se

¹A etimologia da palavra 'Radiação' vem diretamente do Latim *radiationem*, uma das variantes de *radiatio* cuja raiz está em *radiare* proveniente de *radius* que significa raio de luz, feixe emitido, brilho, etc..

referir às radiações provenientes de núcleos atômicos e que, portanto, são altamente energéticas, uma vez que na grande maioria dos casos são oriundas de processos de estabilização de átomos em desequilíbrio.

Distingue-se, portanto, três principais tipos de radiações ionizantes: partículas carregadas, partículas neutras e radiações eletromagnéticas (WEBSTER, JUSTUS, *et al.*, 2000).

As radiações ionizantes podem ionizar a matéria de forma direta ou indireta. Na ionização direta, que é a forma primordial pela qual as partículas carregadas interagem com a matéria, a radiação ionizante deposita sua energia diretamente através de interações coulombianas. Já na ionização indireta (partículas neutras e radiação eletromagnética), primeiramente é liberada uma partícula do próprio meio e esta, por sua vez, irá interagir eletricamente com a eletrosfera do átomo (IAEA, 2004), (PODGORSAK, 2005). A tabela 2.2 agrupa as principais formas de radiações ionizantes e suas características.

Tabela 2-2- Radiações Ionizantes e Principais Características.

Tipo de Radiação	Símbolo	Descrição	Material para Blindagem
Alpha	α	Partícula Carregada. Carga 2^+ . Emitido por núcleos instáveis. Combinação de 2 próton e 2 neutros. Comumente Ionização Direta.	1 a 2 cm no ar Folha de papel ou pele humana
Beta	β^- β^+ (positron)	Partículas Carregadas. Carga 1^- ou 1^+ . Emitido por núcleos instáveis. Menores que as partículas α . Comumente Ionização Direta.	Plástico ou Pele Humana
Raios X	X	Fótons de alta energia. Produzidos pela desaceleração de um feixe de elétrons. Ionização Indireta	Chumbo
Raios- γ	γ	Fótons de Ultra alta energia. Emitidos de núcleos instáveis. Altamente penetrantes Ionização Indireta.	Paredes de Concreto de larga espessura
Neutrons	N	Partículas Neutras. Emitido por núcleos instáveis após fissão atômica ou fusão nuclear. Única radiação com potencial de tornar outros materiais radioativos. Ionização Indireta.	Água, parafina borada
Radiação Cósmica	Não há	Mistura de Todas Radiações Supracitadas. Proveniente do Espaço e do Sol. Devido à forte interação com a atmosfera, esta radiação aumenta com o aumento da altitude.	Atmosfera. Após Atmosfera é de difícil blindagem
Radiação Terrestre	Não há	Provenientes dos radionuclídeos da crosta terrestre, dentre estes, os principais: Urânio e Tório. Grande parte da exposição de humanos se dá pela ingestão ou inalação destes elementos. Ionização Direta.	A menos que área esteja monitorada é de difícil a blindagem
Ultravioleta	UV	Considerado Ionizante na região do UV de Vácuo. Principal fonte: Sol. Outras Fontes: Processos artificiais.	Atmosfera

Fonte: Adaptado de (UW, 2006), (IAEA, 2004) e (PODGORSAK, 2005).

As partículas α e β não são consideradas nocivas quando irradiadas de uma fonte externa ao corpo, entretanto, deve-se salientar que se ingeridas, ou seja, quando passam a irradiar de dentro do corpo, são tão nocivas quanto os Raios X ou γ , uma vez que concentrarão sua irradiação em um único ponto do corpo. Vale ressaltar também que embora as radiações Ultravioleta UVA, UVB e UVC não sejam caracterizadas como ionizantes, dependendo do tempo de exposição podem ser nocivas. Os princípios básicos dos efeitos das Radiações Ionizantes e Não Ionizantes no corpo são apresentados na próxima seção.

2.2 Interação Radiação/Matéria

Hoje, é fácil associar o espectro visível à visão humana, o infravermelho ao calor, raios X a exames médicos, bem como outras formas de radiações a tratamentos oncológicos, geração de eletricidade, etc. O fato é que a interação com a radiação está ininterruptamente presente na vida do homem e em diversas aplicações. Parte essencial do sucesso destas, deve-se aos estudos das interações das radiações com a matéria, em especial, o corpo humano.

2.2.1 Interações com Radiações Não Ionizantes

Como comentado na seção 2.1, é possível dividir o tradicional espectro eletromagnético em radiações não ionizantes e ionizantes. Muito pode-se dizer dos efeitos biológicos e reações adversas das radiações ionizantes no corpo, entretanto, nunca houve tamanha discussão na comunidade científica em relação aos efeitos biológicos e reações adversas das radiações não ionizantes como nas duas últimas décadas (BERGQVIST, VOGEL, *et al.*, 1997), (GENUIS e LIPP, 2012). As radiações não ionizantes são aquelas que têm o poder de excitar a matéria, mas não de ionizá-la. Devido à deposição de energia e consequente aumento da vibração da rede molecular, nota-se ligeira elevação de temperatura para as interações com radiações abaixo da linha do UV. Este aumento de temperatura é caracterizado como efeito biológico/fisiológico, no entanto, em pequenas quantidades de exposição, nunca fora atribuído a reações adversas, ou seja, aquelas que podem efetivamente causar malefícios à estrutura molecular ou às células dos tecidos. Há anos já se discutem limites de exposição seguros relacionados a campos elétricos e magnéticos

geralmente produzidos por grandes estações e subestações de energia (U.S. CONGRESS, 1989). Entretanto, com a recente expansão acelerada da utilização das radiofrequências para comunicações e em uma infinidade de dispositivos eletrônicos que são portados como objetos pessoais, muitas pessoas vêm relatando e queixando-se de sintomas clínicos quando expostas, mesmo por pouco tempo, às radiações eletromagnéticas não ionizantes. Esses fatos vêm ganhando notoriedade e têm chamado a atenção de especialistas, os quais nomearam o fenômeno de Hipersensibilidade Eletromagnética - EHS (BERGQVIST, VOGEL, *et al.*, 1997), (MARC-VERGNES, 2010).

Em relação à faixa do ultravioleta, fronteira entre as radiações ionizantes e não ionizantes, e com exceção dos raios UV de Vácuo e UV Extremo que são considerados ionizantes, raios UVA, UVB e UVC, embora não ionizantes, podem ocasionar sérias reações adversas nos tecidos biológicos (como queimaduras, devido a longos tempos de exposição) uma vez que possuem elevada energia associada (o suficiente para prejudicar mas não ionizar) e a maioria das pessoas são expostas naturalmente pelo sol (DIFFEY, 2002).

2.2.2 Interações com Radiações Ionizantes

Conforme mencionado anteriormente, dos efeitos associados às radiações, tudo está relacionado aos mecanismos de perda de energia da radiação com a matéria, seja excitando-a (radiações não ionizantes) ou ionizando-a (radiações ionizantes). Em particular, no caso das radiações ionizantes, a grande causa das reações biológicas adversas em organismos vivos está na capacidade que estas têm de criar Radicais Livres, ou seja, moléculas altamente reativas que podem dar origem a células cancerígenas (SUN, 1990), (PODGORSAK, 2005), (SOWA, RUTKOWSKA-TALIPSKA, *et al.*, 2012).

Como comentado sucintamente na seção 2.1 e indicado na tabela 2.2, os mecanismos de interações das radiações ionizantes com a matéria variam e apresentam 'modos preferenciais' para cada tipo de radiação.

Partículas carregadas tendem a interagir preferencialmente de acordo com as forças coulombianas envolvidas e regidas pela relação: parâmetro de impacto ' b ' - raio atômico ' a ' (ATTIX, 2004). A figura 2.2 exemplifica esta relação em que ' b ' é definido

como sendo a distância perpendicular entre a trajetória da partícula (antes de qualquer interação) e o centro do núcleo atômico e 'a' é propriamente o raio atômico.

Figura 2-2- Relação Parâmetro de Impacto-Raio Atômico.

Fonte: Adaptado de (ATTIX, 2004).

São consideradas predominantes três principais tipos de possibilidades: 1.^a) $b \gg a$ (*Soft Collisions*), embora seja a interação mais frequente, é a que menos 'modifica' a estrutura atômica, devido à 'grande' distância entre o caminho da partícula e o núcleo atômico, uma pequena quantidade de energia é transferida a toda estrutura atômica, na maioria das vezes ocasionando somente a excitação do meio; 2.^a) $b \sim a$ (*Hard Collisions*), este é o caso em que a partícula se choca diretamente com a eletrosfera, liberando assim grandes quantidades de energia e ejetando elétrons. Estes elétrons possuem energia cinética o suficiente para continuar o processo de ionização por outros caminhos e são conhecidos como raios- δ ou elétrons secundários de alta energia, é o tipo de interação mais frequente para partículas α , já que são 'pesadas' e têm baixa velocidade, o que aumenta a probabilidade desta interação; outra nota interessante é que se esta interação ocorrer com partículas β^- um caminho extremamente difuso de liberação de energia é realizado até que a partícula perca toda energia; nos pósitrons (β^+) também é observado o fenômeno de 'aniquilação de pósitron', no qual, fótons- γ de energia definida (0,511 MeV) são liberados; 3.^a) $b \ll a$, nesta interação ocorre o choque direto da partícula com o núcleo atômico, se a interação for com partículas β^- , ocorre emissão de fóton de Raio-X de

freamento (Raio-X de Bremsstrahlung) e há possibilidade de emissões de raios- γ ; interação que pode ser limitada utilizando-se materiais com baixo número atômico (Z); essas emissões são comumente conhecidas como inelásticas, em contrapartida, se o choque com o núcleo for de uma partícula α , haverá o espalhamento Rutherford² e a emissão é caracterizada como elástica (KNOLL, 1989) , (ATTIX, 2004), (PODGORSKAK, 2005), (UW, 2006).

Diferentemente das partículas carregadas, os fótons de alta energia, Raios X, γ , não ionizam a matéria diretamente pelas interações com a eletrosfera ou campo elétrico, uma vez que não possuem carga e são de alta velocidade, o que os remete à definição geral apresentada na tabela 2.2, ionização indireta.

Neste processo, o fóton pode transferir completamente ou parcialmente sua energia para partículas carregadas, essas, por conseguinte, ocasionarão a ionização. Em comparação com os mecanismos de ionização das partículas carregadas que normalmente se davam de forma gradual e contínua, pode-se dizer que no processo com fótons, a transferência de energia é abrupta e repentina e pode ocasionar o imediato desaparecimento do mesmo ou seu espalhamento (KNOLL, 1989) .

Embora a literatura clássica aponte diversas interações com fótons (ATTIX, 2004), (KNOLL, 1989), os textos explanam, de maneira clara, os 5 tipos de interações mais comuns: 1.^a) Espalhamento Coerente (Rayleigh); 2.^a) Interações Fotonucleares; 3.^a) Efeito Fotoelétrico; 4.^a) Efeito Compton; 5.^a) Produção de Pares. Baseados em diversos tipos de materiais e fótons, destacam-se proeminentemente a ocorrência destas três últimas.

O espalhamento coerente (Rayleigh) é basicamente caracterizado como uma interação elástica na qual o fóton sofre um leve desvio de sua trajetória, mas não perde energia. É considerado de pouca importância uma vez que seu efeito na rede é praticamente nulo. O mesmo ocorre com as interações fotonucleares que acontecem quando um fóton energético excita o núcleo do átomo, podendo gerar uma espécie de 'radiação de contaminação' em relação ao fóton principal, o que também é negligenciado para fins específicos uma vez que o efeito associado ao fóton principal é invariavelmente maior.

² Clássico experimento realizado em 1911 por Ernest Rutherford, no qual, partículas " α " são chocadas contra uma 'folha' de ouro e são observados deslocamentos em ângulos superiores aos permitidos pelo modelo atômico de Dalton, o que consequentemente culminou na ideia inicial do modelo atômico atual.

Portanto, distingue-se fundamentalmente a vasta predominância dos efeitos Fotoelétrico, Compton e Produção de Pares. O favorecimento da ocorrência de um desses efeitos em relação ao outro está intrinsecamente ligado ao número atômico (Z) do material e à energia do fóton incidente, conforme figura 2.3, originalmente publicada por Robley D. Evans em 1955 no clássico '*The Atomic Nucleus*' e atualmente adaptada (KNOLL, 1989). Em seu trabalho, cujo cunho estatístico e matemático é surpreendente, Evans relata que as curvas que limitam graficamente a predominância dos efeitos, sobre as quais a probabilidade (T - efeito fotoelétrico, σ - efeito compton, K - produção de pares) de dois efeitos ocorrer é idêntica, foram traçadas tendo como referências as interações com raios- γ , mediante árduo trabalho de compilação de diversas tabelas teóricas, materiais e experimentos realizados por vários autores em diferentes publicações (EVANS, 1955).

Figura 2-3- Regiões de Predominância dos três principais efeitos de interação com raios- γ em função do número atômico Z e da energia do fóton. As curvas designam a região onde a probabilidade de ocorrência para dois efeitos é igual

.Fonte: (EVANS, 1955), (KNOLL, 1989).

O eixo das abscissas da figura 2.3 indica a relação $h\nu$ que é a energia quântica associada, onde h é a constante de Planck e ν a frequência.

Vale ressaltar que para a análise da interação “radiação e matéria”, considera-se como principal diferença nas características dos fótons de raios X e fótons de raios- γ , a energia e velocidade, ambas maiores para os raios- γ , de modo que a relação acima permanece válida.

No efeito fotoelétrico o fóton desaparece após transferir toda sua energia a um elétron de uma camada mais interna, o qual é ejetado e recebe o nome de fotoelétron. Esta interação se dá considerando toda a estrutura atômica e não ocorre com elétrons livres. O processo cria um íon com uma vacância que é rapidamente suprida com um elétron livre do meio ou de outra camada atômica, o que pode gerar uma emissão de Raios X característicos decorrente de um decaimento (KNOLL, 1989). Como mostrado na figura 2.3 essa interação tem maior probabilidade de ocorrer em níveis baixos de energia e com números atômicos altos.

O efeito Compton também é conhecido por espalhamento Compton, já que nesta interação o fóton sofre um desvio angular de sua trajetória original e perde parte de sua energia após interagir com uma camada atômica mais externa e que tenha energia menor que a do próprio fóton incidente. Conforme a interação transfere sua energia para um orbital, consequentemente, um elétron (*recoil electron*) é liberado com energia suficiente para continuar o processo de ionização (ATTIX, 2004), (UW, 2006).

A produção de pares está associada a altos níveis de energia, dezenas de MeV. Entretanto, na prática, a partir de 1,022 MeV ($h\nu = 2.m_e.c^2$) o fenômeno já pode ser observado (embora com baixa probabilidade). Esta interação ocorre próxima ao campo do núcleo atômico, raramente no campo do átomo. O fóton é completamente absorvido e dá lugar ao par elétron-pósitron. O processo se finaliza após duas aniquilações que liberam exatamente a mesma energia (0.511 MeV) e ionizam o meio. Este último estágio está intimamente ligado ao processo de Bremsstrahlung (EVANS, 1955), (KNOLL, 1989), (ATTIX, 2004).

Diferente das partículas carregadas e dos fótons energéticos, as partículas neutras (Nêutrons) interagem com o núcleo do átomo desaparecendo ou mudando sua direção. Uma classificação genericamente reconhecida para interação com nêutrons diz respeito aos nêutrons lentos e nêutrons rápidos. Nêutrons lentos podem reagir com espalhamento elástico ou gerar o que é chamado de reação nuclear induzida por Nêutrons. Nos nêutrons rápidos (dependendo da energia) o espalhamento pode ser inelástico e há maior probabilidade de as reações nucleares induzidas por nêutrons acontecer. Este tipo de interação é considerado o mais importante pois dá origem a radiações de partículas carregadas (KNOLL, 1989).

Para finalizar essa seção, após muitos exemplos é possível esclarecer que, embora, às vezes a classificação dos fótons esteja agrupada em função da energia

quântica, a divisão tradicional, classifica-os de acordo com o seu modo de origem, como foi possível observar nos exemplos citados de diversos tipos de gerações dependentes das interações (EVANS, 1955), (KNOLL, 1989), (ATTIX, 2004).

2.3 Conceitos Básicos e Unidades em Dosimetria das Radiações Ionizantes

Considerando os princípios abordados nas seções anteriores e a capacidade que as radiações ionizantes têm de modificar a estrutura da matéria, nota-se a real necessidade de mensurar a quantidade de energia que a radiação deposita na matéria e as alterações físicas decorrentes das mesmas. Da ciência de detecção das radiações, a dosimetria das radiações ionizantes é o campo que atua monitorando e estabelecendo limites seguros em qualquer atividade (ambiental, diagnóstico, militar, civil, energética, acidentes, etc.) que possa apresentar riscos de exposições de pessoas às radiações (WEBSTER, JUSTUS, *et al.*, 2000).

Além da IAEA (Agência Internacional de Energia Atômica), grupos independentes, como ICRU (Comissão Internacional de Unidades das Radiações e Medições) fundado em 1925 e o ICRP³ (Comissão Internacional de Proteção Radiológica) fundado em 1928, compõe papéis de fundamental destaque na sociedade. Essas comissões buscam, em sintonia com as últimas e mais avançadas pesquisas da área, desenvolver relatórios periódicos cuja missão é, entre outras, gerar recomendações internacionais sobre: unidades e quantidades de radiações e radioatividade; procedimentos adequados em radiação clínica e biorradiação; procedimentos em radioproteção, etc.

2.3.1 Principais Definições

As definições e os conceitos ora abordados têm como principal base bibliográfica os relatórios internacionais e revisados dos comitês ICRU e ICRP, (ICRP, 2015) (ICRP, 2012), (ICRU, 2011), (ICRP, 2011), (ICRP, 2007).

³ Endereços eletrônicos das instituições supracitadas: IAEA: <http://www.iaea.org>
ICRU: <http://www.icru.org>
ICRP: <http://www.icrp.org>

Antes de definir os principais parâmetros e unidades utilizados na dosimetria, que ao longo dos anos vêm sendo aperfeiçoados, convém contextualizar esta seção em função de três conceitos bem difundidos: Exposição, Kerma e Cema.

O termo 'exposição' (χ) é historicamente um dos primeiros termos que teve a função de representar uma quantidade radiológica de dose. Relaciona o quociente de carga (dQ), resultante da ionização por elétrons secundários (parados no ar) gerados de raios X, γ , e um volume de massa de ar seco (dm), conforme mostra a eq. 1. A unidade usado pelo SI é o C/kg, tradicionalmente usava-se o *roentgen* (R), equivalente a $2,58 \times 10^{-4}$ C/kg (ROSSI, HAHN e KELLERER, 1992), (KNOLL, 1989).

$$\chi = \frac{dQ}{dm} \quad (1)$$

Com o passar dos anos, foram sendo desenvolvidas e sugeridas formas mais abrangentes de mensurar as energias das radiações ionizantes nos processos da interação radiação/matéria, como por exemplo as definições de unidades intermediárias *Kerma* e *Cema* ⁴ publicadas em 1958 (ROSSI, HAHN e KELLERER, 1992).

Embora seja extremamente mais complexa, a concepção básica do *Kerma* está em quantificar a primeira etapa do modo de ionização indireto, ou seja, quantificar a média de energia cinética transferida das partículas não carregadas para as partículas carregadas (dE_{tr}) por unidade de massa (dm), conforme eq. 2. O *Kerma* não leva em consideração o que ocorre após a transferência. Sua unidade oficial é J/kg, também conhecido como *Gray* (Gy). Pode-se dizer que o *Kerma* abrange também as energias cinéticas de partículas carregadas emitidas do decaimento de átomos ou moléculas excitados bem como de núcleos em desintegração (ICRU, 2011), (PODGORSK, 2005).

$$K = \frac{dE_{tr}}{dm} \quad (2)$$

A unidade intermediária que leva em consideração somente a energia perdida nas interações eletrônicas pelas partículas carregadas (dE_{el}), por unidade de massa (dm), é o *Cema*, conforme eq.3. Sua unidade oficial é J/kg, *Gray*. Nesta definição não está inclusa a energia relativa aos elétrons secundários (ICRU, 2011).

⁴ **Kerma**- Do Inglês **K**inetic **E**nergy **R**elased per unit **M**Ass. (Energia Cinética Liberada por unidade de Massa; **Cema**: **C**onverted **E**nergy per unit **M**Ass (Energia Convertida por unidade de Massa).

$$C = \frac{dE_{el}}{dm} \quad (3)$$

Embora os conceitos citados estejam definidos 'por unidade de massa', não é incomum encontrá-los em abordagens versando sobre conversão de energia (uma vez que estão ligados às primeiras formas de transferência de energia das radiações ionizantes e a matéria) e separando-os do conceito de Dose Absorvida.

Quando é levada em consideração, tanto para ionização direta como indireta, a soma da energia que entra menos a soma da energia que sai em um determinado volume, sem negligenciar as conversões de energia que ocorrem no meio do processo como produção de pares, aniquilação e etc., tem-se o conceito de Dose Absorvida (D) que em síntese representa a média da soma da energia fornecida à matéria ($d\varepsilon$) por unidade de massa (dm), conforme eq.4. Sua unidade oficial é o J/Kg ou *Gray* (ICRP, 2007), (PODGORSAK, 2005).

$$D = \frac{d\varepsilon}{dm} \quad (4)$$

Historicamente a unidade *rad* era utilizada para designar Dose Absorvida, de modo que 100 rad equivale a 1 Gy. O conceito de dose absorvida é considerado atualmente o mais adequado levando-se em consideração a exposição à radiação e um material absorvedor. Se forem observadas as condições de equilíbrio eletrônico, os conceitos de *Kerma* e *Cema* podem ser utilizados diretamente como aproximação de Dose absorvida o que não é válido para condição de desequilíbrio eletrônico (ICRP, 2007).

Considerando que os efeitos biológicos das radiações em organismos vivos variam de acordo com o tipo de radiação e os efeitos físicos/químicos estão relacionados à taxa de deposição de energia de uma partícula ao longo de seu caminho, desenvolve-se o conceito de Energia Linearmente Transferida, conhecida como *LET* (KNOLL, 1989), aqui representado simplesmente como fator de qualidade (Q) para cada tipo de radiação, conforme tabela 2.3.

Tabela 2-3- Fator de Qualidade “Q” para os principais tipos de Radiação.

Tipo de Radiação	Fator de Qualidade (Q)
Raios X, γ e Radiação β	1
Partículas α, partículas pesadas e fragmentos de fissão	20
Neutrons	
N<10 KeV e >20 MeV	5
10<N<100 KeV e 2<N<20 MeV e N de energia desconhecida	10
100 KeV<N<2MeV	20

Fonte: Adaptado de (WEBSTER, JUSTUS, *et al.*, 2000) e (UW, 2006).

Portanto, o conceito de Dose Equivalente (H) pode ser definido como o produto da Dose Absorvida (D) pelo fator de Qualidade (Q) dependente de cada tipo de radiação, conforme eq. 5. Sua unidade oficial é o J/Kg, mas para diferenciá-la da dose absorvida recebe o nome de *sievert* (Sv). Historicamente, considerando a unidade de Dose absorvida como o *rad*, referia-se à Dose Equivalente como *rem*, onde 1 Sv equivale a 100 rem (ICRU, 2011).

$$H = DQ \quad (5)$$

Desta forma, a dose equivalente 'iguala' a relação quantitativa para os efeitos de diversas radiações em um tecido, entretanto, além da diferença dependente do tipo de radiação, os órgãos do corpo humano têm tolerâncias diferentes às absorções de doses e consequentemente as reações adversas podem ser mais representativas, afetando-os severamente, desta forma, inclui-se um novo fator que dará respaldo ao conceito de Dose Efetiva Total, o Fator de Peso de Tecido (W_T), exemplificado na tabela 2.4.

Tabela 2-4- Fator de Peso de Tecido.

Tecido ou Órgão	Fator de Peso de Tecido (W_T)
Gônadas	0,20
Medula Óssea	0,12
Pulmão	0,12
Estômago	0,12
Tireoide	0,05
Pele	0,01
Superfície óssea	0,01

Fonte: Adaptado de (IAEA- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2004).

Portanto, a *Dose Efetiva* (E) é a somatória das Doses Equivalentes Totais (H_T), considerando os diversos tipos de Radiações em determinados tecidos ou órgãos, multiplicado pelo fator de peso de cada tecido em particular (W_T), conforme eq. 6. Sua unidade é J/Kg, utilizado como Sv.

$$E = \sum_T W_T H_T \quad (6)$$

Como noção de dimensão, o limite seguro de exposição de corpo inteiro em um ano é de 0,05 Sv. Para o cristalino do olho, 0,15 Sv, pele e outros órgãos, 0,5 Sv. A dose de um exame de raio-x convencional de abdômen é de 0,5 mSv, já uma

tomografia computadorizada do mesmo, 10 mSv. Limites de exposição vêm sofrendo correções anos após anos (IAEA, 2011), (SINCLAIR, 1995).

Pelas definições dadas nota-se que, além de detectar, há uma ideia implícita de 'acumular' doses de radiação, mesmo que baixas e aparentemente inofensivas, este acúmulo se enquadra nos efeitos estocásticos da radiação, ou seja, exposição de pequenas doses de radiações ao longo de anos, que incrementam a possibilidade de contrair enfermidades decorrentes desse processo continuado. Em contrapartida, os efeitos determinísticos denotam exposições agudas de radiação que podem levar, em questão de minutos, uma pessoa a óbito, como ocorre em acidentes nucleares, por exemplo. Este efeito é o único que gera sintomas após a exposição, como náuseas, enjoos, etc., por isso é facilmente identificado (SINCLAIR, 1995) .

Para complementar o tópico em função de algumas características de equipamentos que serão apresentados na seção de métodos e materiais, vale incluir a definição de atividade de um radioisótopo.

A atividade (A) de um radioisótopo é definida pelo quociente $-dN$, que representa a média das mudanças de um radionuclídeo (transformações nucleares espontâneas) num intervalo elementar de tempo dt , conforme eq. 7. Portanto, a atividade é utilizada para medir a taxa de desintegração de uma fonte. Sua unidade no SI é o Bq. Historicamente o curie (Ci) foi vastamente utilizado. Um Bq equivale a $2,703 \times 10^{-11}$ Ci, e $1 \text{ Ci} = 3,7 \times 10^{10}$ desintegrações/segundo (KNOLL, 1989), (ICRU, 2011).

$$A = \frac{-dN}{dt} \quad (7)$$

2.3.2 Detectores de Radiação

Fundamentais nos processos de controle das radiações, os detectores são compostos de um meio (líquido, sólido, gasoso) pelo qual as radiações serão detectadas. Pode-se considerar para a grande maioria dos processos práticos, instantâneo o tempo entre a interação da radiação/matéria e a deposição de energia que será efetivamente detectada. Das definições das seções anteriores, nota-se a grande diversidade de formas de radiação, níveis de radiação, aplicações de radiações e conseqüentemente de um detector adequado para cada finalidade. Além disso, são levados em consideração, parâmetros como, necessidade de detecção em tempo real, detecção interna ou externa a um corpo, detecção individual ou de monitoramento de área e etc. (KNOLL, 1989), (PODGORSK, 2005).

Uma infinidade de detectores compões o mercado atual, dentre eles os mais clássicos: Câmeras de Ionização, Contadores Proporcionais, Contadores Mueller, Detectores de Cintilação, Diodos semicondutores, Detectores de Germânio, Filmes Dosimétricos, Dosímetros Termoluminescentes (DTL) e Luminescentes Opticamente Estimulados (LOE) (KNOLL, 1989). O escopo deste trabalho tratará em particular os Dosímetros TL e LOE⁵, entretanto, convém primeiro abordar as técnicas TL e LOE antes de se discutir propriamente os dosímetros TL e LOE.

2.4 Termoluminescência

A termoluminescência (TL) pode ser 'genericamente' descrita como um fenômeno no qual um material, após a absorção de um tipo de energia, apresenta luminescência mediante estímulo térmico (HARVEY, 1957). Aplicações dosimétricas, caso deste trabalho, utilizam justamente essa concepção de “preservar uma memória” decorrente da interação radiação/matéria para posterior leitura que fornecerá, por meio das análises adequadas, parâmetros dessa interação.

A primeira e fundamental distinção que deve-se levar em consideração antes de uma explanação mais estrita do fenômeno TL é a diferença entre Incandescência e Termoluminescência, o que reporta à classificação dada por Eilhard Wiedemann em 1888 (aceita oficialmente pela comunidade científica desde então), na qual o termo *luminescência* é utilizado pela primeira vez em antítese à incandescência, ou seja, a luminescência foi descrita como fenômeno de emissão de luz não condicionado ao aquecimento de um material orgânico ou inorgânico. As subdivisões dessa classificação, neste trabalho já adaptadas de acordo com os termos atuais, passam a ser dadas em função do tipo de excitação aplicada, como: Fotoluminescência (luz), Radioluminescência (radiação ionizante), Catodoluminescência (feixe de elétrons), Eletroluminescência (campo elétrico), Termoluminescência (aquecimento), Bioluminescência (reações biológicas), Quimioluminência (reações químicas), Triboluminescência (fricção), Sonoluminescência (som) (VALEUR, 2001), (MCKEEVER, 1985).

⁵ LOE - No Brasil, acrônimo para Luminescência Opticamente Estimulada, entretanto, o acrônimo reconhecido internacional é OSL de Optically Stimulated Luminescence.

A fotoluminescência divide-se em duas possíveis ocorrências, Fosforência e Fluorescência, cujos estudos passaram a ganhar proporção a partir dos experimentos de Edmond Bequerel em 1842 e George Gabriel Stokes em 1852, respectivamente. Stokes, além de ter sido pioneiro no termo 'fluorescência', notou que o comprimento de onda emitido no processo era maior que o da excitação, fato que hoje é conhecido como Lei de Stokes (VALEUR, 2001). Já a fosforência, apresenta indícios bem mais antigos de registro, observações e experimentos, como por exemplo, o fósforo de Bologna em 1602, (HARVEY, 1957). A principal diferença entre essas duas ocorrências é que na fluorescência a luminescência é observada na presença da fonte excitadora e cessa com a ausência desta, enquanto que na fosforência, a luminescência persiste mesmo após a erradicação da excitação. O fato de um estado excitado não-metaestável⁶ durar aproximadamente 10^{-8} s na maioria dos materiais, faz com este tempo, por vezes, seja usado como parâmetro distintivo entre fluorescência ($<10^{-8}$) e fosforescência ($>10^{-8}$). Também não é incomum encontrar na literatura o termo 'fósforo' em referência a materiais que exibem comportamento similar mediante excitações com radiações ionizantes (KULKARNI, MUTHE, *et al.*, 2008), (MEHTA e SENGUPTA, 1979), (HARVEY, 1957).

Do contexto histórico evolutivo da TL, desde as possíveis observações de Robert Boyle em 1663 e publicações de Johann Sigismund Elsholtz 1676 (HARVEY, 1957) aos dias atuais, nota-se que muitas ideias e concepções vêm sendo desenvolvidas e atribuídas à TL. Da antiga (1676) utilização de termos como 'Fósforo Térmico' às discussões que motivam diferenciar Termoluminescência de Termoestimulação (TSL) - uma vez que o prefixo 'termo' indicaria simplesmente a estimulação térmica de uma excitação previamente realizada por outra fonte de energia e não propriamente a excitação, como classificação do início da seção - muitos materiais e aplicações vêm sendo desenvolvidos e propostos ao longo dos anos (FURETTA, 2003), (MCKEEVER, 1985), (HARVEY, 1957).

McKeever 1985, após resumo de análises e argumentos considerando diversos estudos que apoiam os modelos luminescentes aceitos, faz a distinção clara da TL

⁶ A metaestabilidade é um termo usado para caracterizar um sistema não estável que a qualquer momento pode voltar à estabilidade, ou seja, é um estado próximo da estabilidade cujo tempo de duração pode ser variável, como exemplo cargas aprisionadas em níveis energéticos dentro da banda proibida de um cristal.

como fosforescência de longo período ($>10^{-4}$) que ocorre em um isolante ou semicondutor após absorção de energia de uma radiação ionizante e que ao ser aquecido emite luminescência. Destaca ainda que para o fenômeno voltar a ocorrer o material precisa ser novamente exposto às radiações ionizantes, ou seja, absorver a energia novamente.

Em seu artigo posterior (MCKEEVER e CHEN, 1997), que apoia os modelos descritos a seguir, os autores voltam a chamar atenção para a utilização das siglas TL (termoluminescência) e TSL (luminescência termicamente estimulada), considerando está última muito abrangente e recomendando a utilização de TL para o fenômeno no qual o sistema alcança um estado metaestável a partir da absorção de energia de radiações ionizantes e volta ao estado de equilíbrio mediante aquecimento em rampas controladas e concomitante monitoramento do sinal, gerando, portanto, a curva TL, exemplificada na figura 2.4. Em resumo, a TL, diferente de outras técnicas com excitação térmica, monitora a emissão luminescente decorrente da transição de cargas livres (outrora aprisionadas) ao seu estado inicial.

Figura 2-4- Exemplo de Curva TL com dois picos em diferentes temperaturas e intensidades.

Fonte: (FURETTA, 2003).

2.4.1 Modelo Básico para TL (modelo de uma armadilha e um centro)

Assumindo os conceitos básicos da teoria de bandas em cristais, o modelo de uma armadilha e um centro, por vezes, chamado simplesmente de modelo básico de TL, leva em consideração dois principais níveis energéticos, *i*) armadilhas de elétrons e *ii*) centro de recombinação, situados dentro da banda proibida do cristal e próximos à banda de valência e condução, respectivamente. Idealmente, num cristal perfeito,

níveis energéticos entre a banda de valência e condução são proibidos, entretanto, devido aos defeitos oriundos de diversos processos, na maioria dos casos provenientes da formação do cristal ou da inserção de um elemento ativador (como um dopante, por exemplo) esses defeitos passam a formar níveis discretos de energia sobre os quais se apoiam vários fenômenos, incluindo a TL (FURETTA, 2003). A figura 2.5 ilustra os conceitos básicos da teoria de bandas e do modelo básico para TL.

Figura 2-5 - Esquema Básico da Teoria de Bandas e Modelo TL de uma armadilha e um centro. Em (a), incidência de radiação ionizante e liberação de cargas livres (elétrons e lacunas), (b) aprisionamento de elétrons nas armadilhas de elétrons (AE) e (para este modelo) de lacunas nas armadilhas de lacunas ou centros de Recombinação (CR), (c) estimulação térmica e liberação de elétrons e (d) Recombinação do elétron no CR.

Fonte: Adaptado de (MCKEEVER e CHEN, 1997), (FURETTA, 2003), (BOSS, 2007).

Como todos modelos matemáticos, para gerar a relação entre a Intensidade I_{TL} e temperatura, várias considerações são feitas ao longo do desenvolvimento.

Considera-se, primeiramente o sólido sendo bombardeado por radiação ionizante e a decorrente geração de cargas livres (elétrons ou lacunas, transição 'a' da figura 2.5) que podem ser armadilhadas⁷ (transição 'b' da figura 2.5) em níveis metaestáveis de energia (Armadilhas de Elétrons 'AE' e Centros e Recombinação 'CR'). Desconsiderando a probabilidade da recombinação direta de elétrons e lacunas, ocasionando o efeito de radioluminescência (BOSS, 2007), a probabilidade (p) por unidade de tempo de um elétron ser liberado em função da energia de ativação (E),

⁷ Armadilhadas ou aprisionadas. Nota-se a preferência pelo uso do termo 'armadilhadas' nas áreas da dosimetria. Ambos termos correspondem ao processo de uma carga livre 'cair' em uma armadilha, estado metaestável.

energia necessária para liberar o elétron da AE , é dada pela equação (8) de Arrhenius (FURETTA, 2003).

$$p = s \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \quad (8)$$

Na eq. 8 's' é o fator de frequência, associado à entropia do sistema e ao número de vezes que o elétrons irá interagir com a estrutura da rede cristalina, neste modelo 's' é assumido como constante e de valor próximo à frequência de vibração da rede; 'k' é a constante de Boltzmann e 'T' a temperatura absoluta do sistema (MCKEEVER e CHEN, 1997). Por meio desta eq. é fácil introduzir o conceito de armadilha profunda, uma vez que se a energia de ativação 'E' necessária para liberar o elétron for elevada ($E \gg kT$), considerando 'T' a temperatura de irradiação o elétron poderá ficar armadilhado por um tempo indeterminável e longo (FURETTA, 2003) e não alcançará o equilíbrio. Com o aumento da temperatura, há aumento da probabilidade de rearmadilhamento dos elétrons que serão liberados para a banda de condução até recombinarem com um CR (transições 'c' e 'd' da figura 2.5), neste modelo também considerado centro luminescente (BOSS, 2007). O CR passa então de um estado excitado para um estado estável emitindo fótons.

A eq. 9 apresenta Intensidade TL (I_{TL}) dada em fótons/segundo pela extinção de lacunas (sinal negativo) e assumindo 100% de eficiência radioativa, $\eta=1$, ou seja, toda ocorrência de recombinação é detectada. A taxa de recombinação é proporcional ao número de elétrons livres na BC (n_c em cm^{-3}) e ao número de centros ativados ou concentração de lacunas (m em cm^{-3}), onde A_m é a probabilidade de recombinação em cm^3/s e independe da temperatura (FURETTA, 2003), logo:

$$I_{TL} = -\frac{dm}{dt} = n_c \cdot m \cdot A_m \quad (9)$$

No entanto, considerando a taxa de variação na população de elétrons armadilhados (n em cm^{-3}), a excitação dos mesmos na BC e a probabilidade de rearmadilhamento (A_n em cm^{-3}/s), desenvolve-se a eq. 10, onde 'N' é a concentração total de armadilhas de elétrons.

$$\frac{dn}{dt} = -s \cdot n \cdot e^{-\frac{E}{kT}} + n_c (N - n) A_n \quad (10)$$

Da condição de neutralidade, eq. 11, tem-se:

$$\frac{dn_c}{dt} \approx \frac{dm}{dt} - \frac{dn}{dt} \quad (11)$$

Portanto, de (9) (10) e (11), tem-se (12).

$$\frac{dn_c}{dt} = n \cdot s \cdot e^{-\frac{E}{kT}} - n_c \cdot m \cdot A_m - n_c (N - n) A_n \quad (12)$$

Embora a eq. 12 fora desenvolvida considerando várias restrições de níveis energéticos e transições permitidas, exemplifica o modelo básico TL uma armadilha e um centro (MCKEEVER e CHEN, 1997).

Como é relatado na literatura (FURETTA, 2003), toda a base teórica para o desenvolvimento dos modelos ora descritos são provenientes dos trabalhos de (RANDALL e WILKINS, 1940) e (GARLICK e GIBSON, 1948), discutidos em detalhes na próxima seção, no entanto, diversos ajustes foram sendo introduzidos nos anos seguintes (ADIROVITCH, 1956), (HALPERIN e BRANER, 1959). Logo, são necessárias duas considerações, conforme eq. 13 e 14, chamadas de aproximação de 'Quase-Equilíbrio' (QE) em (MCKEEVER e CHEN, 1997).

$$n_c = n \quad (13)$$

$$\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right| \quad \text{e} \quad \left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dm}{dt} \right| \quad (14)$$

O QE sugere que a concentração de cargas livres na banda de condução não se altera, ou seja, $dn_c=0$. De (13) e (14) conclui-se então que as cargas livres não se acumulam na BC durante a estimulação térmica (FURETTA, 2003), (MCKEEVER e CHEN, 1997).

Desta forma,

$$I_{TL} = -\frac{dn}{dt} \approx -\frac{dm}{dt} \quad (15)$$

aplicando-se I_{TL} em função das seções de choque σ_n que é a seção de choque de captura para rearmadilhamento de cargas livres e σ_{mn} que é a seção de choque para recombinação de cargas livres, ambas desenvolvidas e relacionadas ao fator 's' (MCKEEVER e CHEN, 1997), tem-se a eq. 16, também conhecida como GTO (General One-Trap).

$$I_{TL} = n \cdot s \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \cdot \left[1 - \frac{(N-n)\sigma_n}{(N-n)\sigma_n + m \cdot \sigma_{mn}} \right] \quad (16)$$

2.4.2 Randall e Wilkins- Cinética de 1.^a Ordem e Garlick e Gibson - Cinética de 2.^a ordem

Os modelos descritos a seguir passam a ser casos específicos da GTO da eq. 16. A cinética de 1.^a ordem será descrita tendo como referência principal a publicação original (RANDALL e WILKINS, 1940), assim como a de 2.^a ordem (GARLICK e GIBSON, 1948), entretanto, para explicações e detalhes foram utilizados como base auxiliar os principais livros e artigos disponíveis na literatura e citados de acordo com cada esclarecimento.

No modelo de cinética de 1.^a ordem, baseado nos estudos pioneiros de TL, fosforescência e armadilhas de elétrons de Randall e Wilkins (RANDALL e WILKINS, 1940), o rearmadilhamento durante a estimulação térmica é considerado muito inferior a recombinação dos elétrons, logo, tem-se que,

$$m \cdot \sigma_{mn} \gg (N - n)\sigma_n \quad (17)$$

portanto, observa-se com facilidade⁸ o novo estado de I_{TL} pela eq. 18.

$$I_{TL} = -\frac{dn}{dt} = \underbrace{n \cdot s \cdot e^{\frac{-E}{kT}}}_{p=cte} \quad (18)$$

Se a temperatura for mantida constante, a parcela p será constante, e integrando a eq. 18 para t de T_0 a T , usando a constante de aquecimento $\beta = dT/dt$, equaciona-se I_{TL} de 1.^a ordem, onde, n_0 é o valor inicial de n para $t=0$, T_0 é a temperatura inicial (MCKEEVER e CHEN, 1997).

$$I_{TL} = n_0 \cdot s \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \cdot e^{\left\{ -\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{kT'}} dT' \right\}} \quad (19)$$

A curva TL de cinética de 1.^a ordem tem uma forma assimétrica sendo mais larga na baixa temperatura e estreita na alta, como mostras a figura 2.6 que adianta a comparação com a cinética de 2.^a ordem descrita a seguir.

⁸ Uma análise alternativa à seção de choque (σ) é considerar $\sigma = A_n/A_m$ e portanto assumir para a cinética de 1.^a ordem, $m A_m \gg (N-n) A_n$, logo, nota-se facilmente se $A_m \gg A_n$, $\sigma=0$, o que simplifica a GTO (FURETTA, 2003).

Figura 2-6- Comparação entre curvas de cinética de 1.^a e 2.^a ordem.

Fonte: Adaptado de (MCKEEVER e CHEN, 1997).

Em contrapartida ao modelo de 1.^a ordem a cinética de 2.^a ordem (GARLICK e GIBSON, 1948) considera a probabilidade de rearmadilhamento predominante (MCKEEVER e CHEN, 1997), logo,

$$m \cdot \sigma_{mn} \ll (N - n)\sigma_n \quad (20)$$

Com $N \gg n$, ou seja, armadilhas longe da saturação e $m=n$, tem-se e eq. 21.

$$I_{TL} = - \frac{dn}{dt} = s \left(\frac{\sigma_n}{N \cdot \sigma_{mn}} \right) \cdot n^2 \cdot e^{-\frac{E}{KT}} \quad (21)$$

Considerando dn/dt proporcional a n^2 , integra-se a eq.21 e obtém-se:

$$I_{TL} = \left(\frac{n_0^2 \cdot \sigma_n}{N \cdot \sigma_{mn}} \right) \cdot s \cdot e^{-\frac{E}{KT}} \cdot \left[1 + \left(\frac{n_0 \cdot s \cdot \sigma_n}{\beta \cdot N \cdot \sigma_{mn}} \right) \cdot \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{KT'}} dT' \right]^{-2} \quad (22)$$

A figura 2.6 compara as curvas TL para 1.^a ordem (I) e 2.^a ordem (II). A curva de segunda ordem apresenta forma mais simétrica, o que condiz com as considerações anteriores, já que com aumento de elétrons sendo rearmadilhados antes de recombinarem-se no CR há um 'atraso' na luminescência e decorrente 'espalhamento' da curva em alta temperatura (BOSS, 2007).

2.4.3 May e Partridge - Cinética de Ordem Geral

Quando as considerações simplificadas dos modelos anteriores não se ajustam às curvas, pode-se utilizar uma expressão empírica como modelo de ordem geral (MAY e PARTRIDGE, 1964), no qual, s' tem as dimensões de $m^{3(b-1)} \cdot s^{-1}$, ' b ' é o parâmetro de ordem geral e $s'' = s' \cdot n_0^{(b-1)}$, de onde desenvolve-se as eq. 23 e 24, respectivamente (BOSS, 2007).

$$I_{TL} = n^b s' e^{-\frac{E}{KT}} \quad (23)$$

$$I_{TL} = s'' n_o e^{-\frac{E}{KT}} \left[1 + \left((b-1) \cdot \frac{s''}{\beta} \right) \int_{T_o}^T e^{-\frac{E}{KT'}} dT' \right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (24)$$

A cinética de ordem geral é utilizada para muitos casos em que a combinação de valores para N , n , m , σ_n , σ_{mn} não são possíveis e inviabilizam a aplicação dos modelos de 1.^a e 2.^a ordem (MCKEEVER e CHEN, 1997), (FURETTA, 2003).

2.4.4 Dosimetria TL e Características Básicas

O dosímetro TL, convencionalmente chamado de TLD, é uma das possíveis aplicações da TL. O TLD é um detector de estado sólido tipicamente de cristal iônico, semicondutor ou amorfo, geralmente ativado (com níveis discretos de energia dentro da banda proibida oriundos de processos de dopagens), que atuará sob os princípios termoluminescentes explanados no tópico 2.4.3. O TLD pode ser produzido em diversas formas físicas, como pó, pastilha, fita, monocristal, etc.

Armazenado em um *badge*⁹, que o protege da luz e das intempéries do meio, o TLD permanece por tempo determinado no local da atividade sujeita à exposição à radiação ionizante. A determinação das doses de radiações dar-se-á após a interpretação da leitura do TLD realizada mediante progressivo/controlado aquecimento e concomitante detecção do sinal óptico emitido utilizando-se de um tubo fotomultiplicador ou fotodiodo, cujo papel é a conversão proporcional do sinal óptico em sinal elétrico que após ser digitalizado é plotado dando origem à curva de crescimento TL (KNOLL, 1989). Os sistemas de aquecimento controlados a gás sem contato mecânico com o TLD têm sido propostos como métodos alternativos para aumentar a vida útil do TLD (já que não há contato direto de um prato de aquecimento) e garantir reprodutibilidade e linearidade nas leituras (MOSCOVITCH, SZALANCZY, *et al.*, 1990), (GERMAN, WEINSTEIN, *et al.*, 2009).

A leitura liberará as cargas que foram aprisionadas após exposição à radiação ionizante. De acordo com os tipos de armadilhas dentro da BP, decorrentes dos elementos ativadores, picos de Intensidade TL x Temperatura (°C) são observados e

⁹ Badge - Do inglês - crachá. Acessório de Plástico utilizado para armazenar os dosímetros (protegendo-os da luz e intempéries) e acoplar filtros para distinção de radiações enquanto são utilizados. No Brasil o termo similar seria Porta-Dosímetro.

utilizados para atribuição de dose. É comum utilizar dentro do *badge* materiais com diferentes números atômicos (Z) que atuarão como filtros para diferentes tipos de radiações. A figura 2.7 ('a' e 'b') adaptada de (WEBSTER, JUSTUS, *et al.*, 2000) e ('c') de (PODGORSAK, 2005) exemplifica a curva TL do TLD comercial LiF:Mg,Ti, e de *badges* com filtros acoplados.

Todo TLD deve ser cuidadosamente calibrado antes de ser direcionado à aplicação final. Além disso, diversos protocolos de tratamentos térmicos e leitura são utilizados para garantir credibilidade às medidas, sendo que muitos procedimentos são peculiares a cada empresa e/ou material, de modo que ligeiras variações nos parâmetros de síntese podem alterar suas características (FURETTA, 2003), (OBERHOFER e SCHARMANN, 1979).

Figura 2-7- (a) Curva TL para o TLD LiF:Mg,Ti, (b) *badge* do LiF e (c) exemplo de filtros para distinção de radiação detectada. (a) e (b) adaptada de (WEBSTER, JUSTUS, *et al.*, 2000) e (c) de (PODGORSAK, 2005).

Fonte: (WEBSTER, JUSTUS, *et al.*, 2000) , (PODGORSAK, 2005).

Alguns parâmetros dos TLDs devem ser levados em consideração (BOSS, 2001), tais como:

- Sensibilidade¹⁰, definida como o sinal TL por unidade de dose absorvida e por unidade de massa, obviamente, quanto mais sensível for o TLD, maior intensidade terá seu sinal luminescente para uma baixa dose e utilizando pouco material para interação; Uma infinidade de parâmetros alteram a sensibilidade do TLD, a maioria relacionados à síntese, estrutura cristalina, forma física do

¹⁰ Devido à utilização pioneira do LiF como TLD pela companhia Harshaw®, este é comumente utilizado como parâmetro de comparação para sensibilidade dosimétrica (TLD-100).

TLD, energia de radiação e equipamento de leitura (filtros para separação dos comprimentos de emissão, fotomultiplicadora, sistema de aquecimento, etc.);

- Curva Resposta x Dose, através da qual é possível atribuir doses mediante calibração prévia. É idealmente linear, na prática a maioria dos materiais apresenta linearidade somente em uma faixa de doses. A figura 2.8 exemplifica respostas supralineares e sublineares que são frequentemente observadas;
- Limites de Detecção, referem-se à mínima e máxima dose detectável pelo dosímetro. Este é um parâmetro que está intrinsecamente ligado à sensibilidade do equipamento e ao tratamento estatístico empregado na análise dos dados, uma vez que deve-se caracterizar com aceitável grau de confiabilidade (2σ - 3σ) o limite inferior de detecção em relação ao background produzido pela amostra sem irradiação. Especialmente no limite inferior há alta dependência com o tubo fotomultiplicador utilizado (OBERHOFER e SCHARMANN, 1979).
- Dependência Energética e Z_{ef} , como detalhada no tópico 2.2.2 figura 2.3, na interação radiação ionizante/matéria há predominância de diferentes efeitos de acordo com energia da radiação e o número atômico do material, o conceito de '*Z efetivo*' (Z_{ef}) é então utilizado de modo a caracterizar a resposta energética em função de um único número ao invés de uma curva, portanto, para aplicações como radioterapia, por exemplo, é desejável que este número seja o mais próximo do Z_{ef} da pele que é 7,35.
- *Fading* (desvanecimento), representa o decaimento natural do sinal, à temperatura ambiente, entre o período de irradiação e estimulação. São observadas fortes variações de *fadings* de acordo com diferentes matrizes. O *fading* pode estar associado a fatores como temperatura de armazenamento, exposição à luz e tunelamento quântico. Geralmente a temperatura utilizada como referência para os testes de *fading* é 25 °C. Modelos matemáticos podem ser utilizados para ajustes de *fading* (FURETTA, 2003) bem como protocolos com tratamentos térmicos.

Figura 2-8- Exemplos de Respostas de Dose x Intensidade TL e possíveis comportamentos. Em (a) supralinearidade durante toda a faixa de resposta, (b) linearidade-supralinearidade-sublinearidade em uma mesma resposta e (c) pequena sublinearidade.

Fonte: Adaptado de (BOSS, 2001).

2.5 Luminescência Opticamente Estimulada

A Luminescência Opticamente Estimulada (LOE) é o fenômeno de emissão luminescente que ocorre em semicondutores ou isolantes previamente irradiados e posteriormente submetidos aos processos concomitantes de estimulação/detecção óptica, em intervalos de comprimentos de onda selecionados (BØETTER-JENSEN, WINTLE e MCKEEVER, 2003).

A detecção luminescente normalmente é realizada por meio de um tubo fotomultiplicador ou fotodiodo acoplado a filtros ópticos que além de protegerem o sistema detector de possíveis saturações, decorrentes de exposições direta à fonte de luz estimuladora, discriminam o comprimento de onda estimulador do emitido pelo material.

Normalmente a LOE é monitorada durante todo o intervalo de estimulação, o que resulta, em uma *curva Intensidade LOE vs Tempo de Estimulação* (MCKEEVER e CHEN, 1997). Dependendo da forma como a estimulação é aplicada, curvas diferentes são obtidas, como exemplifica a figura 2.9. Na LOE com intensidade contínua (CW-LOE), isto é, a intensidade da fonte de luz estimuladora é mantida constante durante todo o intervalo de detecção, a curva LOE tem o aspecto de uma função similar à exponencial (figura 2.9 'a'). Na LOE linearmente modulada (LM-LOE) a intensidade da luz de estimulação aumenta linearmente em função de uma rampa durante todo processo de leitura, este método é especialmente utilizado como apoio

para detectar diferentes tipos de profundidades de armadilhas LOE (figura 2.9 'b'). A LOE de onda pulsada (PLOE ou POSL) (figura 2.9 'c') tem uma fonte de luz de estimulação que pulsará em determinada frequência e somente a LOE emitida entre os pulsos de estimulação é detectada. A LOE pulsada vem ganhando notoriedade em aplicações e materiais específicos como o caso do dosímetro de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, entretanto, exige um sistema de leitura mais elaborado.

Figura 2-9- Exemplos de curvas obtidas para diferentes modos de estimulação de LOE, em (a) o modo clássico CW-LOE (contínua), na qual a estimulação permanece com intensidade contínua durante todo intervalo de monitoramento, em (b) LOE linearmente modulada (LM-LOE), na qual a intensidade da estimulação varia em função de uma rampa e em (c) LOE pulsada, na qual a intensidade da estimulação é pulsada no tempo.

Fonte: (BØETTER-JENSEN, WINTLE e MCKEEVER, 2003).

Das formas de estimulação apresentadas na figura 2.9 o modo contínuo é o método de estimulação mais utilizado e estudado ao longo dos últimos anos em diversas aplicações e será o modo básico utilizado neste trabalho.

A LOE e a TL têm diversos princípios em comum. Em ambos os processos, há absorção de energia de uma fonte de radiação ionizante que perturba o sistema em equilíbrio e causa a excitação de elétrons e lacunas livres, os quais, após

armadilhados em níveis de energia metaestáveis, podem recombinar-se com cargas opostas num centro de recombinação ou luminescente (MCKEEVER, 2001). O processo no qual o sistema pode retornar ao seu estado original em equilíbrio é denominado de Fenômeno de Relaxação Estimulado (SRP), este é conhecido em diversos outros tipos de perturbações. Entretanto, no caso específico da LOE, o fenômeno monitorado é a intensidade luminescente, relacionada à taxa com que o sistema volta ao equilíbrio (BØETTER-JENSEN, WINTLE e MCKEEVER, 2003). Como no caso da TL, a proporção existente entre as cargas aprisionadas e a energia absorvida no processo de irradiação pode ser determinada pela curva LOE e é utilizada para as determinações de dose absorvida.

No campo das aplicações da LOE, HUNTLEY, et. al., 1985 foi o primeiro a propor o método de datação por LOE de sedimentos como alternativa à técnica TL. O objetivo da datação de sedimentos é determinar o tempo decorrente da última exposição do sedimento (geralmente quartzo ou feldspato) à luz solar até o presente. O sedimento, após coberto por outras camadas de sedimentos, passa a armazenar um 'sinal latente' devido à exposição natural da radiação ambiental (do solo) ou cósmica. As amostras são então coletadas cuidadosamente, de modo a evitar a exposição das mesmas à luz, o sinal LOE natural desta amostra é medido e será proporcional à dose de radiação acumulada no sedimento desde seu soterramento, esta dose, por sua vez, será proporcional ao tempo de soterramento, a esse tempo denomina-se Idade do sedimento (AITKEN, 1998).

Para a aplicação dosimétrica, a proposta de utilização de um método óptico para determinar doses absorvidas é mais antiga, datando de 1956 com Antonov-Romanovskii, entretanto, foi menos difundida e reportada ao passar dos anos, de acordo com (MCKEEVER, 2001), provavelmente devido à dificuldade de encontrar materiais sensíveis à radiação e à estimulação óptica. A LOE direcionada para as aplicações dosimétricas voltou a despertar interesse após o relato de dois experimentos associados, o primeiro devido à produção de monocristais de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, cuja alta sensibilidade fora atribuída às vacâncias de oxigênio (AKSELROD, KORTOV, et al., 1990), (AKSEROLD, KORTOV e GORELOVA, 1993) e posteriormente à implementação da técnica de leitura de LOE pulsada com luz verde para este material (MARKEY, COLYOTT e MCKEEVER, 1995).

2.5.1 LOE Contínua (CW-LOE) - Modelos Básicos

O modelo descrito a seguir considera a cinética de cargas estimuladas opticamente e aprisionadas em níveis discretos de energia localizados na BP (MCKEEVER e CHEN, 1997). Embora não seja simples descrever analiticamente o decaimento LOE, já que este, nem sempre, se ajusta a uma única exponencial, a suposição de transferência de cargas e as equações posteriormente descritas são válidas para a maioria dos modelos e comportamentos relatados na literatura (MCKEEVER, 2001).

Considerando o modelo de bandas mostrado na figura 2.5 a hipótese básica da emissão da intensidade I_{LOE} se dará após a estimulação óptica do cristal, cujos elétrons armadilhados (n) na BP irão para a BC, a uma taxa (f) e a recombinação destes com as lacunas (m) presas na BP (MCKEEVER e CHEN, 1997). Considerando a condição de neutralidade, dada na eq. 25, onde n_c é a concentração de elétrons na banda de condução e m_v a concentração de lacunas na banda de valência, tem-se que:

$$n_c + n = m_v + m \quad (25)$$

Ao final do período de irradiação supõe-se o equilíbrio térmico seja atingido, de modo que $n_c = m_v = 0$, ou seja, $n_o = m_o$ para o instante $t=0$ de estimulação óptica (BØETTER-JENSEN, WINTLE e MCKEEVER, 2003), e considerando que durante a estimulação óptica dos elétrons não ocorrerá transições na BV, a condição de neutralidade resume-se na eq. 26.

$$n_c + n = m \quad (26)$$

Portanto, a variação da taxa no fluxo de cargas é descrita pela eq. 27.

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{dn}{dt} + \frac{dm}{dt} \quad (27)$$

Como considerado na TL, supondo o 'Quase-Equilíbrio' (QE) e negligenciando o rearmadilhamento, conforme demonstrado anteriormente nas equações 13 e 14, a eq. 28 dá I_{LOE} , cuja solução é apresentada na eq. 29.

$$I_{LOE} = -\frac{dm}{dt} = -\frac{dn}{dt} = nf \quad (28)$$

$$I_{LOE} = n_o \cdot f \cdot e^{-tf} = I_o e^{\frac{-t}{\tau}} \quad (29)$$

Onde, I_o é a intensidade luminescente inicial e $\tau = \frac{1}{f}$ representa o decaimento constante (MCKEEVER e CHEN, 1997). A taxa de estimulação dos elétrons

aprisionados nas armadilhas para BC é dada pelo produto da seção de choque de fotoionização (σ) e o fluxo de fótons incidentes (Φ), logo $f = \sigma \cdot \Phi$.

Supondo que há duas armadilhas opticamente ativas, pode-se escrever para as concentrações n_1 , n_2 e taxas f_1 e f_2 ,

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{dn_1}{dt} - \frac{dn_2}{dt} \quad (30)$$

Da condição de neutralidade de cargas, $n_1 + n_2 = n$, tem-se as equações 31 e 32, onde n_{10} , n_{20} representam as concentrações de elétrons armadilhados no instante $t=0$ da estimulação óptica.

$$n_1 = n_{10} e^{-t f_1} \quad (31)$$

$$n_2 = n_{20} e^{-t f_2} \quad (32)$$

Reescrevendo a eq. 29, tem-se a eq. 33 que representa o I_{LOE} pela soma de duas exponenciais.

$$I_{LOE} = n_{10} \cdot f_1 \cdot e^{-t f_1} + n_{20} \cdot f_2 \cdot e^{-t f_2} = I_{10} e^{\frac{-t}{\tau_1}} + I_{20} e^{\frac{-t}{\tau_2}} \quad (33)$$

De forma similar, pode-se expandir a eq. 33 para múltiplas armadilhas opticamente ativas, conforme eq.34, onde $i=1,2,3...j$ armadilhas ativas (MCKEEVER, 2001).

$$I_{LOE} = \sum_{i=1}^j I_{i0} e^{\frac{-t}{\tau_i}} \quad (34)$$

A figura 2.10 exemplifica uma curva decomposta em três exponenciais para o cristal de quartzo.

Figura 2-10- Curva LOE decomposta em três exponenciais para uma amostra de cristal de quartzo, onde o decaimento principal representa a somatória dos três decaimentos parciais.

Fonte: Adaptada de (MCKEEVER, 2001).

Para o caso da 'segunda' armadilha ser opticamente/termicamente inativa, ou seja, atuar simplesmente como uma armadilha profunda de competição, tem-se a eq. 35 onde n_2 é a concentração de elétrons na armadilha de competição,

$$I_{LOE} = n_o \cdot f \cdot e^{-tf} - \frac{dn_2}{dt} \quad (35)$$

donde,

$$\frac{dn_2}{dt} = \underbrace{n_c(N_2 - n_2)A_2}_{\text{constante}=C} \quad (36)$$

Sendo A_2 a probabilidade de recombinação deste centro.

Assumindo que $N_2 \gg n_2$, ou seja, que a armadilha competidora está longe da saturação, tem-se a constante C indicada na eq.36. Portanto, reescreve-se a I_{LOE} na eq.37.

$$I_{LOE} = n_{10} \cdot f \cdot e^{-tf} - C \quad (37)$$

Nota-se claramente que a I_{LOE} diminui devido à armadilha competidora, extrapolando $t \rightarrow \infty$, $n_c \rightarrow 0$ e $C \rightarrow 0$ percebe-se que C é uma variável lenta no tempo que dá origem a uma longa 'cauda' no sinal LOE que é fracamente dependente da temperatura (MCKEEVER, 2001). Em contrapartida à consideração de armadilha profunda, considera-se uma armadilha rasa em competição, ou seja, metaestável termicamente à temperatura da leitura LOE. Reescreve-se a eq. 36 da seguinte forma:

$$\frac{dn_2}{dt} = n_c(N_2 - n_2)A_2 - n_2 \cdot p \quad (38)$$

Onde ' p ', corresponde à probabilidade dada pela equação de Arrhenius já descrita na seção 1.4. Pode-se então reescrever a eq. da I_{LOE} na eq. 39.

$$I_{LOE} = n_{10} \cdot f \cdot e^{-tf} - n_c(N_2 - n_2)A_2 - n_2 \cdot p \quad (39)$$

De acordo com (MCKEEVER, 2001), os dois últimos termos da eq.39 originam uma longa 'cauda' no sinal LOE e são fortemente dependentes da temperatura. Além disso podem gerar um aumento inicial da I_{LOE} .

A figura 2.11 ilustra exemplos aproximados de curvas para variações dos parâmetros de temperatura, f e Dose.

Figura 2-11- (a) Curva exemplificada de acordo com a dependência de temperatura, em (b) variando a taxa de estimulação e em (c) variando a dose absorvida.

Fonte: Adaptada de (MCKEEVER, 2001).

Se houver dois centros de recombinação, sendo que um deles (m_1) é radioativo (emite LOE) e outro não (m_2), consequentemente $n = m_1 + m_2$, e I_{LOE} será dada pela eq. 40.

$$I_{LOE} = n_o \cdot f \cdot e^{-tf} - \frac{dm_2}{dt} \quad (40)$$

Sendo $dm_1/dt = -n_c \cdot m_1 \cdot A_{m1}$ e $dm_2/dt = -n_c \cdot m_2 \cdot A_{m2}$, das condições de QE assumidas na eq.41,42 reescritas na eq.43, tem-se:

$$\frac{dm_1}{dt} = -n_c m_1 A_{m1} \quad \text{e} \quad \frac{dm_2}{dt} = -n_c m_2 A_{m2} \quad (41)$$

$$m_1 \approx m_{10} e^{-t \cdot n_c A_{m1}} \quad \text{e} \quad m_2 \approx m_{20} e^{-t \cdot n_c A_{m2}} \quad (42)$$

$$\frac{m_1}{m_2} \approx \frac{m_{10}}{m_{20}} e^{-t.n_c.(A_{m1}-A_{m2})} \quad (43)$$

Nas considerações detalhadas, dadas em (MCKEEVER e CHEN, 1997), a razão m_1/m_2 , é uma função dependente do tempo, mas considerando-se $A_{m1}=A_{m2}$, a razão anterior torna-se uma constante 'k', e de acordo com as condições de neutralidade de carga, tem-se:

$$m_1 + \frac{m_1}{k} = n \quad (a) \quad m_1 = \frac{n}{1+1/k} = \frac{n}{k} \quad (b) \quad (44)$$

Ao fazer $K=1 + 1/k$,

$$\frac{dm_1}{dt} = \frac{1}{k} \frac{dn}{dt} = -\frac{nf}{K} \quad (45)$$

Reescrevendo I_{LOE} , nota-se a redução da intensidade pelo fator $1/K$. Além disso, a aproximação só foi possível pois foram consideradas seções de choque de recombinações iguais.

$$I_{LOE} = \frac{1}{K} n_o \cdot f \cdot e^{-tf} \quad (46)$$

Entretanto, se for considerado possível o rearmadilhamento nas armadilhas ópticas ativas (modelo um centro uma armadilha) o decaimento deixa de ser exponencial, conforme detalhamento final proposto em (MCKEEVER e CHEN, 1997) e (MCKEEVER, 2001).

$$I_{LOE} = \frac{dm}{dt} = -\frac{dn}{dt} = nf - n_c(N - n)A \quad (47)$$

sendo $N \gg n$ e $R \gg \frac{n}{N-n}$ com $\frac{A}{A_m} = R$;

$$I_{LOE} = \frac{n^2 \cdot f}{NR} = -\frac{dn}{dt} = \frac{dm}{dt}$$

Substituindo dn/n^2 por $-fdt/NR$ e após integrar,

$$I_{LOE} = I_o \left(1 - \frac{n_o \cdot f \cdot t}{NR}\right)^{-2} \quad (48)$$

No caso genérico, obtém-se a cinética de ordem geral:

$$I_{LOE} = I_o \left(1 - \frac{n_o \cdot f \cdot t}{NR}\right)^{-\frac{b}{1-b}} \quad (49)$$

Onde $I_o = n_o^2 \cdot f / NR$ e $I = n^b \cdot f / NR$.

A figura 2.12 exemplifica o diagrama de bandas para os casos analisados neste tópico.

Figura 2-12- (a) Modelo para uma armadilha e um CR, (b) modelo de armadilha de competição profunda, (c) modelo de armadilha de competição rasa e (d) modelo para CR não radioativo. Adaptado de (BØETTER-JENSEN, WINTLE e MCKEEVER, 2003).

Fonte: (BØETTER-JENSEN, WINTLE e MCKEEVER, 2003).

2.5.2 Dosimetria LOE e Características Básicas

Os princípios básicos dosimétricos requeridos para a concepção de um bom dosímetro LOE não divergem daqueles necessários para TL e que foram explanados no tópico 2.4.4, tais como: sensibilidade, curva resposta vs Dose, limites de detecção, dependência energética e '*fading*'. O principal ponto que deve-se levar em consideração na dosimetria LOE está associado à facilidade operacional de leitura da técnica em relação ao Termoluminescente, se considerado a LOE de onda contínua. Além disso, ao eliminar o aquecimento do processo de leitura, extingue-se uma das maiores limitações associadas aos TLDs, já comentada anteriormente e conhecida na dosimetria como '*thermal quenching*', efeito atribuído à perda de sensibilidade e eficiência luminescente ligada às taxas de aquecimento.

Algumas vantagens da dosimetria LOE podem ser facilmente apontadas (OLKO, 2010):

- Alta eficiência luminescente, explorada ao máximo com a eliminação do 'thermal quenching';
- Possibilidade de Dosimetria em Tempo Real;
- Velocidade na leitura, parâmetro importante quando se executa a leitura em massa de diversos dosímetros e em aplicações que necessitam de dosimetria em tempo real;
- Possibilidade de múltiplas leituras do sinal dosimétrico se usado o modo de estimulação adequado;
- Eliminação de protocolos extensos de pré-aquecimento necessários na TL;
- Baixo consumo de energia do leitor, o que facilita a implementação de sistemas de leitura portáteis;

Muitas outras características vêm sendo discutidas e debatidas por especialistas em prol do uso da LOE ou da TL e frequentemente são atribuídas como vantagens e desvantagens (MCKEEVER e MOSCOVITCH, 2003). Novamente, embora seja possível destacar pontos positivos e negativos de ambas as modalidades, deve-se ressaltar que tudo depende do tipo de matriz envolvida e a aplicação para a qual se destina.

Além das novas aplicações de processamento de imagens 2D-LOE que vêm sendo reportadas devido à alta sensibilidade de alguns materiais (JAHN, SOMMER e HENNIGER, 2010), (JAHN, SOMMER, *et al.*, 2011), (JAHN, SOMMER, *et al.*, 2013), no campo da dosimetria LOE três áreas possuem especial destaque: Dosimetria Retrospectiva, Dosimetria Pessoal e Dosimetria Ambiental (MCKEEVER, 2001).

A dosimetria retrospectiva diz respeito principalmente à dosimetria de acidentes. Este processo busca utilizar a LOE para reconstruir as doses de locais expostos a acidentes radioativos. O princípio está em mensurar a dose absorvida por diversos objetos encontrados no local onde ocorreu o acidente, como componentes eletrônicos, pedras incrustadas em joias, dentes, ossos, etc. e mediante posterior 'calibração dos mesmos' atribuir a dose real (BØETTER-JENSEN, WINTLE e MCKEEVER, 2003).

Na dosimetria pessoal e ambiental, a LOE vem ganhando notoriedade devido à facilidade e precisão dos sistemas portáteis envolvidos. Dentre os materiais aos quais

são atribuídos a maioria dos estudos e pesquisas com LOE, está o óxido de alumínio, estritamente falando, o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$.

Embora venha sendo estudado com propósitos Termoluminescentes desde 1956 (RIEKE e DANIELS, 1956), o óxido de alumínio despontou em interesse na comunidade científica após a produção de monocristais por (AKSELROD, KORTOV, *et al.*, 1990), (AKSEROLD, KORTOV e GORELOVA, 1993). A proposta inicial era de um material termoluminescente de alta sensibilidade. O cristal é crescido utilizando-se da técnica Czochralski, que requer altas temperatura ($>2000^\circ\text{C}$) e um sistema de controle extremamente delicado e caro. As vacâncias de oxigênio são induzidas mediante a dopagem com carbono. O $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ apresenta um pico dosimétrico em $\sim 190^\circ\text{C}$ e sua sensibilidade fora caracterizada como 40-60 vezes maior que LiF TLD-100 . Entretanto, o efeito 'thermal quenching' inviabilizou sua utilização como TLD. Além disso, outros dois problemas foram relatados, alta sensibilidade à luz induzindo *fading* e fototransferência de cargas em níveis profundos para níveis rasos. Observando essas características, a matriz deixou de ser utilizada como TLD e passou a ser investigada para LOE (BØETTER-JENSEN, WINTLE e MCKEEVER, 2003).

A base do mecanismo luminescente do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ se dá mediante as transições energéticas envolvendo os centros F. Devido à difusão do oxigênio na rede cristalina, otimizada pela inserção de Carbono, são originados centros de vacâncias de oxigênios. Se ocupado por dois elétrons, este centro estará neutro (Centro F Neutro), se ocupado por um elétron será Centro F^+ . São observadas duas principais emissões neste material, a de 420 nm devido à recombinação de um centro F^+ com um elétron e outra em 326 nm devido à recombinação de uma lacuna com o centro F, conforme equações 50 e 51 respectivamente, onde F^* representa o centro excitado (BOSS, 2001).

A utilização moderna do dosímetro LOE $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ trabalha com a emissão em 420 nm, estimulada por LOE pulsada utilizando laser em Ar-ion em $\sim 514 \text{ nm}$.

Outra matriz disponível comercialmente que inicialmente era utilizada como TLD e recentemente (BULUR e GOKSU, 1998) teve suas características LOE investigada com luz contínua é o óxido de berílio (BeO). O BeO é uma matriz que além de sensível apresenta Z_{ef} próximo ao da pele humana (7,13) (BØETTER-JENSEN, WINTLE e MCKEEVER, 2003). A principal estimulação do BeO está entre 420 e 550 nm sendo

que a melhor eficiência se dá em ~ 435 nm. Resultados recentes utilizando LOE de BeO mensurada com um sistema de leitura invertido, onde a fonte de estimulação é posicionada em baixo das amostras proporcionando maior proximidade do tubo fotomultiplicador ao BeO, mostram doses lineares variando de 5μ a 5 Gy (SOMMER, FREUDENBERG e HENNIGE, 2007). Ressalta-se novamente que este sistema é um *setup* improvisado pelos autores e que devido à alta sensibilidade proporcionada foi também investigado nas aplicações de processamento de imagem 2D-LOE.

O processamento de imagens utilizando detectores LOE é uma proposta relativamente nova e vêm apresentando resultados interessantes conforme exemplifica a figura 2.13.

Figura 2-13-Exemplo de Imagem processada em 2D-LOE.

Fonte: (JAHN, SOMMER e HENNIGER, 2010), (JAHN, SOMMER, *et al.*, 2011), (JAHN, SOMMER, *et al.*, 2013).

Neste método, a estimulação/detecção é realizada pontualmente e um sistema de coordenadas 2D é responsável pelo deslocamento do detector de BeO. Pontos simultâneos de estimulação e detecção também vêm sendo implementados (JAHN, SOMMER, *et al.*, 2011). A barra ao lado, indica em mGy a dose absorvida pelo material detector prensado na forma de um quadrado de aresta 52 mm e espessura de 1 mm.

Na busca por novos materiais e aplicações baseadas em propriedades dosimétricas para LOE, vários materiais e matrizes vêm sendo testados, como aluminatos (TATUMI, VENTIERI, *et al.*, 2012), silicatos (MITTANI, PROKIC e YUKIHARA, 2008) e óxidos, CaO, Y₂O₃, MgO (YUKIHARA, MILLIKEN, *et al.*, 2013).

2.6 Aluminatos

Aluminato é o termo empregado para designar a formação de materiais inorgânicos cerâmicos de propriedades distintas, compostos basicamente por três elementos diferentes, sendo dois deles, átomos de Alumínio e Oxigênio. Na formação de estruturas cristalinas é possível enquadrá-los no tipo $A_mB_nX_p$, onde A e B representam dois tipos diferentes de cátions e X um ânion (CALLISTER, 2002).

De acordo com a IUPAC, o sufixo 'ato' é utilizado para indicar o elemento (incluindo radicais) aniônico ligante, ou seja, no caso dos átomos de alumínio, ligados, por exemplo, a oxiânions (SIPOS, 2009), na formação final tem-se aluminato, ligados ao Silício (Si) silicatos e etc. (IUPAC, 2005) .

Nos últimos anos o sucesso das aplicações dos aluminatos motivou seus estudos e buscas por novas tecnologias de produção e aplicações, como nas áreas de materiais de construção (RAMACHANDRAN, PAROLI, *et al.*, 2002), (XUA, WANG e ZHANG, 2012), refratários (KHALIL, 2005) e materiais ópticos (WEBER, 2003), esta última tratada com especial destaque neste trabalho.

Os tópicos a seguir explanam sobre os aluminatos de cálcio e lítio, principalmente no que tange à luminescência reportada e direcionada para dosimetria.

2.6.1.1 Aluminato de Cálcio

O aluminato de cálcio é vastamente conhecido na área industrial tendo em vista sua principal aplicação na constituição de cimentos não Portlands de propriedade avançadas, como rápida secagem, resistência à temperatura e ataques químicos (SCRIVENER, 2008). Geralmente explicado a partir de seu sistema binário CaO- Al_2O_3 , diagrama de fase apresentado na figura 2.14, o aluminato de cálcio, em suas fases dominantes, constitui as seguintes formações: $Ca_3Al_2O_6$ (C_3A), $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ ($C_{12}A_7$) , $CaAl_2O_4$ (CA), $CaAl_{12}O_{19}$ (CA_6) e $CaAl_4O_7$ (CA_2) (PARK e KIM, 2008).

Figura 2-14- Diagrama de Fase do sistema binário CaO-Al₂O₃ utilizado para exemplificar possíveis formações de aluminatos de cálcio.

Fonte: Adaptado de (WESSELSKY, 2009) e (TAYLOR, 1990).

Como material de propriedades ópticas, os aluminatos de cálcio vêm sendo estudados desde 1968, ano em que Palilla, F.C et.al A (1968), reportou a fosforescência de aluminatos do tipo MA_2O_4 ($M=Mg, Ca, Sr, Ba$) ativados por Eu^{2+} . Os aluminatos foram sintetizados por misturas a seco de MCO_3 , Eu_2O_3 e leve excesso de Al_2O_3 em seguida calcinados entre 1200 e 1750 °C. Excitado em 350 nm, o $CaAl_2O_4:Eu$ apresentou espectro de emissão na região do azul, de 400 a 500 nm com pico ~450 nm os quais foram associados à incorporação de Eu^{2+} na matriz principal (PALILLA, LEVINE e TOMKUS, 1968). De acordo com o autor, na época, a motivação desses estudos se dava devido aos recentes avanços na eficiência de sistemas à base de Európio ativado, portanto, a proposta de uma matriz que comportasse as transições do európio foi investigada (PALILLA, LEVINE e TOMKUS, 1968). Em 1971, Abbruscato V. propõe um mecanismo com possíveis explicações para a dependência luminescente da matriz em função das variações nas composições e ao 'excesso' de alumina das aluminatos anteriores. Este 'excesso' seria responsável pela formação de defeitos na rede e introduziria doadores de lacunas no sistema (ABBRUSCATO, 1971).

Com o passar dos anos e a busca por matrizes de propriedade ópticas, o aluminato de cálcio raramente foi reportado isoladamente, sendo mais comum em sistemas ou à base de aluminosilicatos (LE THI, GARCIA, *et al.*, 1992), até 1996,

quando Matsuzawa et. al., apresenta uma opção em relação ao ZnS:Cu (material de longa fosforescência vastamente utilizado na época) publicando a emissão de longa fosforescência e alto brilho de compostos de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$. Em sua discussão, é citada a tentativa, bem sucedida, de incorporação de íons Nd^{3+} em matrizes de $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, os quais, de acordo com os autores, criaram níveis de energia apropriados para a observação de longa fosforescência na região do azul após excitação com UV à temperatura ambiente (MATSUZAWA, AOKI, *et al.*, 1996). No ano de 2000, os estudos dessa matriz passam a tomar proporção, quando Tanaka et.al., propõem a substituição do fósforo $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM: Eu^{2+}) pelos de $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ em painéis de display de plasma (PDP). O mérito da troca foi justificado pela estabilidade oferecida no processo estrutural de substituição de íons de Ca^{2+} pelos de Eu^{2+} comparado ao que ocorria no BAM: Eu^{2+} , o que consequentemente trouxe menor degradação da luminescência (TANAKA, OZAKI, *et al.*, 2000). No ano seguinte, Aitasalo, et. al., estuda a luminescência persistente do $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{RE}^{3+}$, onde RE é um terra-rara trivalente, Tb^{3+} , Nd^{3+} (AITASALO, HOLSA, *et al.*, 2001). Embora o sistema de luminescência persistente seja parcialmente incompreendido até os dias atuais, Aitasalo et. al., 2001, 2003 faz observações interessantes até então 'ignoradas' pela literatura. Em sua proposta, o autor propõe um modelo envolvendo codopagens que aumentariam o número de defeitos da rede, além disso, mostra que a banda de emissão persistente, outrora atribuída ao processo de redução envolvendo os íons $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^+$ sob excitação de UV, é idêntica àquela observada sob excitação de luz verde (~ 530 nm), ou seja, a ideia original de que o UV fornecia a energia responsável para a interação mencionada passa a ser questionada (AITASALO, DERÉN, *et al.*, 2003) e a suposição de que o Eu^{2+} participaria do processo de transferência de energia após o aprisionamento de elétrons em armadilhas (desconhecidas ou decorrentes da substituição de íons Ca^{2+} por RE^{3+}) é proposta. Contudo, estudos realizados envolvendo a técnica de EPR indicaram que durante a excitação com UV é observado uma queda na concentração de Eu^{2+} e posterior incremento do momento em que a excitação é retirada até o final do período fosforescência, o que implica na participação do Eu^{2+} no processo de armadilhamento (CLABAU, ROCQUEFELTE, *et al.*, 2005).

Figura 2-15- Exemplo de luminescência persistente para diversos materiais fosforescentes. A primeira coluna mostra a emissão enquanto as amostras ainda estão sob irradiação de UV. As colunas seguintes foram registradas em intervalos de 5 minutos.

Fonte: Adaptado de (CLABAU, ROCQUEFELTE, *et al.*, 2006).

Novamente, Aitasalo, *et. al.*, 2006, agora apoiado na TL como técnica auxiliar, generaliza um modelo levando em consideração as propostas anteriores e possíveis codopagens. A figura 2.16 exemplifica alguns conceitos aceitos no que tange as possíveis explicações para o efeito de luminescência persistente. Os elétrons são excitados dos níveis $4f \rightarrow 5d$ do Eu^{2+} mediante radiação UV. Devido à vibração da rede, alguns elétrons do nível 5d escapam para a BC, o que fará $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, ou $\text{Eu}^{2+} - h^+$. O tempo de vida da luminescência persistente é prolongado já que o elétron passa a ser rearmadilhado por uma vacância de oxigênio e posteriormente migra de uma armadilha para a outra, ganhando e liberando energia térmica da rede ou do meio ao longo de suas transições, neste processo, também é levado em consideração os íons agregados $\text{RE}^{3+} \rightarrow \text{RE}^{2+}$ (pois $\text{RE}^{3+} \rightarrow e^-$) (AITASALO, HOLSA, *et al.*, 2006).

Por fim, a relaxação ocorre na transição do nível 5d onde $\text{Eu}^{2+} - h^+ \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ e a luminescência é observada.

Figura 2-16- Possível modelo de luminescência persistente do composto $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$. Onde V_O representa vacância de oxigênio.

Fonte: Adaptado de (AITASALO, HOLSA, *et al.*, 2006).

Estudos vêm apontando o modo não randômico como os cátions se distribuem em volta das vacâncias (CLABAU, ROCQUEFELTE, *et al.*, 2006) e atribuindo identidade às armadilhas (HOLSA, LAAMANEN, *et al.*, 2009). Todos buscam definir parâmetros ainda incompreensíveis do mecanismo de luminescência persistente.

Em relação aos resultados envolvendo a técnica TL, picos largos de baixa temperatura ($\sim 75^\circ \text{C}$) são reportados para os aluminatos supracitados (AITASALO, HOLSA, *et al.*, 2006).

Um pico em 240°C é relatado em (SINGH, GUNDU RAO e ZHU, 2007) após síntese e caracterização de $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}$ pelo método da combustão. A amostra, entretanto, fora exposta a uma alta dose de radiação- γ (15 kGy).

Além da fase CA, a fase C_{12}A_7 (conhecida como mayenite) também têm ganhado a atenção dos pesquisadores de diversos eixos. Com um $Z_{\text{ef}} \approx 13,45$, esta fase se forma prontamente em ambientes de sinterização que possuem umidade normal (TAYLOR, 1990), ou seja, sem controles de atmosfera específicos, como é o caso de uma mufla convencional, por exemplo. Ambientes de sinterização com atmosferas controladas tendem a formar a fase C_5A_3 , esta, por sua vez, reage rapidamente com a água e pode não ser adequada para os propósitos deste trabalho. A mayenite se apresenta no sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ como $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, portanto, C_{12}A_7 . Sua estrutura cristalina cúbica, demarcada pela sua célula unitária, é apresentada na figura 2.17.

Figura 2-17-Estrutura cristalina do $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ vista do plano [111]. Detalhe em preto indica a célula unitária.

Fonte: (HAYASHI, S. e KAMIYA, 2002).

A formação de célula unitária deste aluminato é composta por duas moléculas, o que torna sua fórmula química em $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} + 2\text{O}^{2-}$. Devido à essa configuração de célula unitária há formação peculiar de 12 cavidades¹¹ por célula. O primeiro termo da fórmula química apresentada é tido como o “arcabouço da cavidade”, enquanto o segundo, “oxigênios livres”. A figura 2.18 exemplifica esta cavidade.

Figura 2-18- Cavidade formada na célula unitária do C_{12}A_7 . Diâmetro interno de 0,4 nm

Fonte: (HAYASHI, S. e KAMIYA, 2002).

¹¹ Traduzido do termo ‘cage’ normalmente utilizado nas publicações em inglês. Difere do termo ‘trap’ outrora utilizado neste trabalho para explicação de determinados fenômenos como o da ‘armadilha’.

O balanceamento de cargas, sendo +4 cargas/12 cavidades, leva a uma carga efetiva de +1/3 e a possibilidade que essa cavidade carregada positivamente venha a se comportar como um centro F^+ ao capturar um elétron. Cada ânion de O^{2-} da compensação de carga positiva da estrutura coordena seis cátions Ca^{2+} . Além disso, as características físicas intrínsecas dessas cavidades, com entradas de 0,1 nm de diâmetro permitem o controle interno do fluxo de massa e a troca desses ânions de O^{2-} por outras espécies como OH^- , O_2^- , O^- , H^- , dentre outros, o que fora associado a diversos comportamentos desse material (HAYASHI, S. e KAMIYA, 2002).

Diversas aplicações utilizando essa fase, inclusive optoeletrônicas, têm chamado a atenção da comunidade científica (KAMIYA e HOSONO, 2005).

Um dos trabalhos que ganhou força e publicidade (*Revista Nature*) principalmente devido à sua aplicabilidade e aos fenômenos relatados foi o de (HAYASHI, S. e KAMIYA, 2002), no qual, fora realizada, mediante indução óptica com UV, a conversão e reversão do $C_{12}A_7$, de óxido refratário isolante, em condutor eletrônico persistente. Os autores sugeriram então um possível mecanismo explicativo, no qual a irradiação UV induz a emissão de elétrons, equação 52, oriundos dos íons de H^- outrora introduzidos por atmosfera de H_2 . Com a cavidade vazia, há captura de um elétron fóton-ionizado e consequente formação de um centro F^+ . O elétron capturado fica fracamente ligado à cavidade e pode se movimentar. As espécies H^0 tendem a se recombinar com H para formação de H_2 :

Posteriormente (MATSUISHI, TODA, *et al.*, 2003) relataram a formação de eletrodos após remover 100% dos íons de oxigênios das cavidades, no entanto, esse estudo fora realizado somente com $C_{12}A_7$ monocristalino.

Com propósitos dosimétricos, no entanto, pouco se reportou do $C_{12}A_7$ na literatura. Exceto pelo estudo recente feito por (FILHO, MENEZES e AZEVEDO, 2014), no qual os autores utilizaram o método da combustão e realizaram várias dopagens envolvendo Tm, Tb e Cu obtendo um aluminato codopado com Tm/Cu calcinado a 1200 °C investigado para TL com picos em 240 e 320 °C, nada mais detalhado ou mesmo investigado por LOE foi reportado até o presente momento.

A grande aplicabilidade deste aluminato na área óptica, a carência de estudos com fundamentos dosimétricos envolvendo a matriz $C_{12}A_7$, a perspectiva dada pelos estudos dos centros F relatados anteriormente (já que se sabe que esses centros

costumam estar associados aos modelos luminescentes do $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ (BOSS, 2001)) e a possibilidade de simplificação da síntese utilizando o processo sol-gel discutido posteriormente (seção 2.8) colaboraram para a motivação dos estudos neste trabalho.

2.6.2 Aluminato de Lítio

Dentre os compostos aluminatos, o aluminato de lítio também pode ser encontrado em diversas aplicações. Em células de combustível de carbonato fundido¹², por exemplo, é utilizado como substrato para o eletrólito e, de acordo com sua estabilidade termodinâmica, tem papel determinante na durabilidade da célula, uma vez que entre as reações podem ocorrer mudanças de fases no substrato, bem como alteração do sistema poroso e comprometimento da célula. Portanto, nesta área, este material vem sendo vastamente estudado (CEDER, CHIANG, *et al.*, 1998), (TAKIZAWA e HAGIWARA, 2002). Na fusão nuclear o aluminato de lítio está relacionado à modelagem da liberação de trítios que se oriundos desta cerâmica são mais lentos quando comparados aos outros óxidos utilizados (RENOULT, BOILOT, *et al.*, 1995), (LEI, HE, *et al.*, 2008).

O diagrama de fases no sistema binário $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ é apresentado na figura 2.17 e exemplifica as principais composições deste material: LiAlO_2 , LiAl_5O_8 e Li_5AlO_4 (AOYAMA, AMANO, *et al.*, 2013).

¹² Em inglês, Molten Carbonate Fuel Cell Technology, utiliza o acrônimo MCFC. Estas células de alta eficiência trabalham em altas temperaturas (600~700 °C), onde o sal de carbonato é o eletrólito e após alcançar o ponto de fusão conduz íons de carbonato do catodo para o anodo, estes, após reagirem com hidrogênio liberam elétrons que constituirão a corrente do circuito (KIRUBAKARAN, JAIN e NEMA, 2009).

Figura 2-19- Diagrama de Fases do aluminato de lítio no sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Fonte: Adaptado de (AOYAMA, AMANO, *et al.*, 2013).

Como material óptico, o aluminato de lítio vem sendo estudado desde 1949, quando Jones, S., motivado pelas publicações de fósforos de alumina e Cr, descreveu emissões de um fósforo contendo alumina, lítio e óxido de ferro, em picos de 680 nm com excitações em ~ 257 nm. Para aprimorar a emissão, cita o autor, sílica foi adicionada à mistura em diversas concentrações (JONES, 1949). Os estudos envolvendo a fosforescência do LiAl_5O_8 : Fe continuaram (MOCHER, 1966) e as caracterizações de fases e os aspectos fluorescentes da matriz, embora não totalmente, passaram a ser melhor compreendidos (MELAMED, 1970). Em 1971 Palumbo, *et al.*, avaliou os estados eletrônicos nas fases LiAl_5O_8 e LiAlO_2 que sabe-se hoje ser a fase cristalina mais estável correspondente à γ - LiAlO_2 ($Z_{\text{eff}} \approx 10,7$) em comparação à α, β - LiAlO_2 (KINOSHITA, SIM e ACKERMAN, 1978), (JIMENEZ-BECERRIL, BOSCH e BULBULIAN, 1991), (SURIYAMURTHY, PANIGRAHI e NATARAJAN, 2005). Possíveis aplicações em lasers de materiais dopados com Ce^{4+} também foram analisadas (HOMMERICH, SHEN e BRAY, 1997).

Recentemente, dopagens com Eu^{3+} na fase LiAlO_2 para diversas molaridades de Eu/Li mostraram que conforme o Li aumenta em proporção, há maior intensidade do

pico de 612 nm bem como a formação de pequenas raiais entre 575 nm e 600 nm (YANG, NING, *et al.*, 2007). Dopagens com Mn^{4+} (ativado) também incrementaram significativamente a luminescência das raiais de ~650 e 670 nm sob excitação UV. O espectro de excitação também apresenta banda entre 400 e 450 nm, o que pode ser favorável para estimulação com LOE (AOYAMA, AMANO, *et al.*, 2013).

Para fins dosimétricos, pode-se dizer que o aluminato de lítio foi sendo investigado indiretamente decorrente de sua aplicação na liberação de trítios provenientes da irradiação do Li com nêutrons. Estudos (DELFIN LOYA, CARRERA, *et al.*, 2003) vêm propondo métodos de estimar as doses absorvidas de nêutrons decorrentes dessas interações. Emissões de TL em amostras de $LiAlO_2:Ce$, responderam à dose de 10 Gy de radiação- γ (emissão em 420 nm) em um pico largo e de baixa intensidade entre 100 e 200 °C (pico ~180 °C) e outro, melhor definido, de intensidade relativa maior em 290 °C. Para $LiAlO_2:Mn$ foram observados picos de baixa intensidade em 110 °C e pico de alta intensidade, porém largo, entre 200 e 400 °C (pico em 350 °C), a detecção foi realizada em 510 nm e as amostras sintetizadas pelo método da combustão (DHABEKARA, ALAGU RAJA, *et al.*, 2008).

Em estudos mais direcionados à área dosimétrica, emissões LOE (estimulação 532 nm) e TL foram reportadas em amostras de $LiAlO_2:Tb$ (MITTANI, PROKIC e YUKIHARA, 2008). As amostras foram preparadas pela técnica de sinterização de Li_2O e Al_2O_3 em ~1660 °C. Foram observados Picos em 75, 150, 310, 420 °C aproximadamente, sendo o de 310 °C o mais intenso e detectados na região do visível após irradiação- β . Os autores também mostram o efeito da estimulação azul e verde nos picos supracitados, de modo que o pico de 310 e 420 °C permanecem após a exposição à luz verde enquanto que somente o de 420 °C com intensidade baixa pôde ser mensurado após estimulação com azul. A amostra também apresentou doses lineares entre 2 mGy e 5 Gy, e *fading* de ~30 % em 20 h.

Outros estudos vêm trabalhando o aluminato de lítio puro, sintetizado utilizando sistema de crescimento de cristais Czochlaski e atmosfera controlada. Nestes estudos os autores investigaram os efeitos da LOE e RL, implementando inclusive *setups* próprios para tal. Os resultados de alta intensidade luminescente com essa técnica e múltiplas emissões na faixa de 320 a 380 nm têm despertado novo interesse no aluminato de lítio com propósitos dosimétricos, tanto para a dosimetria passiva como para dosimetria em tempo real e até mesmo para o mapeamento de doses (LEE,

PRADHAN, *et al.*, 2012) , (LEE, PRADHAN, *et al.*, 2013) motivando a investigação de novas dopagens como cobre e carbono (TWARDAK, BILSKI, *et al.*, 2014).

Diversos resultados também vêm mostrando a aplicabilidade deste aluminato na determinação de doses absorvidas de nêutrons (LOYA, CARRERA, *et al.*, 2003) .

Lee, J.I. *et.al* obtiveram duas fases dos aluminatos de lítio decorrentes de dois tipos de cadinhos utilizados no processo de calcinação: LiAlO_2 predominante com cadinho de grafite e LiAl_5O_8 predominante com cadinho de irídio. Neste método é utilizado um forno de RF e atmosfera controlada com o intuito de levar a mistura de Li_2CO_3 e Al_2O_3 ao ponto de fusão. Nesta etapa do processo uma semente de LiAlO_2 é utilizada para obter o material desejado e são realizados diversos tratamentos térmicos posteriores para aprimorar as vacâncias iônicas e formação de possíveis centros F e F^+ , etapas equivalentes ao processo de fabricação do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ monocristalino, entretanto, o material final obtido no aluminato de lítio é policristalino. Os autores obtiveram um material (LiAlO_2) com sinal LOE e pico TL em $\sim 100^\circ\text{C}$ altamente luminescentes (LEE, PRADHAN, *et al.*, 2012).

Twardak, A., *et.al* também investigaram o LiAlO_2 puro obtido similarmente ao de Lee, J.I., entretanto, os autores simplesmente fundem o LiAlO_2 comercialmente disponível em atmosferas controladas. Neste caso também foi necessário um forno RF atingindo temperatura de até 2100°C . Os autores obtiveram curvas TL detectadas no UV com picos em $\sim 100^\circ\text{C}$ e uma banda de 140 a 210°C com intensidade máxima em 170°C .

Nesta tese, a síntese dos aluminatos foi realizada com fornos muflas convencionais (1200°C) e etapa única do processo Sol-Gel, simplificando a produção do material.

2.7 Terras-Raras: Európio e Térbio

Neste trabalho, considerou-se como dopantes impurezas que originalmente não fazem parte da matriz principal, mas que propositalmente foram inseridas de forma controlada na estrutura cristalina do material. A escolha dos elementos dopantes utilizados na dosimetria costuma-se dar em função do “aprimoramento óptico” visado, seja no aumento de intensidade luminescente da matriz ou mediante a criação de novas raias de espectros de emissão, para tanto, leva-se em consideração a influência da matriz no dopante e vice-versa. A utilização de elementos terras-raras nos processos de dopagem apresentados nos últimos anos, tanto neste grupo de trabalho (TATUMI, VENTIERI, *et al.*, 2012), (GONÇALVES, TATUMI, *et al.*, 2015), (BITENCOURT, VENTIERI, *et al.*, 2010) como na literatura de um modo geral (CHERNOVA, MELÉNDREZA, *et al.*, 2008), (YUKIHARA, MILLIKEN, *et al.*, 2013) dentre outros autores, têm apresentado resultados motivadores nas caracterizações ópticas e morfológicas, portanto, optou-se em continuar no desenvolvimento desta linha de dopagem nos aluminatos ora estudados.

A descoberta de certas frentes tecnológicas e sua inserção no cotidiano social do século XX definitivamente mudaram e transformaram o modo de vida da humanidade e pode-se dizer que os elementos terras-raras compõe esse grupo de tecnologias. Dispositivos eletrônicos, materiais de uso especial e lasers de estado sólido são algumas das aplicações que se pode citar (EPA, 2012).

Compõe o grupo de elementos conhecidos como terras-raras (RE) os lantanídeos, ítrio e escândio, estes dois últimos são enquadrados como RE pois apresentam características físico-químicas similares aos lantanídeos, além disso, ocorrem frequentemente nos mesmos minerais que os anteriores. Diferente do que o nome parece designar, os elementos terras-raras possuem disponibilidade variada na crosta terrestre, e como cita (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2005) o termo “rara” advém maiormente da dificuldade histórica de separar e obter os elementos individualmente do que de uma possível não disponibilidade, já que estimativas apontam que o terra-rara Ce (Cério)¹³ é mais abundante que o chumbo e quase tão abundante quanto o cobre, enquanto que o Tm (Túlio)¹⁴ é mais abundante que a prata

¹³ Ce- Cério, considerado o elemento terra-rara mais estudado e abundante da crosta terrestre.

¹⁴ Tm- Túlio, considerado o elemento terra-rara de menor abundância na crosta terrestre.

ou ouro, por exemplo (WEDEPOHL, 1995), (EPA, 2012). Diversos países possuem disponibilidade de minérios para produção de elementos terra-raras, entre eles, o Brasil, no entanto, com a excessiva demanda das últimas décadas, a China, que possui a maior abundância natural dos minérios aos quais os elementos terra-raras estão associados, tornou-se o líder mundial em produção (proporções estimadas em 2010 em torno de 97%), fato que têm gerado especulações e intempéries nas políticas científicas e econômicas das nações (CHARALAMPIDES, VATALIS, *et al.*, 2015) .

Nas mais distintas aplicações, os elementos terras-raras são inseridos em matrizes que podem colaborar, absorvendo e transferindo energia ao RE que por sua vez emitirá em suas próprias transições, ou eventualmente inibir as transições energéticas envolvidas. Destaca-se então, como característica peculiar desses elementos, a capacidade de sofrer “pouca” influência da matriz em que é incorporado, uma vez que, de acordo com sua configuração eletrônica, os elétrons dos orbitais 4f, parcialmente completos, e suas transições f-f, responsáveis pelas emissões bem definidas e características desses elementos, permanecem ‘blindados’ pelos orbitais 5s e 5p. O íon, portanto, mantém muito de suas características intrínsecas (MOELLER, 1965), (THIEL, 2003) .

O estado de oxidação mais comum e estável em que esses elementos se apresentam é RE_2O_3 , ou seja, estado trivalente RE^{3+} . Os estados divalentes (RE^{2+}) e tetravalentes (RE^{4+}), embora estáveis para alguns elementos, como por exemplo para Ce^{4+} e Eu^{2+} , ocorrem com menor frequência, no entanto, é possível observar, por exemplo, Pr^{4+} como poderoso oxidante e Tb^{4+} em composições mais complexas (ABRÃO, 1994). Como citado, transições do tipo f-f são mais comuns, entretanto, transições do tipo $4f^N$ para $4f^{N-1}5d$ também são observadas. Diferente das transições $4f^N$ para $4f^N$, normalmente mais definidas e fracas, as transições $4f^N$ para $4f^{N-1}5d$ costumam ser mais intensas e largas, pois decorrem da transferência de elétrons entre a camada mais interna 4f e a mais externa 5d. Entretanto, nota-se comumente maior influência da matriz nessas transições, já que a camada 5d é mais afetada pelos íons vizinhos (THIEL, 2003) do que as camadas 4f mais internas.

2.7.1 Európio e Térbio: Transições e Transferência Energética

As amplas aplicações industriais envolvendo íons Eu^{3+} e sua notabilizada inserção nas tecnologias de TVs datam de 1965 quando fósforos de $\text{Eu}^{3+}:\text{YVO}_4$ foram divulgados devido à sua definida e forte emissão vermelha para a coloração dos tubos de TV e a ótima sensação percebida pelos olhos decorrentes dessa emissão. Nos anos que se seguiram, diversas outras matrizes foram estudadas com propósitos similares, como por exemplo, $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$, lítio dopado com $\text{Gd}_3\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$, este último devido a sua emissão verde. Tecnologias de lâmpadas a base de fósforos também incluem íons de Eu^{2+} que são utilizados para emissões na região do azul-violeta (450 nm) bem como no $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25}:\text{Eu}$ para emissões de azul de espectro amplo (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2005).

Íons de Tb também foram vastamente estudados nos compostos de $\text{YAG}:\text{Tb}$ e $\text{Y}_2\text{SiD}_5:\text{Tb}$ por sua intensa emissão verde. Além disso, Tb^{3+} associado a compostos como $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ou La_2O_3 permitem significativa redução das dosagens de Raios X em radiografias médicas devido aos efeitos de conversão dos Raios X em espectro visível (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2005). Recentemente, nós apresentamos os efeitos de compostos com íons de Tb^{3+} produzidos com propósitos dosimétricos (TATUMI, VENTIERI, *et al.*, 2012). Comparou-se, dentre muitos resultados, os espectros termoluminescentes (fig. 2-20) para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (TbAG) onde pode ser observado a formação de uma larga banda de emissão em 428 nm, emissão concordante com as transições $^5\text{D}_3$ e $^5\text{D}_4 \rightarrow 7\text{F}_j$ ($j=1-6$) decorrentes do TbAG.

Figura 2-20- Espectros Termoluminescentes de amostras de (a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e (b) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Fonte: Adaptado de (TATUMI, VENTIERI, *et al.*, 2012).

Dois ou mais elementos terras-raras também podem ser associados em uma única matriz para que certas emissões sejam ativadas mediante os mecanismos de transferência energética entre as espécies, ou seja, transferência energética entre terras-raras. Vale ressaltar que os processos de emissões das matrizes e dos elementos terras-raras se dão pelos mecanismos regulares de transferência de energia em que, geralmente, investiga-se a influência da absorção de energia pela matriz (ou em casos específicos de ligantes¹⁵) e da transferência de energia para os íons terra-rara e consequente aprimoramento da emissão. Entretanto, além da transferência energética entre a matriz e o terra-rara, é possível ter transferências energéticas entre mais de uma espécie de íons terras-raras. Normalmente há presença de dois íons, em que um é o doador (por vezes chamado de sensibilizador), e o outro, receptor (absorvedor ou emissor). Esse tipo de transferência energética pode ocorrer com emissões não radioativas (quando a energia absorvida não é emitida em forma de radiação mas participa de transições eletrônicas ou é dissipada na própria rede cristalina) ou radioativas que é comum quando há a sobreposição da banda de excitação de um dos terras-raras com a banda de emissão do outro (VAN UITERT e JOHNSON, 1966) como, por exemplo, no composto de $\text{Mg}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Neste material a emissão de Tb^{3+} pode ser sensibilizada pelo Ce^{3+} em um processo que a banda de emissão do Ce^{3+} (350 a 550 nm) sobrepõe a banda de excitação do Tb^{3+} (350 a 500 nm) (LIN e SU, 1995).

Em processos de emissões não radioativas, pode-se ter transferência de energia ressonante ou não ressonante entre íons, neste último caso a transferência é fônon-assistida. Diversos mecanismos de transferência energética entre íons terras-raras ou mesmo entre matriz e íons podem ser avaliados em detalhes nas seguintes referências (GAN, 1995), (LOWTHER, 1976).

Estritamente, para íons de Tb e Eu, interações e transferências energéticas têm sido estudadas desde 1963 quando (HOLLOWAY, KESTIGIAN e NEWMAN, 1963) reportaram evidências diretas de processos de transferência de energia entre Eu^{3+} e

¹⁵ Estudando ligantes orgânicos dopados com Eu, pôde-se perceber que houve incremento das emissões quando comparadas àquelas em que o íon terra-rara sofria excitação direta. Ao processo de transferência energética intramolecular e consequente sensibilização luminescente deu-se o nome de “efeito antena” (devido a maior facilidade do ligante absorver energia e transferir aos íons) pioneiramente observado por Weissman, 1942 (WEISSMAN, 1942), (GSCHNEIDNER, BÜNZLI e PECHARSKY, 2007).

Tb³⁺ em compostos de tungstênio. Neste trabalho os autores notificaram a possível presença de processos não radioativos entre esses íons mediante avaliação do espectro fluorescente de amostras de Tb_{0,8}Eu_{0,2}-(WO₄)₃, (Gd_{0,8}Eu_{0,2})₂-(WO₄)₃ excitadas com 495 nm e (Gd_{0,8}Tb_{0,2})₂-(WO₄)₃ excitada com UV. As principais diferenças se deram na fluorescência das amostras de Tb_{0,8}Eu_{0,2}-(WO₄)₃ e (Gd_{0,8}Eu_{0,2})₂-(WO₄)₃ quando excitadas sob mesma condição em 495 nm, evidenciando raia de 615 nm que para o elemento (Gd_{0,8}Eu_{0,2})₂-(WO₄)₃ isoladamente, sob mesma excitação, não fora observada, a não ser sob excitação de UV, o que levou os autores a concluírem que aparentemente os íons de európio serviam de caminho adicional para a perda de energia dos íons de térbio. Resultados similares também foram reportados paralelamente por (PETERSON e BRIDENBAUGH, 1963) conforme mencionado pelos próprios autores. Os resultados de (PETERSON e BRIDENBAUGH, 1963) confirmam a hipótese dada, já que nesse estudo os autores mediram o tempo de vida da fluorescência das amostras de Na_{0,5}Tb_{0,5}WO₄ e Na_{0,5}Tb_{0,45}Eu_{0,05}WO₄ e obtiveram, 581 e 27 μ s, respectivamente, deixando, portanto, a clara evidência da perda de energia do sistema de térbio para o de európio.

As interações entre esses íons continuaram a ser investigada com o passar dos anos (NAKAZAWA e SHIONOYA, 1967), (SALEEM e ARULDHAS, 1984), (JOSHI, 1995).

Interações e transferência energéticas entre Eu³⁺ e Tb³⁺ também foram detalhadamente estudadas no composto YAl₃(BO₃)₄:Eu³⁺/Tb³⁺ também chamado de YAG:Eu³⁺/Tb³⁺ (LOKESWARA REDDY, RAMA MOORTHY, *et al.*, 2014). Nesse excelente e completo estudo os autores sintetizaram uma série de compostos YAG:Eu³⁺/Tb³⁺ em diferentes concentrações e caracterizaram a fotoluminescência do Eu³⁺/Tb³⁺ relacionando-a a variação da emissão do verde ao branco de acordo com a concentração de íons dopantes de Eu³⁺/Tb³⁺. Além disso, notou-se que Tb³⁺ atuou como sensibilizador e incrementou a luminescência do Eu³⁺ transferindo a energia absorvida da excitação. São citadas as sobreposições das transições de excitação do Eu³⁺, $^7F_0 \rightarrow ^5D_{3,2,1,0}$ (Eu³⁺); $^7F_1 \rightarrow ^5D_{1,0}$ (Eu³⁺); $^7F_2 \rightarrow ^5D_1$ (Eu³⁺); e de emissão do Tb³⁺, $^5D_3 \rightarrow ^7F_{5,4,3}$ (Tb³⁺); $^5D_4 \rightarrow ^7F_{5,4}$ (Tb³⁺). Foram monitoradas as emissões principais em 616 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) e Eu³⁺ e utilizado 375 nm de excitação para Tb³⁺. Na varredura de excitação do Tb³⁺ foi monitorado 546 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_6$). A intensidade luminescente das transições Eu³⁺ (principalmente para 583, 596, 616, 654 e 701 nm) no composto Eu³⁺/Tb³⁺ aumenta conforme incremento de Eu³⁺. A figura 2-21, adaptada de

(LOKESWARA REDDY, RAMA MOORTHY, *et al.*, 2014) apresenta um diagrama parcial de níveis de energia que são possíveis nas transferências de energia entre íons de $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$.

Figura 2-21-Diagrama parcial de níveis de energia mostrando: mecanismos de emissão, transferência de energia (ET) e relaxação cruzada (CR) do fósforo $\text{YAB}:\text{xEu}^{3+}/0,5\%\text{Tb}^{3+}$.

Fonte: (LOKESWARA REDDY, RAMA MOORTHY, *et al.*, 2014).

A tabela 2-5 reúne as principais transições e comprimentos de onda reportados neste artigo para os espectros de excitação dos íons.

Tabela 2-5- Espectro de Excitação descrito por (LOKESWARA REDDY, RAMA MOORTHY, *et al.*, 2014).

Espectro de Excitação (Eu^{3+} $\lambda_{\text{em}}=616 \text{ nm}$) e (Tb^{3+} $\lambda_{\text{em}}=546 \text{ nm}$)			Espectro de Emissão (Eu^{3+} $\lambda_{\text{exc}}=395 \text{ nm}$) e (Tb^{3+} $\lambda_{\text{exc}}=375 \text{ nm}$)		
	Transição	Comprimento de Onda (nm)		Transição	Comprimento de Onda (nm)
Eu^{3+}	$7F_0 \rightarrow 5H_4$	320	Eu^{3+}	$5D_1 \rightarrow 7F_1$	540
	$7F_0 \rightarrow 5D_4$	363		$5D_1 \rightarrow 7F_2$	560
	$7F_0 \rightarrow 5G_2$	382		$5D_0 \rightarrow 7F_0$	583
	$7F_0 \rightarrow 5L_6$	395		$5D_0 \rightarrow 7F_1$	596
	$7F_0 \rightarrow 5D_3$	417		$5D_0 \rightarrow 7F_2$	616
	$7F_0 \rightarrow 5D_2$	466		$5D_0 \rightarrow 7F_3$	656
	$7F_0 \rightarrow 5D_1$	527		$5D_0 \rightarrow 7F_4$	701
	$7F_1 \rightarrow 5D_1$	537	Tb^{3+}	$5D_3 \rightarrow 7F_5$	417
	$7F_2 \rightarrow 5D_1$	554		$5D_3 \rightarrow 7F_4$	440
	$7F_0 \rightarrow 5D_0$	576		$5D_3 \rightarrow 7F_3$	458
	$7F_1 \rightarrow 5D_0$	592		$5D_4 \rightarrow 7F_6$	490
Tb^{3+}	$7F_6 \rightarrow 5H_6$	340		$5D_4 \rightarrow 7F_5$	546
	$7F_6 \rightarrow 5D_0$	320		$5D_4 \rightarrow 7F_4$	595
	$7F_6 \rightarrow 5L_8$	343		$5D_4 \rightarrow 7F_3$	623
	$7F_6 \rightarrow 5G_4$	353			
	$7F_6 \rightarrow 5G_5$	363			
	$7F_6 \rightarrow 5D_3$	375			
	$7F_6 \rightarrow 5D_4$	485			

Fonte: (LOKESWARA REDDY, RAMA MOORTHY, *et al.*, 2014).

Da figura 2.21 nota-se que quando os íons de Eu^{3+} são elevados acima dos níveis $^5\text{D}_0$, ocorrem rápidas relaxações não radioativas o que suprime determinadas raia de luminescência ($^5\text{D}_{3,2,1} \rightarrow ^7\text{F}_j$) conforme fica evidente no espectro de emissões da figura 2.22. Entende-se, portanto, que a emissões de Eu^{3+} ocorre devido a $\Sigma^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ (0,1,2,3,4), ou seja, respectivamente em 583, 596, 616, 656 e 701 nm. (LOKESWARA REDDY, RAMA MOORTHY, *et al.*, 2014).

A figura 2.22 representa os espectros de emissão do composto para excitação em (a) 395 nm, (b) 375 nm

Figura 2-22- Espectros do YAB codopado $x\text{Eu}^{3+}/0,5\%\text{Tb}^{3+}$, (a) $\lambda_{\text{exc}}=395$ nm e emissões de $x\text{Eu}^{3+}/0,5\%\text{Tb}^{3+}$ e $2\%\text{Eu}^{3+}$; (b) $\lambda_{\text{exc}}=375$ nm e emissões de $x\text{Eu}^{3+}/0,5\%\text{Tb}^{3+}$ e (c) sobreposição da excitação do Eu^{3+} (monitorando emissão em 616 nm) com espectro de emissão do Tb^{3+} ;

Fonte: (LOKESWARA REDDY, RAMA MOORTHY, *et al.*, 2014).

Influências do ambiente da matriz e do tipo de excitação utilizadas criam ligeiras alterações nas emissões radioativas observadas em determinados níveis nos íons terras-raras, como é o caso das emissões $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ do Tb^{3+} que quando inserido em matrizes de $KZnF_3:Tb^{3+}$ e excitado em 244 nm emite dentro da faixa de 375 – 397 nm, 397 nm para a transição $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$, outrora relacionada à 417 nm, por exemplo (DI, LI, *et al.*, 2016).

Outro caso menos comum de transferências entre íons de Eu e Tb, foi reportado entre Eu^{2+} e Tb^{3+} na matriz $Ca_5(PO_4)Cl$ (ZHANG, WANG, *et al.*, 2008). Neste estudo os autores identificaram dois caminhos possíveis relacionados às emissões: (i) processo ressonante em que os elétrons do Eu^{2+} radioativamente ou não radioativamente (mais provável) relaxam dos estados $4f^65d$ para o $^8S_{7/2}$ e simultaneamente os elétrons do Tb^{3+} migram de um estado relaxado para o estado mais excitado 5D_4 ; (ii) que apresenta dependência com a temperatura; neste, as diferenças entre os níveis energéticos dos estados excitados ($4f^65d$) do Eu^{2+} e 5D_4 do Tb^{3+} são superados por um fóton proveniente da matriz, conforme figura 2.23.

Figura 2-23- Diagrama energético e possíveis transferências entre Eu^{2+} , Tb^{3+} no $Ca_5(PO_4)Cl$.

Fonte: Adaptado de (ZHANG, WANG, *et al.*, 2008).

2.7.2 Upconversion (UC) ¹⁶

Os sistemas em que as transferências energéticas apresentam energia da excitação menor do que a energia de emissão são chamados de *upconversion* (UC). Sistemas UC permitem, por exemplo, excitações de matrizes em regiões próximas ao infravermelho (IR) e emissão no espectro visível, esse tipo de transição é largamente estudada nas codopagens $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. O Yb^{3+} é sempre um forte candidato nos mecanismos de cooperação entre íons terras-raras por possuir seção de choque de absorção relativamente maior que o Er^{3+} e apresentar somente dois níveis de energia, gerando um mecanismo de excitação e emissão simples em $^2\text{F}_{5/2}$ e $^2\text{F}_{7/2}$, 980 nm, estimulando, desta forma, o Er^{3+} nos níveis $^4\text{I}_{13/2}$ e $^4\text{I}_{11/2}$. Este último nível é excitado e pula para estados em que irá, posteriormente, liberar energia por transições não radioativas e radioativas, $\text{F}_{7/2}(\text{Er}^{3+}$ 478 nm), $^4\text{S}_{3/2}(\text{Er}^{3+}$ 547 nm), $^4\text{F}_{9/2}(\text{Er}^{3+}$ 656 nm) (HAN, YANG, *et al.*, 2016), (RUI, YUSHEN, *et al.*, 2011).

Poucos são os estudos relatados utilizando Eu^{3+} e Tb^{3+} em relações UC. Alguns pesquisadores vêm investigando a relação desses sistemas inserindo um terceiro elemento terra-rara, geralmente Yb, que após excitado com IR gera o efeito UC nos níveis $^5\text{D}_1$ (Eu^{3+}) e $^5\text{D}_4$ (Tb^{3+}) e seguintes transições radioativas: $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j=6,5,4,3$), 490, 540, 590 e 625 nm para Tb^{3+} respectivamente, e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (≈ 596 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (≈ 616 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (≈ 656 nm) para Eu^{3+} (efeito observado do em matrizes vítreas de $80\text{GeO}_3 : 10\text{PbF}_2 : 10\text{CdF}_2$) (SILVA, BUENO e GOUVEIA-NETO, 2014).

Um estudo feito com silicato propôs um mecanismo *upconversion* direto entre os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} utilizando um laser Ti-safira em 800 nm (XU, WANG, *et al.*, 2007). Os autores relataram as transições do IR para vermelho, verde e azul, provavelmente provenientes da absorção simultânea de três fótons, o que conduz a uma população no nível 5d das transições $5d \rightarrow 4f$. De acordo com o mecanismo proposto pelos autores (adaptado na figura 2.24), o elétron em seu estado básico $^7\text{F}_0$ (Eu^{3+}) e $^7\text{F}_6$ (Tb^{3+}) é excitado para estado 5d por absorção simultânea de três fótons, como mencionado, isso conduz uma população no estado 5d do Eu^{3+} e Tb^{3+} . Em seguida, esse elétron relaxa de forma não radioativa para níveis inferiores do estado 5d, $^7\text{D}_0$ (Eu^{3+}), $^7\text{D}_3$ (Tb^{3+}) e $^7\text{D}_4$ (Tb^{3+}) e posteriormente radioativamente para seu estado final gerando as

¹⁶ Nesta tese, optou-se em manter o termo original do inglês “*upconversion*” (cuja tradução mais fiel seria conversão ascendente de energia), zelando assim pelo significado mais específico da área.

emissões características em $^5D_0 \rightarrow ^7F_1 \sim 596 \text{ nm}$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 \sim 616 \text{ nm}$, do Eu^{3+} e as emissões $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j=6,5,4,3$) do Tb^{3+} .

Figura 2-24- Possível mecanismo upconversion para $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ proposto por (XU, WANG, *et al.*, 2007). Tracejado representa as transições não radioativas.

Fonte: (XU, WANG, *et al.*, 2007).

Por fim, outro caso mais raro de UC ocorre em sistema de emissão UV. Para estudar esse tipo de efeito, (YANES, SANTANA-ALONSO, *et al.*, 2013) sintetizaram via sol-gel matrizes de $95\text{SiO}_2\text{--}5\text{KYF}_4$ dopados com Eu^{3+} e codopados com Yb^{3+} e Tm^{3+} . Em termos simples, utilizando excitações em 980 nm , o Yb^{3+} é excitado e, num processo de alta eficiência, transfere energia para os íons de Tm^{3+} , essa transferência de energia aumenta a população dos níveis 3H_5 , $^3F_{3,2}$ e 1G_4 do Tm^{3+} . O nível 1D_2 , entretanto, por uma significativa descontinuação energética, não pode receber a transferência de energia do Yb^{3+} : $^2F_{7/2} \rightarrow ^5F_{5/2}$, ou $^1G_4 \rightarrow ^1D_2$ o que leva ao processo de relaxação cruzada¹⁷, $^3F_{3,2} + ^3H_4 \rightarrow ^3H_6 + ^1D_2$, e consequente população dos níveis mais altos do Tm^{3+} (que emitirão UV) com a seguinte relação de transferência de energia, $\text{Yb}^{3+}: ^2F_{5/2} + \text{Tm}^{3+}: ^1D_2 \rightarrow \text{Yb}^{3+}: ^2F_{7/2} + \text{Tm}^{3+}: ^1I_6$, como apresentado na figura 2.25.

¹⁷ É considerado um caso especial de transferência de energia, genericamente, ocorre quando um sistema perde energia para um estado inferior e outro adquire para um estado superior.

Figura 2-25-Diagrama de níveis energéticos do Yb^{3+} e Tm^{3+} sugerido por (YANES, SANTANA-ALONSO, *et al.*, 2013). Setas pontilhadas indicam possíveis mecanismos *upconversion* e setas para baixo, as principais emissões *upconversion*.

Fonte: (YANES, SANTANA-ALONSO, *et al.*, 2013)

Pesquisas também têm mostrado a possibilidade desta UC ocorrer na região do UV envolvendo os íons de Tb^{3+} . Considerando a atuação do Yb^{3+} como um ótimo sensibilizador, emissões ultravioletas (325, 339, 351, 361, 371 e 381 nm) provenientes de altos níveis de energia do Tb^{3+} ($^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{L}_8 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{L}_9 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{G}_5 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{L}_{10} \rightarrow ^7\text{F}_6$ e $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$) foram reportadas em matrizes de $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ (XUE, CHENG, *et al.*, 2015). A figura 2.26 mostra o diagrama energético proposto de acordo com as emissões observadas. De acordo com os autores, após excitação com laser em 976 nm o nível $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} pode ser preenchido via transferências de dois íons adjacentes de Yb^{3+} , em seguida os elétrons são bombardeados por novas transferências do Yb^{3+} ou estado excitado de absorção do nível $^5\text{D}_4$ para o nível $^5\text{D}_1$. A emissão mais forte constatada corresponde ao nível $^5\text{D}_3$ (381 nm). Emissões mais energéticas podem ser observadas se as transições não radioativas (afetadas pelo efeito “quenching”) forem fracas.

Após confrontar as integrais das emissões com as variações de potência de estimulação do laser¹⁸ os autores chegaram à conclusão de que o processo de UC é realizado pela transferência e população de três fótons.

Figura 2-26- Diagrama energético do Tb^{3+} e Yb^{3+} e possível processo Upconversion. Adaptado de (XUE, CHENG, *et al.*, 2015).

Fonte: (XUE, CHENG, *et al.*, 2015).

¹⁸ Os autores consideraram que a relação entre as emissões e a potência de estimulação do laser é representada por $I_r = P^n$ em que I_r é a integral da emissão, P a potência de estimulação e n a quantidade de fótons que participa do processo de UC. O traçado log-log e a inclinação da região linear do ajuste revela o “ n ”.

2.8 Técnica de Síntese: Sol-Gel

Este método é composto principalmente de duas reações sucessivas que nomeiam a técnica, a dispersão coloidal 'sol', na qual o dispersante é o líquido e o disperso é o sólido, seguido da transição para dispersão coloidal 'gel', na qual o dispersante é o sólido e o disperso é o líquido. Em uma descrição elementar do processo, pode-se dizer que a química sol-gel promove o crescimento de partículas coloidais mediante reações de hidrólises (BRINKER e SCHERER, 1990). Após condensação das espécies envolvidas há formação de uma rede de monômeros inorgânicos (YOUNG, 2001). O gel é submetido ao processo controlado de secagem e o produto é calcinado, resultando, por exemplo, na formação de pós cerâmicos, como é o caso deste trabalho.

A técnica desperta interesse principalmente pela facilidade com que os materiais são produzidos levando em consideração a possibilidade de controle de certos parâmetros, como: porosidade do material, inserção de dopantes, homogeneidade do material e controle de pureza mediante seleção dos precursores envolvidos (COUINSON e NALWA, 2001).

Muitas aplicações atualmente utilizam a técnica sol-gel para síntese de seus produtos finais, como: sensores químicos empregados no monitoramento de umidade (CARMONA, HERRERO, *et al.*, 2007), biotecnologia ambiental para análises de culturas de bactérias (ARMON, DOSORETZ, *et al.*, 1996), obtenção de filmes finos (SHAPIRO, MARX e MANDLER, 2007) e materiais com propriedades ópticas (LOCHER, ROMANO e WEBER, 2005).

Os precursores comumente utilizados para as rotas químicas do sol-gel são alcóxidos metálicos e sais inorgânicos, dissolvidos, respectivamente, em solventes orgânicos e soluções aquosas.

As reações iniciais envolvendo alcóxidos metálicos são exemplificadas nas eqs. 50, 51 e 52 (LIVAGE, 1997), (YOUNG, 2001), (NIEDERBERGER e PINNA, 2009), onde –OR representa o grupo alcóxido, e 'M' o elemento metálico.

Durante a hidrólise, eq 50, grupos alcóxidos são substituídos por hidroxilas (OH) e ocasionam a formação de hidroxilas metálicas, eq 51. Quando duas hidroxilas metálicas se encontram há formação de espécies M-O-M e condensação de água, caso a hidroxila venha a reagir com outro grupo alcóxido há condensação de álcool, conforme eq. 52.

Normalmente, as variáveis controladas para influenciar o resultado do processo são: razão molar entre alcóxido e água, cujo aumento influi diretamente na quantidade de espécies M-O-M, tipo de catalisador, já que de acordo com a taxa de hidrólise é possível gerar espécies incompletas ocasionando heterogeneidade da amostra final (muito embora a adição de água seja suficiente para a hidrólise completa), tipo de solvente, variável que pode alterar tanto a taxa de condensação quanto de hidrólise e velocidade de secagem, modificando a estrutura do sistema poroso.

O preparo de aluminatos via sol-gel ocorreu quase que em paralelo com a evolução da técnica, uma vez que grande parte do sucesso e expansão da mesma é atribuída à descoberta de que a hidrólise e a condensação de alcóxido de alumínio poderia gerar alumina monolítica (BRINKER e SCHERER, 1990).

O sol-gel é muito utilizado na síntese de aluminatos do tipo MA_2O_4 , como reportou (KURIHARA e SUIB, 1993) num estudo em que M = Mg, Ni, Co, Cu, Fe, Zn, Mn, Cd, Ca, Hg, Sr e Ba, e seu principal precursor alcóxido foi o isopropóxido de alumínio. (AITASALO, HOLSA, *et al.*, 2002) também utilizou sol-gel para preparar aluminatos de cálcio dopados para utilização como fósforos luminescentes.

Levando em consideração o diagrama de fases do aluminato de cálcio (figura 2.14), por exemplo, nota-se que diversas fases e composições podem ser obtidas de acordo com a relação molar CaO: Al_2O_3 utilizada. $C_{12}A_7$ pode ser preparado em pó (GOKTAS e WEINBERG, 1991) ou cristalizado em filmes finos (ZAHEDI, RAY e BARRATT, 2008).

O aluminato de lítio também foi preparado tendo por base o diagrama de fase, figura 2.19. Neste trabalho, optou-se em se utilizar a fase γ - $LiAlO_2$ por sua conhecida estabilidade química (JIMENEZ-BECERRIL, BOSCH e BULBULIAN, 1991). Dos diversos métodos utilizados para o preparo deste aluminato, a maioria das técnicas emprega temperaturas de 1100 °C a 1400 °C para obter a fase “ γ ”, entretanto, com a técnica sol-gel (RENOULT, KORB, *et al.*, 1995) obteve-a com temperaturas até 900 °C. Nos anos recentes, diversas pesquisas têm demonstrado o interesse e as

vantagens de obter-se o γ -LiAlO₂ por sol-gel (RIBEIRO, SILVA e MOHALLEM, 2001), (VALENZUELA, BOSCH e BALMORI, 2001), (YANG, NING, *et al.*, 2007).

Seguindo as pesquisas já citadas, as vantagens da técnica sol-gel e a simplicidade com a qual se obtém os aluminatos, a técnica sol-gel foi utilizada neste trabalho para o preparo dos aluminatos. Baseados nos diagramas de fase do aluminato de cálcio e aluminato de lítio apresentados nas figuras 2.14 e 2.19, respectivamente, partiu-se do mesmo alcóxido metálico (isopropóxido de alumínio) para ambos aluminatos. Os detalhes da síntese são descritos na seção 3.1.

2.9 Introdução às Técnicas de Caracterização Morfológicas

Esta subseção é dedicada à teoria das técnicas de caracterização morfológicas utilizadas neste trabalho. As análises morfológicas são importantes pois esclarecem os aspectos fundamentais da etapa de sintetização das amostras, como fase, composição química, porosidade e nanoestruturas. Além disso, podem auxiliar na interpretação dos fenômenos luminescentes observados (TATUMI, VENTIERI, *et al.*, 2012).

2.9.1 Difração de Raios X

A utilização da Difração de Raios X (DRX) como técnica de análise possibilitou, ao longo dos anos, que os cientistas pudessem compreender com maior clareza aspectos internos da estrutura de um material, como cristalinidade, tipos de fase, estrutura, características dos grãos, stress residual, dentre outras características peculiares que se combinadas a outras técnicas de análises, como químicas e microscópicas, delineiam detalhadamente o perfil morfológico das amostras.

Utilizando-se da técnica de DRX e apenas alguns gramas de pó de amostra é possível, atualmente, pelas análises do difratograma, confirmar o sucesso da síntese de um material sob algumas condições especiais e com fins específicos, como foi o caso deste trabalho, em que foram sintetizados aluminatos dopados e codopados por sol-gel em temperaturas não superiores a 1100 °C. Até 1912, no entanto, ano em que a natureza dos raios X foi notavelmente estabelecida, só existiam especulações sobre os detalhes internos das estruturas dos cristais (PECHARSKY e ZAVALIJ, 2005), como por exemplo, a periodicidade atômica e a distância estimada de 1 a 2 Å entre

estas unidades, como relata (CULLITY e STOCK, 1978). Também havia apenas indícios de que os raios X se comportassem como ondas eletromagnéticas de comprimento de onda de ~ 1 a $2 \text{ \AA}$. Foi relacionando essas duas ideias que Max von Laue, em 1912, percebeu que a periodicidade atômica dos cristais poderia atuar como centro de espalhamentos das ondas eletromagnéticas de raios X ocasionando a difração de raios X pelo cristal. Após experimentos¹⁹ bem-sucedidos estava confirmada a natureza das ondas de raios X e a periodicidade dos arranjos atômicos dos cristais, bem como a difração de raios X.

Uma condição necessária para que a difração de raios X em cristais ocorra se dá pela Lei de Bragg. De acordo com a figura 2.25, têm-se diferentes átomos arranjados em planos paralelos (A,B,C,D) separados por uma distância d' e a incidência de feixes paralelos monocromáticos e coerentes de raios X de comprimento de onda λ em ângulos de Bragg (θ). A incidência do feixe de raios X no material será espalhada pelos átomos da estrutura, entretanto, sob determinadas condições, alguns feixes estarão em fase e haverá uma interferência construtiva entre os mesmos gerando o feixe difratado. O ângulo de reflexão do feixe, para este caso, também será θ .

Figura 2-27- Difração de Raios X de um cristal.

Fonte: (CULLITY e STOCK, 1978).

¹⁹ O experimento de Max von Loue que testou sua hipótese consistiu em deixar um cristal de sulfato de cobre no caminho de um feixe de raios-x. A difração foi observada por um padrão de pontos registrados numa placa fotográfica.

No exemplo da figura 2.27 os raios 1 e 2 são espalhados pelos átomos K e L, respectivamente. As diferenças no deslocamento dos raios no caminho 1-K-1' e 2-L-2' é dada pela eq. 53.

$$ML + LN = d'\text{sen}(\theta) + d'\text{sen}(\theta) \quad (53)$$

Da equação acima pode-se inferir que os raios 1' e 2' estarão completamente em fase se a diferença de deslocamento for um número inteiro de “n” comprimentos de onda. Desta forma, obtém-se a clássica equação da Lei de Bragg (CULLITY e STOCK, 1978).

$$n\lambda = 2d'\text{sen}(\theta) \quad (54)$$

A equação estabelece a condição essencial para a difração ocorrer, em que “n” é um número inteiro conhecido como ordem de reflexão e o $\text{sen}(\theta)$ não pode ultrapassar a unidade.

As análises de difração de raios X podem se dar por diferentes métodos (WASEDA, MATSUBARA e SHINODA, 2011). Estritamente neste trabalho, o método utilizado foi o do Difractômetro de Raios X. Neste método, o comprimento de onda λ do raio-x é fixo e o ângulo θ variável para que se possa identificar os planos e as distâncias desconhecidas entre os planos. Geralmente esses equipamentos são automatizados com uma série de aparatos ópticos como, colimadores, goniômetros, filtros e fendas que melhoram a intensidade e a resolução da difração.

O método utiliza basicamente um sistema de regime de escaneamento operando em $\theta - 2\theta$, em que os raios incidentes e difratados formam um ângulo de θ com o porta amostra, que contém o material policristalino em pó, e de 2θ entre feixe difratado e incidente. Normalmente utiliza-se uma plataforma acoplada mecanicamente ao detector dos feixes difratadas que giram em torno de um eixo comum fazendo com que a rotação do porta amostras seja θ e do detector 2θ , garantindo, portanto, que os ângulos de incidência e reflexão sejam iguais (PECHARSKY e ZAVALIJ, 2005). Por tratar-se de amostra em pó e policristalina, sempre haverá grãos suficientes com orientações aleatórias que permitam que todos os planos cristalográficos possam ser detectados. Além disso, é importante ressaltar que neste método as linhas de difração são detectadas uma após a outra, o que requer extrema estabilidade na intensidade do feixe incidente, e por conseguinte, uma correta medição (CULLITY e STOCK, 1978).

A figura 2.28 mostra o modelo básico desse tipo de método e equipamento e a figura 2.29 exemplifica um difratograma, obtido após a difração de raios X para diferentes amostras de zircônia em diferentes temperaturas. Mediante o difratograma, avalia-se o posicionalmente, forma e intensidade dos picos e é possível deduzir diversos parâmetros do material bem como compará-los às bases de dados internacionais existentes.

Figura 2-28- Esquema Básico do Difratograma de Raios X. Porta Amostra e o pó em C. Aparato rotativo em H e E, mecanicamente acoplados para giro no eixo O. Fonte de Raios X em S e ponto focal em T. Fenda em F e detector em G. A e B são fendas especiais que definem e colimam os feixes incidentes e difratados.

Fonte: (CULLITY e STOCK, 1978).

Figura 2-29- Difratograma de diversas amostras de zircônia calcinada em diferentes temperaturas.

Fonte: (GUINEBRETIERE, 2007).

2.9.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram empregadas como técnica de apoio na caracterização morfológica dos aluminatos produzidos neste trabalho.

O conhecimento de diversos campos da ciência e diferentes motivações levaram à idealização do primeiro microscópio de varredura. Em 1931, após a publicação de diversos estudos (década anterior) envolvendo as trajetórias de partículas carregadas submetidas a campos eletromagnéticos, Max Knoll e Ernst Ruska construíram o primeiro microscópico eletrônico de transmissão (MET) (PENNYCOOK e P.D., 2011). Max Knoll também apresentou em 1935 o que viria a ser, após diversas implementações e avanços das décadas seguintes, o primeiro microscópico de varredura. O contexto histórico do desenvolvimento tecnológico do MEV mostra um ceticismo moderado em relação às limitações de resoluções reportadas quando comparadas aos avanços alcançados com o MET. Entretanto, os esforços de vários cientistas e grupos como os Manfred von Ardenne (1938), Vladimir Zworykin (1942), Charles Oatley e Dennis McMullan (1945) estabeleceram a técnica e sua potencial aplicação, possibilitando sua comercialização a partir de 1965 (BOGNER, JOUNEAU, *et al.*, 2007), (SMITH, WELLS e MCMULLAN, 2008), (PENNYCOOK e P.D., 2011).

Normalmente a técnica de MEV é empregada como análise morfológica básica e inicial, direcionada primordialmente à avaliação da superfície da espécie ou de áreas próximas à superfície. As imagens permitem observar, inclusive, as formas tridimensionais, o que se dá devido à grande profundidade de campo utilizada. É considerada uma técnica de análise não destrutiva ou de baixo dano (para certas amostras), alcançando magnitudes de até 300.000x com elétrons acelerados tipicamente na faixa de 1 – 30 keV, além disso, é uma técnica de alta resolução com equipamentos trabalhando na faixa de 1 – 10 nm (BRUNDLE, EVANS e WILSON, 1992) (GOLDSTEIN, JOY, *et al.*, 2003).

O princípio de funcionamento do MEV está esquematizado na figura adaptada 2.30. O esquema utiliza o tubo de raios catódicos na formação da imagem e bobinas de varredura para deflexão do feixe, como originalmente fora proposto, entretanto, é normal encontrar na maioria dos equipamentos modernos o processo de controle digital da posição do feixe para formação da imagem final compatível com qualquer

tipo de tela. Contudo, a base de funcionamento principal é similar à apresentada a seguir.

Figura 2-30- Diagrama esquemático básico dos principais componentes do MEV.
Figura adaptada de (GOODHEW, HUMPHREYS e BEANLAND, 2000).

Fonte: (GOODHEW, HUMPHREYS e BEANLAND, 2000).

O microscópio é formado por uma coluna optoeletrônica que trabalha em vácuo e é responsável pela geração, foco e varredura do feixe de elétrons em que, normalmente, fonte ou canhão de elétrons são formados por filamentos termiônicos de tungstênio ou hexaboreto de lantânio. Em seu princípio básico de funcionamento, os elétrons são acelerados em faixas típicas de energia de 1 – 30 keV e o feixe tem seu diâmetro extremamente reduzido e focalizado pelos grupos de lentes condensadoras e objetivas. O sucesso ao colimar o feixe, usualmente entre 7- 10 nm, e garantir corrente suficiente para produzir uma imagem de qualidade está diretamente relacionado à resolução que será alcançada (GOLDSTEIN, JOY, *et al.*, 2003). As bobinas de varredura deslocam o feixe varrendo a espécie em sua

totalidade. A interação do feixe de elétrons primário com a espécie gerará diferentes tipos de emissões que podem ser detectadas para formação da imagem ou análises químicas, quando, por exemplo, é acoplado ao MEV um detector de Raios X de energia dispersiva (EDS).

Basicamente, para composição da imagem, detectam-se os elétrons secundários provenientes da interação de baixa profundidade e os elétrons retroespalhados provenientes das interações mais profundas na espécie. O sinal detectado é tratado por um circuito composto de um cintilador cuja luz sensibiliza um tubo fotomultiplicador. Simultaneamente, e em sincronia à varredura da espécie sob análise, está a varredura do tubo de raios catódicos, cujo brilho é modulado pelo sistema amplificador fazendo com que a formação da imagem e a magnitude sejam obtidas sem a utilização de lentes. A magnitude é dada pela razão das áreas de varredura do tubo de raios catódicos (maior) e da espécie (menor) (GOODHEW, HUMPHREYS e BEANLAND, 2000), (GOLDSTEIN, JOY, *et al.*, 2003).

A qualidade de reprodução topográfica das imagens de MEV permite avaliações simplificadas de espécies com relevos e rugosidades. Estas nuances na imagem, que criam uma analogia mais próxima ao olho humano, são ocasionadas devido às diferenças de contrastes dos elétrons secundários que são emitidos da superfície da espécie e detectados com menos obstrução (portanto, áreas mais claras) quando comparados àqueles de planos inferiores ou de regiões mais profundas da espécie (portanto, áreas mais escuras). Diferenças de contrastes também estão intrinsicamente relacionadas ao ângulo de interação do feixe com a espécie, este ângulo pode ser configurado para melhoria de resolução. Em relação ao preparo das amostras para análise no MEV, distinguem-se basicamente dois grupos: (i) amostras condutoras que não requerem cuidados especiais na análise exceto pelo possível tamanho das amostras; (ii) amostras isolantes que preferencialmente são recobertas com uma fina camada (10 nm) de material condutor, como ouro. Em alguns casos, quando deseja-se evitar que possíveis aglomerados decorrentes da deposição prejudiquem a interpretação da imagem, é possível realizar a varredura sem recobrimento da espécie, para tanto, utiliza-se baixo nível de energia no feixe (da ordem de 2 keV) o que possibilita a varredura, mas pode gerar um compromisso com a resolução da imagem (BRUNDLE, EVANS e WILSON, 1992).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção abordará os principais equipamentos e procedimentos adotados na síntese e caracterização das amostras.

A construção deste trabalho foi pautada cientificamente na síntese e caracterização dos materiais tendo como principal propósito a dosimetria TL e LOE. Portanto, a lógica de evolução dos resultados, e consequentemente do trabalho, foi norteada pelos principais resultados luminescente obtidos. Parte significativa do trabalho depende do sucesso do processo de síntese das amostras para a fase cristalina almejada o que somente pode ser confirmado após as análises de raios X, entretanto, todas as amostras sintetizadas, puras ou dopadas, convergindo ou não ao propósito inicial, tiveram uma caracterização luminescente prévia realizada para que a etapa do sol-gel pudesse ter suas variáveis ajustadas para as séries que compuseram este trabalho.

3.1 Síntese de Amostras

Para o preparo dos materiais estudados neste trabalho foi utilizado o método Sol-Gel tradicional.

Ambos aluminatos foram produzidos partindo do alcóxido isopropóxido de alumínio ($C_9H_{21}AlO_3$) $\geq 98\%$. Aluminato de cálcio e aluminato de lítio foram sintetizados utilizando nitrato de cálcio ($CaN_2O_6 \cdot 4H_2O$) $\geq 99\%$ e carbonato de lítio (Li_2CO_3) $\geq 99,9\%$, respectivamente. Como solvente utilizou-se água destilada e álcool isopropílico (C_3H_8O) $\geq 99,7\%$. As dopagens de Európio e Térbio foram realizadas com $EuCl_3 \geq 99,9\%$ e $Tb_3N_3O_9 \cdot 5H_2O \geq 99,9\%$, respectivamente. Todos os reagentes são produzidos pela Sigma-Aldrich.

Para as amostras de aluminato de cálcio as proporções utilizadas foram: $C_9H_{21}AlO_3$ e $CaN_2O_6 \cdot 4H_2O$, 1:1 mol; H_2O e $C_9H_{21}AlO_3$, 33:1 mol; C_3H_8O e $C_9H_{21}AlO_3$, 3:1; H_2O e $CaN_2O_6 \cdot 4H_2O$, 10:1 e C_3H_8O e $CaN_2O_6 \cdot 4H_2O$, 10:1.

Para as amostras de aluminato de lítio, a razão de Li_2CO_3 e $C_9H_{21}AlO_3$ foi de 1:2 mol e de C_3H_8O e $C_9H_{21}AlO_3$, 3:1. Para catalisar a hidrólise, 0,001 mol de ácido bórico H_3BO_3 PA Sigma Aldrich/Vetec foi adicionado. As dopagens foram realizadas nas proporções desejadas em mol%.

Todas as amostras foram submetidas à agitação em 70 °C por aproximadamente 2 horas e posteriormente distribuídas em placas de Petri para secagem em estufa por 12 h a 80 °C. Após a secagem foi realizada a moagem das amostras confeccionadas em almofariz de ágata para homogeneizar a forma dos pós e distribuir os aglomerados oriundos do processo.

Os aluminatos de cálcio foram calcinados em temperaturas diferentes (700, 900 e 1100 °C) com o intuito de se investigar possíveis diferenças nas luminescências em diferentes fases, já o aluminato de lítio fora calcinado exclusivamente em 900 °C direcionado ao γ -LiAlO₂, fase mais estável, conforme referências que produziram-no com sucesso pelo sol-gel tradicional. A calcinação dos pós obtidos foi realizada em cadinhos de alumina em forno mufla com rampas controladas de aquecimento e resfriamento de 3 °C/s e patamar da temperatura de 4 horas. A tabela 3.1 mostra um inventário das amostras produzidas.

Tabela 3-1- Inventário de amostras produzidas.

Aluminato	Temperatura de Calcinação	Dopagem/Codopagem
Cálcio	700 °C	Pura
Cálcio	700 °C	0,2 mol% Eu/Tb
Cálcio	700 °C	0,4 mol% Eu/Tb
Cálcio	700 °C	0,6 mol% Eu/Tb
Cálcio	700 °C	0,8 mol% Eu/Tb
Cálcio	700 °C	0,8 mol% Eu
Cálcio	700 °C	0,8 mol% Tb
Cálcio	900 °C	Pura
Cálcio	900 °C	0,2 mol% Eu/Tb
Cálcio	900 °C	0,4 mol% Eu/Tb
Cálcio	900 °C	0,6 mol% Eu/Tb
Cálcio	900 °C	0,8 mol% Eu/Tb
Cálcio	900 °C	0,8 mol% Eu
Cálcio	900 °C	0,8 mol% Tb
Cálcio	1100 °C	Pura
Cálcio	1100 °C	0,2 mol% Eu/Tb
Cálcio	1100 °C	0,4 mol% Eu/Tb
Cálcio	1100 °C	0,6 mol% Eu/Tb
Cálcio	1100 °C	0,8 mol% Eu/Tb
Cálcio	1100 °C	0,8 mol% Eu
Cálcio	1100 °C	0,8 mol% Tb
Lítio	900 °C	Pura
Lítio	900 °C	0,2 mol% Tb
Lítio	900 °C	0,8 mol% Tb

Fonte: Autor.

3.2 Caracterização Luminescente - Termoluminescência e Luminescência Opticamente Estimulada

As curvas de TL/LOE foram obtidas utilizando a leitora [®]Risø²⁰ TL/OSL DA-20, mostrado na figura 3.1. Todas as curvas de TL e LOE apresentadas nos resultados de caracterização luminescente foram obtidas utilizando alíquotas de 3,6 mg de amostras em pó distribuídas uniformemente no disquinho de leitora, comentada nos parágrafos seguintes. Das curvas referentes às alíquotas tirou-se a média e obteve-se a curva utilizada para as comparações. Vale ressaltar que embora os resultados apresentados nas curvas de TL e LOE estejam em unidades arbitrárias (u.a.) eles podem ser comparados entre si considerando as mesmas condições aqui descritas e o mesmo equipamento utilizado.

Figura 3-1- Leitora TL/OSL [®]Risø DA-20, dividida em duas principais partes, (a) parte mecânica automatizada para irradiação, troca de amostra, estimulação e detecção e (b) controle eletrônico e de alta tensão do tubo fotomultiplicador.

Fonte: Manual do Equipamento (RISO DA-20, 2015).

A leitora Risø possui um carrossel para 48 alíquotas e está acoplada a uma fonte de irradiação- β $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ que permite a irradiação '*in situ*' o que evita exposições acidentais das amostras a fontes de luz externas. Um diagrama esquemático do

²⁰ O símbolo 'ø', frequentemente utilizado na palavra Risø, corresponde a uma vogal dinamarquesa cuja pronúncia no português está entre as vogais O e E.

funcionamento básico do equipamento é apresentado na figura 3.2 e detalhado em seguida.

Figura 3-2- Esquema Básico de Funcionamento da Leitora RisØ DA-20.

Fonte: Manual do Equipamento (RISO DA-20, 2015).

Como apresentado na figura 3.2, detalhes em 'a', as amostras são posicionadas no carrossel de 48 posições e conforme a programação requisitada a leitora fará a estimulação óptica ou térmica mediante o reposicionamento do carrossel para a alíquota desejada. As amostras são distribuídas em discos apropriados de aço inoxidável e elevadas para estimulação, conforme figura 3.3. O prato de aquecimento é feito de Khantal especial (baixa massa) e modelado para comportar com firmeza o disco com a amostra. O termopar utilizado é de Cromel-Alumel e está fixado em baixo do prato de aquecimento. Fluxo de Nitrogênio é utilizado automaticamente pelo sistema para auxiliar no resfriamento e evitar oxidação em temperaturas elevadas (RISO DA-20, 2015).

Figura 3-3- Detalhes em 'a' da figura 3.2. (a) Prato de Aquecimento/elevador das amostras, (b) carrossel posicionado na posição '1'. O detalhe em (c) mostra o disco de aço inoxidável utilizado para distribuição das amostras.

Fonte: Manual do Equipamento (RISO DA-20, 2015).

No modelo DA-20, dois sistemas de estimulação ópticos estão disponíveis (detalhes em 'b' na figura 3.2): Estimulação com luz azul e infravermelho. A estimulação com infravermelho utiliza 21 LEDs com potência máxima de $\sim 145 \text{ mW/cm}^2$ e com banda de emissão centrada em 870 nm. A estimulação com luz azul utiliza 28 LEDs com potência máxima de 80 mW/cm^2 e banda de emissão com pico centrado em 470 nm. Na frente dos grupos de LEDs azuis é utilizado um filtro que permite a passagem de comprimentos de onda superiores a 400 nm mas com menor intensidade. Esse procedimento é adotado pois atenua em $\sim 5\%$ o ponto máximo de pico de 470 nm diminuindo a incidência de fótons de alta energia que chegam ao sistema de detecção e geram um aumento no decaimento final da curva de LOE. A janela de quartzo mostrada na figura 3.2 é utilizada para evitar a contaminação de eventuais vapores das amostras ou das substâncias utilizadas para fixar as amostras nos discos (RISO DA-20, 2015).

Os detalhes em 'c' da figura 3.2 mostram os principais componentes do sistema de detecção. O tubo fotomultiplicador utilizado (PMT) é do tipo bialcalino EMI 9235QB, sua eficiência quântica em função do comprimento de onda é representada na figura 3.4. Elementarmente, pode-se dizer que o tubo fotomultiplicador trabalha acelerando elétrons entre dínodos situados em potenciais mais positivos do que o fotocátodo (elemento sensível que converterá os fótons que chegam à película foto sensível acoplada ao cátodo em elétrons). Estes elétrons acelerados, ao baterem no dínodo,

emitem elétrons secundários e assim consecutivamente até o anodo detector. Portanto, o elemento fotomultiplicador é considerado o núcleo do sistema de detecção, uma vez que pode converter pequenas correntes geradas no fotocatodo em correntes de trabalho.

Figura 3-4- Eficiência Quântica do tubo fotomultiplicador Bialcalino EMI 9235QB utilizado na leitora RisØ. Picos de detecção em 200 nm e 400 nm.

Fonte: Manual do Equipamento (RISO DA-20, 2015).

O controle direto de alta tensão utilizado no sistema de detecção é realizado através do sistema eletrônico na figura 3.1 b. Há possibilidade de variar a alta tensão entre 500 e 1500 V.

Na TL e principalmente na LOE são utilizados filtros detecção defronte ao PMT para separar os comprimentos de onda de detecção e evitar que a alta potência da luz de estimulação (na LOE) chegue até o tubo fotomultiplicador e danifique-o. A figura 3.5 mostra as bandas de emissões dos filtros comumente utilizados na detecção e aplicados neste trabalho.

Para TL de detecção no visível (VIS) utiliza-se filtro 4 mm- BG-39 (330 -640, pico em ~500 nm) e para detecção no UV 5 mm- Hoya U-340 (250 - 390 nm, pico em 340 nm). Para a LOE, no sistema de estimulação contínuo azul, somente foi utilizado Hoya-U340.

Figura 3-5-Transmitância dos filtros utilizados neste trabalho. Em (a) detecção na região do VIS, com janela entre 330 – 640 nm, pico em ~ 500 nm (espessura de 4 mm) e em (b) detecção na região do UV utilizando o Hoya- U340 (5 mm) com janela entre 250 e 390 nm, pico em ~340 nm.

Fonte: *Datasheet* dos fabricantes.

Os detalhes 'd' da figura 3.2 são referentes ao sistema de irradiação. A fonte utilizada neste modelo é a de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ de radiação- β , energia em $\sim 2,27$ MeV, meia-vida de 30 anos e taxa de dose, para amostra de referência (quartzo), de $0,081$ Gy/s²¹. O sistema de irradiação é pneumático e blindado com 10 cm de latão (diâmetro da peça) e 20 mm de chumbo. Com exemplificado na tabela 2.2, a própria pele humana fornece blindagem contra partículas- β , ou seja, a blindagem adicional do equipamento provê o nível de segurança adequado para sua operação. A figura 3.6 mostra a blindagem e a fonte (detalhe superior), sistema conectado ao N_2 para controle pneumático. De acordo com manual do equipamento, a janela de berílio, utilizada entre o irradiador e a câmara de medições, funciona como uma 'interface de vácuo' para realizações das medições (RISO DA-20, 2015).

A programação da irradiação é realizada em função do tempo de abertura da blindagem e consequente exposição da amostra, logo, calcula-se a dose desejada levando-se em consideração a taxa de dose $0,081$ Gy/s. Por exemplo, para uma dose mínima de 1 s obter-se-á $0,081$ Gy.

²¹ As diretrizes de funcionamento do irradiador alertam que, devido à proximidade das amostras no carrossel, amostras adjacentes àquela que está sob irradiação podem sofrer de um efeito chamado de 'irradiation cross-talk' no qual a 1ª amostra adjacente é afetada em 0,25% e a segunda em $\sim 0,014$ % da irradiação. Como as porcentagens são ínfimas ($<1\%$), este efeito foi desconsiderado nas análises.

Figura 3-6- Sistema de Irradiação- β da leitora Risø DA-20, o detalhe superior direito mostra a 'pastilha' da fonte. Adaptado de (RISO DA-20, 2015).

Fonte: Manual do Equipamento (RISO DA-20, 2015).

Neste trabalho, para as medições de TL, as amostras foram aquecidas a uma taxa de 5°C/s da temperatura ambiente a 450 °C. Para as medições de LOE, o tempo de detecção normalmente utilizado foi de 100 s. As irradiações variam em dose conforme apresentado em cada gráfico.

3.3 Difração de Raios X

As análises de Difração de Raios X foram realizadas utilizando o difratômetro [®]Rigaku Miniflex da Universidade Federal de São Paulo – Baixada Santista. A varredura para análise foi de 5 – 90 ° (2 θ) , passo de 0,02 ° com 7 s para cada ponto. Radiação de linha Cu-K α (λ = 1,540593 Å). Amostras em pó foram pulverizadas no porta amostra e posteriormente posicionadas dentro da câmara de raios X. A figura 3.7 exemplifica o equipamento. As análises das fases obtidas nas amostras foram realizadas com referência à base de dados [®]ICDD PDF-2.

Figura 3-7- Difratorômetro de Raios X ®Rigaku Miniflex- Modelo utilizado na UNIFESP-Baixada Santista.

Fonte: Catálogo do Fabricante.

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de MEV foram obtidas com o Microscópio ®NanoSEM FEI Company da Universidade de São Paulo, departamento de Sistemas Eletrônicos (EPUSP), mostrado na figura 3.8.

Figura 3-8- Microscópio ®NanoSEM FEI Company.

Fonte: Autor.

Para as medições, as amostras em pó foram pulverizadas (com auxílio de jatos de N₂) em fitas condutoras de carbono. Embora os aluminatos enquadrem-se no grupo

de amostras isolantes, para as análises de MEV optou-se em não as recobrir com ouro, evitando aglomerados ou alterações de um possível sistema poroso nanométrico. As micrografias foram obtidas digitalmente. A figura 3.9 (a) e (b) mostra os detalhes do preparo e posicionamento das amostras, respectivamente.

Figura 3-9- Preparo (a) e Posicionamento (b) das amostras no MEV. Em (a) Visão geral do equipamento e em (b) amostras preparadas para análise (EPUSP).

Fonte: Autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apresenta-se nesta seção as caracterizações gerais de um rol de 24 amostras, das quais selecionou-se uma de cada aluminato para estudos mais detalhados. A amostra selecionada, se dopada, teve seus resultados comparados à pura da mesma série e temperatura de calcinação, totalizando quatro amostras com caracterizações detalhadas.

Como discutido nos tópicos anteriores, mesmo durante o período de realização deste trabalho, poucas pesquisas similares a esta foram realizadas. Destas poucas, há alterações significativas de técnicas de síntese, dopagens ou propósitos finais, fatos que salientam a importância e originalidade do tema em âmbito nacional e internacional, indicando, também, a necessidade de se continuar investigando as propriedades destes aluminatos e dopagens propostas.

Buscou-se direcionar o trabalho para as amostras que apresentaram a melhor relação custo-benefício em possíveis aplicações no mercado sem menosprezar o caráter científico da pesquisa. Como comentado nas primeiras seções, o mercado de sensores dosimétricos apresenta atualmente materiais interessantes e sensíveis, entretanto, sintetizados por técnicas dispendiosas e complexas, o que motiva a busca por novos materiais.

Por questões estruturais da tese optou-se em organizar os resultados partindo da caracterização morfológica das séries. Entretanto, muitos estudos foram sendo realizados em paralelo para identificação dos melhores parâmetros.

4.1 Caracterização Morfológica- Difração de Raios X

As seções seguintes estão divididas de acordo com os aluminatos estudados. Convém lembrar que a utilização da difração de raios X visou, principalmente, à identificação de fases cristalinas e distinção de predominância de fases. Além disso, para certas amostras foi possível inferir a presença dos dopantes utilizados. Todos os padrões de difração utilizados têm qualificação elevada de acordo com a base de dados ICDD PDF-2.

4.1.1 Aluminatos de Cálcio

A seguir serão apresentados os resultados obtidos para os aluminatos de cálcio puros e codopados obtidos em calcinações em 700, 900 e 1100 °C.

A figura 4.1 mostra o difratograma para o aluminato de cálcio puro calcinado a 700 °C.

Em (a) é possível perceber a predominância de um sistema amorfo destacado principalmente pela banda entre ~25 e 35° e o excessivo background de leitura. Percebe-se a formação de picos razoavelmente definidos em ~ 37 e 43° e de menor intensidade em ~18 e 23°, estes dois últimos podem indicar o início da formação das fases cristalinas observadas nas amostras calcinadas em 900 e 1100 °C, ou seja, a mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ou C_{12}A_7) e o monocálcio (CA). De acordo com o posicionamento dos picos e a intensidade relativa também é possível inferir a formação típica do óxido de cálcio (CaO), figura 4.1b, que naturalmente compõe as transformações de fase da estrutura.

Figura 4-1- (a) Difratograma do aluminato de cálcio puro calcinado a 700 °C. Em (b) a carta padrão do CaO e correspondência dos principais picos. As flechas apontam o provável início do processo de formação do C_{12}A_7 .

Fonte: Autor.

O aspecto amorfo e o elevado ruído no background da leitura do DRX das amostras, puras ou codopadas, calcinadas a 700 °C, inviabilizaram a identificação

detalhada dos picos, afetando a interpretação das estruturas presentes no material. O perfil amorfo observado é decorrente do início do processo de cristalização e consequentemente das transformações de fases envolvidas nessa temperatura.

O difratograma obtido para o aluminato de cálcio puro calcinado a 900 °C é apresentado na figura 4.2.

Figura 4-2- (a) Difratograma do aluminato de cálcio puro calcinado a 900 °C e difração padrão da mayenite ou $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C_{12}A_7). Em (b) a complementação de picos e referência para a fase CaAl_2O_4 (CA), notável pela intensidade relativa no pico de $\sim 30^\circ$.

Fonte: Autor.

Como pode ser observado, há presença de diversos picos definidos o que torna evidente o aumento do grau de cristalinidade da amostra. Nota-se a formação de dois tipos de estruturas para esta calcinação, conforme padrão das cartas apresentadas. Em (a), a fase predominante foi a da mayenite, material policristalino em sua fórmula química $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C_{12}A_7). A formação predominante da mayenite concorda com as proporções molares utilizadas na síntese das amostras. Observa-se também a presença da fase CaAl_2O_4 (CA), fase peculiar à matriz do aluminato, decorrente do desenvolvimento normal da composição segundo às transformações de fases previstas. Ao comparar-se as cartas da figura 4.2 (a) e (b), observa-se que há uma diferença significativa na intensidade do pico em $\sim 30,14^\circ$ e estendendo-o a uma análise detalhada é possível notar o início da formação de um ombro ($\sim 29,8^\circ$) em aproximadamente metade da intensidade do pico, o que condiz precisamente com o

posicionamento do pico para a fase do $C_{12}A_7$, enquanto que o pico mais à direita ($\sim 31,14^\circ$) se enquadra no padrão do CA. Apesar da pequena diferença angular na difração ($<0,4^\circ$), a intensidade relativa dos picos é consideravelmente maior para a fase do CA (fig. 4.2b) do que para a fase $C_{12}A_7$. Sabe-se que a intensidade dos picos em um difratograma pode depender de uma série de fatores, entretanto, um dos fatores determinantes, típico fator central e dominante na intensidade relativa dos picos, é revelado pela característica intrínseca da estrutura atômica do cristal, ocasionado normalmente pelo arranjo interno e posicionamento dos átomos nas células unitárias (PECHARSKY e ZAVALIJ, 2005), o que confirma a presença da fase CA quando o aluminato foi calcinado a 900°C .

A figura 4.3 apresenta um resumo dos difratogramas obtidos para os aluminatos calcinados a 900°C e codopados com Eu/Tb.

Figura 4-3- Difratogramas dos aluminatos de cálcio calcinados a 900°C codopados com Eu/Tb; (a) 0,8 mol% de Tb, (b) 0,8 mol% de Eu, (c) 0,8 mol% de Eu,Tb e (d) Pura.

Fonte: Autor.

As amostras foram codopadas em proporções iguais, ou seja, uma amostra dopada com 0,2 mol%, recebeu 0,2 mol% de Eu e 0,2 mol% de Tb, gerando o rótulo $900^\circ\text{C-Eu}_{0,2}\text{Tb}_{0,2}$. Para permitir comparações nas caracterizações, levando em consideração uma das melhores amostras obtidas ($1100^\circ\text{C-Eu}_{0,8}\text{Tb}_{0,8}$ mol%),

sintetizou-se as amostras com 0,8 mol% de terras-raras em dopagens isoladas, ou seja, 900 °C-Eu_{0,8} e outra amostra contendo 900 °C-Tb_{0,8}, o mesmo foi realizado para 1100 °C. A concentração dos dopantes é um fator determinante para que pela técnica de DRX seja possível inferir a respeito das possíveis novas fases formadas após dopagens ou codopagens. Ocorre que em concentrações baixas e dependendo do mecanismo de incorporação dos dopantes na estrutura do cristal nem sempre é possível identificá-los. Vale ressaltar que a presença de codopagens nos aluminatos gera várias possibilidades de compostos e estequiometrias, de modo que a utilização da difração de raios X para identificação plena de fases torna-se cada vez mais complexa devido à alta incidência de sobreposição de picos e intensidade, além disso, as baixas concentrações dessas espécies (dopantes) podem não evidenciar realmente as raia de difração existentes, inviabilizando sua análise.

Como pode ser observado na figura 4.3, poucas alterações no difratograma puderam ser associadas aos padrões de novas cartas contendo os dopantes Eu e Tb quando compara-se a amostra pura às dopadas ou codopadas. Não foi observada a presença de novos picos relativos aos dopantes, no entanto, fica claro que com a inserção da codopagem há pronunciamento da intensidade de alguns picos em detrimento de outros, o que em proporções maiores destacaria um comportamento típico do aumento da quantidade de um composto da liga, alterando somente a intensidade relativa dos picos e não o posicionamento dos mesmos (CULLITY e STOCK, 1978).

Considerando o diagrama de fases da figura 2.14, as temperaturas referenciais para obtenção das fases e a representação do limite de solubilidade zero das fases sólidas, (o que sugere invariabilidade de fase além da estequiométrica permitida) pode-se perceber a forte influência da técnica de síntese química utilizada, já que a formação das fases esperadas se deu por meio de reações provenientes das espécies (reagentes) de partida, produzindo mayenita na temperatura de calcinação de 900 °C. A tendência exercida pelo tipo de síntese na formação dos aluminatos de cálcio também foi reportada por (MOROZOVA, TAMÁS e KUZNETSOVA, 1988). Nesse estudo os autores relataram o sucesso na formação do C₁₂A₇ utilizando temperaturas menores quando comparadas às técnicas convencionais (de 1450 °C para 1000 °C). Mais recentemente, (ZAWRAH, SHEHATA, *et al.*, 2011) utilizaram diversas razões molares, incluindo 1:1 CaO/Al₂O₃, e observaram o início de formação da fase do C₁₂A₇

em amostras calcinadas a partir de 950 °C e produzidas pelo método da decomposição térmica.

A figura 4.4 apresenta o difratograma obtido para o aluminato de cálcio calcinado a 1100 °C.

Figura 4-4-(a) Difratograma do aluminato de cálcio puro calcinado a 1100 °C e carta padrão do $C_{12}A_7$. Em (b) carta referente à fase CA.

Fonte: Autor.

Como pode ser observado, torna-se claro a equivalência entre o difratograma experimental e a carta padrão do $C_{12}A_7$ (figura 4.4a). A intensidade relativa de picos (indicado pelas setas) é mais adequada ao $C_{12}A_7$ quando comparada à amostra calcinada a 900 °C, o que indica a predominância desta fase. Contudo, a carta padrão do CA (figura 4.4b) condiz com alguns picos do difratograma, ou seja, permanece a presença desta fase na calcinação a 1100 °C. Nesta amostra também se pronuncia a distinção entre os picos situados próximos a $\sim 30^\circ$, mais precisamente em $29,8^\circ$ para $C_{12}A_7$ e $30,14^\circ$ para CA, associados também à presença dessas fases.

Na figura 4.5 (b), para amostra dopada somente com 0,8 mol% de Eu, é possível observar com mais clareza a formação ou incremento de três picos (detalhados pelas setas) que na amostra pura (g) são inexistentes e nas codopadas quase que imperceptíveis. Conforme aumento das codopagens houve ligeiro incremento desses novos picos, entretanto, alguns picos observados na pura caíram com o incremento da concentração de dopantes. Considerando os raios iônicos das espécies

($\text{Ca}^{2+}=0,99 \text{ \AA}$; $\text{Eu}^{3+}=0,95 \text{ \AA}$; $\text{Tb}^{3+}=0,92 \text{ \AA}$) é possível que os íons de Eu^{3+} ou Tb^{3+} substituam os de Ca^{2+} sem deformar excessivamente a rede cristalina e neste caso ainda ocorra a formação de um centro luminescente decorrente do excesso de lacunas. Como o raio iônicos dos íons de Al^{3+} é bem menor ($0,39 \text{ \AA}$) é improvável que a troca ocorra com estes íons. Essa relação inversa entre a intensidade dos picos do DRX da matriz pura e o aumento da concentração de codopagem também foi observado por (LOKESWARA REDDY, RAMA MOORTHY, *et al.*, 2014) na codopagem de Eu/Tb no YAB. No que tange às possíveis formações de ligas de dopantes, pode-se associar às amostras codopadas com 0,8 mol% de Eu/Tb as fases $\text{CaEuAl}_3\text{O}_7$ e $\text{CaTbAl}_3\text{O}_7$ com correspondência de picos, conforme detalhado na figura 4.6.

Figura 4-5- Difratogramas dos aluminatos de cálcio calcinados a 1100°C em diversas codopagens de mol% de Eu/Tb, de (c) a (f) : 0,8; 0,6; 0,4; 0,2 mol% para cada terra-rara em cada amostra; (a) 0,8 mol% de Tb; (b) 0,8 mol% de Eu; (g) aluminato puro.

Fonte: Autor.

Em destaque na figura 4.6 (a) as possíveis composições de $\text{CaEuAl}_3\text{O}_7$ e $\text{CaTbAl}_3\text{O}_7$ decorrentes do processo de codopagens do aluminato de cálcio.

Figura 4-6- (a) Difratoograma do aluminato de cálcio codopadas Eu/Tb e calcinado a 1100°C. Detalhes da correspondência das composições $\text{CaTbAl}_3\text{O}_7$ e $\text{CaEuAl}_3\text{O}_7$ para 0,8 mol% Eu/Tb; em (b) a referência básica das fases do aluminato de cálcio 1100 °C.

Fonte: Autor.

Mediante a interpretação dos difratogramas pode-se inferir a fase predominante no sistema, entretanto, muitos programas de análises possuem algoritmos semiquantitativos baseados no método RiR (Método da Razão de Intensidade de Referência- *Reference Intensity Ratio Method*) de Woff, Visser, 1964. As porcentagens das fases só podem ser estimadas se a carta padrão utilizada contiver os parâmetros I/I_c relativos. Neste trabalho, foi levada em consideração prioritariamente difratogramas com altos índices de confiança na base de dados, ou seja, decorrentes de relações práticas frequentes reportadas na literatura, nas ausência destes, utilizou-se as cartas teóricas de maior índice de confiança, entretanto, numa estimativa inicial, as amostras puras calcinadas a 900 °C e 1100 °C foram simuladas utilizando cartas teóricas que contivessem os parâmetros I/I_c , estritamente, 70-134 para fase CA e 70-2144 para C_{12}A_7 . De acordo com as simulações, para a amostra pura calcinada a 900 °C, obteve-se aproximadamente 54,3 % e 45,7% para as fases CA e C_{12}A_7 , respectivamente. Já para a amostra pura

calcinada a 1100 °C, obteve-se 38,4 % e 61,6% para as fases CA e $C_{12}A_7$, respectivamente. Portanto, na mudança de temperatura há inversão da fase predominante conforme estimativa semiquantitativa realizada pelo método RiR. Estes resultados de proporções estão sendo apresentados como “estimativas” e requerem estudos mais precisos para sua apuração, uma vez que podem sofrer a influência nas intensidades relativas dos picos de baixo grau obtidos utilizando a tecnologia do Difratorômetro (que os aumenta) quando comparados aos obtidos por uma câmera de Debye-Sherrer, por exemplo.

4.1.2 Aluminato de Lítio

A figura 4.7 apresenta o difratograma do aluminato de lítio puro. A amostra corresponde integralmente ao γ - $LiAlO_2$. Picos definidos e proporcionais em intensidade relativa e posicionamento denotam o material policristalino em uma única fase.

Figura 4-7- (a) Difratorograma do aluminato de lítio puro, em (b) identificação da fase $LiAlO_2$.

Fonte: Autor.

A figura 4.8 apresenta o difratograma do aluminato de lítio dopado com Tb em 0,2 mol% (amostra pré-selecionada mediante resultados luminescentes). Novamente é possível observar a fase do γ - $LiAlO_2$ predominantemente presente e confirmando o material policristalino obtido. Contudo, observou-se também a presença de picos

associados à fase $\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12}$ do aluminato que ocorre entre o processo de secagem e a calcinação (CHENG, GUO, *et al.*, 2012). Uma vez constatada a presença predominante dos principais picos do $\gamma\text{-LiAlO}_2$ na amostra sintetizada com dopantes pode-se inferir que a inserção dos mesmos na etapa de síntese dificulta a transformação completa da amostra para a fase “ γ ”, quando calcinada numa mesma temperatura (900 °C), possivelmente devido às alterações das características iniciais do “sol” (primeira etapa do sol-gel) incluindo o pH da solução que tende a se tornar mais ácido com a diluição do dopante.

A incorporação do dopante Tb na matriz pode ser confirmada mediante a identificação de picos que não foram detectados na amostra pura. Associa-se, mediante o difratograma, 26,91°, 29°, 52,12°, 82,94 à formação de $\text{Al}_2\text{Tb}_4\text{O}_9$ e à composição de TbAlO_3 .

Figura 4-8- Difratoograma do aluminato de lítio dopado com Tértbio. Em (a) identificação da fase $\gamma\text{-LiAlO}_2$ e em (b) os possíveis compostos decorrentes da dopagem com Tb.

Fonte: Autor.

A figura 4.9 apresenta os difratogramas para o grupo de amostras dopadas com Tb. Pode-se notar, comparando os difratogramas, a clara evidência de que a incorporação dos dopantes na matriz do aluminato de lítio cria mudanças estruturais, inclusive apresentado uma fase adicional do próprio aluminato o que acentua-se da dopagem de 0,2 para 0,8 mol%. Muitos picos das amostras dopadas coincidem com as fases $\text{Al}_2\text{Tb}_4\text{O}_9$ e TbAlO_3 analisadas na figura 4.8. Estes picos variam

principalmente em intensidade relativa, o que sustenta a hipótese de maiores proporções dos compostos apresentados.

Figura 4-9- Difratoograma dos aluminatos de lítio para amostra pura dopada com 0,2, e 0,8 mol% de Tb.

Fonte: Autor.

4.2 Caracterização Morfológica - Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para investigar características morfológicas como homogeneidade nas dimensões dos grãos, sinterizações e presença de poros, ou seja, de um modo amplo, características de superfície dos aluminatos. Várias micrografias, além das apresentadas abaixo, foram utilizadas para mensurar tamanhos de grãos e poros.

4.2.1 Aluminato de Cálcio

O direcionamento dado ao aluminato de cálcio para o MEV foi pautado nas amostras puras calcinadas a 700, 900 e 1100 °C e nas principais dopagens em 1100 °C. A figura 4.10 apresenta as micrografias do aluminato de cálcio puro calcinado a 700 °C. As micrografias 'a, b, c, d' estão nas escalas de 5, 10, 50 e 100 µm, respectivamente.

Fonte: Autor.

Nota-se pelas figuras 4.10a e 4.10b aspectos morfológicos de um sistema compactado. Pela escala de 5 e 10 μm são reveladas superfícies com pequenas cavidades que possivelmente estão mais associadas ao sistema de sinterização do que a existência de um sistema poroso. As dimensões médias dos tamanhos de grãos apresentaram maior frequência na faixa de 50 a 150 μm , entretanto, eventualmente observa-se grãos acima de 200 μm ou abaixo de 50 μm . A heterogeneidade dos grãos tende a ser oriunda tanto do processo de moagem após a secagem do gel como da sinterização ocasionada pelo processo de calcinação.

A figura 4.11 mostra as micrografias do aluminato de cálcio puro calcinado a 900 °C.

Figura 4-11- Micrografias do aluminato de cálcio puro calcinado a 900 °C. As micrografias 'a, b,c,d' estão nas escalas de 5, 10, 50 e 100 μm , respectivamente .

Fonte: Autor.

Como pode ser observado na figura 4.11a, quando o aluminato é calcinado a 900 °C há formação de um sistema poroso com dimensões nanométricas e de alta frequência na faixa de 100 – 200 nm, eventualmente ultrapassando em 300 nm. Diferentemente das amostras calcinadas em 700 °C, esse sistema poroso apresenta-se característico do grão do aluminato e distingue-se claramente do processo de sinterização. Na calcinação a 900 °C os tamanhos de grãos mensurados apresentaram faixa predominante entre 150 e 270 μm , ou seja, houve aumento no tamanho de grão conforme o incremento de temperatura de calcinação, provavelmente devido à sinterização dos grãos menores outrora observados em maior frequência. Como na amostra anterior, eventualmente observa-se grãos acima ou abaixo da faixa predominante, contudo, em menor proporção. A figura 4.12 apresenta as micrografias do aluminato de cálcio calcinado a 1100 °C.

Figura 4-12-- Micrografias do aluminato de cálcio puro calcinado a 1100 °C. As micrografias 'a, b, c, d' estão nas escalas de 5, 10, 50 e 200 μm , respectivamente

Fonte: Autor.

O aluminato de cálcio puro calcinado a 1100 °C mantém muito das características observadas na calcinação a 900 °C. O sistema poroso é uma característica fortemente peculiar aos grãos, entretanto, notou-se aumento na faixa de dispersão média mensurada dos poros para 200 – 290 nm, com poros eventualmente ultrapassam 300 nm. Os grãos permaneceram na faixa de 150 a 270 μm , entretanto, apresentaram formatos mais homogêneos e regulares como apresentado na figura 4.12d .

As figuras 4.13 e 4.14 apresentam o grupo de dopagens dos aluminatos de cálcio calcinados a 1100 °C (melhores resultados luminescentes) dopadas e codopadas com Eu/Tb.

Pelas análises realizadas, todas amostras apresentam sistema poroso, entretanto, torna-se evidente que as amostras puras ou mesmo aquelas com dopagens isoladas de Eu (figura 4.14c,d) ou Tb (figura 4.14e,f) apresentam distribuições mais regulares, como pode ser observado na amostra dopada somente com Eu apresentada nas figuras 4.14c,d. Além disso, pode-se perceber maior uniformidade no crescimento do grão, deixando visível as formações dos cristalitos, micrografia da figura 4.14c. Cabe ressaltar que pequenas alterações foram observadas nos difratogramas correspondentes a essas amostras (figura 4.5a,b) e podem estar relacionadas às mudanças morfológicas identificadas. Ambas as amostras dopadas somente com Eu ou Tb, figura 4.14c,d e 4.14e,f, respectivamente, dão indícios dos mecanismos de gêneses de seus sistemas porosos. Estes, apresentaram-se nos contornos de grãos do material dopado e policristalino. Devido à sua natureza reacional, o contorno de grão de um material policristalino é normalmente propício à alocação de impurezas, o que pode indicar a presença anterior de alguma composição de transição ou fase, possivelmente relacionada às dopagens, que depois de completar o processo de sinterização assumiu outra fase ou composição e originou o poro ali presente. Deve-se notar, todavia, que a presença de cavidades nanométricas internas do próprio C_{12}A_7 também podem induzir a formação de nanoporos visíveis na superfície, característica, que nesse caso, convergi com os aspectos dos sistemas porosos das amostras puras e codopadas.

Figura 4-13- Aluminatos de Cálcio calcinados a 1100 °C. Em suas devidas escalas: 'a' e 'b', dopagens com 0,8 mol% Eu/Tb; 'c,d' dopagens com 0,6 mol% Eu/Tb; 'e,f' com 0,4 mol% Eu/Tb.

Fonte: Autor.

Figura 4-14- Aluminatos de Cálcio calcinados a 1100 °C. Em suas devidas escalas: 'a' e 'b' dopagens com 0,2 mol% Eu/Tb; 'c,d' com 0,8 mol% Eu; 'e,f' com 0,8 mol% Tb.

Fonte: Autor.

Poucos estudos na literatura têm reportado a presença de um sistema poroso extensivamente distribuído ao longo de uma amostra de aluminato de cálcio $C_{12}A_7$. Quando o fazem, atribuem-no a outros agentes ou técnicas de sinterização aprimorados. Entretanto, apresenta-se aqui dois estudos que aproximam-se ligeiramente da morfologia observada neste trabalho. Utilizando o processo de nitrato de glicerina e calcinando a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, (RAAB e POELLMANN, 2011) produziram $C_{12}A_7$ com estruturas nanoporosas mostrados na figura adaptada 4.15a. Embora os autores não citem, é possível estimar, pela escala da figura ($2\text{ }\mu\text{m}$), dimensão média de poros na faixa de $400 - 500\text{ nm}$. A formação de uma estrutura com aspectos nanoporosos também foi reportada por (TÖLDSEPP, AVARMAA, *et al.*, 2010), figura adaptada 4.15b, que utilizaram reação de estado sólido para sintetizar amostra de $C_{12}A_7$ dopada com Cério.

Figura 4-15- Imagem de MEV do estudo de (RAAB e POELLMANN, 2011), $C_{12}A_7$ nanoporoso sintetizado por processo de nitrato de glicerina.

Fonte: (RAAB e POELLMANN, 2011), (TÖLDSEPP, AVARMAA, *et al.*, 2010).

4.2.2 Aluminato de Lítio

Os resultados obtidos para microscopia do aluminato de lítio puro e dopado com 0,2 mol% de Tb são apresentados na figura 4.16.

Figura 4-16- Micrografias do aluminato de lítio. Escalas de 1 μm (a) e 5 μm (b) para o aluminato de lítio puro e de 1 μm (c) e 10 μm (d) para a amostra dopada com 0,2 mol% de Tb.

Fonte: Autor.

As figuras 4.16a,b revelam pequenas partículas entre 200 – 700 nm, aproximadamente, que sinterizadas formam um único grão. Esses grãos apresentaram dimensões médias na faixa de 25-70 μm eventualmente ultrapassando 70 μm . Já para o aluminato de lítio dopado com 0,2 mol% de Tb, há formação de

nanoestruturas longitudinais (~500 nm), não observadas na amostra pura, que emergem da superfície dos grãos. Com exceção dos espaços entre as sinterizações dos grãos, não foi notada a presença de um sistema poroso peculiar aos grãos.

A figura 4.17 mostra as micrografias obtidas para o de aluminato de lítio dopado com 0,8 mo% de Tb. Em (a), visão geral dos grãos. Em (b), nanoestruturas com perfil acentuado, mas idêntico ao observado nas amostras com 0,2 mol% de Tb.

Figura 4-17- Micrografias do aluminato de lítio dopado com 0,8 mol%, em escalas de (a) 50 μm (b) e 10 μm .

Fonte: Autor.

Estruturas similares às apresentadas nas figuras 4.16c,d e 4.17b podem ser observadas em estudos recentes, como por exemplo (SOHN, 2014) e (LEE, JANGA, *et al.*, 2015). Apesar da utilização do Tb como dopante, os autores tinham por escopo a síntese de nanotubos pelo método hidrotérmico²². As estruturas obtidas pelo método hidrotérmico podem ser visualizadas na figura adaptada 4.18. Os nanotubos de Tb exibidos na figura 4.18a apresentaram dimensão de ~500 nm, enquanto que na figura 4.18b podem alcançar 1 μm e estão associados também à matriz de $\text{La}(\text{OH})_3$ que muda de estrutura drasticamente após tratamento térmico a 900 °C, conforme relato dos autores.

²² Método de síntese de cristais que utiliza pressões elevadas para manter um solvente líquido em temperaturas acima de seu ponto de ebulição acelerando reações que não ocorreriam em condições normais de trabalho.

Figura 4-18- MEV de matrizes dopadas com Tb reportadas por (a) (SOHN, 2014) e (b) (LEE, JANGA, *et al.*, 2015).

Fonte: (SOHN, 2014), (LEE, JANGA, *et al.*, 2015).

Não foram identificados relatos na literatura de nanoestruturas γ -LiAlO₂:Tb sintetizadas por sol-gel semelhantes às obtidas neste trabalho. Tampouco, estudos associando as formas observadas às prováveis fases identificadas pela difração de raios X do aluminato de lítio dopado, TbAlO₃ e Tb₄Al₂O₉.

4.3 Caracterização Luminescente TL/LOE

Esta seção reúne os resultados obtidos para as caracterizações de termoluminescência (TL) e luminescência opticamente estimulada (LOE). Os tópicos foram agrupados pela categoria de aluminato produzido. Devido à quantidade de informações, buscou-se inserir legendas internas em cada gráfico apresentado, permitindo assim uma interpretação direta do estudo em foco. Conforme a evolução do trabalho, as melhores amostras foram selecionadas para estudos específicos. Na TL, as amostras foram caracterizadas detectando, separadamente, emissões no visível (VIS) e no UV. Na LOE, utilizando estimulação azul, a detecção foi realizada no UV. Nesta técnica, o filtro separa os comprimentos de onda de excitação e emissão evitando danos ao tubo fotomultiplicador.

Para a maioria das análises as doses utilizadas foram de 1,6 ou 5,6 Gy de irradiação- β . As curvas apresentadas basearam-se na média de alíquotas com massa de 3,6 mg de amostra distribuídos uniformemente no disco da leitora. Além disso, a alta-tensão do tubo fotomultiplicador foi mantida constante em 950 V para todas as leituras, permitindo a comparação de diferentes amostras.

4.3.1 Aluminato de Cálcio

As figuras 4.19 'a,b' e 'c,d' apresentam, respectivamente, os resultados obtidos nas caracterizações de TL-UV e TL-Visível obtidas para os aluminatos de cálcio calcinados a 700 °C.

Como pode ser observado (figura 4.19a,c), as amostras calcinadas em 700 °C apresentam picos de alta intensidade luminescente em alta temperatura, ou seja, acima de 350 °C, mais precisamente em 400 °C para detecção UV e ~435 °C para VIS excetuando-se os aluminatos puro e dopado com Eu ou Tb isoladamente que apresentaram os picos em ~380°C. Ambas as detecções TL mostram o efeito da codopagem, uma vez que quando as amostras estão pura ou dopadas isoladamente com Eu ou Tb, a intensidade luminescente do sinal é menor quando comparada à codopagem com Eu,Tb. As figuras 4.19 'b' e 'd' comparam, para TL-UV e TL-VIS, respectivamente, a intensidade luminescente de seus devidos picos. Na detecção UV a codopagem com Eu,Tb (0,2 mol%) apresentou a maior intensidade luminescente

decaindo conforme aumento da dopagem, o que, a princípio poderia indicar um efeito de “*concentration quenching*”, ou seja, mitigação da luminescência observada.

Figura 4-19-Aluminatos de Cálcio calcinados a 700 °C. Puro, dopados e codopados. Em (a,b) TL-UV, (c,d) TL-Vis.

Fonte: Autor.

Normalmente, o “*concentration quenching*” ocorre em dopagens que excedem o limite de uma matriz (que pode variar de acordo com diversos parâmetros) ou em codopagens que mitigam possíveis efeitos de cooperação energética entre terras-raras (HOLLOWAY e KESTIGIAN, 1966) conforme relatado na seção 2.7, criando uma rede interna de transferência energética entre os excessos de centros luminescentes oriundos das dopagens. Entretanto, nota-se que para a luminescência detectada no visível, a codopagem de Eu,Tb (0,8 mol%) volta a incrementar o sinal luminescente do aluminato, o que sugere mecanismos e centros luminescentes diferentes para cada emissão, bem como a possibilidade de que o Tb³⁺ atue como sensibilizador do Eu³⁺ do pico de alta temperatura.

A detecção utilizando LOE é mostrada nas figuras 4.20 'a' e 'b'. O eixo 'x' das curvas de LOE está em escala logarítmica para facilitar a leitura entre amostras.

Figura 4-20- (a) LOE dos aluminatos de cálcio puro, dopados e codopados calcinados a 700 °C. Em (b) comparação entre amostras considerando o primeiro ponto luminescente.

Fonte: Autor.

Como pode ser notado, no aluminato calcinado em 700 °C a codopagem gera um efeito de aniquilação da luminescência nativa da matriz, mesmo nas menores concentrações. Dopagens com Eu ou Tb isoladamente, aparentemente, criam centros luminescentes que são os principais responsáveis pelo sinal LOE observado na figura 4.20a.

Em princípio, considerando os resultados de TL e LOE, nota-se que o material calcinado a 700 °C apresenta emissões que dependem preferencialmente do tipo de excitação utilizada.

Picos de alta temperatura podem ser trabalhados com fins dosimétricos quando utiliza-se, quase que estritamente, o material como um TLD, ou seja, dosímetros termoluminescentes, entretanto, sugerem armadilhas de elétrons mais profundas e requerem alta energia para recombinação e consequentemente são mais difíceis de serem estimulados por LOE, inviabilizando sua aplicação em sistemas mais simplificados de leitura (AKSELROD, LUCAS, *et al.*, 1998). Além disso, alguns picos de alta temperatura (>350 °C) confundem-se com o background peculiar ao equipamento de leitura, como dos discos e portas-amostras, fatores importantes para um dosímetro calibrado e de precisão.

A figura 4.21 apresenta os resultados obtidos para os aluminatos de cálcio calcinados a 900 °C.

Figura 4-21- Aluminatos de Cálcio calcinados a 900 °C. Puro, dopados e codopados. Em (a,b) TL-UV, (c,d) TL-Vis.

Fonte: Autor.

Os aluminatos calcinados em 900 °C apresentaram picos de alta temperatura, acima de 350 °C, precisamente em 400 °C e 430 °C, para TL-UV e TL-Vis, respectivamente.

Observa-se na TL-UV que a codopagem atuou incrementando o pico de 400 °C em 0,2 mol% e 0,4 mol% e depois gerou decaimento para concentrações maiores. A TL-Vis, no entanto, apresentou um pico em 85 °C de intensidade igual ao de 430 °C para a dopagem realizada com Tb (0,8 mol%). O detalhe da figura 4.21 'd' compara o comportamento dos picos observados, nos quais os picos de alta temperatura detectados na TL-Vis possuem maior intensidade TL do que àqueles observados em 85 °C, com exceção da amostra dopada com Tb (0,8 mol%) em que a intensidade de ambos os picos é aproximadamente igual. Este aumento do pico de alta temperatura

devido à associação dos dois dopantes na matriz pode estar relacionado às transferências entre Tb^{3+} e Eu^{3+} devido às emissões do Tb^{3+} em $^5D_3 \rightarrow ^7F_{5,4,3}$ (417,440,458 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_{5,4}$ (546, 595 nm) e sobreposições com o espectro de excitação do Eu^{3+} em $^7F_0 \rightarrow ^5D_{3,2,1,0}$ (417,466,527, 576 nm), $^7F_1 \rightarrow ^5D_{1,0}$ (537,592 nm), $^7F_2 \rightarrow ^5D_1$ (554 nm) para posterior emissão do Eu^{3+} em $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2}$ (596, 616 nm) (LOKESWARA REDDY, RAMA MOORTHY, *et al.*, 2014). O pico de baixa temperatura apresentado na dopagem com Tb, no entanto, foi aniquilado com a incorporação do Eu, provavelmente pela formação de um caminho alternativo de interações não-radioativas e/ou competitivas para as emissões do Tb. No demais, também pode-se notar que o excesso de concentração na codopagem satura o pico de alta temperatura beneficiado para baixas concentrações de dopantes na matriz.

A figura 4.22 apresenta os resultados de LOE obtidos para os aluminatos calcinados a 900 °C.

Figura 4-22- (a) LOE dos aluminatos de cálcio puro, dopados e codopados calcinados a 900 °C. Em (b) comparação entre amostras considerando o primeiro ponto luminescente.

Fonte: Autor.

Similar à calcinação a 700 °C o aluminato de cálcio puro apresentou maior intensidade luminescente, contudo, desta vez as dopagens de Tb e Eu (0,8 mol%) isoladas não superaram a luminescência nativa do aluminato. Nota-se também que as amostras codopadas apresentaram decaimento mais suavizado ao longo do tempo de estimulação LOE.

Cabe ressaltar neste ponto do estudo que os resultados de LOE apresentados nesta tese para as calcinações de 700 e 900 °C das amostras sem dopagem superaram as expectativas luminescentes previstas e normalmente reportadas na literatura ao se comparar uma matriz pura e uma dopada, quando julgadas suas intensidades LOE relativas.

A busca por materiais cujo perfil óptico possa ser controlado e aprimorado pela inserção de dopantes é objeto constante de publicações e o principal norteador das rotas de desenvolvimento tecnológico de síntese de novos materiais para dosimetria, entretanto, percebe-se o oposto nesta composição dos aluminatos de cálcio codopados com Eu,Tb. Os resultados de DRX do aluminato calcinado a 700 °C mostram, no entanto, tratar-se de uma amostra pouco cristalina, com perfil de um sistema amorfo em fase de transição e pouco estável, o que pode representar rara perspectiva de controle e reprodutibilidade para fins comerciais. Porém, a possibilidade da continuação de estudos com calcinação em temperaturas relativamente baixas (~700 °C) utilizando-se de Muflas convencionais não deve ser descartada já que é atrativa se comparada às técnicas de crescimento de cristais (~2000 °C) ou mesmo à produção de materiais policristalino em 1600 °C cujos fornos normalmente são equipados por elementos de Super Kanthal®. Estes sistemas requerem recursos e manutenção especializada para sua aquisição e correta operação, o que geralmente torna o processo mais dispendioso se comparados àqueles. Por outro lado, os aluminatos de cálcio tratados termicamente a 900 °C apresentaram-se cristalinos e promissores destacando-se qualitativamente de forma semelhante aos de 700 °C. Entretanto, o refinamento da pesquisa foi realizado com as amostras calcinadas a 1100 °C devido ao efeito observado nas dopagens e codopagens com 0,8 mol%, conforme resultados apresentados na figura 4.23.

A detecção na TL-UV da calcinação a 1100 °C (figura 4.23a) revela picos em 85 °C seguidos por um background característico em ~450 °C. Estritamente para a amostra dopada com 0,8 mol% de Tb nota-se uma banda de baixa intensidade entre 200 e 250 °C e outra menor em ~150 °C. A baixa intensidade luminescente das amostras na detecção de TL-UV tende a confundir-se com parte do ruído peculiar deste tipo de medição, tolhendo análises mais precisas de posicionamento de picos ou predominância de centros luminescentes. Em relação às temperaturas de calcinações anteriores (700 e 900 °C), a TL-UV desta calcinação (1100 °C) reduziu abruptamente o pico de alta temperatura o que pode ser associado à predominância da fase $C_{12}A_7$ em relação ao CA e possivelmente às mudanças nas interações de cooperação entre terras-raras e a matriz que outrora agiam incrementando esse pico nas concentrações (0,8 mol%) combinadas de dopantes se comparadas às dopagens isoladas.

Na detecção TL-Vis, figura 4.23b, foram identificados picos luminescentes nas temperaturas de 92, 216 e 310 °C para o aluminato puro e em 92, 135 e 216 °C para as codopagens com Eu,Tb e Tb, sendo esta última de maior intensidade luminescente e apresentando o pico de 310 °C que na codopagem de Eu, Tb mostrou drástica redução da intensidade luminescente.

Figura 4-23- Aluminatos de Cálcio calcinados a 1100 °C. Puro, dopados e codopados. Em (a) TL-UV, (b,c,d) TL-Vis.

Fonte: Autor.

A codopagem Eu,Tb (0,8 mol%) apresentou a maior intensidade para os picos citados dentre as amostras codopadas, enquanto a amostra dopada isoladamente com Eu, embora apresente um perfil de picos similar à de seus pares, foi a de menor intensidade luminescente. A tendência do Tb³⁺ atuar como sensibilizador da luminescência do Eu³⁺, devido à sobreposição de bandas de emissão do Tb³⁺ com excitação do Eu³⁺ e posteriores emissões em 596 ou 616 nm (dentro da janela de detecção do filtro BG-39) não pode ser confirmada nessa calcinação. As comparações

entre a amostra pura, Eu,Tb (0,8 mol%) e Tb (0,8 mol%) estão dispostas nas figuras 4.23c e 4.23d, respectivamente.

Como pode-se observar a dopagem com Tb e codopagem com Eu,Tb criam um pico em 135 °C não observado na amostra pura. Também é possível inferir que a diminuição do pico de 310 °C se dá devido à dopagem com o Eu já que a amostra pura e a dopada somente com Tb apresentam o pico de 310 °C. Considerando a elevada luminescência da dopagem isolada com Tb presume-se que essas emissões são majoritariamente oriundas dos íons de Tb^{3+} das transições $^5D_3 \rightarrow ^7F_{5,4,3}$ (417, 440, 458 nm) e principalmente $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,5,4,3}$ (490, 546, 595, 623 nm) que apresentam maior intensidade nos espectros de emissão e coincidem com a faixa de máxima transmitância do filtro BG-39 utilizado para detecção da TL-Vís (330 a 640 nm, pico ~ 500 nm).

A figura 4.24 apresenta os resultados de LOE obtidos para os aluminatos calcinados a 1100 °C. O eixo do tempo foi dividido em escala linear de 0 a 1 s e logarítmica de 1 a 100 s, portanto, a abreviação observada no gráfico da figura 4.24 foi simbolicamente inserida para permitir a utilização da escala linear e logarítmica no mesmo eixo.

Figura 4-24- (a) LOE dos aluminatos de cálcio puro, dopados e codopados calcinados a 1100 °C. Em (b) comparação entre amostras considerando o primeiro ponto luminescente.

Fonte: Autor.

Embora a matriz sem dopagem já apresente considerável sinal LOE, nota-se, figura 4.24b, o efeito de cooperação energética entre espécies terras-raras devido à

codopagem, efeito diferente daquele observado anteriormente na TL-VIS. As amostras dopadas isoladamente com Eu ou Tb apresentam intensidades luminescente inferiores quando comparadas às codopadas. Além disso, há aumento da intensidade LOE conforme aumento da codopagem de 0,2 a 0,8 mol%. Certamente há necessidades de estudos complementares e dedicados às análises das emissões ora constatadas para que se possa inferir um modelo luminescente que traduza fielmente o efeito de cooperação matriz/terras-raras ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_3\text{:Eu,Tb}$). Entretanto, dos resultados obtidos e da teoria desses compostos, presume-se que esta cooperação se dá pela introdução de excesso lacunas no sistema. A estrutura do $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_3$ contempla cavidades carregadas positivamente que podem se comportar como centro F^+ ao capturar um elétron. Cada ânion de O^{2-} da compensação de carga positiva da estrutura coordena seis cátions Ca^{2+} . Considerando ainda que as características físicas intrínsecas da estrutura permitem facilmente a troca desses ânions de O^{2-} por outras espécies como OH^- , O_2^- , O^- , H^- , por exemplo, é provável que os íons de Tb^{3+} e Eu^{3+} participem desta troca e criem armadilhas decorrentes, inclusive, da substituição de Ca^{2+} por RE^{3+} , onde RE é Tb ou Eu, formando o centro F, possivelmente responsável pelas fortes emissões no UV observados na LOE. As substituições entre cátions Ca^{2+} e RE^{3+} também ocorrem na fase CA (CaAl_2O_4) como discutido na seção 2.6.1, o que explicaria a ocorrência de alta LOE para as calcinações anteriores.

Como mencionado, para delimitar com precisão os caminhos das emissões observadas nesta matriz são necessários estudos complementares com diferentes concentrações de dopantes, bem como a averiguação das relações de alterações dos estados excitados do Eu^{3+} , Tb^{3+} após o processo de irradiação. Entretanto, dos espectros trabalhados na seção 2.7 e do que até o presente momento fora reportado na literatura, para a amostra codopada com Eu/Tb, nota-se que as emissões detectadas no UV podem ser relacionadas aos íons de Tb^{3+} , contudo, para que ocorram emissões de íons de Tb^{3+} no UV é necessária a presença de um íon sensibilizador, normalmente Yb^{3+} , neste trabalho, possivelmente Eu^{3+} (também excitado por 466 nm, comprimento de onda coincidente com a estimulação da LOE) que atua “superpopulando” de elétrons os níveis $^5\text{D}_4$ e $^5\text{D}_1$ responsáveis pelas emissões mais energéticas do Tb^{3+} , conforme observações procedentes dos processos de *Upconversion* (XUE, CHENG, *et al.*, 2015). Ainda, numa relação menos comum, porém já reportada, há possibilidade de transferências entre os íons de Eu^{2+}

e Tb^{3+} que com a colaboração de fótons oriundos da própria matriz superaram as diferenças energéticas entre estes níveis e permitem a “superpopulação” dos níveis $^5\text{D}_4$, $^5\text{D}_3$ e superiores para posterior emissão no UV (ZHANG, WANG, *et al.*, 2008) .

Cumprir observar que os aluminatos de cálcio estudados na TL-UV (figura 4.23 a) e na LOE (figura 4.24 a) são os mesmos, foram submetidos à mesma faixa de detecção UV (mesmos filtros de detecção), dose (1,6 Gy) e têm a mesma massa (3,6 mg), no entanto, não apresentaram correspondência nas intensidades luminescentes entre LOE e TL-UV, já que esta última é de baixa intensidade. Por outro lado, com a estimulação óptica azul tem-se sinal LOE de alta intensidade o que pode sugerir diferentes tipos de centros e mecanismos de luminescência para TL e LOE.

É comum, e por vezes uma constatação (POLYMERIS, KITIS e TSIRLIGANIS, 2006) (SINGH, MENON, *et al.*, 2012), associar emissões detectadas numa mesma faixa do espectro, em diferentes técnicas TL e LOE, aos mesmos centros luminescentes, assumindo, portanto, que os picos TL têm participação proporcional na constituição do sinal LOE, ou seja, que os centros luminescentes responsáveis pela TL-UV também sejam responsáveis pela LOE. No entanto, não foi possível averiguar essa característica nos aluminatos de cálcio mediante análise direta das curvas TL e LOE, já que a TL-UV além de apresentar baixa definição no posicionamento dos picos tem sua intensidade extremamente menor que a LOE, dois princípios que poderiam dar sustentação à ideia anteriormente destacada.

Constatada a maior intensidade luminescente LOE na amostra de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:\text{Eu},\text{Tb}$ (0,8 mol%) e tendo em vista as tendências de aplicabilidade dosimétricas desta técnica em relação à TL optou-se em utilizar essa amostra para detalhamento das caracterizações ópticas, comparando-a à pura de sua série.

4.3.2 Aluminato de Lítio

A inserção do aluminato de lítio nesta tese foi motivada pelos excelentes resultados luminescentes observados no transcorrer dos testes e atividades adjacentes que foram executadas ao longo da pesquisa com o aluminato de cálcio. A coerência do tema, como aluminato, dosímetro, sol-gel e o terra-rara Tértbio apoiaram sua inclusão. No entanto, convém ressaltar a necessidade de pesquisas futuras que elucidarão o comportamento desse aluminato em novas dopagens e principalmente em uma codopagem Eu-Tb, bem como em aplicações envolvendo dosimetria de nêutrons. Nesta fase da pesquisa, foram utilizadas a amostra pura e dopagens isoladas de 0,2 mol% e 0,8 mol% de Tb. As amostras foram calcinadas em 900 °C e a fase confirmada pelo DRX foi o γ -LiAlO₂ que quando dopado apresentou os compostos de Al₂Tb₄O₉ e TbAlO₃ conforme discutido na seção 4.1.2.

A figura 4.25 mostra a visão geral das amostras na detecção de TL- UV para diferentes dopagens.

Figura 4-25 – Aluminato de Lítio puro e dopado com 0,2 e 0,8 mol%. Em (a) TL-UV e em (b) comparação entre amostra levando em consideração somente o pico de 65 °C comum a todas as amostras.

Fonte: Autor.

As curvas de TL-UV do aluminato de lítio mostram dois picos comuns a todas as amostras (65 °C e 238 °C). A amostra pura apresentou um pico em 128 °C e a dopada em 119 °C. Essa diferença no centro dos picos provavelmente está associada à dopagem e à sobreposição dos níveis energéticos decorrentes da incorporação do Tb e formação de novas fases. A amostra dopada com 0,2 mol% de Tb foi a amostra mais intensa desta categoria de aluminato. Picos de baixa temperatura podem indicar

que a composição do sinal se dá pela recombinação de centros luminescentes com armadilhas rasas e que requerem menor energia de ativação, ou seja, estando este pico próximo a temperatura ambiente essas armadilhas podem apresentar instabilidade e rápido desvanescimento o que, se constatado, pode ser um inconveniente para alguns tipos de dosimetria específicas, como por exemplo, TLD para dose acumulada.

A figura 4.26 mostra os sinais termoluminescentes detectados na região do Visível.

Figura 4-26 - Aluminatos de Lítio em diferentes dopagens (puro, 0,2 e 0,8 mol% de Tb) detectados na TL-Visível (a) e em (b) comparação levando em consideração os picos de 65-70, 140 e 203-211 °C.

Fonte: Autor.

Como na TL-UV, a amostra mais intensa desta categoria de aluminato foi a dopada com 0,2 mol% Tb, sendo o excesso de dopantes (0,8 mol%) nocivo aos mecanismos luminescentes da matriz que são aprimorados na dopagem de 0,2 mol%. A TL-Visível desses aluminatos (figura 4.26) apresentou picos de 65, 140, 203 e 304 °C para a amostra pura, sendo os picos de 140 e 203 °C os mais intensos. O aluminato de lítio dopado com 0,2 mol% de Tb apresentou picos em 70, 140, 184, 211 e 295° sendo os três primeiros picos mais intensos. Ainda, tanto para a amostras pura quanto para a dopada com 0,2mol% de Tb, nota-se a presença de um pico em ~100°C de baixa definição possivelmente sobreposto aos demais. Devido à baixa definição, este pico não foi considerado para os estudos de MDD e *fading*. O mesmo ocorre para o “ombro” sobreposto à curva em ~341 °C para a amostra dopada e em ~304 e ~370 °C para a pura. Portanto, as curvas do aluminato de lítio se mostraram de alta complexidade em números de picos.

Comparando preliminarmente a TL-VIS e TL-UV deste alumianto, nota-se que a inserção do Tb na matriz aprimora consideravelmente as emissões na região do visível, criando novos centros luminescentes indentificados pelo posicionamento de picos diferentes ao longo da curva. Os picos observados acima de 100 °C são fortes candidatos à TLD (pois pressupõe maior estabilidade energética). Tendo em vista a incorporação do Tb na matriz é provável que a intensa emissão observada seja oriunda dos íons de Tb^{3+} nas transições $^5D_3 \rightarrow ^7F_{5,4,3}$ (417, 440, 458 nm) e principalmente $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,5,4,3}$ (490, 546, 595, 623 nm) que coincidem com a faixa de máxima transmitância do filtro BG-39 utilizado para detecção da TL-Vís (330 a 640 nm, pico ~ 500 nm).

A figura 4.27 reúne as medições do aluminato de lítio em diferentes dopagens para a LOE. Os eixos “x” e “y”, “tempo” e “intensidade LOE”, respectivamente, foram simbolicamente interrompidos para permitir a adaptação da escala logarítmica, garantindo uma interpretação fiel de comportamentos que eventualmente poderiam ser despercebidamente camuflados. É possível que as emissões do aluminato de lítio puro detectados no UV estejam de acordo com as reportadas por (LEE, PRADHAN, *et al.*, 2013) em 332, 344 e 361 nm, oriundas da própria matriz. No entanto, como nas detecções anteriores, a amostra dopada com 0,2 mol% de Tb apresentou maior intensidade luminescente quando comparada à pura, o que pode indicar que além da formação da nova fase observada no DRX, este terra-rara esteja atuando como um sensibilizador aumentando a quantidade de centros F^+ responsáveis por esta luminescência.

Figura 4-27 – LOE do aluminato de lítio puro e dopados com 0,2 e 0,8 mol%. Em (a) sinal LOE para diferentes dopagens e em (b) comparação entre amostras considerando somente o ponto mais luminescente da curva.

Fonte: Autor.

Além disso, nota-se que na amostra pura, após 10 s, o sinal luminescente volta a aumentar em intensidade mesmo após seu desvanecimento inicial com os primeiros segundos de estimulação.

A detecção de LOE contínua (CW-OSL²³) é realizada sob iluminação azul com potência constante dos LEDs ao longo do tempo. A alta intensidade inicial da curva LOE se dá pois nos primeiros segundos que a amostra é estimulada ocorre o desarmadilhamento gradativo das cargas que recombinaem nos centros luminescentes até que todo o sinal da amostra seja “limpo” e conseqüentemente a “cauda” da curva esteja próxima ao sinal de background oriundo da combinação “amostra, porta amostras e grupo detector”. O fato do sinal LOE voltar a incrementar após aparente estabilização em seu background indica a possibilidade de ocorrência de transferências energéticas entre armadilhas profundas para posterior recombinação nos centros luminescentes. Esse fenômeno foi discutido com mais detalhes no estudo de estabilidade térmica.

4.3.3 Mínima Dose Detectável (MDD)

A mínima dose detectável (MDD) representa o limite inferior de detecção de um dosímetro, é um dos pontos críticos da estimativa de dose absorvida, uma vez que a leitura da irradiação fica muito próxima ao background característica da amostra em análise. Diversos fatores são levados em consideração na estimativa da MDD, principalmente, nível de radiação de background (medição incluindo dosímetro, porta amostras e etc.), massa utilizada e a sensibilidade do grupo detector, em especial o tubo fotomultiplicador (PMT) (FURETTA e WENG, 1998). Portanto, é natural notar divergências de fabricantes para fabricantes ou matrizes para matrizes nos protocolos utilizados para determinar a MDD de um dosímetro. Normalmente busca-se garantir o maior grau de confiança da medição selecionando-se na origem dosímetros com menores variações e desvios nas medições de dose zero. Também é possível gerar fatores de calibração distintos para cada dosímetro ou ainda, estabelecer níveis de incerteza em função de 2σ ou 3σ baseados na pré-irradiação e posteriores leituras de dose zero. A mínima dose de detecção também pode ser tratada matematicamente

²³ CW-OSL – Do inglês *Continuous-Wave Optically Stimulated Luminescence*, difere-se de LM-OSL *Linear Modulated OSL* e de POSL *Pulsed OSL*.

em conjunto com o intervalo de linearidade da resposta dosimétrica calibrada e o *fading* do sinal do dosímetro. Adicionalmente à tratativa estatística, também pode-se obter de forma prática o limite mínimo de detecção pela leitura mínima de “fundo” do detector, neste caso o tubo fotomultiplicador (PMT), já que não haverá sinal mais fraco que poderá ser detectado do que este que lhe é característico (HARVEY, KEARFOTT e RAFIQUE, 2015).

Neste trabalho, adotou-se uma postura mais conservadora em relação aos resultados de MDD (POLYMERIS, KITIS e TSIRLIGANIS, 2006). O escopo deste estudo foi permitir uma comparação relativa entre as amostras puras e dopadas e uma perspectiva geral das possíveis aplicações em diferentes áreas da dosimetria. Para estimar a MDD, primeiramente foi obtido para cada dosímetro o limite mínimo de leitura do grupo detector pela média da leitura de background das amostras sem irradiação mais 3σ (três desvios padrão), ou seja, o menor sinal luminescente que poderia ser detectado garantido dentro do intervalo de confiança. Após irradiações e leituras das diversas doses, representou-se o comportamento linear do dosímetro desde o limite mínimo de leitura obtido, estimando-se assim a MDD de acordo com a linearidade dos pontos. O inconveniente prático dessa metodologia é que a MDD estimada nesta tese está certamente acima da MDD que pode ser obtida utilizando-se protocolos mais sofisticados.

As doses utilizadas nesse estudo foram: 0,08 , 0,16 , 0,32 , 0,40 , 0,48 , 0,56 , 0,64 , 0,72 , 0,8 , 1,6 , 2,4 , 3,2 , 4,0 , 8 e 16 Gy. A resposta linear da dose absorvida é um comportamento desejado nas características de um dosímetro, portanto, utilizando processamento gráfico (® OriginPro 8.0) realizou-se o ajuste linear dos pontos entre as doses de 0 a 2,4 Gy e foi apresentado o coeficiente de determinação (R^2) que permitiu analisar a qualidade do ajuste. A sublinearidade (resposta abaixo da linear) e supralinearidade (resposta acima da linear) são dois comportamentos comumente observados nas curvas de calibração dos dosímetros conforme aumento da dose. Para evitar que esses comportamentos invalidassem os ajustes foram utilizadas somente doses até 2,4 Gy, contudo, nos casos pertinentes, para representar sub ou supralinearidade, utilizou-se o ajuste obtido no intervalo 0-2,4 Gy dentro da disposição do intervalo 0- 16 Gy.

4.3.3.1 MDD: Aluminatos de Cálcio

A figura 4.28 apresenta a MDD estimada para a amostra de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ pura, calcinada a 1100°C e detectada no visível.

Figura 4-28- MDD do $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ Puro, TL-Vis. Em (a) curvas Termoluminescentes e em (b) identificação de mínima dose detectável.

Fonte: Autor.

As curvas TL-Vis, de acordo com as doses absorvidas, foram apresentadas na figura 4.28a. Considerando os picos de 92, 216 e 310°C as MDDs estimadas foram de 52, 80 e 131 mGy, respectivamente. O ajuste linear na faixa 0,08 a 2,4 Gy (figura 4.28b) mostra que os índices R^2 estão acima de 0,99839. Doses acima de 2,4 Gy apresentaram indícios de um comportamento sublinear, ou seja, resposta luminescente abaixo da linearidade obtida. Recentemente (HARVEY, KEARFOTT e RAFIQUE, 2015) compararam o comportamento de resposta para baixas doses dos dosímetros mais utilizados no mercado, dentre estes, $\text{CaF}_2\text{:Dy}$, $\text{CaF}_2\text{:Mn}$, $\text{CaF}_2\text{:Tm}$, $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ e LiF:Mg,Ti . Os ajustes obtidos pelos pesquisadores apresentaram

coeficientes (R^2) entre 0,9969 ($\text{CaF}_2:\text{Mn}$) e 0,9997 ($\text{CaF}_2:\text{Dy}$) o que evidencia um comportamento aceitável e similar da amostra de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ produzida neste trabalho. A figura 4.29 apresenta o estudo de MDD TL-Vis da amostra codopada e selecionada para detalhes, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:\text{Eu,Tb}$ (0,8).

Figura 4-29- MDD do $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:\text{Eu,Tb}$, TL-Vis. Em (a) curvas TL, em (b) ajuste linear e coeficientes de determinação (R^2) em (c) limite de dose estimado.

Fonte: Autor.

A amostra codopada com Eu,Tb (0,8 mol%) apresentou valores de MDDs de 21, 33 e 108 mGy para os picos de 92, 135 e 216 °C respectivamente. Comparando-a à pura de sua série, o pico de 92 °C apresentou menor limite de detecção, ou seja, a incorporação dos dopantes aprimorou a luminescência deste pico que teve seu limite reduzido de 52 mGy para 21 mGy, por outro lado, aumentou a MDD do pico de 216 °C de 80 para 108 mGy. A codopagem também criou um pico em 135 °C, não observado na amostra pura, com MDD de 33 mGy.

Como pôde ser notado nas figuras 4.29c,d, a amostra apresentou comportamento linear para doses de 0,08 a 2,4 Gy ou 0,08 a 16 Gy, ou seja, não foi

observada sublineariade ou supralinearidade na faixa de doses estudadas. Destaca-se ainda que o ajuste linear para a maior faixa de doses (0,08 a 16 Gy) apresentou coeficientes de determinação R^2 acima de 0,99902, sendo 0,99991 para o pico de 135 °C.

Devido à baixa intensidade de resposta luminescente dos aluminatos de cálcio na TL-UV (figura 4.23a) não há consistência em apresentar um estudo de MDD para TL-UV, já que o nível da radiação de background se confunde com a emissão da amostra, entretanto, em estudos futuros, considera-se a hipótese de análises do comportamento dessa amostra em altas doses de radiação.

A figura 4.30 apresenta o estudo de MDD do aluminato de cálcio puro para a LOE. As curvas de LOE apresentadas na figura 4.30a tiveram os eixos do gráfico simbolicamente interrompidos para facilitar a leitura das curvas. Como pode-se observar, na técnica LOE a amostra pura apresenta MDD de 42 mGy e um coeficiente R^2 de 0.99807.

Figura 4-30-Estudo da MMD do $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ Puro para LOE. Em (a) curvas de LOE, em (b) ajuste linear e R^2 e em (c) identificação de mínima dose detectável.

Fonte: Autor.

A MDD para LOE do $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:\text{Eu,Tb}$ (0,8 mol%) também foi estimada e é apresentada na figura 4.31. Neste estudo pode ser observado claramente o efeito da dopagem no incremento da intensidade luminescente da amostra, reduzindo a MDD de 42 mGy da amostra pura para 16 mGy na amostra dopada, conforme figura 4.31c. Afim de retratar fielmente o comportamento sublinear da amostra, a figura 4.31b foi ajustada linearmente na faixa de 0,08 a 16 Gy. Observa-se que mesmo com comportamento sublinear obteve-se um R^2 de 0.99728, enquanto que para a faixa de 0,08 a 2,4 Gy o ajuste foi mais adequado, com coeficientes de determinação de 0.99783.

Figura 4-31- MMD do $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:\text{Eu,Tb}$ (0,8 mol%) para LOE. Em (a) curvas de LOE, em (b) ajuste linear e em (c) identificação de mínima dose detectável.

Fonte: Autor

4.3.3.2 MDD: Aluminatos de Lítio

O estudo de MDD também foi realizado para o aluminato de lítio. Os resultados para TL-Vis das amostras pura e dopada podem ser analisados nas figuras 4.32 e 4.33, respectivamente. Para a estimativa da MDD foram utilizados os picos mais luminescentes das amostras. A proximidade de intensidade luminescentes para os picos de até 210 °C é uma característica peculiar dessas curvas. Entretanto, nota-se diferenças no comportamento de resposta às doses, como regiões de sublinearidade.

Figura 4-32- MMD do aluminato de lítio puro. Em (a) curvas TL-Vis em (b) ajuste linear e em (c) MDDs estimadas.

Fonte: Autor.

Conforme pode-se observar pela figura 4.32c, a MDD para o pico de 140 °C é de 62 mGy. Embora os picos de 65 e 203 °C estejam próximos em intensidade luminescente para doses acima de 0,16 Gy, observa-se que os mesmos ficaram

limitados pela menor dose de estudo que foi de 80 mGy, ou seja, há menor sensibilidade destes picos para baixas doses de radiação. Além disso, nota-se (figura 4.32b) que o pico de 140 °C não apresentou sublinearidade para a faixa total de doses estudadas (0,08 a 16 Gy) na qual pôde-se estimar um ajuste linear com $R^2=0.99878$. Já os picos de 65 e 203 °C devem ser ajustados numa faixa de doses menor para que se possa garantir a qualidade do ajuste. Com incremento da dose (16 Gy) também evidenciou-se a formação de uma “banda” na intensidade luminescente em ~370 °C

Na figura 4.33 pode-se notar que a MDD para o aluminato de lítio dopado reduziu significativamente para 2,2 mGy (pico de 211 °C) e 6,5 mGy (pico de 295 °C), ou seja, a incorporação do Tb na matriz aprimora o mecanismo luminescente da amostra aumentando e criando novos centros luminescentes o que deixou o aluminato mais sensível para baixas doses de radiação. Outro fato interessante é que o pico de 211 °C é mais sensível a baixas doses quando comparado aos picos de 140 e 184°C que tornam-se mais evidentes conforme o aumento da dose. Nota-se também que o pico de 70 °C apresenta comportamento menos regular, tornando-se mais definido a partir das doses de 1,6 Gy o que dificultou um ajuste linear para doses baixas de radiação. A MDD para 140 °C foi de 3,3 mGy e está apresentada isoladamente na figura 4.33c para melhor visualização.

Figura 4-33- MMD do aluminato de lítio dopada com Tb (0,2 mol%). Em (a) curvas TL-Vis em (b) ajustes lineares, em (c) MDDs estimadas dos picos de 211 e 295 °C e em (d) MDD isolada do pico de 140 °C.

Fonte: Autor.

Como na amostra anterior, com o incremento da dose (16 Gy) evidenciou-se a formação de uma banda na intensidade luminescente, nesta amostra em ~341 °C.

Comparada à amostra pura, embora a MDD tenha reduzido significativamente com a dopagem, nota-se que para o pico de menor MDD (pico de 211 °C) há piora na qualidade do ajuste linear para as doses de 0,08 a 2,4 Gy, o que ocorre devido à sublinearidade, que para esta amostra que se inicia em 0,8 Gy. Contudo, considerando a faixa de 0,08 a 0,8 Gy a qualidade do ajuste linear atinge 0.99830. O pico de 295 °C apresentou sublinearidade somente a partir de 8 Gy. Nota-se também que a partir desta dose a curva evidencia um pico em ~238 °C de baixa definição que se sobrepõe ao anterior em 211 °C. Além disso, fica mais claro para dose de 16 Gy a presença de uma banda de baixa intensidade em ~400 °C.

As figuras 4.34 e 4.35 apresentam os estudos da MDD da TL-UV do aluminato de lítio puro e dopado, respectivamente.

Figura 4-34- MMD do aluminato de lítio puro. Em (a) curvas TL-UV em (b) ajustes lineares e em (c) MDDs estimadas.

Fonte: Autor.

Como observado na figura 4.34c, a MDD do pico de 65 °C foi de 56 mGy enquanto que a do pico de 128 °C ficou abaixo do limite de detecção praticado neste estudo. O inconveniente do pico de 65 °C para esta faixa de doses utilizadas é que há baixa qualidade do ajuste linear entre 0,08 e 2,4 Gy. Similar ao que foi observado na TL-VIS deste aluminato, o efeito de sublinearidade inicia-se após a dose de 0,8 Gy.

No aluminato de lítio dopado, figura 4.35, a MDD estimada é menor para o pico de 65 °C (15 mGy), entretanto, a qualidade do ajuste também está aquém daquela que é normalmente reportada na literatura (HARVEY, KEARFOTT e RAFIQUE, 2015), provavelmente devido à supralinearidade. Para se obter ajustes melhores deve-se estreitar a faixa de calibração adotada, ou seja, limitar a janela de trabalho do

dosímetro já que mesmo para a faixa 0,08 – 2,4 Gy o ajuste foi inadequado. Também é possível invertê-la, utilizando-se altas doses de radiação ao invés de baixas, devendo-se considerar, portanto, dosímetros diferentes para diferentes escopos de atividades dosimétricas. Como no aluminato de lítio puro, o pico de 238 °C da dopada com Tb apresentou melhor definição somente a partir de 4,0 Gy inviabilizando o estudo na faixa adotada.

Figura 4-35- MMD do aluminato de lítio dopada com Tb (0,2 mol%). Em (a) curvas TL-UV em (b) ajuste linear e em (c) MDDs estimadas.

Fonte: Autor.

As figuras 4.36 e 4.37 apresentam o estudo de MDD para LOE dos aluminatos puros e dopados, respectivamente.

Figura 4-36- MMDs estimadas para a LOE do aluminato de lítio puro. Em (a) curvas LOE, em (b) qualidade do ajuste linear e em (c) MDD estimada.

Fonte: Autor.

A MDD da amostra pura foi de 23 mGy (figura 4.36c) enquanto que a MDD da amostra dopada ficou em 5 mGy (figura 4.37c). Como observado nas figuras 4.36b e 4.37b os aluminatos de lítio permitiram bom ajustes com coeficientes de 0.99976 e 0.99880 para a amostras pura e dopadas, respectivamente.

Figura 4-37- MMD estimada para a LOE do aluminato de lítio Tb (0,2 mol%). Em (a) curvas LOE, em (b) qualidade do ajuste linear e em (c) MDD estimada.

Fonte: Autor.

A tabela 4.1 reúne os principais dados extraídos do estudo de MDD. Como pode ser observado, a menor MDD na TL-VIS é de 2,2 mGy para o pico de 211 °C do aluminato de lítio dopado com Tb (0,2) e de 21 mGy para o aluminato de cálcio codopado com Eu,Tb (0,8) . Para TL-UV foi possível estimar somente doses para o aluminato de lítio. Este apresentou MDD de 52 mGy para o pico de 119 °C na dopagem com 0,2 mol% de Tb. Para o estudo de LOE, os aluminatos dopados apresentaram MDDs menores, sendo 16 e 5 mGy para aluminato de cálcio e lítio, respectivamente. As respostas mais lineares para TL pertencem ao pico de 135 °C para o aluminato de cálcio codopados (0.99991) e para LOE ao aluminato de lítio puro (0.99976) seguido pelo dopado (0.99880).

Tabela 4-1- Principais MDDs estimadas dos aluminatos de cálcio e lítio, puros e dopados, detectados na TL-Visível, TL-UV e LOE. Picos designados por traço (-) pertencem à amostra mas não foram utilizados.

TL-Vis				TL-UV			CW-LOE	
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	TL (°C) Exp	MMD (mGy)	R2	TL (°C) Exp	MMD (mGy)	R2		
	92 °C	52	0.999	90 °C	Baixa Intensidade Luminescente		MMD (mGy)	42
	216 °C	80	0.998				R2	0.998
	310 °C	131	0.999				Int. máx após 10h	8.98E+03
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ :Eu,Tb	TL (°C) Exp	MMD (mGy)	R2	TL (°C) Exp	MMD (mGy)	R2	CW-LOE	
	92 °C	21	0.999	90 °C	Baixa Intensidade Luminescente		MMD (mGy)	16
	135 °C	33	1.000				R2	0.997
	216 °C	108	0.999				Int. máx após 10h	11460.5
TL-Vis				TL-UV			CW-LOE	
LiAlO ₂	TL (°C) Exp	MMD (mGy)	R2	TL (°C) Exp	MMD (mGy)	R2		
	65 °C	80	0.989	65 °C	56	0.968	MMD (mGy)	23
	140 °C	62	0.999	128 °C	80	0.994	R2	0.999
	203 °C	80	0.998	-	-	-	Int. máx após 10h	1.37E+05
LiAlO ₂ :Tb	TL (°C) Exp	MMD (mGy)	R2	TL (°C) Exp	MMD (mGy)	R2	CW-LOE	
	140 °C	3.3	0.995	65 °C	15	0.971	MMD (mGy)	5
	211 °C	2.2	0.993	119 °C	52	0.999	R2	0.998
	295 °C	6.5	0.998	-	-	-	Int. máx após 10h	4.95E+05

Fonte: Autor.

A MDD de 5 mGy obtida na LOE do aluminato de lítio dopado confere com os valores citados em aplicações como imagem 2D-LOE por dose (JAHN, SOMMER, *et al.*, 2011) outrora apresentados na figura 2.13, seção 2.5.2.

4.3.4 Decaimento Natural: *Fading*

O estudo do decaimento natural da intensidade luminescente do dosímetro ou *fading*, como normalmente é conhecido, busca avaliar a perda de informação não intencional do dosímetro de acordo com o tempo transcorrido após irradiação do mesmo (OBERHOFER e SCHARMANN, 1979). Esse estudo é importante pois o efeito luminescente no qual as técnicas dedicadas de dosimetria TL e LOE se apoiam são baseadas em níveis metaestáveis de energia, ou seja, níveis que, com ou sem influência externa, podem voltar ao seu estado fundamental perdendo as informações outrora armazenadas. Igualmente, as curvas de calibração dos dosímetros são baseadas em função das intensidades luminescentes que se alteradas sem controle em um curto espaço de tempo podem, dependendo do escopo da aplicação dosimétrica, invalidar a leitura da dose real.

Os valores de *fading* reportados na literatura variam entre matrizes e entre picos de uma mesma matriz. Como por exemplo, o LiF: Mg que apresenta variação de 50% em 5 min da intensidade luminescente do pico de 70 °C e em 6 meses para o pico de 170 °C. Normalmente, o *fading* está associado à profundidade das armadilhas e às possíveis influências externas, como exposição óptica, umidade e a temperatura de armazenamento. Picos de baixa temperatura tendem a se formar em armadilhas rasas e são mais sensíveis às variações da temperatura ambiente no qual o dosímetro é armazenado, portanto, há maior probabilidade de transições energéticas desses picos quando comparados aos picos de alta temperatura. Por outro lado, em dosímetros como o CaF₂:Mn observa-se *fading* de 1% ao dia mesmo para o pico dosimétrico de 260 °C.

O estudo do *fading* neste trabalho foi realizado para um período de 10 h. Este curto período de tempo foi utilizado para permitir que as alíquotas utilizadas nas medições permanecessem dentro do equipamento e não sofressem alterações de massa, umidade, temperatura ou exposição involuntária a qualquer tipo de comprimento de onda. Entretanto, os resultados aqui obtidos devem ser confrontados com avaliações futuras em maiores intervalos de tempo após a irradiação, como dias e meses.

Na literatura há sugestões que os testes de *fading* não sejam computados nos primeiros 15 min após a irradiação, já que nesse intervalo o decaimento pode atingir 60% da intensidade inicial (YUKIHARA, MCKEEVER e AKSELROD, 2014).

Outrossim, que sejam realizados tratamentos térmicos após irradiações (BURGKHARDT e AND PIESCH, 1978) ou armazenamentos especiais em incubadora para controle de umidade de meio e temperatura ambiente (5 °C a 21 °C) (HARVEY, HAVERLAND e KEARFOTT, 2010).

Optou-se, neste trabalho, para o estudo básico e inicial de *fading*, em não interferir no processo de decaimento e simplesmente monitorá-lo sem intervenções ou aplicação de qualquer protocolo de controle para minimização de *fading*, medindo-o inclusive nos primeiros minutos após irradiação, período mais crítico dos mecanismos luminescentes.

Os tópicos 4.3.4.1 e 4.3.4.2 apresentam o estudo de *fading* realizado para o aluminato de cálcio e lítio, respectivamente. Ao final do tópico as tabelas 4.2 e 4.3 reúnem os principais dados obtidos no estudo do *fading* e uma síntese dos dados de MDD e *fading*, respectivamente.

4.3.4.1 *Fading*: Aluminatos de Cálcio

Para o estudo do *fading* foram utilizadas alíquotas mensuradas em diferentes tempos de pausa após a irradiação. Os intervalos de medições foram de 1, 10, 60 e 600 minutos após a irradiação.

A figura 4.38a apresenta os pontos de decaimento da intensidade luminescente TL-Vis dos picos do aluminato de cálcio puro e a figura 4.38b apresenta os pontos de decaimento da máxima intensidade do sinal LOE dessa amostra.

Devido à baixa intensidade luminescente da TL-UV desse aluminato os resultados de *fading* foram suprimidos.

Figura 4-38- *Fading* mensurado do $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ Puro na (a) TL-Vis e na (b) LOE.

Como pode ser observado (figura 4.38a) o pico de 92°C apresenta maior *fading* no período estudado, apresentando sinal remanescente de ~5,49% da intensidade inicial, seguido do pico de 310 °C com sinal remanescente de ~58,98% e do pico de 216°C que manteve 95,09% de seu sinal inicial. A LOE (figura 4.38b) manteve ~11% do sinal inicial, no entanto, cabe ressaltar que mesmo após perda de 88,39% do sinal, a intensidade LOE após 10 h permanece elevada.

No aluminato codopado Eu,Tb (0,8), apresentado na figura 4.39a (TL-Vis) e 4.39b (LOE), o pico de 92°C também apresentou o maior *fading*, mantendo apenas 1,58% de seu sinal inicial, seguido do pico de 135 °C que apresentou sinal remanescente de 42,61% e do 216 °C que embora seja mais intenso que pura, manteve apenas 56,73%, enquanto que naquela, este pico mantinha 95,09% após 10 h. Este pico mostra que há influência da codopagem na formação de seu sinal luminescente. Embora a intensidade luminescente permaneça alta, a formação de novos níveis energéticos atuando como centros de recombinação após a dopagem decaem mais rapidamente em relação à matriz pura, cujo sistema luminescente pode ser composto pelos próprios íons de Ca^{2+} oriundos das cavidades do C_{12}A_7 que tendem a se comportar como centros F^+ , uma vez que cada ânion de O^{2-} coordena 6 átomo de Ca^{2+} (HAYASHI, S. e KAMIYA, 2002). A LOE, além de mais intensa, manteve 15,77% de seu sinal inicial, aproximadamente 4% a mais comparada à pura.

Figura 4-39- *Fading* mensurado do $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:\text{Eu,Tb}$ (0,8) na (a) TL-Vis e na (b) LOE.

Fonte: Autor.

4.3.4.2 Fading: γ -LiAlO₂

A figura 4.40 apresenta o estudo do *fading* realizado para o aluminato de lítio puro. Nota-se, pelas figuras 4.40a,b que similar ao aluminato de cálcio, o pico de 65 °C na TL-Vis e TL-UV apresentou *fading* de 100%, ou seja, extinguindo-se por completo. Os picos de 140 e 203 °C mantiveram 98,54 e 98,29% de seu sinal inicial, respectivamente, após 10 h. O pico de TL-UV de 128°C manteve 43,53% de seu sinal, já a LOE manteve 87,38% (apresentado, portanto, *fading* de ~13%) do sinal inicial com alta intensidade luminescente remanescente. Estes resultados apresentam razoável similaridade com os obtidos por (LEE, PRADHAN, *et al.*, 2012) no estudo da LOE, que observou 17% de *fading* após 10 h de irradiação no LiAlO₂ puro produzido pelo método da fusão.

Figura 4-40- *Fading* mensurado do aluminato de lítio na (a) TL-Vis , (b) TL-UV e (c) LOE.

Fonte: Autor.

O estudo do *fading* do aluminato de lítio dopado com Tb (0,2), apresentado na figura 4.41, mostrou que para TL-UV (figura 4.41b) somente o pico de 119 °C mantém parte de sua intensidade inicial (41,39 %). A LOE (figura 4.41c) manteve 44,8% de sua intensidade, entretanto, mesmo após *fading* de 55,20% a intensidade é aproximadamente 4 vezes a LOE da pura.

Ao estudar o *fading* de uma amostra espera-se que a intensidade luminescente do sinal mantenha-se constante ou decaia após intervalos de tempos pós-irradiação, como no pico de 211 °C do aluminato de lítio dopado (figura 4.41a) que apresentou *fading* de 87,63%. Entretanto, no aluminato de lítio dopado, após o período máximo de pausa pós-irradiação, observou-se um aumento de 51% e 10,75% da intensidade luminescente inicial dos picos de 140 °C e 295°C (figura 4.41b), respectivamente. Para esclarecimento deste fenômeno serão necessários outros experimentos, contudo, presume-se que estejam ocorrendo transferências energéticas entre armadilhas de diferentes níveis de energia e profundidades, possivelmente entre picos profundos e os picos de 140 °C e 295 °C, sendo essas transferências não radioativas mas observadas nos picos cujos centros de recombinação são radioativos.

Figura 4-41- *Fading* mensurado do aluminato de lítio dopado com Tb (0,2) na (a) TL-Vis , (b) TL-UV e (c) LOE.

Fonte: Autor.

As tabelas 4.2 e 4.3 reúnem os principais dados do estudo de *fading*, MMD e R^2 incluindo a Intensidade Luminescente Final (Int. Final) de cada medição CW-LOE dos aluminatos de cálcio e lítio, respectivamente. Os menores decaimentos observados foram do aluminato de lítio puro na TL-Vis nos picos de 140 e 203 °C seguido do pico de 216 °C do aluminato de cálcio puro. O menor *fading* da LOE também pertence ao aluminato de lítio puro, entretanto, no aluminato de lítio dopado a intensidade luminescente final é ~4 vezes maior que o puro.

Os resultados da LOE apresentaram alta intensidade luminescente mesmo após o elevado *fading* observado. Deve-se considerar, entretanto, como mencionado anteriormente, que provavelmente mais de 60% deste *fading* constatado nos primeiros minutos após a irradiação refere-se à estabilização e equilíbrio de cargas que o processo de irradiação ocasiona (YUKIHARA, MCKEEVER e AKSELROD, 2014). Por outro lado, a utilização desses materiais altamente luminescentes pode abrir campo para aplicações de Radiografia Computadorizada na qual aceita-se matrizes cujo *fading* usualmente chega a 25% na primeira hora (LEBLANS, VANDENBROUCKE e WILLEMS, 2011). Considera-se também a facilidade que a técnica da LOE possibilita para as medições da dosimetria *in vivo* (JURSINIC e YAHNKE, 2011).

Tabela 4-2- Principais estimativas de *fading*, MMD e R^2 dos aluminatos de cálcio puro e codopado com Eu,Tb detectados na TL-Visível CW-LOE.

TL-Vis					CW-LOE (470 nm)	
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	TL (°C) Exp	<i>fading</i> 10h	MMD (mGy)	R ²		
	92°C	94.51%	52	0.999		
	216 °C	4.91%	80	0.998		
	310 °C	41.02%	131	0.999		
				<i>fading</i> 10h	88.39%	
				MMD (mGy)	42	
				R2	0.99807	
				Int. máx após 10h	8.98E+03	
TL-UV						
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ :Eu,Tb	TL (°C) Exp	<i>fading</i> 10h	MMD (mGy)	R ²	CW-LOE (470 nm)	
	92 °C	98.42%	21	0.999		
	135 °C	57.39%	33			
	216 °C	43.27%	108	0.999		
				MMD (mGy)	16	
				R2	0.99728	
				Int. máx após 10h	11460.5	

Tabela 4-3- Principais estimativas de *fading*, MMD e R² dos aluminatos de lítio puro e dopado, detectados na TL-Visível, TL-UV e CW-LOE.

	TL-Vis				TL-UV				CW-LOE (470 nm)	
	TL (°C) Exp	Fad. 10h	MMD (mGy)	R ²	TL (°C) Exp	Fad. 10h	MMD (mGy)	R ²		
LiAlO ₂	65 °C	100.00%	80	0.989	65 °C	100.00%	56	0.968	Fad. 10h	12.62%
									MMD (mGy)	23
	140 °C	1.46%	62	0.999	128 °C	56.47%	80	0.994	R2	0.999
	203 °C	1.71%	80	0.998	238 °C	Baixa Intensidade			Int. máx após 10h	1.37E+05
LiAlO ₂ :Tb	140 °C	x1.51	3.3	0.995	65 °C	100.00%			Fad. 10h	55.20%
	211 °C	87.63%	2.2	0.993	119 °C	58.61%	52	0.999	MMD (mGy)	5
	295 °C	x1.10	6.5	0.998	238 °C	Baixa Intensidade			R2	0.998
									Int. máx após 10h	4.95E+05

Fonte: Autor.

4.3.5 Estabilidade Térmica do Sinal LOE

O estudo da estabilidade térmica auxiliou na interpretação dos tipos de armadilhas que compõe o sinal LOE além de permitir identificar a partir de quais temperaturas de tratamento térmico a LOE torna-se instável (BULUR e YELTIK, 2010). Desta forma, as amostras dopadas e já selecionadas dos estudos anteriores, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:\text{Eu,Tb}$ (0,8) e $\gamma\text{-LiAlO}_2:\text{Tb}$ (0,2), foram comparadas às puras de sua série.

Neste estudo, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos de 50 a 330 °C, num passo de 10 °C por 10 s pós-irradiação com dose de 5,6 Gy. Foi detectada CW-LOE (contínua) no UV com estimulação azul de 0 a 100 s. Entre uma medição e outra foram realizados tratamentos térmicos em 450 °C na própria leitora por 10 s para limpar totalmente possíveis sinais remanescentes do processo de irradiação.

A figura 4.42 apresenta a estabilidade térmica dos aluminatos de cálcio puro e dopado. Os eixos foram simbolicamente interrompidos para incluir a escala logarítmica e permitir melhor visualização de diversos aspectos da curva.

As detecções CW-LOE para cada temperatura de tratamento térmico estão dispostas nas figuras 4.42 a,b. As figuras 4.42 c,d apresentam o comportamento de cada ponto específico da curva LOE para os primeiros segundos de detecção LOE (0,0-0,4 s), instantes finais (99,6-100 s) e para a integral do sinal. O alinhamento destes pontos foi estrategicamente proposto para evidenciar quaisquer comportamentos de possíveis transições energéticas ou regeneração do sinal.

Os gráficos inseridos nos detalhes das figuras apresentam os valores normalizados em função do valor de intensidade luminescente da leitura realizada em temperatura ambiente (RT). Convém mencionar que nos gráficos internos da figura 4.42 c,d a dispersão do background também está normalizada em função do próprio background da curva RT, portanto, valores de background acima dos obtidos para os pontos iniciais (0-0,4 s) ou mesmo para a integral do sinal não traduzem a intensidade observada na curva LOE mas representam a dimensão da variação dos mesmos.

Conforme pode ser notado pelas figuras 4.42 c,d, ambas amostras apresentam mais de 50% de queda de sua intensidade inicial após 80 °C de tratamento térmico se considerados os pontos iniciais da medição (0-0,4 s), sendo que a amostra codopada apresentou estabilização de ~25% de sua intensidade de 130 °C até a temperatura final de tratamento utilizada, 330 °C, enquanto que a intensidade do aluminato puro

(figura 4.42c) apresentou leve estabilização em ~5% de sua intensidade inicial entre 130 e 160 °C puro e depois decaiu gradativamente com o incremento da temperatura do tratamento. Estes valores levam em consideração o ponto inicial da curva (0-0,4 s) a temperatura ambiente (RT), entretanto, considerando como ponto de normalização a temperatura de 50 °C de tratamento térmico afim de equalizar quaisquer variações na temperatura de referência, os sinais remanescentes das amostras seriam de ~20 e ~32% para amostras puras e codopadas, respectivamente. Embora a integral do sinal aparente ter o perfil dos pontos iniciais da curva, observa-se diferenças na composição final do sinal, já que mesmo com 330 °C de tratamento térmico o sinal CW-LOE apresenta ~36% (integral) de sinal remanescente para o aluminato de cálcio puro, enquanto que os pontos iniciais da curva, provavelmente regidos por armadilhas diferentes com constantes de decaimento diferentes, decaem gradativamente.

Figura 4-42- Estabilidade Térmica da LOE para o aluminato de cálcio puro (a), codopado (b) e perfis dos principais pontos das curvas LOE de cada tratamento térmico para o aluminato puro (c) e codopado (d) incluindo normalização no gráfico combinado interno.

Fonte: Autor.

No aluminato codopado, entretanto, ambos (os pontos iniciais e a integral da curva) apresentam sinal remanescente elevado em 330 °C. Logo, mesmo com 330 °C há participação de diferentes armadilhas que compõe o sinal LOE com diferentes constantes de decaimento para ambas as amostras. Além disso, observa-se que principalmente para o aluminato de cálcio puro, na integral do sinal, há regiões distintas de estabilização, o que apoia a hipótese anterior. Estes intervalos de estabilização sugerem que o sinal de LOE está sendo formado em diferentes níveis de armadilhas que aprisionam as cargas do processo de irradiação, estas, quando recebem energia suficiente oriunda da temperatura do tratamento, voltam, regidas por diferentes constantes de tempos de recombinação, à sua condição inicial de estabilidade antes da irradiação

Não foram relacionadas interações de transições energéticas pela observação dos pontos finais da curva LOE (99,6 – 100 s). Estes pontos apresentam-se na forma de dispersão aproximada do valor de background obtido da curva a temperatura ambiente (RT).

Cumprе ressaltar que, conforme já mencionado, a TL-UV destes aluminatos é de baixa intensidade, fato que inviabilizou a apresentação de curva de calibração para as doses utilizadas e os estudos de *fading* da TL-UV. Entretanto, utilizando-se de estimulação óptica, obtém-se alta intensidade luminescente LOE na mesma janela de detecção (UV), o que pode sugerir elevada seção de choque de fotoionização (σ) das armadilhas deste aluminato, incluindo a própria seção de choque dos terras-raras (para o aluminato codopado), já que a taxa de estimulação dos elétrons aprisionados nas armadilhas para a banda de condução depende proporcionalmente da seção de choque da fotoionização e do fluxo de fótons incidente (Φ), conforme discutido no tópico 2.5.1.

A figura 4.43 apresenta o estudo de estabilidade térmica para os aluminatos de lítio puro e dopado com Tb. Como no aluminato de cálcio, os eixos foram simbolicamente interrompidos para incluir a escala logarítmica. As curvas 4.43 c,d comparam os pontos iniciais (0- 0,4 s) da curva LOE com os finais (99,6 -100 s), bem como a integral dos sinais.

O aluminato de lítio puro (figura 4.43a) apresentou um comportamento divergente das outras amostras analisadas. Como pode ser notado, a intensidade do sinal LOE para os instantes iniciais da curva (0-0,4 s) apresentou ganho luminescente de aproximadamente 2 vezes a intensidade inicial. O ganho ocorreu entre as temperaturas de 70 e 140 °C de tratamento térmico tendo seu pico em 110 °C coincidindo exatamente com o intervalo de queda na integral do sinal e dos pontos finais da LOE (figura 4.43c, curva vermelha 99.6 -100 s) que também foram incrementados com a temperatura, ou seja, é evidente a ocorrência de transições energéticas entre esses diferentes níveis de armadilhas. Nota-se pelos decaimentos LOE (figura 4.43a) que esse ganho nos pontos finais se apresenta para os tempos de exposições acima de 10 s de detecção. Logo, há efeito de ganho por estimulação óptica e por estimulação térmica. Após uma redução de ~53% em 160 °C o sinal volta aumentar em intensidade luminescente apresentando novo ganho de ~40% após o 2.º vale entre as temperaturas de 160 e 240 °C tendo seu pico em 220 °C quando definitivamente tende a zero.

A figura 4.43e exemplifica o efeito observado com um possível modelo de bandas. O modelo simplificado mostra duas armadilhas profundas que equivalem aos dois níveis observados de regeneração do sinal e uma armadilha principal responsável pela LOE. Essas armadilhas profundas aprisionam cargas durante o processo de irradiação e com o incremento da temperatura de tratamento térmico são estimuladas e recombina-se na armadilha principal da LOE que é estimulada opticamente. Essas transições também tendem a ocorrer parcialmente nos tempos de LOE acima de 10 s como observado na figura 4.43 a, portanto, é possível inferir que estas armadilhas são térmicas e opticamente ativadas. Consideradas as proporções observadas pela integral do sinal, nota-se a possível participação de armadilhas em diferentes níveis de profundidade (ap1 e ap2, figura 4.43e) colaborando individualmente ou simultaneamente nas formações das transições energéticas 1 e 2, respectivamente.

Figura 4-43- Estabilidade Térmica da LOE para o aluminato de lítio puro (a), dopado (b). Em (c) e (d) perfil dos principais pontos da LOE incluindo normalização no gráfico combinado interno e em (e) possível modelo de bandas simplificado para exemplificar o efeito. Em (1) há criação de pares elétrons lacunas no processo de irradiação, (2) captura de cargas pela armadilha principal, (3) captura de cargas pelas armadilhas profundas ap1 e ap2, (4) recombinação no centro luminescente -LOE- e (5) transição energética pelo tratamento térmico e tempos LOE > 10 s no aluminato de lítio puro.

Fonte: Autor.

Com o aumento da temperatura de tratamento térmico a tendência é o esvaziamento de todas as armadilhas do aluminato, portanto, a intensidade luminescente volta a cair. Convém ressaltar que a intensidade LOE deste aluminato é consideravelmente superior aos picos de TL-UV mesmo antes das transições energéticas ocorrerem.

O aluminato de lítio dopado com Tb (0,2), figura 4.43e, também apresentou efeito de ganho de ~17% de luminescência entre 50 e 110 °C para os pontos iniciais da curva (0-0,4 s), contudo, de menor proporção se comparado à pura, possivelmente devido à incorporação dos dopantes e parcial aniquilação destas armadilhas profundas. De 110 a 180 °C a intensidade luminescente manteve ~73,3 % de sua intensidade e entre 180 e 240 °C tem sua queda tendendo a zero. A integral do sinal apresentou suavização da queda a partir de 200 °C e sinal remanescente de ~15% após 330 °C, possivelmente oriundo de armadilhas de menor seção de choque.

4.3.6 Variação da Potência de Iluminação da LOE

Neste estudo observou-se o comportamento do sinal de LOE com a variação da potência de iluminação dos LEDs azuis da estimulação na detecção CW-LOE. Como mencionado anteriormente, a taxa de estimulação dos elétrons aprisionados nas armadilhas para a banda de condução depende do produto da seção de choque da fotoionização e do fluxo de fótons incidente (Φ). De acordo com o fabricante da ®Risø, equipamento utilizado para a leitura da TL e da LOE, são fornecidos $80 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ por 28 LEDs com banda de emissão centrada em 470 nm (RISO DA-20, 2015). A variação da potência de estimulação foi realizada no passo de 10 % a partir de 5% de potência inicial e com passos de 5% entre 85 e 100 %. Os resultados das curvas LOE do aluminato de cálcio puro e codopado são apresentados na figura 4.44.

Figura 4-44- Variação da potência de iluminação da estimulação da LOE azul. Em (a) e (b) são apresentadas as curvas de LOE dos aluminatos de cálcio puro e codopado com Eu,Tb (0,8). Em (c) e (d) a intensidade luminescente detectada para os pontos iniciais (0-0,4s) da LOE e finais (99,6-100s).

Fonte: Autor

Conforme observado (figura 4.44c), há forte dependência (praticamente linear, $R^2=0,9895$) da intensidade luminescente da amostra codopada (Eu,Tb) com a variação da potência do LEDs durante toda a faixa estudada. Este efeito não ocorre para a amostra pura que a partir de 55% de potência de iluminação apresentou aumento de apenas 8% de sua intensidade luminescente detectada nos pontos iniciais da curva e menor valor de intensidade em tempos longos (100 s). A relação da potência de estimulação ideal pode representar uma vantagem se considerada menor interferência de ruído/background (tempo longos 100 s) inclusive na determinação de MDDs ou aplicações afins. Desta forma, presume-se que esta dependência está relacionada ao processo de dopagem o que apoia a hipótese de aprimoramento do mecanismo luminescente decorrente da inserção dos terras-raras na matriz e possível cooperação entre as espécies. Desta observação, infere-se basicamente duas possibilidades, sendo uma delas baseada na discussão do tópico 4.3.1: (i) o mecanismo luminescente aprimorado está associado às substituições de íons de Ca^{2+} pelos respectivos terras-raras utilizados Eu^{3+} e Tb^{3+} , o que ocorre devido à proximidade de raio iônico, 0,95 e 0,92 Å entre estes elementos e o Ca^{2+} (0,99 Å) na configuração do C_{12}A_7 . Este fenômeno foi relatado por (LOKESWARA REDDY, RAMA MOORTHY, *et al.*, 2014) na dopagem e codopagem de YAB com Eu,Tb em função dos difratogramas obtidos e praticamente inalterados após a dopagem e por (TÖLDSEPP, AVARMAA, *et al.*, 2010) nas substituições de Ca^{2+} por íons de Ce^{3+} , os quais, de acordo com os autores, introduziram novos tipos de centros com diferenças nas propriedades espectrais da banda luminescente do composto; (ii) possivelmente associada a este trabalho, na qual o aprimoramento está ligado às formações de novas fases nos aluminatos em menores quantidades e provenientes das codopagens, conforme constatado nos resultados de difração de raios X e na formação de compostos do tipo $\text{CaEuAl}_3\text{O}_7$ ou $\text{CaTbAl}_3\text{O}_7$. Esta hipótese está claramente associada ao efeito da dopagem no aluminato de lítio (discutido à frente), no qual observa-se, pela difração de raios X, a significativa presença da nova fase decorrente da dopagem com Tb, e no MEV a presença desta fase na superfície dos grãos, conforme apresentado no tópico 4.2.2.

A relação entre o aprimoramento da intensidade luminescente e a formação de novas fases que se apresentam superficialmente ao grão tem sido reportada em diversos trabalhos do grupo, dentre estes (GONÇALVES, TATUMI, *et al.*, 2015) em que pode-se notar nanocristais de ~50 nm de $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ em amostras de $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$

quando dopadas com Yb. A formação de nanocristais de $\text{Tb}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$ e AlNd com tamanhos médios de ~ 200 nm sinterizados à superfície dos grãos também foi reportada em (TATUMI, VENTIERI, *et al.*, 2012) na dopagem de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com Tb e Nd, respectivamente.

A figura 4.45 apresenta o estudo de variação de potência dos LEDs para o aluminato de lítio. Como pode ser notado (figura 4.45c), tanto o aluminato puro quanto o dopado com Tb (0,2) apresentaram dependência com variações de potência até 75%, ponto a partir do qual, ambos aluminatos apresentaram incrementos em suas intensidades luminescentes menores que 10%. No entanto, a figura 4.45d, como no estudo de estabilidade térmica do sinal LOE, também evidencia o aumento incomum do background do aluminato de lítio puro conforme o aumento da intensidade luminescente de estimulação. Novamente pode-se pressupor a transferência energética entre armadilhas de diferentes profundidades e a armadilha principal com o aumento da intensidade de fótons incidentes e consequente estimulação, conforme modelo de bandas proposto na figura 4.43e.

Figura 4-45- Variação da potência de iluminação da estimulação da LOE azul. Em (a) e (b) são apresentadas curvas de LOE dos aluminatos de lítio puro e dopado com Tb (0,2). Em (c) e (d) a intensidade luminescente detectada para os pontos iniciais (0-0,4s) da LOE e finais (99,6-100s).

Fonte: Autor.

Cabe observar que de acordo com as características construtivas do equipamento, com a estimulação azul e a detecção UV é natural que se apresente nas detecções valores de background para a LOE maiores que os backgrounds observados na TL. Isto ocorre porque os comprimentos de onda da estimulação e da detecção se sobrepõem parcialmente, conforme pode ser observado na figura 4.46.

Figura 4-46- Medições de Espectro de emissão da estimulação azul comparada às transmissões dos filtros U-340 e GG-420 (não utilizado neste trabalho). É possível notar uma cauda oriunda da banda dos LEDs azuis que pode ser detectada pelo U-340.

Fonte: Adaptado de (BØETTER-JENSEN, WINTLE e MCKEEVER, 2003).

Como nota-se, há pequenos ruídos da estimulação entre 350 e 390 nm na banda de detecção, o que explica o aumento do background para esta técnica. Entretanto, tal evento distingue-se do que se têm observado nas amostras de aluminato de lítio puro que apresentaram a curva LOE com estágios e intensidades luminescentes diferentes ao longo do tempo e após a dose, ou seja, uma característica diferenciada dos possíveis backgrounds decorrentes do sistema.

4.3.7 Tm-Tstop

O Tm-Tstop é uma metodologia prática utilizada como apoio nas considerações e avaliações do número de picos, temperatura de posicionamento e da ordem de cinética de cada pico (MCKEEVER, 1985) (FURETTA, 2003). A ideia fundamental é isolar cada pico da curva TL por meio de ciclos de tratamentos térmicos parciais. Desta forma, a amostra foi (i) irradiada com 5,6 Gy; (ii) aquecida com taxa linear até a temperatura Tstop que é a menor temperatura do início do primeiro pico, neste estudo, a partir de 50 °C; (iii) resfriada rapidamente até a temperatura ambiente utilizando atmosfera de N₂; (iv) lida normalmente para TL até 450 °C com taxa de 5°C.s⁻¹; (v) submetida ciclicamente aos passos anteriores em intervalos de 10 °C até 400 °C. Para traçar o gráfico Tm-Tstop considera-se como Tm a temperatura em que o pico em análise apresenta a intensidade TL máxima e Tstop a temperatura de tratamento térmico utilizado. A figura 4.47 apresenta o estudo do aluminato de cálcio na TL-Vis.

O aspecto da curva Tm-Tstop é sempre ascendente e para direita, uma vez que o eixo Tm marca as temperaturas reais identificadas nos picos das curvas TL de acordo com a sua máxima intensidade e o eixo Tstop marca, crescentemente, os tratamentos térmicos parciais executados.

Como mencionado, curvas TL com muitos picos tornam-se difíceis de analisar devido às sobreposições dos mesmos. A análise do gráfico Tm-Tstop consiste em identificar as áreas planas (chamadas de platô, “*plateau*”) formadas pelos pontos dos tratamentos térmicos e suas respectivas temperaturas de posicionamento (Tm). Cada região de platô corresponde aproximadamente à temperatura do pico. O aumento gradual de Tm no final do platô indica que a cinética TL tem ordem maior que 1. Picos de 1.^a ordem mostram um aumento mais abrupto na transição para a próxima região de análise. Entretanto, quando há excessivas sobreposições de picos, esse aumento tende a ser suavizado, mesmo para picos de cinética de 1.^a ordem (YAZICI, CHEN, *et al.*, 2002). Nas análises dos estudos de Tm-Tstop é normal referir-se aos picos pela ordem de exposição na curva, pico 1, pico 2, pico 3 e assim sucessivamente. Esse procedimento é adotado prevendo as transições, sobreposições e os deslocamentos de um mesmo pico. Nesta discussão, foram utilizadas, sempre que possível, as duas formas de identificação, ordem e temperatura.

A figura 4.47b apresentou três áreas demarcadas com os correspondentes picos analisados. Nesta curva é possível observar que a região correspondente ao pico 1

apresentou crescimento gradual em T_m , ou seja, este pico certamente tem ordem de cinética $b > 1$ considerando o modelo de cinética de ordem geral. A região correspondente ao pico 2 apresenta uma área de platô, no entanto, a transição suave deixa provável um comportamento de cinética de ordem geral $b > 1$, bem como a sobreposição de mais de um pico. A mesma análise pode ser aplicada à região correspondente ao pico 3 que embora apresenta um platô com maior definição também teve sua transição suavizada, sugerindo cinética de ordem geral possivelmente próxima a 1.

Figura 4-47- T_m - T_{stop} no Visível dos aluminatos de cálcio puro (a, b) e dopado com Eu,Tb (0,8) (c,d). Passos de 10 °C entre os ciclos. RT representa a temperatura ambiente.

Fonte: Autor.

Em um olhar holístico, este T_m - T_{stop} revela a presença de pelo menos 3 regiões distintas na faixa estudado que denotam ligeiras subdivisões demarcadas ao término de cada transição, as quais possivelmente representam picos sobrepostos. Alguns valores de tratamentos térmico não resultaram em intensidades luminescentes suficientes para distinguir os picos de alta temperatura do ruído, motivo pelo qual as figuras com os pontos representativos do T_m - T_{stop} foram adaptadas nas janelas de

temperaturas com resoluções adequadas para análise. Além disso, há maior interesse nos picos menores que 400 °C, já que este representa um limite razoável de temperatura de trabalho para TL, facilitando a leitura dos dosímetros e equipamentos necessários. Contudo, seria possível definir estes picos de alta temperatura com valores mais elevados de doses de radiação, entretanto, devido às diferentes ordens de cinética das armadilhas destes materiais, ocorreriam mudanças nas faixas de temperaturas dos picos devido às altas doses de radiação. Diferentes metodologias podem ser futuramente empregadas para delimitação precisa de tais picos (YAZICI, CHEN, *et al.*, 2002).

O aluminato de cálcio codopado com Eu,Tb (0,8) apresentado nas figuras 4.47c,d mostrou claramente a diferença típica entre as cinéticas quando comparado ao puro. Nota-se quatro regiões que gradualmente crescem ao longo de T_m , provavelmente referentes a cinco (ou mais) picos sucessivos com comportamentos de cinéticas de 2.^a ordem ou de ordem geral com $b \sim 2$. Nota-se também a presença de um pico em alta temperatura (>450 °C) cujo posicionamento permanece indefinido.

A figura 4.48 mostra o T_m - T_{stop} na TL-VIS realizado para o aluminato de lítio. As figuras 4.48 a,b apresentam o estudo T_m - T_{stop} do aluminato de lítio puro e figuras 4.48c,d do dopado com 0,2 mol% de Tb. Nas figuras 4.48 e,f é possível notar o fenômeno de transferência energética observado no aluminato de lítio dopado com Tb.

O aluminato de lítio puro apresenta no mínimo seis regiões ligeiramente demarcadas ao longo dos pontos T_m - T_{stop} , sendo que as duas primeiras crescem gradualmente no intervalo T_m de 65 a 170 °C, com posterior transição até 200 °C de onde pode-se observar outras duas regiões que se elevam gradativamente até duas novas regiões a partir de ~ 300 °C. Nesta curva, é irregular a determinação dos platôs. De acordo com a observação das curvas TL (figura 4.48a) nota-se que os picos 1 e 2 são regidos por cinética de 2.^a ordem pois mudam seu posicionamento gradualmente com o tratamento térmico. Os picos 3 e 4, outrora referidos como 203 e 304 °C, apresentam suavizações nas transições que podem estar associadas às sobreposições de outros picos nesta faixa de temperatura, ou seja, essas transições indicam que mais de quatro picos podem estar compondo este sinal, como por exemplo, picos entre 203 e 304 °C. Dois aspectos interessantes foram notados na figura 4.48a; (i) antes dos tratamentos térmicos, há presença proeminente do pico em 65 °C que após o tratamento com 50 °C desaparece; (ii) o pico de 203 °C apresentou

crecimento de 20% na sua intensidade luminescente com o incremento do tratamento térmico até 140 °C, ponto a partir do qual a luminescência volta a cair. Notavelmente após a queda do pico de 65 °C, os picos sucessivos sofrem um ligeiro aumento em suas intensidades luminescente a partir do tratamento de 50 °C que cresce gradualmente (até 20%) com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Figura 4-48- T_m-T_{stop} no Visível dos aluminatos de lítio puro (a, b) e dopado com Tb (0,2) (c,d,e,f). Passos de 10 °C entre os ciclos. As figuras (e,f) representam a figura “c” dividida para temperaturas até 140 °C e pós 140 °C permitindo melhor visualização. RT representa a temperatura ambiente.

Fonte: Autor.

Devido ao comportamento de cinética de 2.^a ordem constatado nos posicionamentos entre 60 e 180 °C em T_m é provável a transferência energética e forte rearmadilhamento de cargas entre os picos posicionados em baixa temperatura (65 e 140 °C) que seguem desvanecendo-se com o aumento do tratamento térmico o que também justificaria o aumento de ~5% notado em ~100 °C (figura 4.48a) nos tratamentos térmicos até 70 °C.

Em relação ao T_m-T_{stop} do aluminato de lítio dopado com Tb (0,2 mol%), figura 4.48 c,d, deve-se ressaltar a complexidade da curva, envolvendo possíveis 5 regiões entre sobreposições, transições suavizadas e platôs. Na figura 4.48d pode-se destacar: 1.^a região de gradual elevação correspondente aos picos 1 e 2, outrora referidos em 70 e 100 °C, cinética de ordem geral; 2.^a região de elevação gradual envolvendo o pico 3 (~140 °C); 3.^a região que embora apresente o início de um platô, provavelmente segue mascarada pela sobreposição do pico 4 em 184 °C; 4.^a região com a presença do pico 5 (211 °C) que considerando a queda suavizada da curva TL sugere a participação de um pico não evidente e sobreposto; 5.^a região proveniente da transição abrupta e marcada a partir de 295 °C, pico 6, seguindo gradativamente nas temperaturas de tratamentos térmicos elevadas e delimitadas ligeiramente por 320°C e 360 °C regidos por uma cinética de ordem geral. É possível estimar a presença de pelo menos 8 picos na composição deste sinal.

Além de destacar o comportamento dos picos, esse estudo revelou outro fenômeno inesperado que ocorreu entre os ciclos de tratamentos térmicos utilizados, desta vez para a TL-VIS, ainda mais acentuado e evidente que aquele observado no aluminato de lítio puro. Neste, nota-se que a luminescência do aluminato é incrementada conforme aumento do tratamento térmico até a temperatura 150 °C, a partir da qual a intensidade luminescente passa a cair. O fenômeno pode ser observado nas figuras 4.48 e,f, nas quais as curvas experimentais (figura 4.48 c) foram divididas em duas partes: até 140 °C (figura 4.48 e) e a partir de 140 °C (figura 4.48 f). Embora os ciclos de tratamentos térmicos estejam atuando normalmente e aniquilando os picos conforme sua aproximação do início da “base” do pico, há aumento das intensidades luminescentes dos picos remanescentes até o tratamento térmico de 150 °C. A figura 4.49 resume o efeito observado.

Figura 4-49- Transferência Energética TL-VIS no aluminato de lítio dopado com 0,2 mol% de Tb.

Fonte: Autor.

O efeito observado pode ser remetido a um modelo de banda similar ao proposto anteriormente no estudo de estabilidade térmica (figura 4.43e). Contudo, observa-se que as transições entre as armadilhas profundas e as principais (já que esta amostra apresenta múltiplos picos) também são ativadas termicamente e há contribuição dos picos de armadilhas rasas no efeito de rearmadilhamento dos picos posteriores.

A figura 4.50 apresenta o estudo do Tm-Tstop realizado no UV para o aluminato de lítio. Devido à baixa intensidade luminescente do aluminato de cálcio na TL-UV este estudo só pôde ser aplicado ao aluminato de lítio. Neste último, foram plotados somente os dados até o Tstop de 200 °C devido à baixa resolução da curva experimental para valores acima desta temperatura. Aqui também pode ser observada a presença proeminente do pico de 65 °C antes dos tratamentos térmicos, conforme figura 4.50a,c. Pela figura 4.50b é possível notar que o aluminato de lítio puro apresenta uma região correspondente ao pico 1, notavelmente com cinética de 2.^a ordem, outra região de transição suave ligada ao pico 2 e a última região entre 170 e 260 °C claramente com cinética de 2.^a ordem ou b~2. Já o aluminato dopado, figura 4.50 d, apresentou uma transição gradual em toda a região estudada o que se relaciona à sobreposição de picos com ordem de cinética b>1. Em ambas as curvas é possível estimar pelo menos a presença de 4 picos iniciais até ~225 °C. Por este estudo fica incerta a quantidade de picos a partir desta temperatura.

Na TL-UV dos aluminato de lítio não foram observadas transferências energéticas responsáveis por elevações nas intensidade luminescentes dos picos após os tratamentos térmicos.

Figura 4-50- Tm-Tstop no UV dos aluminatos de lítio puro (a, b) e dopado com Tb (0,2) (c,d). Passos de 10 °C entre os ciclos. RT representa a temperatura ambiente.

Fonte: Autor

4.3.8 CGCD -TL

A técnica CGCD (*computerized glow curve deconvolution*, deconvolução computadorizada da curva) é um instrumento de apoio para o modelamento das curvas obtidas experimentalmente. O CGCD consiste em submeter a curva à deconvolução em possíveis picos ou componentes parciais que resultarão numa curva aproximadamente igual à curva original. Com este processo é possível ajustar os resultados obtidos aos modelos TL e LOE previstos na literatura. Em ambos os casos, a qualidade do ajuste é determinada pela eq.55, ou seja, pelo menor valor obtido da Figura de Mérito (FOM), utilizando o menor número de picos ou componentes para o ajuste (BALIAN e EDDY, 1977).

$$FOM = \sum_i \frac{|Y_{exper} - Y_{Fit}|}{A} \quad (55)$$

Na eq. 55, Y_{exper} equivale ao ponto da curva experimental, Y_{Fit} à curva ajustada e A é a área da curva ajustada.

A deconvolução, apropriadamente adaptada aos modelos teóricos de cada técnica, pode ser realizada por softwares baseados, por exemplo, na plataforma da @Microsoft com o Microsoft Excel ou em programações específicas com interfaces mais automáticas²⁴ (PUCHALSKA e BILSKI, 2006). Neste trabalho, para realizar as deconvoluções das curvas, foram utilizadas planilhas que dispõem do utilitário *Solver*. As planilhas projetadas para as deconvoluções foram publicadas e gentilmente cedidas pelos autores ora citados²⁵ (AFOUXENIDIS, POLYMERIS, *et al.*, 2012).

A vantagem do CGCD está em obter simultaneamente os parâmetros de diversos picos, utilizando, para tanto, uma única curva experimental. Todavia, sabe-se que a precisão do ajuste pode depender e variar com a quantidade de pontos utilizados na curva, portanto, é recomendado utilizar essa técnica em conjunto com análises práticas para que os dados possam ser confrontados e obtenha-se uma

²⁴ Este software e seu manual de instruções é disponibilizado gratuitamente pelos autores em <http://www.ifj.edu.pl/dept/no5/nz58/deconvolution.htm>. (PUCHALSKA e BILSKI, 2006).

²⁵ As instruções, elaboração do software e comparações com outros softwares e técnicas disponíveis são elucidados em (AFOUXENIDIS, POLYMERIS, *et al.*, 2012).

análise confiável do ponto de vista físico (YAZICI, CHEN, *et al.*, 2002). Nesta tese, os ajustes de CGCD foram comparados aos estudos de Tm-Tstop.

Estritamente para a TL, a deconvolução da curva experimental consiste em obter os parâmetros de energia de ativação do pico, E (eV), ordem de cinética do pico, b , e consequentemente o fator de frequência s (s^{-1}) do pico. Cumpre ressaltar que o modelo de cinética de 1.^a ordem admite baixa probabilidade de rearmadilhamento dos elétrons durante a estimulação, enquanto que na cinética de 2.^a ordem a probabilidade de rearmadilhamento é predominante, alterando o formato do pico e seu comportamento. O modelo de May e Partridge considera uma aproximação prática para as curvas de ordem geral que não se encaixam perfeitamente na 1.^a ou 2.^a ordem, ou seja, gerando a cinética de ordem geral, $1 < b < 2$. As deconvoluções da TL foram obtidas pela eq.56 (KITIS e TUYUN, 1998), (AFOUXENIDIS, POLYMERIS, *et al.*, 2012).

$$I(T) = I_m b^{\frac{b}{b-1}} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T-T_m}{T_m}\right) [(b-1)(1-\Delta)]^{\frac{T^2}{T_m^2}} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T-T_m}{T_m}\right) + Z_m]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (56)$$

Em que, $\Delta = \frac{2kT}{E}$, $\Delta_m = \frac{2kT_m}{E}$, $Z_m = 1 + (b-1)\Delta_m$.

Para aprimorar os ajustes no CGCD foi utilizada a janela de 40 a 400 °C nas curvas TL.

Foram utilizadas as curvas TL obtidas no estudo de Tm-Tstop em diversos tratamentos térmicos, além da curva de 16 Gy obtida do estudo de MDD. Desta forma foi possível isolar determinados picos e confirmar as análises realizadas. Também foram selecionados tratamentos térmicos do Tm-stop para a deconvolução, de acordo com a eliminação observada dos picos ou precisão do ajuste. Além disso, deve-se salientar que conforme o tratamento térmico se elevou, houve alterações de ruído ao longo do sinal o que afetou a qualidade do ajuste final. Outro aspecto que deteriorou a qualidade do ajuste está na baixa resolução de alguns picos ajustados em altas temperaturas, neste caso > 350 °C, que devido à baixa intensidade luminescente e excedente ruído alteraram ligeiramente as proporções dos parâmetros do ajuste, como integral e energia de ativação. Portanto, valores de energia de ativação e fator de frequência podem apresentar erros.

A figura 4.51 apresenta as análises de deconvolução de curvas na TL-Vis obtidas para o aluminato de cálcio. É possível observar, inclusive, o comportamento de cada pico conforme aniquilação dos anteriores mediante avanço dos tratamentos térmicos do Tm-Tstop. Os resultados das deconvoluções confirmam os estudos de Tm-Tstop

(figura 4.47b). A quantidade mínima de picos utilizada para o ajuste foi de 6 picos. Os picos 1 e 2 resultam no 1.º pico visível da curva experimental que, conforme exibido no Tm-Tstop, apresenta cinética de 2.^a ordem ($b=2$). Os picos 3 e 4 da deconvolução representam o pico 2, já o pico 3 da experimental representa o pico 5 visualizado na deconvolução.

Figura 4-51-Deconvoluções das curvas TL-Vis conforme modelo de cinética de ordem geral. Em (a) curva do aluminato de cálcio puro para dose de 16 Gy sem tratamento térmico. Em (b,c,d) curva TL para doses de 5,6 Gy em tratamentos térmicos de 50, 150 e 250 °C, respectivamente.

Fonte: Autor.

Para as curvas com tratamentos térmicos até 50 °C (Figuras 4.51 a,b), embora os valores de “b” estejam próximos a “1”, observou-se correspondência com a cinética de ordem geral ($1 < b \leq 2$), sendo $b=1,2$ para os picos 3 e 5, respectivamente. Como observado no Tm-Tstop, estes picos apresentaram um platô que sugeria cinética de 1.^a ordem, mas tinham sua transição gradual aos próximos patamares, o que foi confirmado na cinética de ordem geral no CGCD e pela necessidade de incluir o “pico satélite” (pico 4) no lado direito do pico 3. Embora o ajuste possa ser realizado sem a presença deste pico os valores de ordem de cinética ou energia de ativação poderiam

deixar de aproximar-se da realidade e não representariam o que foi observado no Tm-Tstop. O pico 6 existe para altas temperatura e como não pode ser definido atribuiu-se cinética de 2.^a ordem. As figuras 4.51 c,d mostram, respectivamente, os picos 3, 4 e 5 isolados no estudo de Tm-Tstop. Como os picos 1 e 2 deixaram de contribuir para a formação da curva TL final e devido às variações no posicionamento de temperatura, como outrora já fora observado, os parâmetros de cinética tendem a subir como ocorreu para os tratamentos térmicos de 150 e 250 °C, entretanto, permaneceram na cinética de ordem geral. Este aumento de ordem de cinética com o aumento do tratamento térmico utilizado também foi observado por (YAZICI, CHEN, *et al.*, 2002) nas análises do CaF₂:Dy, ao qual foram atribuídos 9 picos. Após anos de estudo e desenvolvimento da área o CaF₂:Dy ainda é considerado um dos dosímetros TL utilizados comercialmente com maior complexidade em sua curva.

Na figura 4.52 é possível observar o estudo do CGCD do aluminato de cálcio codopado com Eu,Tb (0,8).

Figura 4-52-Deconvoluções das curvas TL-Vis conforme modelo de cinética de ordem geral. Em (a) curva do aluminato de cálcio codopado Eu,Tb (0,8) para dose de 16 Gy sem tratamento térmico. Em (b,c,) curva TL para doses de 5,6 Gy em tratamentos térmicos de 50, 110 e 180 °C, respectivamente.

Fonte: Autor.

Este aluminato pôde ter sua curva TL decomposta em 6 picos. Os picos 1,3 e 6 apresentaram cinética de 2.^a ordem, enquanto que os picos 2 e 4 foram ajustados com cinética de ordem geral com $b \approx 1,9$. Naturalmente, com o aumento do tratamento térmico em 50 °C e 110 °C, esses picos apresentam comportamento mais consistente com $b=2$. Os resultados apoiam o comportamento observado no Tm-Tstop quanto ao número de picos identificados para a composição da TL. Entretanto, devido à sobreposição de picos e baixa intensidade luminescente dos mesmos acima de 275 °C não pode-se descartar a possibilidade de que mais picos em alta temperatura componham o sinal.

A tabela 4.4 apresenta o resumo dos principais parâmetros obtidos no CGCD dos aluminatos de cálcio. Muitos picos com posicionamento próximo no CGCD foram agrupados na mesma referência de temperatura na tabela. Em alguns casos foram inseridos novos posicionamentos de temperaturas decorrentes das análises CGCD. Também está disposto na tabela valores de *fading* que não se desvaneceram completamente e ajustes lineares com $R^2 > 0,99$ com suas respectivas MDD.

Tabela 4-4-Resumo dos principais parâmetros práticos e CGCD do aluminato de cálcio.

Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ TL-VIS											
RT- 16 Gy (FOM:1.71%)						Parâmetros Práticos					
Pico	T (°C)	E (eV)	s (s-1)	b	Integral	T (°C) Exp	fading 10h	MMD (mGy)	R2	b Tm- tstop	
1	81	0.65	4.9E+08	2	554939	92 °C	94.51%	52	0.999	2	
2	110	0.63	4.4E+07	2	517875						
3	211	0.68	2.0E+06	1.2	753896						
4	242	1.2	1.4E+11	1.6	72978	216 °C	4.91%	80	0.998	1<b≤2	
5	309	1.35	1.1E+11	1.2	392984	310 °C	41.02%	131	0.999	1<b≤2	
6	407	1	2.9E+06	2	19222						
RT 5,6 Gy (FOM:1.70%)						50°C 5,6 Gy (FOM:1.61%)					
Pico	T (°C)	E (eV)	s (s-1)	b	Integral	Pico	T (°C)	E (eV)	s (s-1)	b	Integral
1	80	0.66	7.5E+08	2	119704	1	92	0.75	6.8E+09	2	87908
2	113	0.67	1.3E+08	2	82247	2	118	0.7	2.6E+08	2	75271
3	215	0.8	3.5E+07	1.25	162595	3	214	0.8	3.6E+07	1.25	166716
4	242	1.25	4.5E+11	1.6	40121	4	242	1.25	4.5E+11	1.6	66869
5	314	1.27	1.7E+10	1.25	97969	5	313	1.3	3.3E+10	1.25	88320
6	424	1.19	5.2E+07	2	85743	6	407	1.2	1.1E+08	2	29845
150 °C 5,6 Gy (FOM: 2,00%)						250 °C 5,6 Gy (FOM:2.02%)					
Pico	T (°C)	E (eV)	s (s-1)	b	Integral	Pico	T (°C)	E (eV)	s (s-1)	b	Integral
1	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-
3	214	0.92	7.2E+08	1.35	145385	3	-	-	-	-	-
4	242	1.25	4.5E+11	1.6	96960	4	-	-	-	-	-
5	315	1.3	3.0E+10	1.25	97973	5	316	1.32	4.2E+10	1.35	99870
6	407	1.2	1.1E+08	2	10853	6	407	1.2	1.1E+08	2	8140
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ : Eu,Tb-TL-VIS											
RT- 16 Gy (FOM: 1.66%)						Parâmetros Práticos					
Pico	T (°C)	E (eV)	s (s-1)	b	Integral	T (°C) Exp	fading 10h	MMD (mGy)	R2	b Tm- tstop	
1	89	0.7	1.6E+09	2	1504732	92 °C	98.42%	21	0.999	2	
2	144	0.65	1.4E+07	1.8	1219150	135 °C	57.39%	33	1.000	2	
3	197	0.87	4.5E+08	2	360347	216 °C	43%	108	0.999	2	
4	227	1.1	2.9E+10	1.9	78913						
5	307	1.2	5.2E+09	1.9	94792						
6	407	1.2	1.1E+08	2	51550						
RT 5,6 Gy (FOM:1.92%)						50°C 5,6 Gy (FOM:1.54%)					
Pico	T (°C)	E (eV)	s (s-1)	b	Integral	Pico	T (°C)	E (eV)	s (s-1)	b	Integral
1	85	0.62	1.4E+08	2	616723	1	93	0.78	1.7E+10	2	408429
2	142	0.64	1.2E+07	1.8	455608	2	143	0.65	1.5E+07	1.8	451205
3	192	0.87	5.7E+08	2	97078	3	197	0.87	4.5E+08	2	126121
4	227	1.1	2.9E+10	1.9	11837	4	227	1.1	2.9E+10	1.9	19728
5	310	1.2	4.5E+09	1.9	19079	5	310	1.2	4.5E+09	1.9	42928
6	407	1.2	1.1E+08	2	10853	6	407	1.2	1.1E+08	2	51550
110 °C 5,6 Gy (FOM: 2,00%)						180 °C 5,6 Gy (1.78%)					
Pico	T (°C)	E (eV)	s (s-1)	b	Integral	Pico	T (°C)	E (eV)	s (s-1)	b	Integral
1	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-
2	154	0.85	2.7E+09	1.9	292677	2	-	-	-	-	-
3	199	0.9	8.8E+08	2	127578	3	215	1.15	2.0E+11	2	64433
4	227	1.1	2.9E+10	1.9	23674	4	240	1.13	2.9E+10	2	24595
5	316	1.2	3.5E+09	1.9	35683	5	316	1.2	3.4E+09	2	31533
6	407	1.2	1.1E+08	2	21705	6	407	1.2	1.1E+08	2	18450

Fonte: Autor.

A figura 4.53 apresenta o estudo do CGCD para o aluminato de lítio puro na TL-Vis.

Figura 4-53-Deconvoluções das curvas TL-Vis conforme modelo de cinética de ordem geral. Em (a) curva do aluminato de lítio puro para dose de 16 Gy sem tratamento térmico. Em (b,c,d) curva TL para doses de 5,6 Gy em tratamentos térmicos de 50, 140 e 240 °C, respectivamente.

Fonte: Autor.

Pela figura 4.53a pode-se confirmar parte das análises realizadas no Tm-Tstop (figura 4.48 b), ou seja, esta amostra é composta por picos que se sobrepõe (9 picos) formando o sinal TL-Vis. A ausência de um destes picos acarreta forte incongruências nos valores de E (eV), bem como no FOM. Picos como de 100 °C e de alta temperatura, outrora tão somente citados como possível composição do sinal TL, foram essenciais no ajuste teórico destas curvas. O pico 5 (~203 °C/Tm-Tstop) e o pico 7 (~304 °C/Tm-Tstop), conforme CGCD, apresentaram cinética de ordem geral enquanto que o restante dos picos pôde ser ajustado à cinética de 2.^a ordem. Os picos 8 e 9, embora tenham sido utilizados no ajuste de CGCD, compõe os picos de alta temperatura que requerem melhor precisão e delimitação de posicionamento nos

valores $>400\text{ }^{\circ}\text{C}$, fatores que melhorariam o FOM obtido desta análise em $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ (figura 4.53d) para um valor $<2,04\%$ e consequentemente aprimorariam a estimativa da ordem de cinética e energia de ativação destes picos. A figura 4.54 apresenta o estudo de CGCD obtido para o aluminato de lítio dopado com Tb (0,2) para TL-Vis.

Figura 4-54- Deconvoluções das curvas TL-Vis conforme modelo de cinética de ordem geral. Em (a) curva do aluminato de lítio dopado com Tb para dose de 16 Gy sem tratamento térmico. Em (b,c,d) curva TL-Vis para doses de 5,6 Gy em tratamentos térmicos de 50, 160 e $240\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

Fonte: Autor.

Como na amostra pura, o aluminato de lítio dopado apresentou elevada complexidade nos ajustes de suas curvas. De acordo com o CGCD, compuseram a curva do aluminato de lítio dopado, 9 picos, sendo os picos 1,2,4,6,8 e 9 equivalentes a picos de cinética de 2ª ordem e os picos 3,5 e 7 correspondentes à cinética de ordem geral, comportamento previsto pelo estudo de Tm-Tstop com a ligeira formação e gradual suavização de platôs nas temperaturas equivalentes a 140, 211 e $295\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Além disso, influenciou na complexidade dos ajustes destas curvas

as transferências energéticas ocorrentes entre os picos com o incremento da temperatura de tratamento térmico. Essas transferências alteraram a proporcionalidade das intensidades luminescentes dos picos 5 e 6 para a mesma dose de 5,6 Gy nos tratamentos térmicos de 50 e 160 °C (figuras 4.54 b,c), fazendo com que o pico 5 apresentasse maior intensidade luminescente no tratamento térmico a 160 °C em relação ao de 50 °C, quando normalmente ocorreria o oposto. Nota-se também maior resposta à alta dose (16 Gy) na intensidade dos picos 4 e 5 e a alta influência do tratamento térmico de 50 °C no pico 1, ~70 °C, diminuindo sua intensidade luminescente e deslocando o posicionamento de temperatura para a direita, comportamento típico de cinética de 2.^a de ordem (figura 4.54 a,b) também previsto no estudo de Tm-Tstop (figura 4.48 d).

Os resultados das deconvoluções da TL-UV do aluminato de lítio puro são apresentados na figura 4.55.

Figura 4-55- Deconvoluções das curvas TL-UV conforme modelo de cinética de ordem geral. Em (a) curva do aluminato de lítio puro para dose de 16 Gy sem tratamento térmico. Em (b,c,d) curva TL-UV para doses de 5,6 Gy em tratamentos térmicos de 50, 100 e 150 °C, respectivamente.

Fonte: Autor.

Para a composição do sinal de TL-UV do aluminato de lítio puro foram necessários 8 picos, todos respondendo à cinética de 2.^a ordem com exceção do pico 3 (~128°C) que apresentou cinética de ordem geral, comportamento que pode ser inferido pelo T_m - T_{stop} (4.50 d). A temperatura de 50 °C é suficiente para decrementar o pico 1, outrora correspondente a ~65°C, tornando o pico 2 o de maior participação, em intensidade TL máxima, na composição da curva. Nota-se também que os picos 6 e 7 estão posicionados acima de 300 °C e, embora apresentem baixa intensidade luminescente, é possível identificar o perfil dos picos que foram pertinentes à qualidade dos ajustes das curvas. Após o tratamento térmico em 100 °C (figura 4.55 d) o aluminato de lítio puro apresentou baixa intensidade luminescente, o que aumentou o ruído do sinal e inviabilizou a obtenção de um FOM <2%.

Os resultados obtidos neste trabalho diferem parcialmente daqueles por (TWARDAK, BILSKI, *et al.*, 2014). Como mencionado anteriormente, os autores obtiveram o $LiAlO_2$ partindo de um aluminato de lítio comercialmente disponível e submetendo-o ao ponto de fusão em forno de RF a 2100 °C e obtiveram curvas TL com três picos evidentes, em ~100 °C, ~170°C e ~250°C sendo este último de menor intensidade e um pico composto de uma banda larga em ~350 °C de baixa intensidade. As curvas foram ajustadas com 6 picos de cinética de 1.^a ordem e FOM de 2,9%. Neste ajuste os autores desconsideraram picos >350 °C e embora tenham realizados os ajustes com picos de 1.^a ordem, o que possivelmente tornou imprescindível alocar as curvas 1a e 2b, é notória a diferença das sobreposições de picos observados nos aluminatos de lítio produzidos neste trabalho. A figura 4.56 compara os resultados obtidos neste trabalho com os de (TWARDAK, BILSKI, *et al.*, 2014).

Figura 4-56- Comparação das análises de deconvolução obtidas neste trabalho com 3,6 mg de amostra FOM:1.07% (a) com o de (b) (TWARDAK, BILSKI, *et al.*, 2014) 15 mg de amostra FOM:2,9%. Métodos de síntese diferentes.

Fonte: (a) Autor; (b) (TWARDAK, BILSKI, *et al.*, 2014).

Em relação ao posicionamento, pode-se dizer que ambos os métodos de síntese convergem para três picos, sendo os picos 2, 4, 5 deste trabalho com os picos 1b, 2b e 3 do trabalho de Twardak, *et al.*, respectivamente. Há proximidade nas energias E_a (eV) encontradas para os picos 1a, 1b e 2b.

Portanto, nota-se que para a mesma fase de aluminato identificado, diferentes métodos de síntese criam diferentes sistemas luminescentes.

A figura 4.57 apresenta as deconvoluções das curvas TL-UV do aluminato de lítio dopado com Tb (0,2).

Figura 4-57-Deconvoluções das curvas TL-UV conforme modelo de cinética de ordem geral. Em (a) curva do aluminato de lítio dopado com Tb (0,2) para dose de 16 Gy sem tratamento térmico. Em (b,c,d) curva TL-UV para doses de 5,6 Gy em tratamentos térmicos de 50, 100 e 150 °C, respectivamente.

Fonte: Autor.

Neste aluminato dopado com 0,2 mol% de Tb e detectado na TL-UV foram necessários 5 picos de cinética de 2.^a ordem e 2 picos de cinética de ordem geral para formar o sinal teórico que fora ajustado às curvas experimentais. Conforme observado no estudo do Tm-Tstop (figura 4.50d), esta amostra apresenta um crescimento gradual em Tm com o incremento dos tratamentos térmicos, sem formação de platôs, ou seja, não fora identificado nenhum pico com comportamento similar à cinética de 1.^a ordem, entretanto, a qualidade dos ajustes mostrou que os picos 5 e 6 apresentam cinética de ordem geral. Observa-se o deslocamento gradual e contínuo da curva em seus posicionamentos de temperaturas, característica típica de cinética de 2.^a ordem.

As tabelas 4.5 e 4.6 agrupam os principais parâmetros práticos e dados do CGCD dos aluminatos de lítio.

Tabela 4-5- Resumo dos principais parâmetros práticos e CGCD dos aluminatos de lítio para TL-VIS.

LIAIO ₂ TL-VIS											
RT- 16 Gy (FOM:0.73%)						Parâmetros Práticos					
Pico	T (°C)	E (eV)	s (s-1)	b	Integral	T (°C) Exp	fading 10h	MMD (mGy)	R2	b Tm- tstop	
1	67	0.75	4.6E+10	1.85	259312	65 °C	100.00%	80	0.989	2	
2	102	0.77	6.5E+09	2	314923	100 °C	-	-	-	2	
3	139	0.8	1.5E+09	2	409726	140 °C	1.46%	62	0.999	2	
4	170	0.95	1.7E+10	2	203380	203 °C	1.71%	80	0.99775	1<b≤2	
5	195	1.16	5.8E+11	1.55	189635						
6	237	1.2	1.6E+11	2	261025						
7	292	1.25	3.0E+10	1.8	155810	304 °C	-	-	-	1<b≤2	
8	367	1.3	2.9E+09	2	84310	370 °C	-	-	-	2	
9	477	1.2	1.3E+07	2	16995	-	-	-	-	-	
RT- 5,6 Gy (FOM: 1.21%)						50°C 5,6 Gy (FOM: 1.05%)					
Pico	T (°C)	E (eV)	s (s-1)	b	Integral	Pico	T (°C)	E (eV)	s (s-1)	b	Integral
1	63	0.92	2.8E+13	2	206962	1	85	0.7	2.1E+09	2	47864
2	103	0.75	3.2E+09	2	86964	2	102	0.7	6.8E+08	2	83983
3	139	0.73	1.9E+08	2	90536	3	139	0.73	1.9E+08	2	97532
4	170	0.95	1.7E+10	2	48072	4	170	0.95	1.7E+10	2	53618
5	195	1.3	2.0E+13	1.55	48628	5	195	1.3	2.0E+13	1.55	51329
6	237	1.2	1.6E+11	2	78504	6	237	1.2	1.6E+11	2	70653
7	292	1.25	3.0E+10	1.8	85375	7	292	1.25	3.0E+10	1.8	57628
8	367	1.1	6.5E+07	2	228169	8	367	1	9.6E+06	2	103364
9	477	1.2	1.3E+07	2	172021	9	477	1.2	1.3E+07	2	43701
140°C 5,6 Gy (FOM: 1.08)						240°C 5,6 Gy (FOM: 2.04%)					
Pico	T (°C)	E (eV)	s (s-1)	b	Integral	Pico	T (°C)	E (eV)	s (s-1)	b	Integral
1	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-
4	175	1.16	3.5E+12	2	60360	4	-	-	-	-	-
5	202	1.27	9.4E+12	1.55	76788	5	-	-	-	-	-
6	240	1.17	7.5E+10	2	96836	6	-	-	-	-	-
7	294	1.21	1.2E+10	1.8	61491	7	292	1.26	3.7E+10	2	69995
8	368	1	9.3E+06	2	45942	8	367	1	9.6E+06	2	31994
9	477	1.17	7.9E+06	2	11686	9	477	1.2	1.3E+07	2	7587

LIAIO ₂ :Tb TL-VIS											
0°C 16 Gy (FOM:1.06%)						Parâmetros Práticos					
Pico	T (°C)	E (eV)	s (s-1)	b	Integral	T (°C) Exp	fading 10h	MMD (mGy)	R2	b Tm- tstop	
1	67	0.83	7.8E+11	2	3803664	70 °C	151%	3.3	0.995	1<b≤2	
2	109	0.71	6.0E+08	2	4216070	100 °C					
3	139	0.98	3.2E+11	1.4	2298730	140 °C					
4	180	1.05	1.3E+11	2	5163966	184 °C					
5	212	1.4	1.2E+14	1.5	849160	211 °C	0.8763	2.2	0.99273	1<b≤2	
6	237	1.33	3.9E+12	2	2827794						
7	294	1.59	5.6E+12	1.5	1584978	295 °C	1.1075	6.5	0.99802	1<b≤2	
8	324	1.6	7.9E+12	2	1257391	340 °C	-	-	-	-	
9	387	1.3	1.3E+09	2	570328						

A tabela 4.5 continua na próxima página.

Continuação da Tabela 4.5

RT- 5,6 Gy (FOM:1.34%)						50°C 5,6 Gy (FOM:0.91%)					
Pico	T (°C)	E (eV)	s (s-1)	b	Integral	Pico	T (°C)	E (eV)	s (s-1)	b	Integral
1	62	0.88	7.4E+12	2	693355	1	89	0.82	8.4E+10	2	504400
2	106	0.88	1.7E+11	2	354450	2	118	0.95	6.3E+11	2	376064
3	142	0.95	1.1E+11	1.42	223391	3	146	1.02	6.1E+11	1.42	354694
4	180	1.14	1.5E+12	2	470121	4	180	1.17	3.1E+12	2	675393
5	210	1.38	8.0E+13	1.5	147706	5	210	1.38	8.0E+13	1.5	318734
6	243	1.34	3.4E+12	2	280026	6	243	1.34	3.1E+12	2	464433
7	294	1.50	5.6E+12	1.5	261440	7	294	1.50	5.6E+12	1.5	395427
8	333	1.75	9.4E+13	2	332488	8	333	1.75	9.4E+13	2	384209
9	388	1.80	1.2E+13	2	218561	9	388	1.80	1.2E+13	2	139333
160°C 5,6 Gy (FOM: 2.10%)						240°C 5,6 Gy (FOM:2.00%)					
Pico	T (°C)	E (eV)	s (s-1)	b	Integral	Pico	T (°C)	E (eV)	s (s-1)	b	Integral
1	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	4	-	-	-	-	-
5	206	1.10	9.6E+10	1.5	1257786	5	-	-	-	-	-
6	239	0.99	1.1E+09	2	1766416	6	-	-	-	-	-
7	298	1.62	5.5E+13	1.5	878156	7	295	1.32	1.2E+11	1.6	1433912
8	336	1.79	1.7E+14	2	776500	8	336	1.78	1.4E+14	2	658051
9	383	1.78	8.3E+12	2	181691	9	387	1.78	8.7E+12	2	210625

Fonte: Autor.

Tabela 4-6- Resumo dos principais parâmetros práticos e CGCD dos aluminatos de lítio para TL-UV.

LIAIO ₂ TL-UV										
0°C 16 Gy (FOM: 1.07%)						Parâmetros Práticos				
Pico	T (°C)	E (eV)	s (s-1)	b	Integral	T (°C) Exp	fading 10h	MMD (mGy)	R2	b Tm- tstop
1	65	0.81	4.6E+11	2	90609	128 °C	100.00%	56	0.968	2
2	104	0.71	8.2E+08	2	87720					
3	139	0.96	1.8E+11	1.4	30651					
4	180	1.05	1.3E+11	2	19321	238 °C	-	-	-	2
5	212	0.98	3.4E+09	2	8986					
6	239	1.29	1.3E+12	2	10632					
7	294	1.25	2.7E+10	2	8633					
8	398	1.3	8.9E+08	2	4120					
RT- 5,6 Gy (FOM:1.66%)						50°C 5,6 Gy (FOM:1.75%)				
Pico	T (°C)	E (eV)	s (s-1)	b	Integral	Pico	T (°C)	E (eV)	s (s-1)	b Integral
1	63	0.86	3.3E+12	2	56727	1	83	0.87	7.7E+11	2 14791
2	102	0.71	9.4E+08	2	29033	2	105	0.64	8.1E+07	2 35973
3	139	0.94	9.8E+10	1.4	12349	3	139	1.15	4.5E+13	1.4 7163
4	180	1.05	1.3E+11	2	5199	4	180	1.05	1.3E+11	2 4215
5	212	0.98	3.4E+09	2	3209	5	212	0.98	3.4E+09	2 1712
6	239	1.29	1.3E+12	2	1833	6	237	1.1	1.7E+10	2 2748
7	294	1.25	2.7E+10	2	1636	7	294	1.25	2.7E+10	2 954
8	398	1.3	8.9E+08	2	353	8	397	0.8	9.4E+04	2 865
100°C 5,6 Gy (FOM:2.03%)						150°C 5,6 Gy (FOM3.63%)				
Pico	T (°C)	E (eV)	s (s-1)	b	Integral	Pico	T (°C)	E (eV)	s (s-1)	b Integral
1	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-
2	121	0.9	1.0E+11	2	7742	2	-	-	-	-
3	139	0.99	4.2E+11	1.5	11187	3	-	-	-	-
4	180	1	3.5E+10	2	6070	4	191	1	1.8E+10	2 3854
5	212	0.98	3.4E+09	2	1369	5	212	0.87	2.2E+08	2 861
6	237	1	1.6E+09	2	3050	6	237	0.81	1.6E+07	2 4427
7	294	1.25	2.7E+10	2	909	7	294	1.3	7.8E+10	2 439
8	427	0.9	2.8E+05	2	559	8	427	1.1	9.8E+06	2 313
LIAIO ₂ :Tb TL-UV										
0°C 16 Gy (FOM:1.29%)						Parâmetros Práticos				
Pico	T (°C)	E (eV)	s (s-1)	b	Integral	T (°C) Exp	fading 10h	MMD (mGy)	R2	b Tm- tstop
1	64	0.97	1.5E+14	2	736929	119 °C	100.00%	0	0.97105	0
2	104	0.87	1.4E+11	2	178708					
3	139	1.37	2.6E+16	2	28311					
4	180	1.05	1.3E+11	2	41101	238 °C				
5	243	1.3	1.4E+12	1.6	50445					
6	296	1.2	8.7E+09	1.6	41643					
7	399	1.69	9.6E+11	2	6751					
RT- 5,6 Gy (FOM:1.79%)						50°C 5,6 Gy (FOM:1.72%)				
Pico	T (°C)	E (eV)	s (s-1)	b	Integral	Pico	T (°C)	E (eV)	s (s-1)	b Integral
1	61	0.96	1.4E+14	2	417753	1	80	0.96	2.1E+13	2 174313
2	102	0.87	1.6E+11	2	111588	2	104	0.95	1.8E+12	2 168577
3	139	1.26	1.1E+15	2	11779	3	139	1.35	1.4E+16	2 27335
4	180	1.05	1.3E+11	2	17916	4	180	0.9	2.4E+09	2 30477
5	242	1.24	3.6E+11	1.6	6064	5	237	1.25	6.0E+11	1.6 4921
6	302	1.20	6.6E+09	1.6	3643	6	300	1.19	5.8E+09	1.65 3928
7	399	1.68	8.0E+11	2	328	7	399	1.35	2.1E+09	2 561
100°C 5,6 Gy (FOM:2.36%)						150°C 5,6 Gy (FOM:2.45%)				
Pico	T (°C)	E (eV)	s (s-1)	b	Integral	Pico	T (°C)	E (eV)	s (s-1)	b Integral
1	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-
2	118.5	1.04	9.0E+12	2	31734	2	-	-	-	-
3	138.5	1.102	1.1E+13	2	33607	3	167	0.828	6.9E+08	2 2493
4	180	1.171	3.3E+12	2	15552	4	188	1.08	1.8E+11	2 13448
5	222	1.18	2.7E+11	1.7	9485	5	223	1	3.2E+09	1.8 8638
6	288	1.19	6.4E+09	1.75	4342	6	294	1.19	7.6E+09	1.85 4101
7	360	1.24	2.8E+08	2	1041	7	385	1.4	9.2E+09	2 675

Fonte: Autor.

4.3.9 CGCD-LOE

Análogo às deconvoluções dos sinais TL, busca-se por meio de deconvoluções dos sinais de LOE estabelecer as possíveis origens e quantidades de armadilhas individuais e suas constantes de decaimento (lenta, média e rápida) responsáveis pela formação das curvas obtidas. Com as deconvoluções das curvas geradas na LM-LOE (discutida no subtópico posterior) também é possível distinguir parâmetros LOE como seções de choque de fotoionização (BØETTER-JENSEN, WINTLE e MCKEEVER, 2003).

Para realizar os ajustes da CW-LOE foi utilizada a eq. 58 referente ao modelo teórico de cinética de 2.^a ordem, onde I_{CWLOE} é a intensidade do sinal CW-LOE, e τ_1 , τ_2 , τ_3 representam as componentes de decaimento e c uma constante (MCKEEVER e CHEN, 1997), (SONI, MISHRA, *et al.*, 2014) .

$$I_{CWLOE} = I_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + I_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + I_3 e^{-\frac{t}{\tau_3}} + c \quad (58)$$

A principal distinção que rege o tipo de cinética da CW-LOE também está na capacidade de rearmadilhamento. Na ausência de rearmadilhamento, ou seja, considerando-o negligenciável, utiliza-se a cinética de 1.^a ordem no decaimento de uma única exponencial ou a soma de várias componentes exponenciais de 1.^a ordem. Se o rearmadilhamento é considerado altamente provável, utiliza-se a cinética de 2.^a ordem.

Muitos fatores podem tornar a deconvolução da CW-LOE mais complexa do que a TL, como por exemplo, elétrons armadilhados em armadilhas competidoras, recombinações não radioativas (não emitem luz) e elétrons que participam do sinal LOE liberados de armadilhas com diferentes energias de ativação. Além disso, há a possibilidade de que os elétrons liberados nos processos de recombinações não acessem completamente a banda de condução, mas a um estado de energia localizado muito próxima a esta, representado por um único defeito complexo da estrutura, neste caso, convencionalmente, considerando a probabilidade de rearmadilhamento dominante ou não utiliza-se a cinética de 1.^a ordem. Delimitar a presença destes efeitos e distinguir entre os mesmos pode tornar-se uma tarefa altamente complexa.

Alguns pesquisadores (KUMAR e DATTA, 2016) (CHRUSCINSKA, 2007) têm alertado ao fato de convencionalmente utilizar-se da soma de várias componentes de cinética de 1.^a ordem para realizar os ajustes de quaisquer curvas CW-LOE o que consequentemente pode ocasionar erros de interpretação.

Nesta tese, como base empírica, apoiaram as deconvoluções da LOE observações da TL-UV (quando o sinal foi presente) e do comportamento das curvas no decorrer dos tratamentos térmicos utilizados. Além disso, a impossibilidade de obter-se ajustes com valores de FOM < 5% inviabilizaram a deconvolução utilizando cinética de 1.^a ordem. Contudo, estudos futuro são necessários para confirmar os modelos empregados devido ao perfil complexo do sistema luminescente destes materiais.

A figura 4.58 mostra as deconvoluções das curvas de CW-LOE obtidas para doses de 5,6 Gy detectadas a temperatura ambiente (RT) durante 100 s no UV (Hoya-U340) com estimulação azul para o aluminato de cálcio dopado e codopado.

Figura 4-58- Deconvoluções CW-LOE realizadas a temperatura ambiente (RT) durante 100 s. Em (a) aluminato de cálcio puro e em (b) codopado com Eu,Tb.

Fonte: Autor.

Como pode ser observado, as curvas puderam ser ajustadas utilizando o CGCD e o modelo de cinética de segunda ordem (AFOUXENIDIS, POLYMERIS, *et al.*, 2012) com três componentes e uma constante. As constantes de decaimento c1, c2 e c3 utilizadas nos ajustes das curvas CW-LOE também podem ser nomeadas de rápida (em alguns casos ultrarrápida), média e lenta, respectivamente. Nota-se que com a

codopagem ocorreu aumento do tempo da constante de decaimento rápida bem como maior participação da constante média na composição do sinal. As componentes c1 e c2 apresentam constantes de decaimento relativamente próximas se comparadas à componente c3 o que explica a alta sensibilidade à exposição óptica destes materiais. Também não exclui-se a hipótese de que a constante “c” utilizada possa representar uma componente de decaimento para tempos longos de estimulação (> 100 s).

Convém salientar novamente que a presença do sinal LOE (detecção UV) de alta intensidade não pôde ser respalda pela verificação de um sinal TL-UV, portanto, não foi possível realizar experimentos de TL residual e branqueamento com a LOE traçando possíveis elos dos mesmos. Entretanto, utilizando-se do experimento de estabilidade térmica foram realizadas as deconvoluções das curvas LOE obtidas a temperatura ambiente após diferentes tratamentos térmicos em temperaturas de 50, 100, 150, 200, 250 e 300 °C. As integrais dos componentes utilizados para o ajuste das curvas dos aluminatos de cálcio foram agrupadas na tabela 4.7 e as deconvoluções das curvas CW-LOE do aluminato de cálcio puro e codopado com Eu,Tb são apresentadas nas figuras 4.59 e 4.60, respectivamente. Com as deconvoluções em diferentes temperaturas é possível observar quantitativamente a participação e o comportamento de cada componente na formação do sinal LOE (POLYMERIS, KITIS e TSIRLIGANIS, 2006).

Tabela 4-7- Integrais das componentes individuais oriundas das deconvoluções de CW-LOE dos aluminatos de cálcio para várias temperaturas de tratamento térmico.

T. Térmico (°C)		Integrais das componentes CW-LOE				
		c1	c2	c3	c	FOM (%)
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ (Puro)	RT	36670	12640	36568	110	2.22
	50	29014	18154	29497	95	2.31
	100	5268	14647	33942	100	3.53
	150	2687	13590	30774	100	3.24
	200	-	9598	25294	100	3.38
	250	-	5208	17669	95	4.74
	300	-	2893	15961	90	5.48
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ :Eu,Tb (0,8)		c1	c2	c3	c	FOM (%)
	RT	64066	57481	25883	115	2.29
	50	44292	43209	16789	115	2.43
	100	16036	17029	20986	115	3.37
	150	11439	6259	13215	115	3.74
	200	11500	2945	6815	115	4.16
	250	11297	2876	3583	115	3.76
	300	11189	3265	2951	115	3.37

Fonte: Autor.

Figura 4-59- Deconvoluções dos sinais de CW-LOE do aluminato de cálcio puro obtidos após tratamentos térmicos de (a) 50 °C, (b) 100 °C, (c) 150 °C, (d) 200 °C, (e) 250 °C e (f) 300 °C.

Fonte: Autor.

Figura 4-60- Deconvoluções dos sinais de CW-LOE do aluminato de cálcio codopado com Eu,Tb (0,8 mol%) obtidos após tratamentos térmicos de (a) 50 °C, (b) 100 °C, (c) 150 °C, (d) 200 °C, (e) 250 °C e (f) 300 °C.

Fonte: Autor.

A tabela 4.7 e as figuras 4.59 e 4.60 foram demarcadas para facilitar a visualização das componentes individuais na formação do sinal. Como pôde ser observado no aluminato de cálcio puro, fica evidente que a componente c1 foi afetada ao longo de todo processo pelos tratamentos térmicos, desaparecendo completamente em 200 °C, temperatura na qual a integral de $c1 < c2$, entretanto, as componentes c2 e c3 sofreram maior influência somente a partir das temperaturas de 200 e 250 °C, respectivamente, ou seja, embora apresentem pequena redução com os tratamentos anteriores, reduzem ~40-45% nestas faixas de temperaturas. No aluminato codopado com Eu,Tb, por outro lado, observou-se que as componentes c1 e c2 são afetadas fortemente na transição para 100 °C reduzindo em ~75 e 70%, respectivamente, se comparadas à temperatura ambiente (RT), já a componente c3 reduz ~68% em 150 °C. Outra observação que pode ser destacada nesta amostra ocorre com a componente c1 após 150 °C. Esta componente mantém ~18% de sua composição inicial ao longo dos tratamentos térmicos, mesmo com a redução das componentes c2 e c3.

Para eliminar a possibilidade de que esta componente do sinal esteja puramente relacionada aos efeitos dos dopantes independente da dose absorvida, deve-se mencionar que quando essas amostras são medidas sem exposição às radiações ionizantes, ou seja, com dose zero, não há sinal LOE ou sequer evidência desta componente c1, conforme mostra a figura 4.61. Esta dose zero também foi constantemente aferida nos estudos de mínima dose detectável.

Figura 4-61- Dose zero da LOE dos aluminatos de cálcio.

Fonte: Autor.

Portanto, a presença de parte desta componente após irradiação e tratamentos térmicos indica a permanência dos níveis metaestáveis de energia oriundos do

processo de irradiação que não são afetados por temperaturas de até 300 °C, os quais possivelmente estão associados às armadilhas que são opticamente sensíveis, o que também explicaria a ausência de sinal TL-UV dessa amostra, exceto pela banda, quase que indistinguível do ruído, formada em ~90 °C apresentada na figura 4.23a.

Para as deconvoluções do aluminato de lítio também foi utilizado o modelo de cinética de segunda ordem, todavia, as transferências energéticas observadas, principalmente no aluminato de lítio puro, interferiram significativamente nas interpretações das análises já que se opuseram às tendências e modelos existentes.

A figura 4.62 mostra as deconvoluções das curvas de CW-LOE do aluminato de lítio puro e dopado com Tb obtidas para dose de 5,6 Gy detectadas a temperatura ambiente (RT) durante 100 s no UV (Hoya- U340) com estimulação azul.

Figura 4-62- Deconvoluções CW-LOE realizadas a temperatura ambiente (RT) durante 100 s. Em (a) aluminato de lítio puro e em (b) dopado com Tb.

Fonte: Autor.

O aluminato de lítio puro, apresentado na figura 4.62a foi demarcado com as setas em vermelho para indicar o trecho da curva que não responde ao decaimento CW-LOE esperado pelos modelos. Como comentado anteriormente, este intervalo apresenta forte transferência energética para tempos de exposição óptica > 10 s fazendo com que ocorra um ganho de luminescência o que inviabiliza o ajuste teórico, gerando um FOM de 9,90 %. O aluminato de lítio dopado, no entanto, apresentou ótima qualidade de ajuste (FOM: 0,95 %). Há forte participação da componente c1 no sinal

e como no estudo do aluminato de cálcio, esta componente é rápida e está próxima à c2, fatores que justificam o elevado decaimento em curtos períodos de exposição.

A tabela 4.8 agrupa as integrais das componentes obtidas dos processos de deconvoluções destes aluminatos para diferentes tratamentos térmicos cujas curvas foram apresentadas nas figuras 4.63 e 4.64 para os aluminatos de lítio puro e dopado, respectivamente.

Tabela 4-8- Integrais das componentes individuais oriundas das deconvoluções de CW-LOE dos aluminatos de lítio para várias temperaturas de tratamento térmico.

T. Térmico (°C)		Integrais das componentes CW-LOE				
		c1	c2	c3	c	FOM (%)
LiAlO ₂ (Puro)	RT	188508	74131	586453	14500	9.90
	50	139845	78033	586453	15000	3.11
	100	538405	328599	1005349	26000	3.22
	150	188476	240009	545903	2550	2.41
	200	307904	419729	793416	2450	2.06
	250	192922	272361	517058	2700	4.01
	300	8053	33229	173838	1300	2.78
LiAlO ₂ -Tb		c1	c2	c3	c	FOM
	RT	2574501	69660	536186	2000	0.95
	50	1641446	54287	366884	1700	1.45
	100	1930088	126855	570709	2050	0.72
	150	1488925	157019	396094	1800	0.85
	200	914762	133474	277266	1500	1.33
	250	187424	43127	245166	1400	1.97
	300	-	12392	138319	1250	1.95

Fonte: Autor.

Figura 4-63- Deconvoluções dos sinais de CW-LOE do aluminato de lítio puro obtidas após tratamentos térmicos de (a) 50 °C, (b) 100 °C, (c) 150 °C, (d) 200 °C, (e) 250 °C e (f) 300 °C.

Fonte: Autor.

Figura 4-64- Deconvoluções dos sinais de CW-LOE do aluminato de lítio dopado com 0,2 mol% de Tb obtidas após tratamentos térmicos de (a) 50 °C, (b) 100 °C, (c) 150 °C, (d) 200 °C, (e) 250 °C e (f) 300 °C.

Fonte: Autor.

Além das deconvoluções CW-LOE, diversos estudos na literatura vêm buscando correlações entre sinais de TL e LOE na tentativa de compreender as armadilhas responsáveis pelos respectivos sinais bem como os mecanismos de recombinações dos mesmos. Para tanto, protocolos como a RTL (TL residual) (DALLAS, POLYMERIS, *et al.*, 2010) e $t_{\text{bleach}}-t_{\text{max}}$ (branqueamento e tempo máximo do pico LM-LOE) têm sido empregadas (SINGH, MENON, *et al.*, 2012).

Na RTL, observa-se a TL residual após diferentes tempos de branqueamento com a mesma estimulação (iluminação) utilizada na LOE, ou seja, irradia-se a amostra com uma dose padrão, varia-se o tempo de exposição da alíquota e mede-se a TL remanescente após esta exposição. Conforme o tempo de exposição aumenta, presume-se que as intensidades dos picos TL decairão sequencialmente ou proporcionalmente até o esvanecimento total dos mesmos. Após a deconvolução de cada TL residual, se for possível, pode-se obter e a plotagem de cada pico individualmente em função da *RTL vs Tempo de Estimulação*. Pela decomposição desta última curva obtém-se valores que podem representar as constantes de decaimento de branqueamento de cada pico. Portanto, se 3 picos formam a curva TL da amostra, deve-se plotar três decaimentos em função dos tempos de estimulação. Uma comparação entre esses resultados e as deconvoluções realizadas da LM-LOE, pode revelar, como cita (DALLAS, POLYMERIS, *et al.*, 2010), de um ponto de vista físico, relações entre cada uma das constantes de decaimento do branqueamento e uma componente na curva LM-LOE, entretanto, dependendo da complexidade da curva e sobreposição de picos e componentes estas análises dificultam a correlação direta entre constantes.

A figura 4.65 apresenta o estudo de RTL realizado para o aluminato de lítio. A RTL não foi aplicada ao aluminato de cálcio pois este não apresentou TL-UV com resolução mínima para análises dentre as doses estudadas (até 16 Gy).

Nas figuras 4.65a,c foram representados os aluminatos de lítio puro e dopado com Tb submetidos a diversos tempos de branqueamento em estimulação azul, já na figura 4.65b,d, as deconvoluções deste aluminato sem branqueamento.

Figura 4-65- Deconvoluções do estudo RTL do aluminato de lítio puro e dopado. (a,c) RTL para vários branqueamentos do aluminato puro e dopado, respectivamente; (b,d) exemplo das deconvoluções TL-UV realizada sem branqueamento;

Fonte: Autor.

Como pode ser observado em ambos aluminatos, o efeito de 1 s de branqueamento assemelha-se parcialmente ao tratamento térmico realizado em 50 °C e à curva do CGCD-TL-UV, ou seja, há forte decaimento do pico 1, entretanto, nota-se claramente, que mesmo o menor tempo de branqueamento afeta todos os picos que compõe o sinal TL-UV, portanto, pode-se relacionar a participação simultânea de todos os picos no sinal LOE neste comprimento de onda de estimulação e não sequencialmente como convencionalmente espera-se obter. Portanto, o sinal LOE surge da recombinação de diferentes armadilhas com diferentes energias de ativação.

Além disso, também é interessante notar que no aluminato de lítio dopado, entre 3 e 10 s, há incremento do pico 2, o qual após 25 s volta a decair. Esse efeito de

ganho foi observado nos tratamentos térmicos entre 50 e 110 °C com pico em ~ 90 °C e responde também às estimulações ópticas como previsto na discussão de estabilidade térmica e representada no modelo de bandas sugerido no tópico 4.3.5. Desta forma, o pico de 2 deste aluminato provavelmente compõe a parcela do sinal LOE que evidencia as transferências energéticas com pico no tratamento térmico de 80°C. Entretanto, cabe ressaltar que o aluminato de lítio puro não apresentou transferências energética nos branqueamentos realizados, mas apresentou com tratamentos térmicos entre 70 e 140 °C e entre 160 e 240 °C.

As características peculiares de ambos aluminatos quando utilizados na LOE abrem caminhos para adaptações em diferentes aplicabilidades da dosimetria, como dosimetria em tempo real. Além disso, a intensa resposta óptica obtida com menos de 1 s de estimulação para valores adequadamente proporcionais às doses de radiação, ainda, para os materiais puros, podendo-se reduzir a potência total dos LEDs são fatores que combinados podem ter seus usos finais aprimorados em processamento de imagens por dosimetria 2D-LOE simplificando os sistemas de mapeamento e reduzindo o tempo de processamento das imagens em aplicações médicas e de cunho científico geral (JAHN, SOMMER, *et al.*, 2011).

4.3.9.1 LM-LOE

Conforme citado no tópico 2.5.1, além da LOE de onda contínua (CW-LOE), Bulur propôs uma forma alternativa de leitura, na qual obtém-se o sinal LOE visualizado como uma série de picos, usando, para tanto, a modulação linear da potência do sistema de estimulação de zero ao máximo durante o tempo de leitura da luminescência (BULUR, 1996). Nesta técnica, a luminescência detectada cresce com a estimulação e decresce com o esvaziamento das armadilhas. Este modo de estimulação facilita a compreensão das relações das seções de choque de fotoionização das armadilhas que constituem o sinal. Armadilhas cujas seções de choque de fotoionização são menores esvaziam-se mais lentamente dando origem a picos LOE em tempos mais tardios que àquelas com maiores seções de choque.

As deconvoluções LM-LOE foram obtidas utilizando a cinética de ordem geral, eq.59 (POLYMERIS, KITIS e TSIRLIGANIS, 2006), (KITIS e PAGONIS, 2008) que permite realizar o ajuste das curvas experimentais variando os parâmetros de posicionamentos de tempo t_m para as intensidades máximas dos picos do ajuste, intensidade máxima I_m e a cinética de ordem, b .

$$I(t) = \frac{I_m}{t_m} \cdot t \cdot \left(\frac{b-1}{2b} \cdot \frac{t^2}{t_m^2} + \frac{b+1}{2b} \right)^{\frac{b}{1-b}} \quad (59)$$

A LM-LOE foi detectada de 0-1000 s variando a intensidade luminescente da estimulação linearmente de 0 – 100 %. Embora o estudo tenha sido executado até 1000 s, as deconvoluções foram realizadas utilizando 150 s, já que a partir deste tempo o sinal se manteve constante e devido ao ruído da curva o ajuste tornou-se impraticável (FOM > 15%). Desta forma considerou-se esta parcela como background da medição. A figura 4.66 mostra a deconvolução da LM-LOE dos aluminatos de cálcio.

Figura 4-66- LM-LOE dos aluminatos de cálcio (a) puro e (b) codopado com Eu,Tb já em suas devidas deconvoluções usando modelo de cinética de ordem geral.

Fonte: Autor.

As curvas LM-LOE puderam ser ajustadas com FOM de 3,56 e 3,05 % para os aluminatos de cálcio puro e codopado, respectivamente. O ajuste do aluminato de cálcio puro pôde ser descrito utilizando a soma de 4 picos e uma componente negativa inicial. Conforme (DALLAS, POLYMERIS, *et al.*, 2010) esta componente negativa é utilizada para ajustar a parte inicial da curva em que a intensidade linear dos LEDs não é confiável. Além disso deve-se destacar que o 4.º pico não decai a zero e sua distinção do background da curva torna-se impraticável. Ainda, não se elimina hipótese de um quinto pico em tempos muito longos de estimulação.

O aluminato de cálcio codopado também foi ajustado com 4 picos. Quando comparado à amostra pura nota-se maior contribuição do pico 2 e pico 3 na composição do sinal final, bem como um decaimento mais aberto próximo aos 31 s, tempo máximo do 3.º pico.

Em muitos casos é possível estimar as quantidades de componentes da LM-LOE utilizando-se do $t_{\text{bleach}}-t_{\text{max}}$. Esta técnica é similar ao T_m-T_{stop} utilizado nos estudos de TL, entretanto, em vez de empregar tratamentos térmicos para isolar os picos, utiliza-se iluminação em diferentes tempos. Desta forma, irradia-se a amostra com uma dose padrão, realiza-se o tratamento óptico em diferentes tempos de exposição e detecta-se o sinal remanescente por LM-LOE. Obtém-se então, uma curva em função de t_{max} vs t_{bleach} , ou seja, tempo cuja intensidade do pico LM-LOE é máxima pelos tratamentos ópticos utilizados. Como na curva de T_m-T_{stop} , o perfil desta curva será sempre ascendente para direita e avaliado em função da formação de platôs (regiões horizontais) ao longo da distribuição dos pontos. Cada platô pode sugerir o

número de componentes individuais da LM-LOE de acordo com a cinética de 1.^a ordem.

Ambos aluminatos apresentaram-se extremamente sensíveis no estudo de $t_{bleach}-t_{máx}$ desaparecendo totalmente após 2 s de estimulação azul o que condiz com as duas primeiras constantes ($t < 2s$) de decaimento obtidas nas deconvoluções CW-LOE (figura 4.58 e 4.62). Diferentemente da TL, em que o T_m-t_{stop} permitiu confrontar os dados do CGCD, os aluminatos de cálcio, extremamente sensíveis à iluminação, não geraram uma curva com platôs pelos quais seria possível traçar previsões dos picos necessários para ajustar a LM-LOE. As constantes de decaimento extremamente rápidas, no entanto, indicam uma alta seção de choque de fotoionização das armadilhas e consequentemente um tempo de vida curto da luminescência deste material, fatores favoráveis para utilização deste material em monitoramento online bem como no mapeamento de imagens por dose (LEE, PRADHAN, *et al.*, 2012) (MCKEEVER, 2011).

Conforme citado anteriormente, a LM-LOE permite estimar os valores da seção de choque de fotoionização (σ) utilizando os parâmetros obtidos nos ajustes da curva experimental, já que t_m (tempo em que ocorre a máxima intensidade LOE de cada pico) e σ estão intrinsecamente relacionados. As referências ora citadas (BULUR, 1996) (POLYMERIS, KITIS e TSIRLIGANIS, 2006) apoiaram o equacionamento abaixo.

De acordo com a eq. 60a,

$$t_m = \sqrt{\frac{2P}{\sigma \cdot I_0 \cdot (b+1)}} \quad (60a)$$

Em que, P é o tempo total de estimulação (s), I_0 é a intensidade de estimulação ($\frac{W}{cm^2}$), b é a ordem de cinética utilizada. A eq. 60a é trabalhada em função de σ , gerando a eq.60b.

$$\sigma = \frac{2P}{t_m^2 \cdot I_0 \cdot (b+1)} \quad (60b)$$

Para o caso de cinética de primeira ($b=1$) ordem a eq.60b pode ser resumida na eq.60c.

$$\sigma = \frac{P}{t_m^2 \cdot I_0} \quad (60c)$$

Para que σ possa ser calculado, deve-se ainda converter a intensidade da estimulação (I_0) de $\frac{W}{cm^2}$ para número de fótons, desta forma obtém-se uma constante (cf) que será aplicada à eq.60b, gerando a eq.60d.

$$\sigma = \frac{2P}{cf \cdot t_m^2 \cdot I_0 \cdot (b+1)} \quad (60d)$$

Sendo $1W=1J.s^{-1}$ e $1 J = 6,24146.10^{18} eV$, organizá-los em função de cf leva ao equacionamento 61.

$$cf = \frac{W}{cm^2} = \frac{J}{s.cm^2} = \frac{6,24146.10^{18}}{E_\phi} \left[\frac{eV}{eV.s.cm^2} \right] \quad (61)$$

Na eq. 60, E_ϕ é a energia de estimulação do fóton, ou seja, 470 nm ou 2,64 eV para o azul utilizado na Risø (BOTTER-JENSEN, BULUR, *et al.*, 2000).

Portanto, trabalhando as equações 60d e 61, em função dos valores do equipamento utilizado neste trabalho, ($P=1000 s$, $I_0= 80 mW/cm^2$), tem-se a eq. 62 utilizada para estimar os valores de σ .

$$\sigma = \frac{1,0574449.10^{-14}}{t_m^2(b+1)} \quad (62)$$

Com a eq.62 pode-se estimar os valores da seção de choque de fotoionização das armadilhas mediante as deconvoluções e obtenção dos parâmetros t_m e b . Cumpre ressaltar que, embora as deconvoluções sejam apresentadas em tempo inferiores, todas as medições de LM-LOE foram realizadas no tempo de $P=1000 s$. O tempo P é importante pois a estimulação é incrementada linearmente e depende deste tempo. Procedeu-se desta forma para melhorar a visualização da resolução do FOM ao longo dos ajustes, pois após determinado tempo ($\sim 100 s$ para a maioria das amostras) a curva LM-LOE não apresentou variações. Os valores obtidos das seções de choque de fotoionização e os parâmetros da LM-LOE do aluminato de cálcio foram agrupados na tabela 4.9.

LM0-LOE (470 nm) Aluminato de Lítio	LiAlO ₂ - 5,6 Gy (FOM:1.76%)				
	Pico	t _m (s)	σ (cm ²)	b	Integral
	1	7	1.03E-16	1.1	49038
	2	13.5	2.07E-17	1.8	161422
	3	40	2.2E-18	2	135627
	4	700	7.19E-21	2	359266
	P (s)ilum:	1000		I ₀ (W/cm ²):	80
	LiAlO ₂ :Tb - 5,6 Gy (FOM:2.27%)				
	Pico	t _m (s)	σ (cm ²)	b	Integral
	1	8.75	6.36E-17	1.17	2195154
	2	23.1	9.91E-18	1	712952
	3	64.5	8.47E-19	2	518128
	4	155	1.47E-19	2	78788
	P (s)ilum:	1000		I ₀ (W/cm ²):	80

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A técnica de síntese Sol-Gel foi utilizada com sucesso na fabricação de sensores de radiações ionizantes e para incorporação dos dopantes terras-raras európio (Eu) e térbio (Tb) às matrizes com fins dosimétricos utilizando TL e LOE.

A difração de raios X confirmou a produção de aluminatos de cálcio e lítio puros nas fases predominante de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}(\text{C}_{12}\text{A}_7)$ e $\gamma\text{-LiAlO}_2$, respectivamente, bem como a incorporação dos dopantes nos aluminatos.

A caracterização luminescente do aluminato de cálcio mostrou que há intenso sinal LOE da amostra codopada com Eu/Tb com 0,8 mol% calcinada a 1100 °C. Este sinal pronuncia-se na cooperação entre os terras-raras, superando a luminescência do aluminato puro e das dopagens isoladas com Eu e Tb. Desta forma, tanto a amostra pura quanto a codopada apresentaram resultados luminescentes favoráveis na continuação dos estudos em futuras aplicações de sensoriamento. Os estudos luminescentes do aluminato de lítio também revelaram uma matriz altamente sensível com intensa LOE na dopagem de 0,2 mol% de Tb. As curvas TL apresentaram alta complexidade e sobreposição de picos.

O principal escopo do processo de dopagem com terras-raras é incrementar a emissão das amostras, seja melhorando as emissões da matriz pura ou mediante novas emissões características dos terras-raras, dentro das características pertinente a um sensor de radiação ionizante que diferem ligeiramente daquelas pretendidas em matrizes ópticas fluorescentes, por exemplo. No entanto, ambas as perspectivas reportadas neste trabalho se mostraram interessantes. As puras, simplificam o processo de síntese e reprodução das amostras; as codopadas, incrementam a luminescência dos cristais.

Do estudo de mínima dose detectável (MDD) e *fading* foram obtidas MDDs de 33 mGy no pico de 135 °C do aluminato de cálcio codopado com Eu,Tb, com *fading* de ~58% para as 10 h iniciais. O menor *fading* deste aluminato foi de ~ 5% do pico de 216 °C da amostra pura para as 10 h iniciais. A LOE apresentou MDD de 16 mGy e *fading* de ~ 85% para as 10 h iniciais do aluminato de cálcio codopado. Para o aluminato de lítio, foram obtidas MDDs de 2,2 mGy para TL-VIS do aluminato de lítio dopado com *fading* ~88% do pico de 211 °C e de 62 mGy com *fading* de ~1,5% nas primeiras 10 h de análise para o pico de 140 °C do aluminato de lítio puro. Na LOE deste aluminato puderam ser estimadas MDDs de 23 e 5 mGy para as amostras puras

e dopadas com *fading* de ~13 e 55%, respectivamente. Estritamente neste aluminato notou-se ganho de luminescência com o passar de 10 h de picos de 140, 295 °C na TL-VIS que traduziram-se nas transferências energéticas observadas no T_m-T_{stop}. Embora o *fading* seja elevado, em ambos aluminatos o sinal LOE remanescente continuou apresentando elevada ordem de grandeza

Vale mencionar que normalmente a literatura recomenda que sejam desprezados os primeiros 15 min desta análise por representarem até 60 % de queda do sinal, entretanto, este tempo foi computado neste trabalho buscando interferir o mínimo possível no comportamento natural da matriz e formando uma base de dados básica do tema, vislumbrando diferentes aplicações como dosimetria em tempo real e mapeamento por dose. Aplicações como dose acumulada, devem, no entanto, delimitar picos dosimétricos pertinentes à sua utilização e receber protocolos como tratamentos térmicos e possivelmente pré-irradiações que têm como objetivo diminuir o fading bem como a MDD.

O estudo de estabilidade térmica mostrou que mesmo após 330 °C de tratamento térmico o aluminato de cálcio codopado permaneceu com ~25% de sua intensidade inicial considerando os pontos iniciais da curva LOE (0- 0,4 s) e o aluminato de lítio revelou intensas transferências energéticas gerando ganho de intensidade LOE tanto nos instantes iniciais da curva (0-0,4 s) como na integral do sinal. Com os tratamentos térmicos o sinal LOE do aluminato puro cresceu cerca de 2 vezes entre as temperaturas de 70 – 140 °C, decaindo e voltando a ter ganho de ~ 40 % de seu vale entre 160 -240 °C. Nestas amostras também há contínuo aumento das de luminescência registradas após 10 s de estimulação. O aluminato dopado também apresenta este efeito, ganhando cerca de 17% de intensidade entre 50 – 110 °C. Os efeitos observados foram adaptados a um modelo de bandas hipotético e simplificado, no qual, existem duas armadilhas profundas (ap1 e ap2) ativadas térmica e opticamente recombinao na armadilha principal e gerado o efeito observado conforme estimulação térmica pós irradiação. De acordo com a revisão bibliográfica realizada, estas transferências energéticas são inéditas neste material.

Do estudo de variação da potência de estimulação para LOE constatou-se que para o aluminato de cálcio puro, 55% da potência dos LEDs é suficiente para alcançar ~90% da intensidade total e que com esta potência há diminuição dos valores de ruído/background peculiares ao sistema ou amostra, o que não ocorre para o aluminato codopado que se apresenta praticamente linear nas proporções de potência

vs intensidade. A constatação de um valor ótimo de potência de estimulação pode viabilizar e otimizar as tratativas de detecção de MDD ou aplicações dosimétricas afins que dependam destas características.

As deconvoluções TL, apoiadas pelos estudos de Tm-Tstop, mostraram detalhadamente um cenário altamente provável do comportamento dos materiais. O sinal de TL-VIS pôde ser decomposto em 6 picos, tanto no aluminato de cálcio puro quanto codopado, em sua maioria utilizando o modelo de cinética de ordem geral norteados pelo Tm-Tstop dentro das variações observadas. A deconvolução CW-LOE foi realizada com cinética de 2.^a ordem e seu comportamento traduzido em quatro componentes, sendo três delas com decaimentos distintos e uma constante. As componentes apresentaram elevadas seções de choque estimadas por 4 picos (10^{-16} e 10^{-17} cm² para os primeiros dois picos) de cinética de ordem geral e 2.^a ordem utilizados no ajuste da LM-LOE o que justifica a alta sensibilidade óptica do material.

No aluminato de lítio as deconvoluções na TL-UV foram realizadas ajustando 8 picos na amostra pura e 7 na dopada. Na TL-VIS foram necessários 9 picos para ambas amostras que em sua maioria respondem à cinética de 2.^a ordem ou ordem geral. A diminuição dos números de picos utilizados nos ajustes CGCD destas amostras gera discrepâncias nas energias de ativação estimadas, bem como no FOM. Os ajustes de LM-LOE utilizaram 4 picos em cinética de ordem geral e foram estimadas elevadas seções de choque de fotoionização o que confirma a alta sensibilidade óptica do material.

O desenvolvimento destes aluminatos durante esta tese permitiu vislumbrar novas aplicações dosimétricas da dosimetria TL e LOE. As características peculiares encontradas nos comportamentos LOE das amostras como alta intensidade luminescente em curtos intervalos de tempo (< 2s) favorecem sua aplicabilidade em dosímetros de tempo real bem como em novas áreas da dosimetria como mapeamento 2D-LOE de imagens por dose e colaboram em prol do desenvolvimento de novos materiais utilizando-se de técnicas de síntese e equipamentos mais simples se comparados àqueles utilizados em sínteses > 1200 °C.

Desta forma, pela técnica Sol-Gel e utilizando fornos convencionais (até 1200 °C) pôde-se obter novos materiais para aplicações em sensoriamento das radiações ionizantes utilizando-se de TL e LOE.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Aprimorar os modelos luminescentes existentes destes aluminatos utilizando técnicas de IR, VHR e PS.

Variar detalhadamente as proporções da codopagem entre Eu,Tb e apurar as possíveis transferências energéticas de cooperação entre Eu,Tb que originam o sinal LOE de alta intensidade que não foi observado para as dopagens isoladas.

Explorar as relações existentes entre a alta intensidade LOE do aluminato de cálcio e a baixa intensidade TL-UV do mesmo bem como os tipos de emissões possíveis variando o comprimento de onda de estimulação LOE.

Utilizar técnicas de radioluminescência e espectros TL para detalhar as emissões e correlacionar as transferências energéticas observadas no sinal do aluminato de lítio.

Determinar o tempo de vida da luminescência utilizando técnicas de estimulação de laser pulsado e monitoramento da luminescência.

Investigar a sensibilidade dos aluminatos à exposição UV e estritamente para o aluminato de lítio, a nêutrons.

7 REFERÊNCIAS

- ABBRUSCATO, V. Optical and Electrical Properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$. **Journal of Electrochemical Society**, New York, v. 18, p. 930-933, 1971.
- ABRÃO, A. **Química e Tecnologia das Terras-Raras**. Rio de Janeiro: CETEM, 1994.
- ABU-KHADER, M. M. Recent advances in nuclear power: A review. **Progress in Nuclear Energy**, Jordan, v. 51, p. 225-235, 2009.
- ADAMANTIADES, A.; KESSIDES, I. Nuclear power for sustainable development: Current status and future prospects. **Energy Policy**, Washington, DC, v. 37, p. 5149-5166, 2009.
- ADIROVITCH, E. I. La formule de Becquerel et la loi élémentaire du déclin de la luminescence des phosphores cristallins. **Le Journal de Physique et le Radium**, Moscou, v. 17, p. 705-707, 1956.
- AFOUXENIDIS, D. et al. Computerised curve deconvolution of TL/OSL Curves Using a Popular Spreadsheet Program. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 149, p. 363-370, 2012.
- AITASALO, T. et al. Mechanisms of persistent luminescence in Eu^{2+} , RE^{3+} doped alkaline earth aluminates. **Journal of Luminescence**, Turku, v. 94-95, p. 59-63, 2001.
- AITASALO, T. et al. Sol-gel processed Eu^{2+} -doped alkaline earth aluminates. **Journal of Alloys and Compounds**, Turku, v. 341, p. 76-78, 2002.
- AITASALO, T. et al. Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions. **Journal of Solid State Chemistry**, Turku, v. 171, p. 114-122, 2003.
- AITASALO, T. et al. Thermoluminescence Study of Persistent Luminescence Materials: Eu^{2+} - and R^{3+} -Doped. **J. Phys. Chem. B**, Turku, v. 110, p. 4589-4598, 2006.
- AITKEN, M. J. An Introduction to Optical Dating. **Oxford University Press**, p. 279 p., 1998.
- AKSELROD, M. S. et al. Highly sensitive thermoluminescence anion-defect $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ single crystal detectors. **Radiation Protection Dosimetry**, Moscow, v. 33, p. 119-122, 1990.
- AKSELROD, M. S. et al. OPTICALLY STIMULATED LUMINESCENCE OF Al_2O_3 . **Radiation Measurements**, Stillwater, v. 29, p. 391-399, 1998.
- AKSEROLD, M. S.; KORTOV, V. S.; GORELOVA, E. A. Preparation and Properties of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$. **Radiation Protection Dosimetry**, Ekaterinburg, p. 159-164, 1993.

- AOYAMA, M. et al. Synthesis and characterization of Mn-activated lithium aluminate red phosphors. **Journal of Luminescence**, Nagoya, v. 136, p. 411-414, 2013.
- ARELLANO-TA' NORI, O. et al. Persistent luminescence dosimetric properties of UV-irradiated $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} phosphor. **Journal of Luminescence**, Sonora, v. 128, p. 173-184, 2008.
- ARMON, R. et al. Sol-gel applications in environmental biotechnology. **Journal of Biotechnology**, Haifa, v. 51, p. 279-285, 1996.
- ATTIX, F. H. Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry. **WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA**, Germany, p. 628 , 2004.
- BALIAN, H. G.; EDDY, N. W. Figure-of-merit (FOM), an improved criterion over the normalized chi-squared test for assessing goodness-of-fit of gamma-ray spectral peaks. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 145, n. 2, p. 389-395, 1977.
- BERGQVIST, U. et al. Possible health implications of subjective symptoms and electromagnetic fields. **EUROPEAN COMMISSION National Institute for Working Life**, Suíça, v. 19, p. 135 , 1997.
- BITENCOURT, J. F. S. et al. 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**, Brazil, v. 356, p. 2956-2959, 2010.
- BØETTER-JENSEN, L.; WINTLE, A. G.; MCKEEVER, S. W. S. Optically Stimulated Luminescence Dosimetry. **Elsevier**, Roskilde, v. ISBN: 978-0-444-50684-9, p. 374 , 2003.
- BOGNER, A. et al. history of scanning electron microscopy developments: Towards "wet-STEM" imaging. **Micron**, France, v. 38, p. 390-401, 2007.
- BOSS, A. J. J. High sensitivity thermoluminescence dosimetry. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, Delft, p. 3-28, 2001.
- BOSS, A. J. J. Theory of thermoluminescence. **Radiation Measurements**, Delft, v. 41, p. 45-56, 2007.
- BOTTER-JENSEN, L. et al. Advances in luminescence instrument systems. **Radiation Measurements**, v. 32, p. 523-528, 2000.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel science The physics and chemistry os Sol-Gel processing**. Toronto: Academic Press, Inc., 1990. 462 p.
- BRUNDLE, C. R.; EVANS, J. . C. A.; WILSON, S. **Encyclopedia of Material Characterization**. London: Butxetworch-Heinemann, 1992. 782 p.

- BULUR, E. An alternative technique for optically stimulated luminescence (OSL) experiment. **Radiation Measurements**, v. 26, n. 5, p. 701-709, 1996.
- BULUR, E.; GOKSU, H. Y. OSL FROM BEO CERAMICS: NEW OBSERVATIONS FROM AN OLD MATERIAL. **Radiation Measurements**, Neuherberg, v. 29, p. 639-650, 1998.
- BULUR, E.; YELTIK, A. Optically stimulated luminescence from BeO ceramics: An LM-OSL study. **Radiation Measurements**, v. 45, p. 29-34, 2010.
- BURGHARDT, B.; AND PIESCH, E. The Effect of post-irradiation annealing on the fading characteristic of different thermoluminescent materials. **Nuclear instruments and methods**, v. 155, p. 299-304, 1978.
- BUSUOLI, G. et al. TL Personnel Dosimeter With BeO. **Nuclear Instruments and Methods**, Bolonha, v. 140, p. 385-388, 1977.
- CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. **LTC**, Utah, n. 5, p. 589, 2002.
- CARMONA, N. et al. Chemical sol-gel-based sensors for evaluation of environmental humidity. **Sensors and Actuators B**, Madri, v. 126, p. 455-460, 2007.
- CEDER, G. et al. Identification of cathode materials for lithium batteries guided by first-principles calculations. **NATURE**, Massachusetts, v. 392, p. 694-696, 1998.
- CHARALAMPIDES, G. et al. Rare Earth Elements: Industrial Applications and Economic Dependency of Europe. **Procedia Economics and Finance**, v. 24, p. 126-135, 2015.
- CHARALAMPIDES, G. et al. Rare Earth Elements: Industrial Applications and Economic Dependency of Europe. **Procedia Economics and Finance**, Greece, v. 24, p. 126-135, 2015.
- CHATTERJEE, A. K. Re-examining the prospects of aluminous cements based on alkali-earth and rare-earth oxides. **Cement and Concrete Research**, Kolkata, v. 39, p. 981-988, 2009.
- CHENG, J. et al. **Materials and Product Engineering**, China, v. 20, p. 776-783, 2012.
- CHERNOVA, V. et al. The behavior of thermally and optically stimulated luminescence of SrAl₂O₄: Eu²⁺. **Radiation Measurements**, Sonora, v. 43, p. 241-244, 2008.
- CHRUSCINSKA, A. Complex OSL signal and a trap independence assumption. **Radiation Measurements**, Torun, v. 42, p. 727-730, 2007.

- CLABAU, F. et al. Mechanism of Phosphorescence Appropriate for the Long-Lasting Phosphors Eu^{2+} -Doped SrAl_2O_4 with Codopants Dy^{3+} and B^{3+} . **Chem. Mater**, França, v. 17, p. 3904-3912, 2005.
- CLABAU, F. et al. Formulation of Phosphorescence Mechanisms in Inorganic Solids Based on a New Model of Defect Conglomeration. **Chem. Mater**, França, v. 18, p. 3212-3220, 2006.
- COUINSON, M. M.; NALWA, H. S. STRUCTURE, CHEMISTRY, AND APPLICATIONS OF SOL-GEL DERIVED MATERIALS. **Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices**, Manhattan, v. 5, n. ISBN 0-12-513755-9, p. 163-188, 2001.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2. ed. Massachussts: Addison-Wesley, 1978. 520 p.
- DALLAS, G. I. et al. Correlation between TL and OSL signals in $\text{KMgF}_3\text{:Ce}^{3+}$: Bleaching study of individual glow-peaks. **Radiation Measurements**, v. 45, p. 537-539, 2010.
- DANIELS, F.; MOREHEAD, F. F. Storage of Radiation Energy in Crystalline Lithium Fluoride and Metamict Minerals. **Chemistry Department of the University of Wisconsin**, Madison, v. 56, p. 546-548, 1952.
- DELFIN LOYA, A. et al. Determination of neutron absorbed doses in lithium aluminates. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 58, p. 509–516, 2003.
- DHABEKARA, B. et al. ESR, PL and TL studies of $\text{LiAlO}_2\text{:Mn/Ce}$ phosphor. **Radiation Measurements**, Mumbai, v. 43, p. 291 – 294, 2008.
- DI, K. et al. Energy transfer and luminescence properties of $\text{KZnF}_3\text{:Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} , $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$, $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$) phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, Changchun, v. 661, p. 435e440, 2016.
- DIFFEY, B. L. Sources and measurement of ultraviolet radiation. **Methods**, Newcastle, v. 28, p. 4-13, 2002.
- EPA. Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues. **United States Environmental Protection Agency**, p. 135 pp, 2012.
- EVANS, R. D. The Atomic Nucleos. **Massachusetts Institute of Technology**, Massachusetts, v. TATA MCGRAW-HILL, 1955.

- FILHO, P. L. C.; MENEZES, R. L. A. T.; AZEVEDO, W. M. Thermoluminescence characterization of the $\text{Cu}(\text{Tb}, \text{Tm})\text{-12CaO-7Al}_2\text{O}_3$ compounds obtained by combustion synthesis. **Radiation Measurements**, v. 71, p. 65-68, 2014.
- FURETTA, C. Handbook of Thermoluminescence. **World Scientific -Physics Department Rome University "La Sapienza"**, Roma, v. ISBN 9812382402, p. 461, 2003.
- FURETTA, C.; WENG, P.-S. **Operational Thermoluminescence Dosimetry**. [S.l.]: World Scientific Publishing Company, 1998. 260 p.
- GAN, F. **Laser Materials**. London: World Scientific, 1995. 354 p.
- GARLICK, G. F. J.; GIBSON, A. F. The Electron Trap Mechanism of Luminescence in Sulphide and Silicate Phosphors. **Department of Physics, University of Birmingham**, p. 574-590, 1948.
- GENUIS, S. J.; LIPP, C. T. Electromagnetic hypersensitivity: Fact or fiction? **Science of the Total Environment** **414**, Canada, p. 103-112, 2012.
- GEORGE S. POLYMERIS A, B. G. K. B. N. C. T.
- GERMAN, U. et al. On the readout of HT peaks in LiF:Mg,Ti by applying high rate gas heating. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, Sheva, v. 600, p. 683-688, 2009.
- GOKTAS, A. A.; WEINBERG, M. C. Preparation and Crystallization os Sol-Gel Calcia-Alumina. **J.Am.Ceram.Soc.**, Arizona, v. 74[5], p. 1066--1070, 1991.
- GOLDSTEIN, J. . N. D. E. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. 3. ed. [S.l.]: Springer, 2003. 689 p.
- GONÇALVES, K. A. et al. The use of TL and OSL emissions of $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2\text{:Er,Yb}$ phosphors for dose rate estimation. **J Radioanal Nucl Chem**, Hungary, v. 306, p. 775-780, 2015.
- GOODHEW, P. J.; HUMPHREYS, J.; BEANLAND, R. **Electron Microscopy and Analysis**. 3. ed. [S.l.]: CRC Press, 2000. 254 p.
- GSCHNEIDNER, K. A.; BÜNZLI, J.; PECHARSKY, V. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: Optical Spectroscopy**. North-Holand: Elsevier, v. 37, 2007. 511 p.
- GUINEBRETIERE, R. **X-ray Diffraction by polycrystalline Materials**. London: ISTE, 2007. 384 p.
- GUPTA, C. K.; KRISHNAMURTHY, N. **Extractive Metallurgy of Rare Earths**. Washington, D.C.: CRC PRESS, 2005. 484 p.

- HALPERIN, A.; BRANER, A. A. Evaluation of Thermal Activation Energies from Glow Curves. **PHYSICAL REVIEW**, Jerusalem, v. 117, p. 408-415, 1959.
- HAN, D. et al. Tuning the morphology and upconversion fluorescence of CeO₂: Er/Yb nano-octahedra. **Journal of Alloys and Compounds**, China, v. 656, p. 524-529, 2016.
- HARVEY, E. N. A History of Luminescence. **American Philosophical Society**, Filadélfia, v. 44, p. 770 p., 1957.
- HARVEY, J. A.; HAVERLAND, N. P.; KEARFOTT, K. J. Characterization of the glow-peak fading properties of six common thermoluminescent materials. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 68, p. 1988-2000, 2010.
- HARVEY, J. A.; KEARFOTT, K. J.; RAFIQUE, M. Dose response linearity and practical factors influencing minimum detectable dose for various thermoluminescent detector types. **J Radioanal Nucl Chem**, v. 303, p. 1711–1718, 2015.
- HAYASHI, K.; S., M.; KAMIYA, T. Light-induced conversion of an insulating refractory oxide into a persistent electronic conductor. **Nature**, U.K., v. 419, p. 462-465, 2002.
- HOLLOWAY, W. W. J.; KESTIGIAN, M. CONCENTRATION QUENCHING OF THE Tb 3+ ION FLUORESCENCE IN Y₃A₁₅O₁₂ CRYSTALS. **PHYSICS LETTERS**, Massachusetts, v. 21-4, p. 364-366, 1966.
- HOLLOWAY, W. W. J.; KESTIGIAN, M.; NEWMAN, R. Direct evidence for energy transfer between rare earth ions in terbium-europium tungstates, Massachusetts, v. 11, p. 458-461, 1963.
- HOLSA, J. et al. Persistent luminescence — Quo vadis? **Journal of Luminescence**, Turku, v. 129, p. 1606-1609, 2009.
- HOMMERICH, U.; SHEN, Y.; BRAY, K. High-pressure luminescence studies of Cr⁴⁺-doped laser materials. **Journal of Luminescence**, Madison, v. 72-74, p. 7139-140, 1997.
- HUNTLEY, D. J.; GODFREY-SMITH, D. I.; THEWALT, M. L. W. Optical Dating of Sediments. **Nature**, British Columbia, v. 313, p. 105-107, 1985.
- IAEA. Radiation, People and the Environment. **International Atomic Energy Agency**, Austria, p. 85 p., 2004.
- IAEA. Radiation Protection and Safety of Radiation Sources: International Basic Safety Standards. **Protecting people and the environment**, Vienna, p. 303, 2011.
- IAEA- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Radiation, People and the Environment. **Division of Radiation and Waste Safety**, Áustria, 2004. 85.

ICRP. The 2007 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection 103. **The International Commission on Radiological Protection- Annals of the ICRP**, 2007.

ICRP. Compendium of Dose Coefficients based on ICRP Publication 60. ICRP Publication 119. **The International Commission on Radiological Protection**, 2011.

ICRP. Statement on Tissue Reactions and Early and Late Effects of Radiation in Normal Tissues and Organs – Threshold Doses for Tissue Reactions in a Radiation Protection Context. **The International Commission on Radiological Protection**, v. 118, p. 1-322, 2012.

ICRP. Radiation Dose to Patients from Radiopharmaceuticals: A Compendium of Current Information Related to Frequently Used Substances. **International Commission on Radiological Protection**, v. 128, 2015.

ICRU. Fundamental Quantities and Units for Ionizing Radiation Report n° 85 (Revised). **Journal of the ICRU**, Maryland, v. 11, 2011.

IUPAC. NOMENCLATURE OF INORGANIC CHEMISTRY IUPAC Recommendations 2005. **RSC Publishing**, Northampton, v. International Union of Pure and Applied Chemistry, n. ISBN 0-85404-438-8, p. 377, 2005.

JAHN, A. et al. Progress in 2D-OSL-dosimetry with beryllium oxide. **Radiation Measurements**, Dresden, v. 46, p. 1908-1911, 2011.

JAHN, A. et al. The BeOmax system e Dosimetry using OSL of BeO for several applications. **Radiation Measurements**, Dresden, v. <http://dx.doi.org/10.1016/j.radmeas.2013.01.069>, p. 1-4, 2013.

JAHN, A.; SOMMER, M.; HENNIGER, J. 2D-OSL-dosimetry with beryllium oxide. **Radiation Measurements**, Dresden, v. 45, p. 674-676, 2010.

JEREBTSOV, D. A.; MIKHAILOV, G. G. Phase diagram of CaO-Al₂O₃ system. **Ceramics International**, Ural, v. 27, p. 25-28, 2001.

JIMENEZ-BECERRIL, J.; BOSCH, P.; BULBULIAN, S. Synthesis and characterization of γ -LAO. **Journal of Nuclear Materials**, North-Holland, v. 185, p. 304-307, 1991.

JONES, S. AN ALUMINA-LITHIA-IRON OXIDE PHOSPHOR. **J. Electrochem. Soc**, Cleveland, v. 95, p. 295-298, 1949.

JOSHI, B. C. Enhanced Eu³⁺ emission by non-radiative energy transfer from Tb³⁺ in zinc phosphate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 180, p. 217-220, 1995.

- JURSINIC, P. A.; YAHNKE, C. J. In vivo dosimetry with optically stimulated luminescent dosimeters, OSLDs, compared to diodes; the effects of buildup cap thickness and fabrication material. **Medical Physics**, v. 38, p. 5432-5440, 2011.
- KAMIYA, T.; HOSONO, H. Creation of new functions in transparent oxides utilizing nanostructures embedded in crystal and artificially encoded by laser pulses. **Semicond. Sci. Technol.**, v. 20, p. S92-S102, 2005.
- KESSIDES, I. N. The future of the nuclear industry reconsidered: Risks , uncertainties, and continued promise. **Energy Policy**, Washington, D.C., p. 185-208 p, 2012.
- KHALIL, N. M. Refractory concrete based on barium aluminate–barium zirconate cements for steel-making industries. **Ceramics International**, Cairo, v. 31, p. 937-943, 2005.
- KINOSHITA, K.; SIM, J. W.; ACKERMAN, J. P. Preparation and Characterization of Lithium Aluminate. **Mat. Res. Bull.**, v. 13, p. 445-455, 1978.
- KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, R. K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Bhopal, v. 13, p. 2430-2440, 2009.
- KITIS, G. G.-R. J. M.; TUYN, J. W. N. Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics. **J. Phys. D: Appl. Phys**, v. 31, p. 2636–2641, 1998.
- KITIS, G.; PAGONIS, V. Computerized curve deconvolution analysis for LM-OSL. **Radiation Measurements**, v. 43, p. 737-741, 2008.
- KNOLL, G. F. Radiation Detection and Measurement. **John Wiley & Sons**, Michigan, n. 2°, p. 754 , 1989.
- KORTOV, V. Materials for thermoluminescent dosimetry: Current status and future trends. **Radiation Measurements**, v. 42, p. 576-581, 2007.
- KOWATARI, M. et al. The temperature dependence of luminescence from a long-lasting phosphor exposed to ionizing radiation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, Sendai, v. 480, p. 431-439, 2002.
- KULKARNI, M. S. et al. Carbon doped yttrium aluminum garnet (YAG:C)—A new phosphor for radiation dosimetry. **Radiation Measurements**, Mumbai, v. 43, p. 492 – 496, 2008.
- KUMAR, M.; DATTA, D. Limitations of conventional fitting methodology used for continuous wave optically stimulated luminescence (CWOSL) curves. **International Journal of Luminescence and applications**, Mumbai, v. 6, n. 1, p. 35-41, 2016.

- KURIHARA, L. K.; SUIB, S. L. Sol-Gel Synthesis of Ternary Metal Oxides. 1. Synthesis and Characterization of MA1204 (M = Mg, Ni, Co, Cu, Fe, Zn, Mn, Cd, Ca, Hg, Sr, and Ba) and Pb2A1205. **Chem. Mater**, Connecticut, v. 5, p. 609-613, 1993.
- LE THI, K. T. et al. Investigation of the MS-A12S 3 systems (M = Ca, Sr, Ba) and luminescence properties of europium-doped thioaluminates. **Materials Science and Engineering**, Talence Cedex, v. B14, p. 393-397, 1992.
- LEBLANS, P.; VANDENBROUCKE, D.; WILLEMS, P. Storage Phosphors for Medical Imaging. **Materials**, v. 4, p. 1034-1086, 2011.
- LEE, J. I. et al. Preliminary study on development and characterization of high sensitivity LiAlO₂ optically stimulated luminescence material. **Radiation Measurements**, South Korea, v. 47, p. 837-840, 2012.
- LEE, J. I. et al. Characteristics of LiAlO₂ e Radioluminescence and optically stimulated luminescence. **Radiation Measurements**, v. 56, p. 217-222, 2013.
- LEE, S. et al. Luminescent Eu(III) and Tb(III) activator ions in La(OH)₃ and La₂O₃ nanowire matrices. **Materials Science and Engineering B**, v. 201, p. 35-44, 2015.
- LEI, L. et al. Phase transitions of LiAlO₂ at high pressure and high temperature. **Journal of Solid State Chemistry**, Chengdu, v. 181, p. 1810-1815, 2008.
- LIN, J.; SU, Q. Luminescence and Energy Transfer of Rare-earth-metal Ions in Mg₂Y₈(SiO₄)₆O₂. **J. MATER. CHEM**, China, v. 5, p. 1151-1154, 1995.
- LIVAGE, J. Sol-gel processes. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, Paris, v. 2, p. 132-138, 1997.
- LOCHER, M.; ROMANO, V.; WEBER, H. P. Rare-earth doped sol-gel materials for optical waveguides. **Optics and Lasers in Engineering**, Bern, v. 43, p. 341-347, 2005.
- LOKESWARA REDDY, G. V. et al. Multi-color emission tunability and energy transfer studies of YAl₃(BO₃)₄:Eu³⁺/Tb³⁺ phosphors. **Ceramics International**, v. 40, p. 3399-3410, 2014.
- LOWTHER, J. E. Mechanisms of energy transfer between rare earth ions. **physica status solidi (b)**, v. 77, p. 359-366, 1976.
- LOYA, A. D. et al. Determination of neutron absorbed doses in lithium aluminates. **Applied Radiation and Isotopes**, Mexido, v. 58, p. 509-516, 2003.
- MARC-VERGNES, J.-P. Electromagnetic hypersensitivity: The opinion of an observer neurologist. **C. R. Physique** 11, Toulouse- França, p. 564-575, 2010.

- MARKEY, B. G.; COLYOTT, L. E.; MCKEEVER, S. W. S. Time-Resolved Optically Stimulated Luminescence from α -Al₂O₃:C. **Radiation Measurements**, Stillwater, v. 24, p. 457-463, 1995.
- MATSUISHI, S. et al. High-Density Electron Anions in a Nanoporous Single Crystal: [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺ (4e⁻). **Science**, v. 301, p. 626-629, 2003.
- MATSUZAWA, T. et al. A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness SrAl₂O₄:Eu²⁺+Dy³⁺. **J. Electrochem. Soc.**, Tokyo, v. 143, p. 2670-2673, 1996.
- MAY, C. E.; PARTRIDGE, J. A. Thermoluminescent Kinetics of Alpha-irradiated Alkali Halides. **The Journal of chemical physics**, Cleveland, v. 40, p. 1401-1409, 1964.
- MCKEEVER, S. W. S. Thermoluminescence of Solids. **Cambridge University Press**, 1985.
- MCKEEVER, S. W. S. Optically stimulated luminescence dosimetry. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, Stillwater, v. 184, p. 29-54, 2001.
- MCKEEVER, S. W. S. Optically stimulated luminescence: A brief overview. **Radiation Measurements**, v. 46, p. 1336-1341, 2011.
- MCKEEVER, S. W. S.; CHEN, R. Luminescence Models. **Radiation Measurements**, Oklahoma, v. 27, p. 625-661, 1997.
- MCKEEVER, S. W. S.; MOSCOVITCH, M. ON THE ADVANTAGES AND DISADVANTAGES OF OPTICALLY STIMULATED LUMINESCENCE DOSIMETRY AND THERMOLUMINESCENCE DOSIMETRY. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 104, p. 263-270, 2003.
- MEHTA, S. K.; SENGUPTA, S. Luminescence and Colour Centres in Al₂O₃:Si,Ti. **Nuclear Instruments and Methods**, Bombay, v. 164, p. 349-354, 1979.
- MELAMED, N. T. THE FLUORESCENCE OF Fe³⁺ IN ORDERED AND DISORDERED PHASES OF LiAl. **JOURNAL OF LUMINESCENCE**, Pennsylvania, v. 1,2, p. 348-367, 1970.
- MITTANI, J. C.; PROKIC, M.; YUKIHARA, E. G. Optically stimulated luminescence and thermoluminescence of terbium-activated silicates and aluminates. **Radiation Measurements**, Stillwater, v. 43, p. 323-326, 2008.
- MOCHEL, V. D. Red Emitting Al₂O₃ Based Phosphors. **JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY**, New York, v. 113, p. 398-399, 1966.
- MOELLER, T. **The chemistry of lanthanides**. London: Chapman & Hall LTD, 1965.

- MOROZOVA, L. P.; TAMÁS, F. D.; KUZNETSOVA, T. V. Preparation of Calcium Aluminates by a Chemical Method. **CEMENT and CONCRETE RESEARCH**, v. 18, p. 375-388, 1988.
- MOSCOVITCH, M. et al. A TLD system based on gas heating with linear time-temperature profile. **Radiation Protection Dosimetry**, Washington, v. 34, p. 361-364, 1990.
- NAKAZAWA, E.; SHIONOYA, S. Energy Transfer between Trivalent Rare-Earth Ions in Inorganic Solids. **The journal of Chemical Physics**, v. 47, p. 3211-3219, 1967.
- NIEDERBERGER, M.; PINNA, N. Aqueous and Nonaqueous Sol-Gel Chemistry - Chapter 2- Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents. **Engineering Materials and Processes - Synthesis, Formation, Assembly and Application**, v. ISBN 978-1-84882-670-0, p. 7-18, 2009.
- OBERHOFER, M.; SCHARMANN, A. Applied Thermoluminescence Dosimetry. **Commission of the European Communities by Adam Hilger**, Ipsra, p. 440, 1979.
- OLKO, P. Advantages and disadvantages of luminescence dosimetry. **Radiation Measurements**, Krakow, v. 45, p. 506-511, 2010.
- PALILLA, F. C.; LEVINE, A. K.; TOMKUS, M. R. Fluorescent Properties of Alkaline Earth Aluminates of the Type MAI O Activated by Divalent Europium. **The Bayside Laboratory, Research Center of General Telephone and Electronics Laboratories**, Bayside, p. 642-644, 1968.
- PARK, Y. J.; KIM, Y. J. Effects of crystal structures on luminescent properties of Eu doped Ca-Al-O systems. **Ceramics International**, Korea, v. 34, p. 1109-1112, 2008.
- PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamental of powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. 1. ed. [S.I.]: Springer, 2005. 723 p.
- PEDROZA-MONTERO, M. et al. Dose effects on the long persistent luminescence properties of beta irradiated SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ phosphor. **Radiation Measurements**, Sonora, v. 45, p. 311-313, 2010.
- PELLÉ, F. et al. Optically stimulated luminescence of persistent luminescence materials. **Journal of Luminescence**, v. 119-120, p. 64-68, 2006.
- PENNYCOOK, S. J.; P.D., N. **Scanning Transmission Electron Microscopy**. London: Springer, 2011. 776 p.
- PETERSON, G. E.; BRIDENBAUGH, P. M. Some Studies of Relaxation Processes in Tb³⁺ Using Pulsed Excitation. **Optical Society of America**, New Jersey , v. 53, p. 1129-1138, 1963.

- PODGORSK, E. B. Radiation Oncology Physics: A Handbook for Teachers and Students. **INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY**, Vienna, p. 696, 2005.
- POLYMERIS, G. S.; KITIS, G.; TSIRLIGANIS, N. C. Correlation between TL and OSL properties of CaF₂:N. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 251, p. 133-142, 2006.
- PUCHALSKA, M.; BILSKI, P. GlowFit—a new tool for thermoluminescence glow-curve deconvolution. **Radiation Measurements**, v. 41, p. 659-664, 2006.
- RAAB, B.; POELLMANN, H. Heat flow calorimetry and SEM investigations to characterize the hydration at different temperatures of different 12CaO·Al₂O₃ (C12A7) samples synthesized by solid state reaction, polymer precursor process and glycine nitrate process. **Thermochimica Acta**, v. 513, p. 106-111, 2011.
- RAMACHANDRAN, V. S. et al. HANDBOOK OF THERMAL ANALYSIS OF CONSTRUCTION MATERIALS. **NOYES PUBLICATIONS Institute for Research in Construction**, New York, v. ISBN: 0-8155-1487-5, p. 691, 2002.
- RANDALL, J. T.; WILKINS, M. H. F. Phosphorescence and electron traps II. The interpretation of long-period phosphorescence. **Physics Department, University of Birmingham**, p. 390-407, 1940.
- RANDALL, J. T.; WILKINS, M. H. F. Phosphorescence and Electron Traps. I. The Study of Trap Distributions. **Physics Department, University of Birmingham**, p. 366-389, 1940.
- RENOULT, O. B. J.-P. et al. Sol-gel lithium aluminate ceramics and tritium extraction mechanisms. **Journal of Nuclear Materials**, France, v. 219, p. 233-239, 1995.
- RENOULT, O. et al. Sol-gel lithium aluminate ceramics and tritium extraction mechanisms. **Journal of Nuclear Materials**, França, v. 219, p. 233-239, 1995.
- RIBEIRO, R. A.; SILVA, G. G.; MOHALLEM, N. D. S. The influences of heat treatment on the structural properties of lithium aluminates. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Belo Horizonte, v. 62, p. 857-864, 2001.
- RIEKE, J. K.; DANIELS, F. Thermoluminescence Studies of Aluminum Oxide. **Department of Chemistry, University of Wisconsin**, Madison, p. 629-633, 1956.
- RISO DA-20. Guide to "The Riso TL/OSL Reader". **Riso DTU**, Denmark, p. 95, 2015.
- ROPP, R. C. Energy Transfer in Tb³⁺- and Eu³⁺-Activated Y₂O₃. **JOURNAL OF THE OPTICAL SOCIETY OF AMERICA**, v. 57, p. 213-216, 1967.
- ROSSI, H. H.; HAHN, K.; KELLERER, A. M. Intermediate Dosimetric Quantities. **Radiation Research**, Munich, v. 130, p. 15-25, 1992.

- RUI, W. et al. Up-conversion luminescence of Er^{3+} -doped and $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ poly-crystals. **JOURNAL OF RARE EARTHS**, China, v. 29, p. 826-829, 2011.
- SALEEM, S. S.; ARULDHAS, G. Electronic energy levels of Tb^{3+} and Eu^{3+} ions in $\text{Tb}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_3$ single crystal. **Spectrochimica Acta**, v. 40A, p. 149-154, 1984.
- SCHNEIDER, M.; FROGGATT, A.; THOMAS, S. Nuclear Power in a Post-Fukushima World, 25 YEARS AFTER THE CHERNOBYL ACCIDENT. **Worldwatch Institute**, Paris, Berlin, Washington, p. 85 p, 2011.
- SCRIVENER, K. Calcium aluminate cement. **IHS BRE Press**, n. ISBN-1846080452, 2008.
- SHAPIRO, L.; MARX, S.; MANDLER, D. Preparation and characterization of ultra-thin sol-gel films. **Thin Solid Films**, Jerusalem, v. 515, p. 4624-4628, 2007.
- SIEGRIST, M.; VISSCHERS, V. H. M. Acceptance of nuclear power: The Fukushima effect. **Energy Policy**, Zurich, p. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enpol.2012.07.051>, 2012.
- SILVA, J. R.; BUENO, L. A.; GOUVEIA-NETO, A. S. Multicolor frequency upconversion luminescence in $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped fluorogermanate glass excited at 980 nm. **Journal of Luminescence**, Recife, v. 154, p. 531-534, 2014.
- SINCLAIR, W. K. Radiation Protection Recommendations on Dose Limits: The Role of the NCRP and the ICRP and future developments. **Int. J. Radiation Oncology Biol. Phys**, Bethesda, v. 31, p. 387-392, 1995.
- SINGH, A. K. et al. TL-OSL correlation studies of $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb},\text{B}$ dosimetric phosphor. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 274, p. 177-181, 2012.
- SINGH, V.; GUNDU RAO, T. K.; ZHU, J.-J. Preparation, luminescence and defect studies of Eu^{2+} -activated strontium hexa-aluminate phosphor prepared via combustion method. **Journal of Solid State Chemistry**, Nanjing, v. 179, p. 2588-2594, 2006.
- SINGH, V.; GUNDU RAO, T. K.; ZHU, J.-J. Synthesis, photoluminescence, thermoluminescence and electron spin resonance investigations of $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}$ phosphor. **Journal of Luminescence**, v. 126, p. 1-6, 2007.
- SIPOS, P. The structure of Al(III) in strongly alkaline aluminate solutions — A review. **Journal of Molecular Liquids**, Szeged, v. 146, p. 1-14, 2009.

- SMITH, K. C. A.; WELLS, O. C.; MCMULLAN, D. The fiftieth anniversary of the first applications of the scanning electron microscope in materials research. **Physics Procedia**, Cambridge, v. 1, p. 3-12, 2008.
- SOHN, Y. Structural and spectroscopic characteristics of terbium hydroxide/oxide nanorods and plates. **Ceramics International**, v. 40, p. 13803-13811, 2014.
- SOMMER, M.; FREUDENBERG, R.; HENNIGE, J. New aspects of a BeO-based optically stimulated luminescence dosimeter. **Radiation Measurements**, Dresden, v. 42, p. 617-620, 2007.
- SONI, A.; MISHRA, D. R.; POLYMERIS, G. S. OSL and thermally assisted OSL response in dental enamel for its possible application in retrospective dosimetry. **Radiat Environ Biophys**, v. 53, p. 763-774, 2014.
- SOWA, P. et al. Electromagnetic radiation in modern medicine: Physical and biophysical properties. **Polish Annals of Medicine** **19**, 2012. 139 - 142.
- SOWA, P. et al. Ionizing and non-ionizing electromagnetic radiation in modern medicine. **Polish annals of medicine**, Białystok - Polônia, v. 19, p. 134-138, 2012.
- SUN, Y. Free Radicals, Antioxidant Enzymes, and Carcinogenesis. **Free Radical Biology & Medicine**, Maryland, EUA, v. 8, p. 583-599, 1990.
- SURIYAMURTHY, N.; PANIGRAHI, B. S.; NATARAJAN, A. Luminescence study of iron doped lithium aluminate phosphor. **Materials Science and Engineering A**, Tamilnadu, v. 403, p. 182-185, 2005.
- TAKIZAWA, K.; HAGIWARA, A. The transformation of LiAlO₂ crystal structure in molten Li/K carbonate. **Journal of Power Sources**, Yokohama, v. 109, p. 127-135, 2002.
- TANAKA, S. et al. Blue emitting CaAl₂O₄ : Eu²⁺ phosphors for PDP application. **Journal of Luminescence**, Tottori, v. 87-89, p. 1250-1253, 2000.
- TATUMI, S. H.; Ventieri, A.; et al. Effects of Heat Treatments on the Thermoluminescence and Optically the Thermoluminescence and Optically Aluminate Doped with Rare-Earth and Semi-Metal Chemical Element. **InTech-Heat Treatment – Conventional and Novel Applications**, v. chapter 14, p. 20, 2012. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/heat-treatment-conventional-and-novel-applications/effects-of-heat-treatments-on-the-thermoluminescence-and-optically-stimulated-luminescence-of-nanost>>. Acesso em: 04 jan 2016.
- TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. London: Academic Press, 1990. 491 p.

- THIEL, C. W. **Energies of rare-earth ion states relative to host bands in optical materials from electron photoemission spectroscopy**. Bozeman, Montana: Montana state university, 2003.
- TÕLDSEPP, E. et al. Synthesis and luminescence properties of Ce³⁺ doped nanoporous 12CaO-7Al₂O₃ powders and ceramics. **Optical Materials**, Estonia, v. 32, p. 784-788, 2010.
- TWARDAK, A. . et al. Properties of lithium aluminate for application as an OSL dosimeter. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 104, p. 76-79, 2014.
- TWARDAK, A. et al. Analysis of TL and OSL kinetics of lithium aluminate. **Radiation Measurements**, v. 71, p. 143-147, 2014.
- U.S. CONGRESS. Biological Effects of Power Frequency Electric & Magnetic Fields. **Office of Technology Assessment**, Washington, DC, p. 110, 1989.
- UNSC. Sources and Effects of Ionizing Radiation. **Effects of Atomic Radiation, v II**, New York, 2008. 179.
- UW. Principles of Radiation Protection. **University of Washington - Environmental Health and Safety**, Washington, p. 192 0., 2006.
- VALENZUELA, M. A. T. L.; BOSCH, P.; BALMORI, H. Solvent effect on the sol-gel synthesis of lithium aluminate. **Materials Letters**, Mexico, v. 47, p. 252-257, 2001.
- VALEUR, B. Molecular Fluorescence. **WILEY-VCH Verlag GmbH**, p. 399, 2001.
- VAN DEN EECKHOUT, K.; SMET, P. F.; POELMAN, D. Persistent Luminescence in Eu²⁺-Doped Compounds: A Review. **Materials**, v. ISSN 1996-1944, p. 2536-2566, 2010.
- VAN UITERT, L. G.; JOHNSON, L. F. Energy Transfer Between Rare-Earth Ions. **The Journal of Chemical Physics**, New Jersey, v. 44, p. 3514-3522, 1966.
- WASEDA, Y.; MATSUBARA, E.; SHINODA, K. **X-Ray Diffraction Crystallography**. New York: Springer, 2011. 322 p.
- WEBER, M. J. Handbook of Optical Materials Laser and Optical Science and Technology Series. **CRC Press**, California, v. ISBN- 0-8493-3512-4 , p. 499, 2003.
- WEBSTER, J. G. et al. The Measurement, Instrumentation and Sensors Handbook : Dosimetry Measurement. **CRC Press LLC**, p. 17 p., 2000.
- WEDEPOHL, K. H. The composition of the continental crust. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Germany, v. 59, p. 1217-1232, 1995.
- WEISSMAN, S. I. Intramolecular Energy Transfer, California, v. 10, p. 214-217, 1942.

- WESSELSKY, A. . J. O. M. Synthesis of Pure Portland cement phases. **Cement and Concret Research** , St. Quentin Fallavier, v. 39, p. 973-980, 2009.
- XU, S. et al. Highly efficient red, green and blue upconversion luminescence of Eu³⁺/Tb³⁺-codoped silicate by femtosecond laser irradiation. **Chemical Physics Letters**, China, v. 442, p. 492-495, 2007.
- XUA, L.; WANG, P.; ZHANG, G. Formation of ettringite in Portland cement/calcium aluminate cement/calcium sulfate ternary system hydrates at lower temperatures. **Construction and Building Materials**, Shanghai, v. 31, p. 347-352, 2012.
- XUE, X. et al. Upconversion emissions from high energy levels of Tb³⁺ under near-infrared laser excitation at 976 nm. **Optical Materials Express**, Nagoya, v. 5, p. 2768-2776, 2015.
- YABLOKOV, A. V.; NESTERENKO, V. B.; NESTERENKO, A. V. Chernobyl Consequences of the Catastrophe for People and the Environment. **New York Academy of Sciences**, New York, v. 1181, p. 349, 2009.
- YANES, A. C. et al. Structure and intense UV up-conversion emissions in RE³⁺-doped sol-gel glass-ceramics containing KYF₄ nanocrystals. **Appl. Phys. B**, 2013.
- YANG, X. et al. Synthesis and luminescence properties of a novel Eu³⁺-doped γ -LiAlO₂ phosphor. **Materials Letters**, v. 61, p. 4694-4696, 2007.
- YAZICI, A. N. et al. The analysis of thermoluminescent glow peaks of CaF₂ : Dy (TLD-200) after β -irradiation. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 35, p. 2526-2535, 2002.
- YOUNG, S. K. Overview of Sol-Gel Science and Technology. **US Army Research Laboratory -Weapons and Materials Research Directorate**, p. 17, 2001.
- YUKIHARA, E. G. et al. Systematic development of new thermoluminescence and optically stimulated luminescence materials. **Journal of Luminescence**, Stillwater, v. 133, p. 203-210, 2013.
- YUKIHARA, E. G. W. H. et al. The effects of deep trap population on the thermoluminescence of Al₂O₃:C. **Radiation Measurements**, Stillwater, v. 37, p. 627-638, 2003.
- YUKIHARA, E. G.; MCKEEVER, S. W. S.; AKSELROD, M. S. State of art: Optically stimulated luminescence dosimetry e Frontiers of future research. **Radiation Measurements**, v. 71, p. 15-24, 2014.
- ZAHEDI, M.; RAY, A. K.; BARRATT, D. S. Preparation and crystallization of sol-gel C12A7 thin films. **J. Phys. D: Appl. Phys**, London, v. 41, p. 1-5, 2008.

- ZAWRAH, M. F. et al. Synthesis, hydration and sintering of calcium aluminate nanopowder for advanced applications. **C. R. Chimie**, Giza, v. 14, p. 611-618, 2011.
- ZHANG, Z. et al. The energy transfer from Eu^{2+} to Tb^{3+} in calcium chlorapatite phosphor and its potential application in LEDs. **Applied Physics B**, v. 91, p. 529-537, 2008.