Universidade de São Paulo

Instituto de Física

Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas: Topázio e Vidros Soda-lime.

SBI-IFUSP

305M810T3765

Marcos Ronaldo Ramos de Oliveira

Orientadora: Elisabeth Mateus Yoshimura

Dissertação apresentada ao
IFUSP como parte dos
requisitos para a obtenção
do título de mestre em
ciências.

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3765
ex. 2

São Paulo

2003

Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Elisabeth Mateus Yoshimura (orientadora) - IFUSP
Profa. Dra. Lucy Vitória Credidíio Assali - IFUSP
Prof. Dr. Keizo Yukimitu - FEIS/UNESP

clp. 16/01/03

535.356

048c

M

ex. 2

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Oliveira, Marcos Ronaldo Ramos de

Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas: Topázio e vidros soda-lime.

São Paulo, 2003

Dissertação (Mestrado) Universidade de São Paulo
Instituto de Física. Departamento de Física Nuclear

Orientador: Profa. Dra. Elisabeth Mateus Yoshimura
Área de Concentração: Física do Estado Sólido

- Unitermos: 1. Vidros soda-lime;
2. Topázio natural;
3. Correntes de despolarização termicamente estimuladas;
4. Termoluminescência
5. Absorção óptica.

Agradecimentos

Quero agradecer à Profa. Elisabeth Mateus Yoshimura pela ajuda e paciência com minhas dúvidas, sensatas ou não, tratando-as sem distinção. Gostaria que soubesse da enorme gratidão, que não pretendo diminuir com demasiados elogios, embora ela mereça.

Agradecimentos também à FAPESP e ao CNPQ, pelas bolsas de iniciação científica e mestrado respectivamente.

Ao colegas que passaram pelo laboratório enquanto estive por lá, e aos outros tantos que ainda resistem bravamente, gostaria de agradecer e perdoar pelas brincadeiras e atitudes impensadas (votos) em relação aos rumos políticos do país.

Libertas quae sera tamen.

Índice

Página

Resumo	01
Abstract	03
I. INTRODUÇÃO	04
II. MATERIAIS	06
II.1. Topázio	06
II.2. Vidros Silicatos	08
III. TÉCNICAS e AMOSTRAS	14
III.1. CDTE	14
Equipamento de CDTE	17
III.2. TL	20
Equipamento de TL	22
III.3. AO	22
Equipamento de AO	23
III.4. Preparo de Amostras	24
III.4.a. Tratamentos Térmicos	24
III.4.b. Irradiação	24
III.4.c. Amostras	25
III.4.c.i. Topázio	25
III.4.c.ii. Vidros Silicatos	26
IV. RESULTADOS	29
IV.1. Topázio	29
IV.1.a. CDTE	29
Efeito da irradiação	33
IV.1.b. TL	34
IV.2. Vidros Silicatos	36
IV.2.a. CDTE	36
Tipo Na1	38
Tipo Na2	41
Tipo K1	45
Tipo K2	49
Altura de pico versus Ep	52
IV.2.b. TL	55
1ª fase	55
2ª fase	60
IV.2.c. AO	63

VI . CONCLUSÕES	66
Topázio	66
Vidros Silicatos	67
Trabalhos Futuros	69
VII . BIBLIOGRAFIA	70

RESUMO

Esta dissertação poderia ser dividida em duas partes, sem que houvesse prejuízo para o seu entendimento: uma tratando do topázio natural ($\text{Al}_2\text{SiO}_4[\text{F},\text{OH}]_2$) e outra, a respeito dos vidros silicatos tipo *soda-lime* ($\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}$). Em ambas se procura contribuir para o estudo de defeitos com algumas técnicas experimentais, mais enfaticamente as correntes de despolarização termicamente estimuladas (CDTE).

Com relação ao topázio, há diversos estudos tratando de sua termoluminescência (TL) e de possíveis aplicações no que tange ao seu emprego como dosímetro termoluminescente. Procuramos complementar esses resultados com medidas de CDTE, técnica que ainda não havia sido utilizada para este material. Localizamos no topázio três bandas de CDTE, porém os resultados não são conclusivos no que se refere às origens dessas bandas. Em parte porque temos consciência de que os resultados variam bastante quando se estudam amostras naturais, com composições que variam dentro de um mesmo pedaço de cristal.

No que diz respeito aos vidros *soda-lime*, o estudo foi mais abrangente. Há vários trabalhos no sentido de se conhecer melhor os efeitos causados pela irradiação de vidros silicatos. Acredita-se que o sódio desempenhe um papel fundamental nas principais mudanças processadas nesse material após irradiação gama. Assim, este estudo procurou comparar os resultados de TL e CDTE, além de absorção óptica, de vidros *soda-lime* com diferentes concentrações de Na^+ e K^+ . Ao que tudo indica os processos responsáveis pela TL e CDTE dependem da relação entre as concentrações desses íons. Verificaram-se também variações com a taxa de dose, e os

efeitos de tratamentos térmicos para situações onde um ou outro íon prevalece.

ABSTRACT

This work could be split in two different parts without impairment understanding. One of them, on natural topaz ($\text{Al}_2\text{SiO}_4[\text{F},\text{OH}]_2$) and the other on soda-lime silicate (SLS) glasses ($\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}$). In both of them we intend to contribute with more information on their defect composition, using some experimental techniques, especially the so called thermally stimulated depolarization currents (TSDC).

There are many surveys on topaz thermoluminescence (TL) and the possibility of its use as a TL dosimeter. So, one of the purposes of this study was to make a contribution with a technique not used so far with such material. We have detected three TSDC peaks. The results are not conclusive about the origin of those peaks, in part because we are dealing with a natural material whose composition can vary even within the same piece of crystal.

As the SLS glasses, the study was more comprehensive. There are plenty of papers on irradiation effects in silicate glasses and attempts to understand the mechanisms responsible for them. It is believed that sodium plays a fundamental role in the main modifications caused by gamma irradiation of these glasses. In addition, this study attempts to compare the TL and TSDC results in SLS glasses with different concentrations of Na^+ and K^+ . From our observations, the processes responsible for both TL and TSCD peaks depend on the relative concentrations of those ions. Furthermore, variations on the signals were also noticed; depending on the irradiation rate and on the thermal treatments performed, in samples where one or another ion prevails.

I. INTRODUÇÃO

A pretensão deste trabalho é contribuir na caracterização de dois materiais que vêm sendo estudados pelo laboratório de Dosimetria do IFUSP: o topázio natural e os vidros *soda-lime* ($\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}$). Ambos materiais apresentam tetraedros SiO_4 , que compõe boa parte dos minerais encontrados no solo terrestre.

A linha mestra dessa investigação foi a técnica de correntes de despolarização termicamente estimuladas (CDTE). Essa técnica permite o estudo de defeitos com característica dipolar presentes na estrutura do material. Também foram feitas medidas de termoluminescência (TL) e absorção óptica (AO).

As amostras de topázio utilizadas neste trabalho foram cedidas por E.Yukihara, e são semelhantes àquelas investigadas por ele em sua tese de doutorado [YUK1]. Assim, o intuito principal foi contribuir com uma técnica ainda não utilizada, para a caracterização de um material que pode vir a ser usado como dosímetro natural. O topázio possui inúmeras qualidades que seriam por demais úteis no seu emprego em dosimetria: é um material extremamente duro e quimicamente resistente, encontrado com facilidade no nosso país.

Com relação aos vidros silicatos *soda-lime*, os estudos efetuados pelo Laboratório têm o objetivo de verificar a eficácia de se substituir os tratamentos térmicos pela irradiação, no processo de difusão de metais depositados na superfície dos vidros por meio da "troca iônica" (*ionic exchange*). Sabe-se que uma banda de CDTE em torno de 285 K é modificada quando se introduz por meio de troca iônica, prata em substituição ao sódio [YOS1]. Com a inclusão destes metais na matriz vítrea, o material ganha propriedades ópticas não-lineares, importantes em aplicações de opto-eletrônica.

Além disso, em um estudo feito por Myers [MYE1], é aventada a possibilidade de que o Na^+ desempenhe um papel decisivo nos efeitos não lineares observados nos soda-lime, assim, espera-se que a substituição deste íon por K^+ modifique a relaxação dielétrica do material, lançando alguma luz no papel desempenhado pelo Na^+ . Nossas medidas se limitaram a analisar apenas as amostras soda-lime, com diferentes concentrações de íons Na e K. O objetivo é entender como a radiação ionizante poderia interferir nos vidros soda-lime, verificando o efeito da troca de sódio por potássio e comparar os resultados com os obtidos quando se troca prata por sódio, já que os raios iônicos da prata e do potássio são semelhantes.

II. MATERIAIS

II.1. TOPÁZIO

O topázio, $\text{Al}_2(\text{F},\text{OH})_2\text{SiO}_4$, é um fluorsilicato de alumínio ([RIB 1] e [ALS 1]). De estrutura ortorrômbica ($a=4,65$; $b=8,80$ e $c=8,40$ Å), apresenta blocos tetraédricos (1 Si no centro e 4 O nas arestas) e octaédricos (Al cercado por 2 F ou 2 OH, e 4 O). Na figura abaixo há uma representação da estrutura do $\text{Al}_2\text{F}_2\text{SiO}_4$.

Figura 2.1: Célula Unitária do topázio $\text{Al}_2\text{F}_2\text{SiO}_4$.

Em um estudo feito por Moss [MOS1], comparou-se a emissão TL do topázio com a de outros materiais, e verificou-se que se trata de um mineral com um sinal TL maior que os demais.

Uma importante vantagem do topázio em relação a outros minerais é a sua estabilidade; trata-se de um cristal

bastante duro (índice 8 na escala de Mohs - ficando abaixo apenas do diamante e do coríndon) - e quimicamente estável também, já que só é fracamente atacado por H_2SO_4 . Por conta de sua resistência e, por possuir armadilhas TL bastante profundas, é promissor o seu uso como dosímetro ambiental, principalmente as variedades que apresentam maior emissão TL. Além das características acima, outro fator que contribui para a escolha do topázio, é o fato de ser o Brasil um importante reservatório desse mineral. Algumas cidades mineiras como Teófilo Otoni e Pedra Azul são conhecidas internacionalmente pela produção de gemas de topázio. Finalmente, mas não menos relevante, é a importância de um estudo mais profundo das condições em que o topázio muda de cor. Dominar tais técnicas através de irradiações e tratamentos térmicos, pode agregar um substancial valor econômico às gemas de topázio.

A natureza e as concentrações de impurezas, bem como sua distribuição na rede cristalina, são fundamentais para a caracterização de um certo tipo de topázio enquanto dosímetro termoluminescente. É com o propósito de investigar os defeitos na estrutura cristalina desse material, e particularmente aqueles com comportamento dipolar, que a técnica de CDTE pode ser útil para melhor entender as contribuições destes defeitos na emissão TL.

II.2.VIDROS SILICATOS

Quando certos materiais em estado líquido são resfriados abaixo do seu ponto de fusão sem que se tenham cristalizado, dizemos que se tornaram líquidos super resfriados. Se continuarmos o resfriamento, notaremos que haverá uma mudança no comportamento do volume do material em função da temperatura, conforme pode ser visto no diagrama da figura 2.2:

Figura 2.2: Transição vítrea.

Esta transição sólido-líquido no entanto, não é abrupta, havendo uma faixa de temperaturas na qual os dois estados coexistem. Terminada a transição, ao sólido que se formou chamamos de vidro. Dentro desse intervalo de temperaturas há um certo valor T_g , chamada de temperatura de transição vítrea, que é definida por alguns autores como a temperatura na qual a viscosidade do material, durante o resfriamento, atinge algo como 10^{12} poise. [BOR1], [HOL1]

A definição acima não é a mais ampla possível, pois há outras maneiras de se obter vidro que não envolvem fusão ou solidificação.

Costuma-se classificar os vidros em:

vidros óxidos: silicatos (SiO_2), boratos (B_2O_3), fosfatos (P_2O_5) etc.

vidros calcogênicos: S, Se, Te e outros elementos do grupo VI substituindo o oxigênio como ânion formador (As-S, As-Se, P-Se etc)

vidros haletos: BeF_2 , ZnCl_2 , ZrF_4 etc.

Os óxidos que compõem o vidro podem ser divididos em formadores, modificadores e intermediários:

Formadores: necessários e suficientes para a formação da estrutura vítrea, são a unidade básica de formação da rede;

Modificadores: alteram a estrutura básica da rede, através da quebra das ligações das cadeias formadas pelas unidades básicas - possuem um importante papel na configuração das propriedades físicas dos vidros, entretanto não formam vidro sem um óxido formador;

Intermediários: podem funcionar como formadores ou modificadores;

Neste estudo, estamos interessados apenas nos vidros óxidos, em particular em silicatos com CaO (*lime*) e Na_2O (*soda*), conhecidos pela denominação *soda-lime*.

Estrutura dos Vidros Silicatos

A estrutura dos vidros silicatos foi primeiramente descrita por W. H. Zachariasen [**ZAC1**] com a sua teoria da rede aleatória (*random network theory*, RNT). A idéia central

é a de que, por terem propriedades mecânicas semelhantes, as versões cristalina e vítrea de um certo material, têm as mesmas ligações. Daí ele propõe que os vidros óxidos sejam formados por uma rede com unidades estruturais bem definidas, porém ligadas de maneira aleatória. Na RNT, faz se necessário um certo conjunto de regras para que seja formado um óxido do tipo A_mO_n (onde $A = B, Si, As, Ge$ etc) :

- os átomos de oxigênio estão ligados a não mais que dois átomos A;
- o número de oxigênios em torno de A é pequeno (3 ou 4);
- os poliedros de oxigênio não compartilham arestas ou faces, mas apenas vértices;
- pelo menos três vértices de um poliedro estão compartilhados [BOR1].

De acordo com a teoria da rede aleatória, os vidros silicatos são formados por cadeias aleatoriamente ordenadas, de tetraedros SiO_4 , ligados entre si pelos vértices (*bridging oxygens*:BO - fig. 2.3). Cada oxigênio está ligado a no máximo dois cátions de Si.

Silicatos Soda-Lime

Com a introdução de Na_2O as ligações entre os oxigênios são rompidas, favorecendo o surgimento de oxigênios terminais (*non-bridging oxygens*: NBO), isto é, que não ligam dois tetraedros (fig. 2.3). Para neutralizar a distribuição de cargas, o cátion Na^+ se posiciona em uma região próxima ao NBO. Raciocínio semelhante pode ser aplicado quando se introduz o CaO , onde cada cátion Ca^{++} criará dois NBO.

Energeticamente os vidros são uma configuração metaestável, quando comparados com a mesma estrutura

cristalina. Isto significa que se o sistema tivesse tido tempo suficiente teria se cristalizado.

A violação de qualquer uma das regras acima não implica necessariamente que o vidro não será formado, mas que energeticamente sua formação é menos provável. Na figura 2.3 há uma representação da estrutura básica de uma rede com os tetraedros de Si e O, bem como o efeito da introdução de Na_2O . A correspondência de cores é a seguinte: amarelo-O, vermelho-Si e azul-Na.

Os oxigênios que ligam dois tetraedros são chamados de BO (*bridging oxygen*) e, quando não o fazem, NBO (*non-bridging oxygen*).

Figura 2.3: Representação da estrutura básica dos silicatos. A introdução de Na_2O na rede, favorece o surgimento de NBO, a partir de BO.

Defeitos na sílica

Os cristais apresentam uma ordem em sua estrutura, com uma unidade básica que se repete, tanto do ponto de vista

estequiométrico, como no que diz respeito à ordenação espacial. Assim, um defeito intrínseco (estrutural apenas, sem se considerar a introdução de impurezas) em um cristal pode ser uma alteração dessa ordem espacial, como uma vacância ou um interstício. Já no caso dos materiais amorfos não faz sentido falar em um defeito na disposição espacial dos átomos, pois estes não possuem sítios fixos. Mas se não há um ordenamento espacial, há contudo, uma certa ordem na medida em que, no caso da sílica¹ por exemplo, o oxigênio estará sempre coordenado por dois átomos de silício², e este por quatro átomos de oxigênio, formando um tetraedro. Portanto, pode-se também falar em defeitos intrínsecos em uma matriz vítrea, quando o número de coordenação é alterado.

Os defeitos mais estudados na sílica são aqueles com características paramagnéticas. São amplamente citados na literatura os seguintes defeitos, todos descobertos através da ressonância paramagnética eletrônica (RPE):

[WEE1]

Centro E'

O nome é genérico e engloba alguns defeitos com características semelhantes. Grosso modo podem ser descritos como uma vacância de oxigênio que capturou um elétron. O mais conhecido é o E'_1 (no quartzo o defeito análogo é conhecido por E'_1). Pode ser representado pela notação $\equiv\text{Si}\bullet$, onde $\equiv$ indica três ligações com oxigênios e $\bullet$ denota um elétron desemparelhado. Apresenta uma banda de absorção óptica em 215 nm. [SKU1], [GRI1]

Radical peroxy center (POR)

¹ A partir deste ponto trataremos a fase amorfa SiO_2 por sílica, e sua fase cristalina por quartzo.

² De acordo com a teoria de Zachariasen.

Formado por um elétron desemparelhado em um oxigênio que está ligado a um oxigênio de um dos vértices do tetraedro SiO_4 . Na notação acima sua representação pode ser escrita como: $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}\bullet$. Apresenta absorção óptica em 163 nm e 325 nm.
[FRI1], [GRI1]

Non-bridging-oxygen hole center (NBOHC)

Centro de buraco constituído de um tetraedro com um elétron desemparelhado. Absorção óptica em 625nm e representado por: $\equiv\text{Si}-\text{O}\bullet$.
[SKU2]

III. TÉCNICAS E AMOSTRAS

A principal técnica de investigação dos defeitos empregada neste trabalho foi a **CDTE** (correntes de despolarização termicamente estimuladas), no sentido de termos-lhe dado mais atenção, fazendo um número maior de medidas. As outras técnicas foram em ordem decrescente de importância (no mesmo sentido acima): termoluminescência (**TL**) e absorção óptica (**AO**). A seguir faremos uma breve descrição teórica de cada uma delas.

III.1. Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas (CDTE)

Em um dielétrico posicionado entre duas placas paralelas onde se aplica um campo elétrico uniforme e constante **E**, podem ocorrer diversos mecanismos de polarização, dependendo da composição do dielétrico [**VAN1**]. São esses mecanismos:

- a) deformação das camadas eletrônicas ou das moléculas, no caso de haver ligações heteropolares;
- b) orientação de eventuais dipolos permanentes (iônico ou molecular);
- c) transferência macroscópica de portadores de carga em direção aos eletrodos;
- d) em materiais heterogêneos, formação de camadas carregadas nas interfaces de dois meios com distintas correntes de condução;
- e) injeção de cargas dos eletrodos para a amostra.

Os quatro primeiros mecanismos de polarização resultam da migração ou rotação de cargas originadas e que permanecem

dentro do dielétrico. Por resultarem em cargas com polaridade inversa àquela dos eletrodos, diz-se que criam heterocargas. As cargas injetadas desde os eletrodos são chamadas de homocargas. Durante o processo de despolarização, essas últimas podem resultar em uma corrente com sinal igual ou contrário ao sinal das correntes geradas pelas heterocargas. Isso depende se a despolarização é feita internamente ou externamente à amostra.

Nas medidas de CDTE, polarizamos uma amostra dielétrica a uma certa temperatura T_p (temperatura de polarização) por um tempo t_p , em seguida a amostra é resfriada até uma temperatura T_0 , bem abaixo de T_p . A seguir desligamos o campo elétrico E_p , e conectamos um amperímetro aos eletrodos. A partir daí aquecemos a amostra a uma taxa constante b , e monitoramos o comportamento da corrente em função da temperatura. Às correntes medidas por esse processo chamamos de correntes de despolarização termicamente estimuladas. Na verdade o que se mede é o movimento das cargas imagem que se manifestam nos eletrodos quando os portadores se movimentam no interior da amostra.

A interpretação que daremos a essas correntes, bem como o modelo que as descreve matematicamente, foi consolidado por Bucci e Fieschi [BUC1][BUC2], e embora não seja o único modelo para as CDTE, esse é sem dúvida o mais aceito e utilizado, e portanto será adotado neste trabalho.

Após o desligamento do campo elétrico, a polarização devida aos mecanismos (a) e (b) desaparece, pois praticamente não depende da temperatura da amostra. Com o aquecimento do dielétrico a variação da polarização move cargas imagem no eletrodo, que são lidas como CDTE. Em um primeiro instante a corrente cresce com a temperatura atingindo um máximo a uma

temperatura T_m , e então cai, à medida que a amostra vai perdendo sua polarização.

O modelo adotado se limita a descrever a despolarização de natureza dipolar, com a suposição de que esses dipolos não interagem entre si. Assim, se os dipolos possuem uma polarização P_0 de equilíbrio no momento em que o campo é desligado, então a curva que descreve a banda de CDTE é dada por:

$$i(T) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \exp\left(\frac{-1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{kT'}\right) dT'\right) \quad \text{eq.01}$$

Nesta expressão supomos que há um único tipo de dipolo, com energia de ativação E , e cujo tempo de relaxação τ varia com a temperatura de acordo com uma equação do tipo Arrhenius:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad \text{eq. 02}$$

k : constante de Boltzmann

τ_0 : tempo natural de relaxação

Derivando a eq. 01 e igualando a zero encontramos a temperatura de máximo da banda:

$$T_m = \sqrt{\frac{bE\tau_0}{k}} \exp\left(\frac{E}{2kT_m}\right) \quad \text{eq. 03}$$

A partir da curva experimental, podemos obter os parâmetros característicos dos defeitos responsáveis pela banda, isto é, sua energia de ativação, a temperatura de

máximo e o fator pre-exponencial da equação de Arrhenius (E , T_m e τ_0).

Entretanto na prática é comum observarmos mais que uma banda de CDTE em uma medida. Nesses casos devemos lançar mão de técnicas que nos permitam separar as bandas. Isto pode ser feito através de uma escolha conveniente da temperatura de polarização, no caso em que queiramos isolar a banda com menor T_m , ou através da limpeza de picos, em situações onde desejamos isolar a banda com maior T_m . [COR1]

Equipamento de CDTE

As medidas de CDTE são realizadas em uma câmara cilíndrica de aço inox com tampa de teflon, e volume de aproximadamente 540 cm³.

No interior da câmara há um par de eletrodos que além de sustentar a amostra é utilizado tanto para polarizá-la quanto para a leitura das correntes de despolarização (fig.3.1).

Figura 3. 1: Arranjo experimental para medidas de CDTE. A amostra, em vermelho, é suspensa por dois eletrodos em formato de pinça.

A polarização é obtida por meio de uma fonte de alta tensão (Tectrol - TCH 3000) e a corrente através de um eletrômetro (Keithley - 617). As medidas são feitas em ambiente de N_2 ultrapuro, para evitar que impurezas e/ou a umidade do ar interfiram nas leituras.

Quando não está em operação a câmara permanece em vácuo da ordem de 10^{-3} torr, obtido mediante bombas de vácuo (mecânica e difusora) acopladas à câmara.

O resfriamento da amostra é obtido através de sua imersão em um recipiente com N_2 líquido. Deste modo a amostra pode ser resfriada desde a temperatura ambiente até cerca de 77 K, em menos de 30 min. O aquecimento é obtido de maneira semelhante, porém no lugar do recipiente com nitrogênio, utilizamos um forno ligado a um potenciômetro que nos permite controlar com uma precisão de 0,02 K/s a taxa de aquecimento.

Um programa de aquisição coleta, a cada 3 segundos, os valores médios da corrente lida no eletrômetro e, da temperatura da amostra - calculada a partir da tensão no

voltímetro (HP - 3478A) que monitora o termopar de ferro-constantan (tipo J) preso ao eletrodo aterrado.

Maiores detalhes sobre o equipamento em [COR1].

III.2. Termoluminescência

A emissão termoluminescente (TL) é a liberação de luz, decorrente de uma absorção de energia por irradiação, de um material isolante ou semicondutor aquecido. Na prática, o material irradiado é aquecido a uma taxa constante e medimos simultaneamente a luz emitida e a temperatura. O fenômeno pode ser descrito através de modelos de cinética baseados em transições de elétrons e/ou buracos entre os níveis de energia do material. Mesmo os materiais amorfos podem ser tratados como constituídos por bandas de valência e condução, separadas por um *gap* de energia (embora não haja um potencial periódico, como nos cristais, pode se falar em ordem a curta distância). A principal diferença em relação aos cristais está no caráter menos discreto da distribuição dos níveis localizados de energia, criados pelos defeitos na rede contínua. [McK1]

Figura 3.2: Algumas transições eletrônicas: a) recombinação de um elétron com um buraco armadilhado com emissão TL, b) e c) elétron respectivamente liberado por aquecimento e capturado na armadilha, d) ionização, criando um par elétron buraco.

O modelo que comumente se utiliza para descrever o fenômeno é bastante simplificado, pois o material é descrito por bandas não-localizadas (de condução e de valência) e apenas dois tipos de níveis localizados denominados de armadilha e centro de recombinação, como se vê na fig.

3.2. [YUK1]

Sejam $n(t)$, $m(t)$ e $n_c(t)$ respectivamente, o número de elétrons em armadilhas, o número de centros de recombinação ocupados por buracos e n_c o número de elétrons na banda de condução, em um dado instante de tempo t . Se supusermos a condição de *quase-equilibrium*, na qual o número de elétrons na banda de condução é bastante reduzido se comparado com n e m , chegamos a uma solução para as equações diferenciais que relacionam estas três incógnitas, e obtemos dm/dt , que por sua vez é proporcional à intensidade TL. Particularmente importantes são os seguintes casos:

1) O modelo de primeira ordem, onde a probabilidade de um elétron na banda de condução ser recapturado por uma armadilha é desprezível se comparada àquela de ocorrer recombinação do mesmo com o buraco no centro de recombinação (responsável pela TL). Nesse caso o modelo prevê uma banda (intensidade de luz versus temperatura para uma taxa de aquecimento constante) cuja temperatura de máximo não depende da dose inicial. O formato da banda prevista pelo modelo é assimétrico (subida mais lenta que a descida).

2) O modelo de segunda ordem pressupõe a probabilidade de recaptura igual à de recombinação. Com essa hipótese a solução das equações nos conduz a uma banda cuja posição de máximo varia com a dose absorvida pelo material. A banda é menos assimétrica que a do modelo anterior. [HOR1]

Equipamento de TL

As medidas de termoluminescência foram realizadas em um equipamento montado no laboratório de Dosimetria do IFUSP, que consiste de uma placa metálica cujo aquecimento é feito com taxa controlada, e uma fotomultiplicadora montada em câmara vedada à luz, acima dessa placa. Sobre a placa é colocada a amostra, que ao ser aquecida pelo contato com aquela, emite luz que é registrada pelo sistema de detecção acoplado à fotomultiplicadora. Um programa de aquisição controla os parâmetros relevantes (taxa de aquecimento, tempo de aquisição, limites de temperatura etc.) e registra, simultaneamente, a temperatura da placa e a intensidade de luz emitida pela amostra. Uma descrição mais detalhada pode ser encontrada em : [YOS3] [GUI1] [YUK1]

III.3. Absorção Óptica

Através da absorção óptica é possível estudar transições eletrônicas no interior do material, e assim buscar uma relação com as demais técnicas. Para tanto, lança-se um feixe monocromático de intensidade I_0 no material a ser analisado, e mede-se a intensidade I transmitida pelo mesmo. Variando-se o comprimento de onda do feixe é possível identificar as energias dos fótons que estão sendo proporcionalmente mais absorvidos. Os resultados são geralmente expressos através de absorbância, que consiste em $\log(I_0/I)$, ou de transmitância, que é definido pela razão I/I_0 .

Equipamento de AO

As medidas de AO foram realizadas em um espectrofotômetro da Hewlett Packard modelo 8452A do Laboratório de Biofísica do IFUSP. Uma lâmpada de deutério gera um único feixe que atravessa a amostra e é então aberto por uma rede de difração em 328 canais desde 190 nm até 820 nm, com precisão de 2 nm.

III.4.Preparo de Amostras

A seguir faremos alguns comentários sobre os tratamentos térmicos e as irradiações realizadas nas amostras de topázio e de vidro.

III.4.a.Tratamentos Térmicos

Os tratamentos térmicos foram realizados ora em fornos, ora dentro da própria câmara de CDTE. Adotamos uma classificação usual [YOS3] dividindo-os em:

- (a) recozimento, que consiste em aquecer a amostra dentro da própria câmara de medidas, com resfriamento lento através da injeção de N_2 à temperatura ambiente no interior da câmara;
- (b) têmpera, onde o aquecimento é feito em um forno sem atmosfera controlada e o resfriamento é rápido: deita-se a amostra em uma chapa de cobre, e em poucos segundos ela atinge a temperatura ambiente.

III.4.b.Irradiação

As irradiações foram feitas pela *gamma cell* do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). A *gamma cell* consiste em uma cápsula com diversas fontes de ^{60}Co , dispostas de maneira a criar um campo uniforme de geometria cilíndrica (diâmetro de 5 cm e altura, 10 cm), que podem produzir taxas de até $5,4(\pm 5\%)$ kGy/h.

III.4.c.Amostras

As medidas com cada uma das três técnicas foram realizadas com as mesmas amostras, preparadas conforme descrição a seguir.

i) Topázio

Cortadas com uma serra em formato de paralelepípedos com espessura de aproximadamente 1 mm e área não superior a 1 cm², as amostras também foram polidas para que a superfície ficasse a mais uniformemente plana possível, e que o contato com os eletrodos da câmara de CDTE fosse melhorado. Os cristais utilizados foram gentilmente cedidos por E.Yukihara, e são do mesmo tipo daqueles chamados de G1 em sua tese de doutorado [YUK1]. Não se pode questionar com segurança acerca do histórico dessas amostras, e se já haviam sido irradiadas ou não. Portanto quando nos referirmos aos cristais como não-irradiados, talvez o mais correto fosse as *received*, como chega mesmo a enfatizar o autor. Na tabela 3.1 apresentamos uma análise feita em [YUK1], através de emissão de raios X induzida por prótons. Só são apresentados os compostos cujas concentrações são superiores a dois erros padrões do método.

Composto	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	S	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	F	ZnO	Ga	GeO ₂
% massa	0,36	51,7	33,2	0,016	0,003	0,006	0,046	0,023	0,004	0,021	14,9	0,0028	-	0,023

Tabela 3.1: Análise por fluorescência de raios-X . São mostradas apenas as concentrações superiores a dois erros padrões – extraído de YUK1.

As amostras de topázio as received não possuíam coloração e após irradiação com a fonte de ^{60}Co com dose de 5,0 kGy a taxa de 5,4 kGy/h, adquiriram uma leve coloração marrom.

ii) Vidros Silicatos

As amostras de vidro *soda-lime* foram fornecidas por M.Suszyńska que vem trabalhando em conjunto com o Laboratório. [SUS1][YOS1].

Todas as amostras utilizadas neste trabalho possuem composições semelhantes, exceto no que diz respeito às concentrações de Na_2O e K_2O (cf tab.3.2). As amostras foram divididas em dois grupos: tipo-Na e tipo-K, com predomínio de sódio ou potássio respectivamente. Todas as amostras possuem formato similar: pastilhas retangulares incolores, com cerca de 1,5 mm de espessura e área entre 20 e 50 mm². Na tabela abaixo estão os principais componentes, em porcentagem molar, dos quatro grupos de pastilhas estudadas.

Composição (%mol)	Amostras			
	Na1	Na2	K1	K2
Na_2O	13,0	10,0	3,0	4,6
K_2O	0,2	3,2	10,2	8,6
SiO_2	74,0	74,0	74,0	74,0
CaO	6,4	6,4	6,4	6,4
MgO	4,5	4,5	4,5	4,5
Al_2O_3	1,4	1,4	1,4	1,4
Fe_3O_4	0,2	0,2	0,2	0,2
Outros	0,3	0,3	0,3	0,3

Tabela 3.2: Composição das amostras de vidro *soda-lime* utilizadas neste estudo.

Inicialmente irradiamos todas as amostras com radiação γ (^{60}Co) com uma dose de aproximadamente 9,0 kGy. Com isso as amostras do tipo K adquiriram coloração violeta e as do tipo Na, marrom.

A figura 3.3 mostra o cronograma das medidas efetuadas com esse conjunto de amostras. A primeira irradiação foi feita com dose de 9 kGy, a taxas de 0,7 kGy/h ou 2,0 kGy/h. Medidas de absorção óptica foram feitas imediatamente após a irradiação e após as leituras TL. Parte das amostras passou por medidas de CDTE antes e/ou após o processo TL. Sempre que possível as amostras foram mantidas em congelador, em temperatura de $-12(5)^{\circ}\text{C}$, para evitar decaimento dos picos TL à temperatura ambiente.

Fez-se então, em todas as amostras, uma têmpera de 400°C por uma hora. Com o aquecimento, as do tipo Na perderam a coloração, e as do tipo K mantiveram-na. Daí por diante, dividimos as amostras em dois subconjuntos - o primeiro chamado de IA (irradiação aquecimento), não foi novamente irradiado. O segundo grupo foi novamente irradiado com 9,0 kGy, a taxa de 5,0 kGy/h e, subdivido da seguinte maneira: um subgrupo ficou guardado no congelador e foi estudado por CDTE e TL - chamaremos estas amostras de IR (irradiação recente); e as demais aquecidas e mantidas por tempos diversos até cerca de 70°C , com o objetivo de se verificar o decaimento do sinal TL àquela temperatura, e então feitas as medidas de CDTE e TL até 400°C ou mais, nessa ordem.

Figura 3.3: Subdivisão das amostras de acordo com a ordem das leituras realizadas e da irradiação. Na primeira irradiação foram utilizadas duas taxas de irradiação: nas amostras IA, 0,7 kGy e nas demais, 2,0kGy/h . Na segunda irradiação a dose foi a mesma, porém com taxa de 5,0 kGy/h.

Assim, temos amostras Na1, Na2, K1 e K2 em situações IA, IR e/ou IR-t. A seguir passaremos a analisar os resultados obtidos com as medidas de TL, CDTE e Absorção Óptica nas diferentes situações.

IV. RESULTADOS

Dividiremos os resultados obtidos para os dois materiais, separando-os ainda por técnica utilizada.

IV.1. TOPÁZIO

Apresentaremos a seguir os resultados obtidos com as medidas de CDTE do topázio, antes e após irradiação gama, e comentaremos os resultados de medidas TL observadas em outros trabalhos.

IV.1.a. CDTE

As medidas de CDTE com as amostras de topázio as *received* revelaram a ocorrência de pelo menos três bandas entre 200 e 260 K, que passaremos a tratar por bandas 1 (195 K), 2 (220 K) e 3 (245 K). Todas as medidas foram feitas com taxa de aquecimento de aproximadamente 0,1 K/s. Além dessas três bandas, observamos também um sinal bastante intenso entre 260 e 280 K, que apresentou um comportamento bastante ruidoso, e esteve presente mesmo em medidas onde não foi aplicado campo de polarização.

A banda 1 é a menos intensa das três - foi observada sobretudo nas primeiras medidas, quando a amostra ainda não havia sofrido tratamento térmico algum (fig.4.1).

Figura 4.1: CDTE de amostra de topázio em situação prévia aos tratamentos térmicos, com a presença da banda 1.

Verificamos que polarizações ligeiramente acima da temperatura de máximo não favorecem o surgimento dessa banda, como pode ser observado na figura 4.2. Isso é um indicativo de que as bandas 2 ou 3 devem ter um papel importante na polarização das entidades responsáveis pela banda 1.

Figura 4.2: CDTE do topázio mostrando a relação entre a banda 1 e a temperatura de polarização para algumas medidas realizadas após têmpera. Todas as medidas foram realizadas com campo de polarização de 1073 V/mm, e tempos de polarização entre 3 e 5 min. Quando não indicado, a temperatura final de polarização (T_o) foi de aproximadamente 150 K.

Esta correlação entre as bandas 1 e 2 não permitiu que isolássemos a primeira e verificássemos o seu comportamento com o campo aplicado.

As bandas 2 (~220 K) e 3 (~245 K) ficam mais nítidas após tratamentos térmicos (têmpera no caso da 2 e recozimento no caso da 3). Tentamos isolá-las através de escolhas adequadas de temperatura de polarização e verificar se a intensidade dos picos é proporcional ao campo aplicado. Contudo, os resultados foram de modo geral pouco reproduzíveis, pois acreditamos que o sinal em 260 K exerça forte influência sobre estas bandas.

O sinal observado em 260 K nem sempre se mostrou negativo; quando invertemos o sentido do campo E_p aplicado, notamos que os sinais naquela região deixaram de ser

negativos (fig. 4.3), e evoluíram para o que parece ser um conjunto com três bandas: a banda 3 sobreposta a uma quarta banda em 260 K, e uma quinta em torno de 275 K, que poderia em princípio ser descartada, pois além de aparecer para polarizações a 260 K, está em uma região de difícil análise, quer seja pelo controle da taxa de aquecimento, ou pela incômoda presença de uma banda devida à água.

Figura 4. 3: CDTE com bandas observadas após inversão do campo de polarização que vinha sendo usualmente utilizado.

É importante salientar que a hipótese de que a irreprodutibilidade fosse devida ao posicionamento da amostra em relação ao campo, não permeou as medidas, não tendo sido cogitada durante a fase de coleta de dados, pois julgamos então que seria mais adequado ignorar aquela região de temperaturas.

Efeito da irradiação

Após receber uma dose de 5 kGy da fonte de ^{60}Co , as bandas 2 e 3 foram bastante reduzidas, e a banda 1 não foi observada (fig. 4.4), mas é importante ressaltar que mesmo antes da irradiação ela já não era observada com regularidade.

Figura 4.4: Medidas efetuadas após a irradiação da amostra com dose de 5kGy.

IV.1.b.Termoluminescência

Amostras de mesma procedência das utilizadas neste trabalho já haviam sido previamente investigadas por E. Yuki-hara [YUK1] e nomeadas em seu estudo como G1. Os seus resultados, baseados principalmente em medidas de termoluminescência, podem ser resumidos por:

Nas amostras naturais, as *received*, há um pico intenso em torno de 220°C (pico III) e um de baixa intensidade em 410 °C (pico V). Após têmpera de 500°C para eliminar a TL, e posterior irradiação gama com fonte de ^{60}Co , com dose de 1 Gy, foram observados cinco picos:

Pico zero: a 50°C (à T_{amb} decai em alguns minutos);

Pico I : a 130°C (decai a 50% em dias);

Pico II: a 200°C (bastante estável);

Pico III: logo acima e geralmente superposto ao pico II;

Pico V: a 410°C.

Dentre esses picos, o I e o II foram escolhidos para um estudo mais aprofundado por apresentarem maior estabilidade e reprodutibilidade. O autor também observou que as intensidades dos picos I e II apresentam um comportamento linear com a dose até cerca de 50 Gy, supralinear de 50 a 100 Gy, e constante para doses a partir de 2 kGy. Com o aumento da dose, foi observado um deslocamento do complexo II-III para temperaturas menores, o que poderia indicar uma saturação do pico III. Essa saturação explicaria o comportamento supralinear das bandas I e II, não fosse o comportamento da intensidade total (área sob a curva TL) também supralinear com a dose. O autor, no entanto, sugere que a supralinearidade seja devida a diferenças na eficiência

de luminescência¹: maior eficiência para temperaturas menores.

O pico II, com maior estabilidade térmica, é o mais apropriado em possíveis aplicações dosimétricas, muito embora tenha sensibilidade pouco maior que 1% daquela observada em um dosímetro de LiF TLD-100. Também foi observado que a sensibilidade de ambos os picos é reduzida com o aumento da temperatura de recozimento prévio à irradiação.

¹ A eficiência da luminescência η , é uma medida da probabilidade de que a relaxação do centro de luminescência para estado fundamental, seja por meio de radiação. Se todas as transições ocorrerem de modo radioativo, então $\eta=1$.

IV.2. Vidros Silicatos

Dividiremos os resultados obtidos com cada uma das três técnicas utilizadas (CDTE, TL e AO).

IV.2.a CDTE

Após a primeira irradiação, de amostras *as received*, de 9,0 kGy com taxa de 2,0 kGy/h, fizemos algumas poucas medidas de CDTE cujos resultados podem ser vistos no gráfico da figura 4.5. Aqui podemos perceber uma situação rara, que não foi observada no restante das medidas. Trata-se de uma polarização em temperatura acima de 300 K que não apresenta uma banda bem definida na região entre 280 e 300 K. No entanto é preciso advertir que não foi feito um estudo sistematizado nessa primeira etapa, e as medidas não foram repetidas de modo que se verificasse sua reprodutibilidade. O histórico das amostras também não é idêntico: as medidas com Na2 e K2 foram feitas após TL a 420°C; Na1, após a irradiação, foi mantida no congelador apenas.

Figura 4. 5: CDTE das amostras de vidro após primeira irradiação com dose de 9 kGy, a taxa de 0,6 kGy/h.

Daqui por diante todos os resultados de CDTE se referem às amostras da segunda irradiação (9,0 kGy com taxa de 5,0 kGy/h). Nessas medidas observamos três bandas com maior frequência, que trataremos por: **A** (240 K), **B** (285 K) e **C** (330 K). A banda **B** foi a mais regular, estando presente em todas as amostras e todas as medidas. A ocorrência das demais dependeu do tipo de amostra e do tratamento efetuado. Salvo menção contrária, todas as medidas foram realizadas com tempo de polarização de 3 minutos e T_0 entre 100 e 180 K. A temperatura de polarização variou de 230 a 320 K e está indicada em cada figura.

O objetivo das medidas que serão apresentadas a seguir foi o de identificar as bandas localizadas abaixo da temperatura ambiente, e verificar algum tipo de intra-relação entre elas, bem como a existência ou não de dependência linear entre o campo aplicado e o valor de máximo da banda.

Isso evidenciaria uma natureza dipolar dos defeitos responsáveis pelas bandas. Além disso estudou-se também a variação das bandas com os tratamentos desenhados na figura 3.3.

Tipo Na1

Nas amostras IA observamos além das bandas A e B, uma banda intermediária entre 240 e 260 K, que chamaremos de AB (fig. 4.6). Mesmo para polarizações a temperatura ambiente, a banda C pôde ser percebida, embora esteja com intensidade bastante reduzida.

Figura 4. 6: Sucessivas medidas de CDTE da amostra de vidro silicato Na1 na situação IA (fig. 3.3), evidenciando a linearidade entre a altura da banda B e a tensão aplicada.

Foram feitas algumas tentativas de separar a banda A das demais, mas todas fracassaram. Com $T_p=250$ K observa-se ainda um sinal na região da banda AB, e um pico muito estreito na região da banda A (Figura 4.7).

Figura 4. 7: CDTE da amostra Na1 IA na tentativa de isolar a banda A das demais.

Na situação IR, observamos as bandas A e B (fig. 4.8) e notamos também uma certa relação entre as duas bandas: em muitas situações a banda em 240 K só se manifestava quando a outra também o fazia. Esta interdependência entre as duas bandas pôde ser constatada em uma medida realizada em dois tempos: a amostra teve sua corrente medida até cerca de 255 K e depois foi resfriada novamente; em seguida voltamos a fazer o aquecimento até a temperatura ambiente e, como pode ser visto na figura 4.9, a banda A voltou a aparecer.

Figura 4.8: CDTE mostrando as bandas A e B em amostras Na1 com tratamento IR.

Figura 4. 9: A banda A permanece mesmo após a amostra já ter sido aquecida até cerca de 255 K.

Embora tenha sido possível separar um sinal CDTE, com polarizações a 250 K, o formato observado é muito confuso, como se vê para vários valores de campo aplicado, na figura 4.10.

Figura 4. 10: CDTE de amostras tipo Na1 IR com temperatura de polarização de 250 K e diversos campos de polarização.

Tipo Na2

Nas amostras IA observamos além das bandas A e B, uma banda intermediária em torno de 250 K (Fig. 4.11), que poderia ser a banda AB da figura 4.6. Esta última banda fica mais nítida quando aumentamos a tensão de polarização e a banda B atinge a saturação. Também se pode visualizar uma pequena contribuição da banda C.

Figura 4. 11: Bandas A e B nas amostras Na2 IA. Há também uma pequena contribuição da banda C, em torno de 320 K.

Em medidas com a polarização em 250 K (Fig. 4.12), pudemos notar o crescimento da banda A de maneira proporcional ao campo aplicado. Isto era esperado para uma banda dipolar. Entretanto essa banda não está completamente isolada, pois parece haver uma contribuição da banda de maior temperatura.

Figura 4. 12: Medidas com polarização em 250 K mostrando que a banda A aumenta com a tensão aplicada.

Tal como havia sido observado nas amostras Na-1, percebemos também que nas amostras Na-2 irradiadas e mantidas no congelador (IR), foram observadas as bandas A e B (fig. 4.13). No entanto, não notamos qualquer relação do tipo visto anteriormente, entre essas duas bandas. Em medidas com polarização a 250 K, conseguimos eliminar boa parte da banda B, mas a banda A ficou ainda um pouco distorcida (fig. 4.14).

Figura 4. 13: Bandas A e B observadas nas amostras Na2 IR polarizadas a temperatura ambiente.

Figura 4. 14: Com temperatura de polarização em 250 K, boa parte da banda B desaparece, no entanto o sinal em A fica distorcido.

Nas amostras Na2 IR-t, podemos perceber (fig. 4.15) que a banda A foi reduzida. Nessa situação não foi possível fazer a separação da banda A, pois os resultados para temperaturas de polarização próximas a 250 K, resultaram em bandas nada reprodutíveis, com correntes negativas.

Figura 4. 15: A relação entre as alturas das bandas A e B foi bastante reduzida nas amostras IR-t.

Tipo K1

Na situação sem aquecimento (IR) encontramos as bandas A e B (fig. 4.16). Na maioria das medidas com polarização a temperatura ambiente, não foi observada a banda C.

Figura 4. 16: CDTE nas amostras K1 IR polarizadas à temperatura ambiente.

Nesta situação fizemos apenas uma medida com temperatura de polarização igual a 250 K (fig. 4.17) e observamos uma banda em torno de 250 K que deve conter contribuições tanto da A como da AB e/ou B. O formato observado também foi irregular, como nas medidas da figura 4.10.

Figura 4. 17: CDTE da amostra K1IR, com polarização em 250 K.

Nas amostras IR-t com polarização à temperatura ambiente, as bandas B e C estão bastante bem definidas (figura 4.18) - a banda A parece ter sido encoberta. Quando polarizamos em 260 K (fig. 4.19) notamos a banda A, apesar da banda B também se manifestar e dificultar a análise.

Figura 4. 18: CDTE mostrando as bandas B e C.

Figura 4. 19: CDTE com polarização a 260 K, enfatizando a dificuldade de observar a presença da banda A.

Tipo K2

Nas amostras IA, a banda A está bastante reduzida se comparada com a banda B (fig. 4.20). Para observar a banda A isoladamente realizamos polarizações a 235 K (fig. 4.21).

Figura 4. 20: Polarização à temperatura ambiente mostrando as bandas A e B.

Figura 4.21: Medidas de CDTE dos vidros silicatos do tipo K2 a temperatura de polarização de 235 K.

Conforme pode ser visto no gráfico da figura 4.22, nas amostras K2 IR (sem aquecimento) podemos observar as bandas A e B, com destaque da banda A para campos mais intensos, quando B está com a intensidade saturada. Quando a amostra é polarizada a uma temperatura próxima de 260 K, abaixo da banda B, não há sinal da banda A - isso já havia sido observado nas medidas com NaI IR.

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3765

ex. 2

Figura 4. 22: Curvas de CDTE com polarização ambiente e em 260 K, em uma amostra K2 IR. A banda A não se manifestou nesta última polarização.

Nas amostras K2 IR-t só foi observada a banda B. A figura 4.23 mostra algumas medidas exibindo o comportamento dessa banda com o aumento da tensão aplicada. A banda cresce com o campo, atingindo uma saturação em torno de 200 V/mm.

Figura 4. 23 : Comportamento da banda B com o aumento do campo aplicado.

Relação entre a alturas dos picos e o campo elétrico de polarização aplicado.

De um modo geral podemos dizer que a banda B apresenta um comportamento característico de bandas dipolares, pois a intensidade máxima do pico varia linearmente com o campo aplicado, como pode ser visto na figura 4.24. Nestes gráficos **a** representa o coeficiente angular das retas ajustadas, em unidades de $\text{fm} \cdot \Omega^{-1}$. Também se observa que as amostras com concentrações intermediárias de sódio e potássio (tipo Na2 e K2) apresentam variação nos coeficientes angulares para as diversas situações. Já as declividades das retas, que estariam relacionadas com a concentração de dipolos em cada amostra, são menores para as do tipo Na2, e bem maiores para as do tipo K2.

Figura 4. 24: Relação entre o campo elétrico aplicado e a altura máxima da banda B. O coeficiente a , em unidades de fm/Ω , representa a inclinação das retas ajustadas aos pontos experimentais.

A relação linear só vale até um certo valor máximo para o campo aplicado, provavelmente porque o número de dipolos alinhados atingiu a saturação. Este limite parece ser menor para as amostras do tipo Na.

Nas situações em que foi possível medir com precisão e reprodutibilidade (fig. 4.12 e 4.21), a intensidade máxima da banda A também apresentou uma relação linear com o campo aplicado, como pode ser visto na figura 4.25.

Figura 4. 25: Relação entre a altura da banda A e o campo elétrico de polarização aplicado. As temperaturas de polarização foram: 235 K para a amostra K2-IA e, 250 K para a Na2-IA.

IV.2.b Termoluminescência

Sabe-se da literatura [YOS2] que as amostras de vidro silicato com haletos alcalinos apresentam um espectro TL com três picos, quando aquecidas a uma taxa de 2°C/s : I (190°C), II (240°C) e III (330°C). A apresentação dos nossos resultados foi dividida conforme o diagrama da figura 3.3. Assim, fizemos dois conjuntos de medidas TL: 1ª fase e 2ª fase. O primeiro logo após a primeira irradiação, sem que a amostra tivesse sofrido qualquer tipo de aquecimento, e o segundo conjunto, feito após a segunda irradiação, quando as amostras haviam anteriormente sofrido têmpera a 400°C .

TL (1ª FASE)

Logo após terem sido irradiadas com uma dose de $9,0\text{ kGy}$ pela fonte de ^{60}Co , a uma taxa de $2,0\text{ kGy/h}$, um grupo de amostras sofreu a seguinte seqüência de medidas:

Inicialmente foi feita uma leitura TL até 200°C , em seguida uma até 320°C e por fim, até 420°C . Nos gráficos da figura 4.26 e 4.27 mostramos os resultados das duas últimas seqüências de leituras. As intensidades estão em contagens por segundo por grama de amostra. A taxa de aquecimento utilizada foi sempre de cerca de 2°C/s . Em todas as medidas foram utilizados filtros de transmissão de 1% e/ou 10%.

Figura 4. 26: Curvas TL após leitura até 200 °C, evidenciando o pico II. As amostras foram irradiadas com dose de 9,0 kGy e taxa de 2,0 kGy/h.

Figura 4. 27: Curvas TL após aquecimento até 320°C, evidenciando o pico III. As amostras foram irradiadas com dose de 9,0 kGy e taxa de 2,0 kGy/h.

Analisando os gráficos citados podemos notar que em ambos a sensibilidade TL é maior nas amostras do tipo K1, sobretudo na banda II. Entretanto se houver alguma relação entre o sinal dessas duas bandas e as concentrações dos íons analisados (Na e K), esta relação não deve ser uma função de apenas uma ou outra concentração, mas de alguma combinação de ambas.

É preciso acrescentar também que a variação nas intensidades e nas posições de máximo das bandas em 240 °C e 330 °C não é muito significativa e poderia, em princípio, estar relacionada a pequenas variações em outros elementos na composição de cada uma das amostras, na sua geometria ou nos parâmetros de medida.

Acredita-se [SUS1] que o sinal termoluminescente nos vidros soda-lime seja causado pelos NBO, e parece não haver muita diferença no sinal TL, se o vizinho do NBO é um K ou um Na.

As medidas da figura 4.28 foram feitas logo após irradiação de 9,0 kGy a uma taxa de 0,67 kGy/h. Nesse caso fizemos a leitura TL de uma só vez, desde a temperatura ambiente até 320°C. Aqui observamos uma única banda TL cuja posição de máximo varia consideravelmente com a mudança na concentração relativa de Na e K. Quanto maior a concentração de sódio, maior a temperatura na qual a banda tem intensidade máxima. Curiosamente, isto não é observado quando analisamos as bandas isoladamente para a irradiação com taxa mais elevada (figura 4.26).

Figura 4. 28: Curvas TL logo após irradiação γ com dose 9,0 kGy a taxa de 0,67 kGy/h. A leitura foi de uma só vez desde a temperatura ambiente até 320°C.

Uma possível justificativa para tal fato pode ser a influência da banda de baixa temperatura ($\sim 190^\circ\text{C}$) que já havia sido removida antes de se fazer as leituras da figura 4.26. Talvez essa banda tenha um comportamento que depende das concentrações dos íons que estamos analisando, ao passo que para as demais bandas esta relação é irrelevante. Além disso, já foi verificada a emissão TL à temperatura ambiente e pouco acima dela, provavelmente por esvaziamento dos centros responsáveis pela banda I. Qualquer variação de tempo, temperatura de armazenamento e manipulação das amostras poderia afetar a intensidade da banda I, e conseqüentemente, afetar a posição da banda vista na figura 4.28. Nota-se ainda que, apesar de mantidas as intensidades TL relativas entre as amostras, a emissão é aproximadamente 50% mais elevada para a irradiação com taxas mais lentas.

No gráfico da figura 4.29 apresentamos a intensidade TL resultante da subtração entre as curvas da figura 4.26, e as curvas correspondentes às respectivas leituras iniciais até 200°C. Essa diferença representaria o comportamento da banda I em cada uma das amostras.

Pelos motivos já citados anteriormente, não se pode tirar muitas conclusões sobre as intensidades TL do pico I entre as amostras.

Figura 4. 29 : Diferença entre as leituras desde temperatura ambiente até 200°C e aquelas de leitura subseqüentes até 320°C. Com isso destaca-se a contribuição da banda I.

TL (2ª FASE)

As medidas a seguir foram feitas após a segunda irradiação e depois da leitura da CDTE (aquecimento não superior a 60°C).

Fizemos três leituras TL em sequência, sempre a partir da temperatura ambiente e com temperatura final de: 150°C, 300°C e 400°C respectivamente (fig. 4.30 e 4.31).

Figura 4. 30: Curvas TL após leitura inicial até 150°C. Irradiadas com dose de 9,0 kGy a taxa de 5,0 kGy/h.

Figura 4. 31: Curvas TL após leitura duas leituras consecutivas: até 150 °C e até 300 °C. Irradiadas com dose de 9,0 kGy a uma taxa de 5,0 kGy/h.

O gráfico da figura 4.32 mostra medidas TL em duas amostras do tipo K2. A primeira medida foi feita após a amostra ter sido aquecida até 150°C, e a outra até 300°C. Com o propósito de separar as contribuições do pico II e III, o resultado da segunda leitura foi subtraído da primeira. Assim, temos os picos II e III separados. A taxa de aquecimento utilizada foi de 2°C/s.

Figura 4. 32: Leituras TL de duas amostras idênticas do tipo K2. A primeira já havia sido lida até 150°C, e segunda até 300°C. A curva em azul mostra a diferença entre as curvas anteriores.

Vale ressaltar que nas medidas da segunda fase todas as bandas foram bastante reduzidas. Nesta redução deve haver uma contribuição devida ao fato de termos aumentado a taxa de irradiação de 2,0 para 5,0 kGy/h, bem como, a um provável dano causado pelas sucessivas irradiações. De uma maneira geral o pico II é reduzido a 30% do valor inicial, nas amostras do tipo K, e a 50% nas amostras do tipo Na. Para o pico III a redução também é maior para as amostras do tipo K, ~50%, contra 70%, para as do tipo Na.

IV.2.c.Absorção Óptica

Os silicatos de um modo geral têm uma forte absorção para comprimentos de onda menores do que 160 nm. Esta absorção está ligada a processos de transição eletrônica entre os níveis de energia do material. Essas transições devem estar relacionadas apenas às ligações de curto alcance, pois não há distinções razoáveis entre os espectros de A.O. do quartzo e da sílica.[SIG1]

Com a irradiação, as amostras do tipo K ganharam uma coloração violeta que persiste mesmo após tratamento a temperaturas bem acima da ambiente. As amostras Na, por outro lado, perdem facilmente a coloração parda ganha com a irradiação: basta que fiquem à temperatura ambiente por algumas horas.

Nos gráficos das figuras seguintes apresentamos os resultados das medidas de AO realizadas em três situações distintas, após a irradiação: 1)logo após a irradiação, 2) depois de várias horas a temperatura ambiente, e finalmente 3)após aquecimento até temperaturas superiores a 400°C. Estas três situações poderiam ser comparadas ao que chamamos nas medidas de CDTE, de IR, IR-t e IA respectivamente. Entretanto as situações não são idênticas, pois o aquecimento aqui é na verdade uma leitura TL, e a amostra não fica muito tempo a 400°C, como no caso do recozimento do diagrama 3.3. O mesmo comentário vale para a situação IR-t, pois as amostras não foram necessariamente aquecidas até 60°C.

Figura 4. 33: Espectro de Absorção óptica da amostras Na1 e K1, em situações próximas a IA, IR e IR-t. A irradiação foi de 9,0 kGy com taxa de 2 kGy/h.

Os resultados da absorção óptica na situação em que as amostras foram irradiadas, estão compatíveis com o que havia sido observado em estudos com amostras de composição semelhante às nossas [SUS2]. Neste último trabalho, os autores observaram duas bandas nos vidros onde a concentração de Na era maior: uma em 410-420 nm e outra em torno de 630 nm. Nas amostras com predomínio de potássio, havia apenas uma banda centrada em 520-570 nm. Naquela ocasião estudou-se o comportamento dessas bandas de absorção com a dose de irradiação, bem como o seu decréscimo com o tempo, em temperatura ambiente e em 410 K. Verificou-se que as bandas saturam depois de algumas horas de irradiação. No decaimento com o tempo, a banda das amostras com maior quantidade de

potássio é mais estável, provavelmente pelo fato das ligações deste íon com o restante da rede serem mais fortes do que as do sódio, como especulam os autores.

V. CONCLUSÕES

V.1. Topázio

Não é ainda possível descrever com segurança o espectro de bandas observado na particular amostra de topázio que foi analisada por meio da CDTE. A técnica é bastante sensível e permite observar inhomogeneidades que passaram despercebidas pelas técnicas utilizadas neste e em outros estudos [YUK1]. Tal especificidade é neste caso claramente desfavorável à técnica, pois obscureceu um estudo mais consistente das bandas supostamente dipolares.

Pode se dizer com segurança que há pelo menos três bandas na amostra analisada, e que duas delas estão ligadas, no sentido de que uma só se manifesta quando a outra também está presente.

Apesar das dificuldades de reprodutibilidade das bandas, o fato de que a irradiação destrói os picos de CDTE, sobretudo aquele em torno de 245 K, sugere que há uma ligação entre os defeitos responsáveis por aquele sinal e os centros de recombinação de algum dos picos TL observados nas amostras irradiadas. [YUK1]

Para testar tal possibilidade seria necessário realizar medidas de CDTE após as leituras TL, antes e depois de tratamentos térmicos, para se verificar se as bandas de CDTE voltam a se manifestar.

V.2. Vidros Silicatos

Acreditamos que as três principais bandas de CDTE que encontramos correspondam às aquelas observadas por outros autores em amostras de composição similar a que utilizamos. Em um estudo realizado por R. Cappelletti et al [CAP 1], os autores observaram três bandas: em 240, 290 e 450 K - esta última chegando a se deslocar para até cerca de 360 K, quando às amostras de soda-lime era acrescido K através de troca iônica.

Optamos por não estudar o sinal em alta temperatura, pois queríamos preservar o sinal TL, além de ser também uma região onde seria difícil manter a taxa de aquecimento constante. Entretanto, mesmo trabalhando em temperaturas de polarização não superiores à ambiente, as amostras com maior concentração de potássio apresentaram um sinal bastante expressivo por volta de 330 K, sobretudo após terem sofrido aquecimento até 70°C (IR-t), em concordância novamente com o estudo citado acima.

Quando comparamos os resultados dos quatro tipos de vidros na situação em que as amostras foram irradiadas e mantidas à baixa temperatura (IR), não notamos diferenças relevantes entre os espectros de CDTE. Percebemos entre as bandas A e B, uma relação de dependência.

Em situações em que o efeito da irradiação foi atenuado através do recozimento (IA), a substituição de K por Na fez surgir uma banda intermediária entre A e B (banda AB). Verificamos que essa banda não resistia a aquecimentos até 70°C. Por outro lado, nas amostras com maior concentração de K, a banda A foi consideravelmente reduzida. Essa redução parece estar relacionada também com os tratamentos térmicos, pois comparando as medidas IR e IR-t, notamos que a banda A é menor nesta última situação. Esse último aquecimento reduz também o sinal TL do primeiro pico, o que sugere uma ligação

entre os dipolos responsáveis pela banda A e os mecanismos de armadilhamento responsáveis por aquele pico TL.

A banda B foi a mais regular dentre as observadas, e seu comportamento não nos parece depender das variações nas proporções entre as concentrações de sódio e de potássio.

Quando comparamos as áreas sob as curvas de CDTE, supostamente relacionadas às concentrações de defeitos, das amostras irradiadas com taxas de 2,0 e 5,0 kGy/h, notamos uma larga vantagem para a irradiação com maior taxa; o oposto do que foi observado no caso da termoluminescência. A diferença nas intensidades das curvas de TL pode ser tanto pela diferença das taxas exclusivamente, como parece ocorrer na primeira irradiação (quanto menor a taxa maior o tempo para a formação dos armadilhamentos), quanto pelo fato de que as sucessivas irradiações estejam causando danos à 'estrutura' dos vidros e reduzindo o número de armadilhas responsáveis pela TL de ambos os picos.

Segundo McKeever [McK1] poderia haver uma competição entre as armadilhas TL e os centros de recombinação pela captura de elétrons durante a irradiação com taxas de dose muito altas. Assim, para taxas de doses maiores, o sinal TL seria menos intenso, se comparado àquele de amostras irradiadas com mesma dose, porém menor taxa.

Pelo que se sabe, para a maioria dos materiais, esta dependência com a taxa só é observada para doses muito altas. No entanto o quartzo parece fugir à regra, pois em um estudo feito por Valladas [VAL1] foram observados dois picos de TL em amostras naturais, cujas intensidades dependem da taxa de dose (dose total de 3,2 Gy): um decresce com a taxa de dose, e outro aumenta. Como os vidros silicatos~soda-lime têm uma composição em grande parte semelhante à do quartzo, seria necessário um estudo mais detalhado para se verificar se, e em que situações, a termoluminescência desses vidros depende da taxa de dose.

Por fim, diferentemente do que havia sido observado com trocas de sódio por prata [YOS1], não verificamos qualquer alteração no formato da banda de CDTE em 285 K, evidenciando que essa alteração deva-se a outra propriedade dos íons de Ag, que não seu raio iônico.

V.3. Trabalhos Futuros

Vidros soda-lime

É preciso verificar até que ponto o tratamento térmico reproduz uma situação de não irradiação dos vidros soda-lime, através de medidas de CDTE de amostras não irradiadas.

A concentração de potássio parece ter um papel importante na formação da banda C, e seria interessante realizar medidas de CDTE cujas temperaturas de polarização incluíssem essa banda. Em relação aos resultados de TL, é necessário ainda verificar se as taxas de irradiação realmente afetam a intensidade dos picos observados, ou se as variações são exclusivamente devidas a danos causados por sucessivas irradiações.

VI. BIBLIOGRAFIA

- [ALS1] N.A.Alston and J.Weston, 'The structure of topaz'.
Proc. Royal Soc. A, 121 (1928).
- [BAC1] 'The properties of Optical Glass' - Edited by H.Bach
and N.Neuroth - Springer 1998.
- [BOR1] R.J.Borg and G.J.Dienes, The Physical Chemistry of
Solids, Academic Press.
- [BUC1] C.Bucci and R.Fieschi, *Physcal Review Letters*, 12, 16
(1964)."
- [BUC2] C.Bucci, R.Fieschi e G.Guidi, *Phys. Rev.*148,816
(1966).
- [COR1] S.U.Cortezão - Tese de doutorado - IFUSP (2001).
- [FRI1] E.J.Friebele, D.L.Griscom e M.Stapelbroek, *Phys.Rev.*
Lett., 42(1979).
- [GRI1] D.L.Griscom, M.Mizuguchi, *J. Non-Cryst. Solids* 239
(1998), 66-77.
- [GUI1] Guimarães, C.C. - Dissertação de mestrado - IFUSP
(2000).
- [HOL1] D.G.Holloway, *The Physical Properties of Glass*, The
Wyheham Science Series.
- [HOR1] Y.G.Horowitz - Thermoluminescence and
Thermoluminescent Dosimetry - vol.I, CRC Press (1983).
- [McK1] McKeever, S.W.S. - Thermoluminescence of Solids,
Cambridge Solid State Science Series (1985).
- [MOS1] A.Moss and J.W.McKlveen, Thermoluminescent properties
of topaz. *Health Phys.*, 34 (1978).
- [MYE1] R.A.Myers, N.Mukherjee, S.R.Brueck "Large Second-order
Nonlinearity in Poled Fused Silica", *Opt." Lett.*, 16, 1732-4
(1991).

- [RIB1] P.H.Ribbe and G.Gibbs, The crystal structure of topaz and its relation to physical properties. *Am. Mineral.*, 56 (1971).
- [SIG1] George H. Sigel Jr. - Optical Absorption of Glasses - Treatise on Materials Science and Technology v.12 - Glass I: Interaction with Electromagnetic Radiation; M.Tomozawa e R.H. Doremus (1977) - Academic Press.
- [SKU1] L. Skuja, *J. Non-Cryst. Solids* **239**(1998) 16-43.
- [SKU2] L.Skuja, *J.Non-Cryst.Solids* 179 (1994) 51-69.
- [SUS1] M.Suszyńska, B.Macalik, T.M.Kowal, E.Okuno, E.M.Yoshimura e E.G.Yukihara; Radiation-induced effects in soda-lime silicate glasses of different origin - *Rad.Eff.and Def. in Solids*, vol.156, 353-358(2001).
- [SUS2] M.Suszyńska e B. Macalik, Optical Studies in gamma-irradiated commercial soda-lime silicate glasses; *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B* **179**, 383-388(2001).
- [TOM1] "Treatise on materials science and technology", vol. 12, Glass I: interaction with electromagnetic radiation, edited by M. Tomozawa & R. H.Doremus (1977).
- [VAL1] G.Valladas e J.Ferreira, *Nucl. Instrum. Meth.*, **175**, 216-218(1980).
- [VAN1] J.Vanderschueren and J. Gasiot, Topics in Applied Physics, vol. **37**, Thermally Stimulated Relaxation in Solids, Springer-Verlag 1979, edited by Bräunlich.
- [WEE1] R.Weeks, *J. Non-Cryst. Solids* **179**, 1-9(1994)
- [WRI1] A.C. Wright, G. A. N. Conell, J. W. Allen, *J. Non-Cryst. Solids* **42**, 69 (1980).
- [WRI2] A. C. Wright, A. G. Clare, D. I. Grimley, R. N. Sinclair, *J. Non-Cryst. Solids* **112**, 33(1989).
- [YOS1] E.M.Yoshimura, E.Okuno, L.Krajczyk, M.Suszyńska - Formation of silver colloids on ion exchanged soda lime silicate glasses by irradiation; *Nuc. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B*, **141**(1-4), 304-307(1998).

[YOS2] E.M.Yoshimura, E.Okuno e M. Suszynska; Gamma irradiated soda lime silicate glasses of different origin: isothermal light emission. *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B*, **191** (1-4), 378-384 (2002).

[YOS3] E.M.Yoshimura, Tese de Doutorado, IFUSP, 1991

[YUK1] E.Yukihara, Tese de Doutorado, IFUSP, 2001.

[ZAC1] W.H.Zachariasen, *J. Chem. Soc.* 54 (1932)3841.