UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**Estudo de vidros metafosfatos do sistema KPO_3 - $Al(PO_3)_3$ e sua
aplicação em dosimetria termoluminescente**

CRISTIANE NASCIMENTO SANTOS

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de mestre em ciências: Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez

ck

USP/IFSC/SBI

8-2-001529

São Carlos
2003

Santos, Cristiane Nascimento

Estudo de vidros metafosfatos do sistema $KPO_3 - Al(PO_3)_3$
e sua aplicação em dosimetria termoluminescente/Cristiane
Nascimento Santos. -- São Carlos, 2003.
148p.

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos,
2003.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez

1. Aluminofosfato. 2. Potássio. 3. Vidros. 4. Manganês.
5. Termoluminescência. 6. Dosimetria. I. Título.

**IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**
Instituto de Física de São Carlos

Caixa Postal 369
13560-970 São Carlos, SP
Av. Trabalhador São-carlense, 400,
13566-590 São Carlos, SP

Fone/Fax 16 273 9777
www.if.sc.usp.br
wladerez@if.sc.usp.br

**MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE CRISTIANE NASCIMENTO SANTOS, APRESENTADA AO INSTITUTO DE
FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM
21/07/2003.**

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez (Orientador) – IFSC/USP

Prof. Dr. Keizo Yukimitu – UNESP

Prof. Dr. Tomaz Catunda – IFSC/USP

***Dedico aos meus pais, Luiz Carlos
e Esmeralda, pelo exemplo de força e vida.***

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez pela amizade, confiança, incentivo e valiosa orientação:
- À empresa Sapra Landauer Serviço de Assessoria e Proteção Radiológica na pessoa da Sr^a. Yvone M. Mascarenhas Hornos, por colocar à nossa disposição o equipamento de TL, as fontes de raios X e γ , e pelas discussões esclarecedoras; ao Sr. Rinaldo Cavaletto pelo auxílio na realização das medidas de TL e em especial ao Sr. Carlos Alberto Trombella pela irradiação das amostras e valiosas discussões.
- Ao Prof. Dr. Keizo Yukimitu por colocar à nossa disposição o equipamento de TL e pelas valiosas discussões; ao Moisés S. A. Neto pelo auxílio na realização das medidas de TL e irradiação do material com luz ultravioleta.
- Ao Prof. Dr. Mário E. G. Valério e Francilene Barreto pelas medidas do espectro termoluminescente.
- Ao Prof. Dr. Sérgio C. Zílio por colocar à nossa disposição o espectrofotômetro, e ao amigo Dr. José Joatan Rodrigues Jr. pelo auxílio na realização das medidas de absorção óptica.
- Ao Prof. Dr. Otaciro Rangel por colocar à nossa disposição o equipamento de RPE, e ao José Fernando de Lima pela realização das medidas e discussões esclarecedoras.
- Ao Prof. Carlos A. C. Feitosa pela amizade, incentivo e valiosas discussões.
- Aos técnicos e amigos do GCCMC Geraldo, Manoel, Cássio e Luiz.
- Ao pesquisador do GCCMC Dr. Marcelo R. Andreeta e ao técnico Cássio pelo auxílio na irradiação das amostras com raios X.
- À pesquisadora do GCCMC Dr. Maria Inês Basso pelas medidas de composição química, amizade e carinho.

- Aos técnicos do IFSC Augusto, Geraldo e Nelson Gallo.
- À amiga Mirian pelo carinho e auxílio na etapa inicial do trabalho.
- À secretária do GCCMC Érika Regina F. Signini pelo auxílio nas questões burocráticas e principalmente pelo carinho e amizade.
- Aos professores, bibliotecárias e funcionários do IFSC.
- Aos amigos Fábio, Lauro, Cléia, Lú e Miguel pelo companheirismo e carinho nos momentos alegres e nas horas de atribulações; aos amigos Valdeci, Hêlvio e Miguel que, mesmo à distância, estiveram presente em todos os momentos.
- Aos demais amigos e colegas do GCCMC.
- A toda minha família, em especial aos queridos tios José Wellington e Gisélia, e aos primos César, Evandro e Diana, pela torcida e incentivo constantes.
- Em especial aos meus pais, Luiz Carlos e Esmeralda, e à minha irmã Carla, pelo amor, carinho, amizade e conselhos magistrais durante toda a minha vida. A vocês, o meu muito obrigada, com todo o meu amor, respeito e carinho.
- Ao CNPq pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
SUMÁRIO	iv
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xv
RESUMO	xvi
ABSTRACT	xvii
 CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO	 1
1.1 - Considerações Gerais	2
1.2 – Objetivos do Presente Trabalho.....	4
1.3 – Referências Bibliográficas	5
 CAPÍTULO II: VIDROS	 7
2.1 – Vidros: Uma Visão Geral.....	8
2.2 – Vidros Fosfatos: Estrutura.....	11
2.3 – Vidros Metafosfatos.....	13
2.4 – Vidros de Aluminofosfato de Potássio (KAP).....	15
2.5 – Referências Bibliográficas.....	19
 CAPÍTULO III: TERMOLUMINESCÊNCIA E DOSIMETRIA	 21
3.1 – Definição da Termoluminescência (TL).....	22
3.2 – A Emissão Termoluminescente	22
3.3 – Modelos Matemáticos para a Termoluminescência.....	24
3.4 – Centros TL e Centros de Recombinação.....	25

3.5 – Espectro de Emissão Termoluminescente.....	26
3.6 – Desenvolvimento de Materiais Termoluminescentes.....	27
3.7 – Dosimetria das Radiações.....	29
3.8 – Dosimetria Pessoal e Dosimetria Clínica.....	30
3.8.1 – Unidades de Radiação.....	31
3.9 – Referências Bibliográficas.....	31
 CAPÍTULO IV: MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
4.1 – Preparação das Matrizes Vítreas.....	33
4.1.1 – Vidros não Dopados.....	33
4.1.2 – Vidros Dopados.....	35
4.2 – Síntese dos Fosfatos Cristalinos.....	38
4.3 – Técnicas de Caracterização Utilizadas.....	39
4.3.1 – Análise Térmica.....	39
4.3.1.1 – Análise Térmica Diferencial (ATD).....	39
4.3.1.2 – Termogravimetria (TG).....	41
4.3.2 – Espectroscopia Raman.....	42
4.3.3 – Difratometria de Raios X.....	43
4.3.4 – Espectroscopia de Emissão Atômica Induzida por Plasma Acoplado (ICP-AES).....	45
4.3.5 – Microscopia Óptica.....	45
4.3.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	46
4.3.7 – Termoluminescência (TL).....	47
4.3.8 – Absorção Óptica (AO).....	48
4.3.9 – Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	49

4.4 – Medidas de Durabilidade Química.....	50
4.5 – Irradiação das Amostras.....	50
4.6 – Referências Bibliográficas.....	51

CAPÍTULO V: PROPRIEDADES TÉRMICAS E ESTRUTURAIS DOS VIDROS KAP..53

5.1 – Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimetria (TG).....	54
5.2 – Espectroscopia Raman.....	63
5.3 – Cristalização do Sistema KAP.....	69
5.3.1 – Amostras Cristalizadas no Forno.....	70
5.3.1.1 – Difração de Raios X (DRX).....	70
5.3.1.2 – Microscopia Óptica.....	72
5.3.1.3 – Espectroscopia micro-Raman.....	73
5.3.2 – Amostras Cristalizadas com Laser de CO ₂	74
5.3.2.1 – Microscopia Óptica.....	74
5.3.2.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	75
5.3.2.3 – Espectroscopia micro-Raman.....	76
5.4 – Durabilidade Química das Matrizes Vítreas KAP-C.....	78
5.5 – Análise da Composição Química.....	78
5.6 – Referências Bibliográficas.....	79

CAPÍTULO VI: TERMOLUMINESCÊNCIA DOS VIDROS KAP.....82

6.1 – Curvas de Emissão.....	83
6.1.1 – Considerações sobre os Equipamentos Utilizados.....	83
6.1.2 – Irradiação com Raios X.....	87
6.1.3 – Irradiação com Raios γ	93

6.1.4 – Efeito do Tratamento Térmico.....	94
6.1.5 – Irradiação com Luz UV.....	97
6.2 – Termoluminescência: Propriedades Dosimétricas.....	101
6.2.1 – Decaimento e Estabilidade.....	101
6.2.1.1 – Decaimento Térmico.....	101
6.2.1.2 – Decaimento Óptico.....	102
6.2.2 – Curvas de Calibração.....	103
6.2.3 – Resposta com a Dose: $F(D)$	111
6.2.4 – Sensibilidade: $S(D)$	113
6.2.5 – Resposta com a Energia: $S(E)$	116
6.2.6 – Reprodutibilidade da Resposta TL.....	118
6.3 – Espectro de Emissão Termoluminescente e Curva Isométrica.....	119
6.4 – Energia de Ativação.....	122
6.5 – Referências Bibliográficas.....	124
 CAPÍTULO VII: ABSORÇÃO ÓPTICA E RPE.....	127
7.1 – Considerações Gerais.....	128
7.2 – Medidas de Absorção Óptica (AO).....	128
7.2.1 – Vidro Não Dopado.....	128
7.2.2 – Vidro Dopado.....	131
7.3 – Medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	137
7.4 – Considerações Finais.....	143
7.5 – Referências Bibliográficas.....	144
 CAPÍTULO VIII: CONCLUSÕES.....	146

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Comparação entre a função de distribuição radial de um vidro com a dos estados gasoso, líquido e cristalino (extraída de Paul [1]).....	8
Figura 2.2: (a) Relações de volume-temperatura para a fase líquida, cristalina e vítrea. (b) Variação na T_g e no volume específico do vidro em função da taxa de resfriamento R (extraída de Chiang et. al. [3]).....	9
Figura 2.3: Representação esquemática da conectividade 3D entre os tetraedros PO_4 na rede do vidro de P_2O_5 (adaptada de Peng e Day [11]).....	12
Figura 2.4: Sítios de tetraedros PO_4 que podem existir em vidros fosfatos (adaptada de Brow [6]).....	12
Figura 2.5: Representação esquemática da estrutura do vidro KPO_3 ilustrando as ligações iônicas entre as cadeias de PO_4 (extraída de Peng e Day [11]).....	14
Figura 2.6: Região de formação vítrea do sistema $K_2O - Al_2O_3 - P_2O_5$ (KAP). ○: vidro homogêneo; ⊙: traços de cristais no vidro; ⊖: vidro e cristal; ●: cristal (extraída de Kishioka et al. [14]).....	16
Figura 2.7: Representações esquemáticas dos íons de Al^{3+} com coordenação octaédrica (a) e tetraédrica (b) nas cadeias de fosfato (extraída de Peng e Day [11])..	16
Figura 2.8: Diagrama ternário ilustrando as três composições de metafosfato estudadas nesse trabalho.....	18
Figura 3.1: Exemplos de processos luminescentes. (a) Fluorescência. (b) Fosforescência. (c) Termoluminescência. (adaptada de Mckinlay [2]).....	23
Figura 3.2: Níveis de energia em um isolante em equilíbrio a $T = 0$ K (adaptada de McKeever [3]).....	26

Figura 3.3: Esquema de transições em isolantes e semicondutores. Os círculos amarelos representam elétrons e, os brancos, buracos (adaptada de McKeever [3])...	26
Figura 4.1: Representação esquemática do processamento das matrizes vítreas não dopadas. T_f é a temperatura de fusão utilizada, que variou entre 1250°C-1450°C, dependendo da composição química inicial do vidro.....	35
Figura 4.2: Matriz vítrea KAP ($x = 50\%$ em mol). Dimensões: 39 x 9 mm ²	35
Figura 4.3: Representação esquemática do processamento das matrizes vítreas dopadas. T_f é a temperatura de fusão utilizada, que variou entre 1250°C-1360°C, dependendo da composição química inicial do vidro.....	36
Figura 4.4: Matriz vítrea KAP ($x = 50$ e $y = 1,0\%$ em mol). Dimensões: 20x15x11 mm ³	37
Figura 4.5: Curva de ATD típica para um vidro.....	41
Figura 4.6: Termograma esquemático de TG para uma reação de um estágio (adaptada de Hatakeyama e Quinn [3]).....	42
Figura 4.7: Esquema simplificado de um sistema leitor TL.....	48
Figura 5.1: Curvas de ATD das amostras KAP-A, KAP-B e KAP-C obtidas a 3°C/min para um tamanho de partícula entre 90-180 µm. T_g , T_x e T_m denotam as temperaturas de transição vítrea, cristalização e fusão, respectivamente.....	54
Figura 5.2: (a) Comportamento da T_g em função da composição das matrizes vítreas; Curvas de ATD na região de cristalização das amostras (b) KAP-A, (c) KAP-B e (d) KAP-C.....	56
Figura 5.3: Termograma obtido a 10°C/min para a amostra KAP-C com tamanho de partícula entre 90-180 µm.....	56
Figura 5.4: Curvas de ATD da amostra KAP-C obtidas a 10 °C/min para diferentes tamanhos de partícula.....	57

Figura 5.5: Curvas de ATD e TG dos fosfatos cristalinos (a) KPO_3 , (b) $KAIP_2O_7$ e (c) $Al(PO_3)_3$ obtidas a $10^\circ C/min$	60
Figura 5.6: Curvas de ATD da amostra KAP-C obtidas para diferentes taxas de aquecimento e tamanhos de partícula.....	61
Figura 5.7: Espectro Raman das matrizes vítreas KAP-A, KAP-B e KAP-C.....	63
Figura 5.8: Espectro Raman da matriz vítrea KAP-A e do metafosfato cristalino $Al(PO_3)_3$	66
Figura 5.9: Espectro Raman da matriz vítrea KAP-C e do metafosfato cristalino KPO_3	66
Figura 5.10: Espectro Raman da matriz vítrea KAP-C não dopada e dopada com várias concentrações de MnO_2	68
Figura 5.11: Espectro Raman da matriz vítrea KAP-C não dopada e “dopada” com 19,1% em mol de MnO_2 (KAP-M).....	68
Figura 5.12: Difrátogramas obtidos para a amostra KAP-C submetida a diferentes tratamentos térmicos.....	70
Figura 5.13: Difrátogramas obtidos para as amostras KAP-A, KAP-B e KAP-C submetidas a um tratamento térmico de $750^\circ C / 40 h$	72
Figura 5.14: Microscopia óptica da amostra KAP-C submetida a um tratamento térmico de $700^\circ C / 1 h$	72
Figura 5.15: Espectro de micro-Raman obtido para a amostra KAP-C termicamente tratada a $650^\circ C / 15 min$	73
Figura 5.16: Microscopia óptica da amostra KAP-C irradiada com laser de CO_2 para potências nominais de (a) 20 W e (b) 27 W.....	75
Figura 5.17: Microscopia eletrônica de varredura da amostra KAP-C irradiada com laser de CO_2 por 1 minuto com potência nominal de 27 W.....	76

Figura 5.18: Espectro de micro-Raman obtido para a amostra KAP-C irradiada com uma potência nominal de 27 W por 3 minutos.....	77
Figura 6.1: Curvas típicas de emissão TL e incandescência para uma amostra KAP dopada com manganês, obtidas no equipamento Harshaw 5500.....	84
Figura 6.2: Curvas típicas de emissão TL obtidas no equipamento Harshaw 5500. (a) Emissão TL total e Incandescência; (b) Emissão TL real e Incandescência.....	85
Figura 6.3: Comparação entre as curvas obtidas nos equipamentos Harshaw 5500 e 3500 a uma taxa de aquecimento de 6°C/s para uma mesma dose de radiação.....	86
Figura 6.4: Curvas de emissão das amostras KAP-C, KAP-E e KAP-F irradiadas com raios X de 8,1 keV (Cu K _α). Dose: 4 Gy.....	87
Figura 6.5: Resposta do 2º Pico (P2) de emissão TL em função da concentração y de MnO ₂ e da taxa de aquecimento. Dose: 10 mGy de raios X de 60 keV (W K _α).....	89
Figura 6.6: Curvas de emissão obtidas a 6°C/s para uma dose de 10 mGy de raios X de 60 keV (W K _α). (a) Concentrações y de MnO ₂ ($0,2 \leq y \leq 2,25$, $y = 19,1$ % em mol); (b) $y = 19,1$ % em mol (KAP-M).....	90
Figura 6.7: Curvas de emissão da amostra KAP-E em função da taxa de aquecimento. Dose: 4 Gy de raios X de 8,1 keV (Cu K _α).....	92
Figura 6.8: Curva de emissão da amostra KAP-E para uma dose de 10 mGy de raios γ de 1,25 MeV (⁶⁰ Co).....	94
Figura 6.9: Curvas de emissão da amostra KAP-E tratada a 500°C / 1 h. Dose: 4 Gy de raios X de 8,1 keV (Cu K _α).....	96
Figura 6.10: Curvas de emissão de amostras KAP-E TT irradiadas com uma dose de 4 Gy de raios X de 8,1 keV (K _α Cu) e submetidas a uma exposição de 30 min à luz UV.....	98

Figura 6.11: Curva de $T_m \times T_{STOP}$ obtida para a amostra KAP-E com tamanho de partícula entre 75-150 μm irradiada por 20 minutos com luz UV.....	100
Figura 6.12: Decaimento térmico para um tempo de armazenamento de 60 dias. Dose: 10 mGy de raios X de 60 keV (K_{α} W).....	102
Figura 6.13: Decaimento óptico para um período 20 horas de exposição à luz visível.....	103
Figura 6.14: Representação esquemática do crescimento do sinal TL com a dose.....	104
Figura 6.15: Curvas de emissão em função da dose absorvida para raios X de 60 keV (K_{α} W).....	106
Figura 6.16: Curvas de emissão em função da dose absorvida para raios X de 8,1 keV (K_{α} Cu).....	106
Figura 6.17: Resposta TL do 1° Pico em função da dose para raios X de 60 keV (K_{α} W).....	107
Figura 6.18: Resposta TL do 2° Pico em função da dose para raios X de 60 keV (K_{α} W).....	107
Figura 6.19: Resposta TL do 1° Pico em função da dose para raios X de 8,1 keV (K_{α} Cu).....	108
Figura 6.20: Resposta TL do 2° Pico em função da dose para raios X de 8,1 keV (K_{α} Cu).....	108
Figura 6.21: Área do 2° Pico (P2) em função da dose absorvida para raios X de 60 keV (K_{α} W).....	109
Figura 6.22: Área do 2° Pico (P2) em função da dose absorvida para raios X de 8,1 keV (K_{α} Cu).....	110

Figura 6.23: Curva de dose-resposta para raios X de 60 keV (K_{α} W).....	112
Figura 6.24: Curva de dose-resposta para raios X de 8,1 keV (K_{α} Cu).....	112
Figura 6.25: Curvas de emissão das amostras (a) TLD-100 para 6°C/s e 15°C/s – Dose: 4 Gy de raios X de 8,1 keV; TLD-100 (6°C/s e 15 °C/s) e KAP-E NT (6°C/s) para uma dose de (b) 10 mGy de raios X de 60 keV (K_{α} W) e (c) 4 Gy de raios X de 8,1 keV (K_{α} Cu); (d) TLD-100 e KAP-E NT (6°C/s) para uma dose de 10 mGy de ^{60}Co	115
Figura 6.26: Reprodutibilidade da resposta TL das amostras KAP-E TT para 11 ciclos de leitura, irradiadas com uma dose de 10 mGy de raios X de 60 keV (K_{α} W).....	118
Figura 6.27: (a) Curva isométrica da amostra KAP-E irradiada com 38,4 Gy de raios β de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$; o sinal TL foi obtido a 3°C/s (b) Curvas de nível correspondentes.....	120
Figura 6.28: (a) Curvas de emissão para 600, 610 e 620 nm. (b) Espectro de emissão para temperaturas fixas em torno de T_{m1} e T_{m2}	121
Figura 6.29: Curvas de emissão obtidas a 6°C/s para amostras KAP-E em forma de pó (75-150 μm) e em forma de pastilha (3x3x1. mm ³). As amostras foram irradiadas com luz UV por 20 min.....	122
Figura 6.30: Curvas de $\ln(T_m^2/\beta)$ versus ($1/T_m$) para os picos (a) P1 e (b) P2.....	123
Figura 7.1: Coeficiente de absorção óptica das amostras KAP-C NRX e IRX. Dose: 100 Gy de raios X de 8,1 keV (K_{α} Cu).....	129
Figura 7.2: Diferença entre os coeficientes de absorção óptica das amostras KAP-C IRX e NRX. Dose: 100 Gy de raios X de 8,1 keV (K_{α} Cu).....	130
Figura 7.3: Coeficiente de absorção óptica das amostras KAP-E NT e TT.....	131

Figura 7.4: (a) Coeficiente de absorção óptica das amostras KAP-E NRX e IRX com espessura média de $(1,94 \pm 0,01)$ mm. Dose: 600 Gy de raios X de 8,1 keV (K_{α} Cu); (b) Foto das amostras KAP-E NRX e IRX, ilustrando a diferença na coloração após a irradiação.....	132
Figura 7.5: (a) Coeficiente de absorção óptica das amostras KAP-M NRX e IRX. Dose: 100 Gy de raios X de 8,1 keV (K_{α} Cu); (b) Comparação entre os espectros de absorção das amostras não irradiadas (NRX) KAP-E NT, KAP-E TT e KAP-M.....	134
Figura 7.6: Energia da banda proibida para transição direta das amostras KAP-E NT e KAP-E TT.....	137
Figura 7.7: Espectro de RPE da amostra KAP-C irradiada com uma dose de 1 kGy.....	139
Figura 7.8: Representação da estrutura dos centros de cor POHC e PO_4 . ●: elétron paramagnético; ⊕: carga positiva; ⊖: carga negativa.....	140
Figura 7.9: Espectro de RPE da amostra KAP-E NRX.....	141
Figura 7.10: Espectros de RPE da amostra KAP-E NRX, e das amostras KAP-C e KAP-E irradiadas (IRX). Dose: 1 kGy.....	142

LISTA DE TABELAS

Tabela IV.1: Características dos reagentes utilizados.....	33
Tabela IV.2: Composição nominal das amostras vítreas preparadas.....	38
Tabela V.1: Propriedades térmicas das matrizes vítreas KAP-A, KAP-B e KAP-C obtidas das curvas de ATD para uma taxa de aquecimento de 3°C/min.....	55
Tabela V.2: Propriedades térmicas da amostra KAP-C obtidas das curvas de ATD para diferentes tamanhos de partícula a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.....	58
Tabela V.3: Propriedades térmicas da amostra KAP-C obtidas das curvas de ATD para diferentes taxas de aquecimento e tamanhos de partícula.....	62
Tabela V.4: Modos Raman observados nas matrizes vítreas KAP-A, KAP-B e KAP-C, com suas respectivas atribuições.....	64
Tabela V.5: Análise da composição química das matrizes vítreas KAP-C e KAP-E.....	79
Tabela VI.1: Sensibilidade relativa das amostras KAP-E para raios X e γ	114
Tabela VI.2: Resposta com a energia S(E) da amostra KAP-E e de alguns dosímetros comerciais.....	117
Tabela VI.3: Energia de ativação para os picos da amostra KAP-E calculados pelos métodos da forma do pico e das taxas de aquecimento.....	123
Tabela VII.1: Constantes paramagnéticas dos defeitos induzidos pela radiação na amostra KAP-C.....	140

RESUMO

Vidros com composição de aluminofosfato vêm sendo estudados por apresentarem elevada durabilidade química. O objetivo do presente trabalho foi estudar as propriedades térmicas e estruturais do sistema vítreo $x\text{KPO}_3 - (100-x)\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, para $x = 10, 30$ e 50 (% em mol), a fim de determinarmos uma composição que apresentasse uma boa resposta termoluminescente (TL) quando dopada com íons de manganês. As matrizes vítreas não dopadas apresentaram uma boa estabilidade vítrea frente a devitrificação. As fases cristalizadas no sistema foram determinadas por difração de raios X e espectroscopia micro-Raman como KAlP_2O_7 e $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. A composição $\text{KAl}(\text{PO}_3)_4$ ($x = 50$ %) apresentou elevada durabilidade química e o menor ponto de fusão, o que facilitou o processo de preparação. Essa composição foi então utilizada para as dopagens com íons de manganês. A composição com 1,0 % em mol de MnO_2 apresentou a melhor resposta TL. As propriedades dosimétricas estudadas mostraram que o vidro possui uma resposta linear para raios X no intervalo de dose de 2 mGy a 80 Gy, podendo então ser utilizado em dosimetria clínica e pessoal.

ABSTRACT

Aluminophosphate glasses have been studied because of their good chemical resistance. The main purpose of this work was to investigate the structural and thermal properties of glasses in the system $x\text{KPO}_3 - (100-x)\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, with $x = 10, 30$ e 50 (mol %). The goal was to determine a composition which provided a good thermoluminescence response (TL) when doped with manganese ions. The undoped vitreous matrixes showed a good thermal stability against devitrification. The crystalline phases were identified by X ray diffraction and micro-Raman spectroscopy as KAlP_2O_7 and $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. The composition $\text{KAl}(\text{PO}_3)_4$ ($x = 50$ %) showed high chemical resistance and lower melting point. This composition was used for doping with manganese ions. The composition of 1,0 mol % of MnO_2 showed the best TL response. The dosimetric properties showed that this glass has a linear response for X-rays in the dose interval of 2 mGy to 80 Gy, and it is a promising material for application as a TLD dosimeter.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 – Considerações Gerais

Vidros fosfatos com baixa dispersão e relativamente altos índices de refração (comparados com vidros ópticos à base de silicatos) foram desenvolvidos para elementos ópticos acromáticos acerca de 100 anos. Vidros fosfatos de elementos alcalinos terrosos apresentaram alta transparência para luz ultravioleta (UV) quando comparados aos silicatos, o que justificou um subsequente interesse na pesquisa desses materiais. Entretanto, as aplicações desses primeiros vidros ópticos foram limitadas pela sua baixa durabilidade química [1].

Alguns vidros com elevada concentração de metafosfato de alumínio – $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ – possuem uma alta resistência química. Verifica-se, inclusive, singular resistência ao ácido fluorídico (HF) para determinadas composições [2].

Devido a isso, renovado interesse vem surgindo no que concerne à preparação e caracterização de sistemas vítreos fosfatos contendo alumínio – os aluminofosfatos. A motivação vem do fato do Al_2O_3 poder ser incorporado em grandes quantidades em sistemas fosfatos e estabilizar a estrutura do vidro. Um grande número de pesquisadores tem se dedicado então à determinação do papel exercido pelo íon Al^{3+} na estrutura dos vidros fosfatos, de forma que os sistemas mais amplamente estudados atualmente são formados por metais alcalinos e alcalinos terrosos.

Na década de 1950, o interesse em fosfatos alcalinos amorfos foi estimulado pelo seu uso numa variedade de aplicações industriais, dentre elas dispersantes para o processamento de argila e manufatura de pigmentos [1].

Com o advento de lasers do estado sólido na década de 1960, surgiu uma nova era na pesquisa de vidros fosfatos. Certas composições possuem amplas seções de choque de emissão estimuladas por elementos terras-raras e baixos coeficientes termo-ópticos quando comparados com vidros silicatos, sendo materiais escolhidos

particularmente para aplicações em lasers de alta potência, como por exemplo sistemas laser de vidros fosfatos dopados com neodímio [1]. Algumas propriedades radiativas de vidros de aluminofosfato nos sistemas ternários $K_2O-Al_2O_3-P_2O_5$ (KAP) e $BaO-Al_2O_3-P_2O_5$ (BAP) dopados com Nd_2O_3 foram estudadas em função da adição de alumina por Lee et. al. [3].

No presente trabalho, o interesse pelas propriedades ópticas surgiu do fato de vidros de aluminofosfato serem utilizados em dosimetria de raios X e raios γ desde aproximadamente 1950, quando Schulman et. al. [4] desenvolveram um sistema vítreo aluminofosfato multicomponente ativado com íons de Ag para utilização em dosimetria radiofotoluminescente (RPL).

Detetores RPL possuem uma resposta linear com a dose absorvida numa ampla região espectral de raios γ , e a perda da informação com o tempo acerca da radiação incidente é desprezível. Essas características motivaram o estudo da estrutura de centros RPL, do comportamento cinético de vidros fosfatos e o comportamento termoluminescente de vidros ativados com íons de Ag.

A termoluminescência (TL) é outro fenômeno luminescente bastante difundido quanto à sua utilização em dosimetria de raios X e raios γ . Um material dielétrico é dito termoluminescente quando, após ser exposto à radiação ionizante, apresenta a propriedade de emitir luz quando aquecido. A grande variedade de materiais cerâmicos existentes, tanto quanto à forma e composição, permitem a avaliação de dose da radiação ionizante incidente num intervalo de doses de μGy a kGy .

O material TL mais amplamente utilizado em dosimetria é o fluoreto de lítio – LiF. Entretanto, um grande número de pesquisadores tem investigado as propriedades termoluminescentes e dosimétricas de materiais como uma alternativa ao uso do LiF. Recentemente, a resposta termoluminescente de sistemas vítreos fosfatos tem sido

estudada. Para dosimetria de raios γ , o sistema $\text{MgO} - \text{P}_2\text{O}_5$ apresentou uma resposta linear no intervalo de 2,5 a 120 Gy [5]. Abdel-Kader et al. [6] estudaram a resposta TL de vidros do sistema $\text{TeO} - \text{P}_2\text{O}_5$, e encontraram uma resposta linear na região de baixa dose (11.2 – 224.2 μGy). Croft et al. [7] investigaram a resposta de dosímetros RPL comerciais com a composição de metafosfato, ativados com Ag, e obtiveram uma eficiência TL seis ordens de magnitude inferior à do LiF.

No desenvolvimento do trabalho, utilizamos matrizes vítreas de aluminofosfato de potássio dopadas com íons de Mn, também com a composição de metafosfato, e obtivemos uma resposta TL de mesma ordem do LiF, sendo então esse sistema vítreo um forte candidato à aplicação em dosimetria termoluminescente.

A motivação para a realização desse estudo foi então a investigação detalhada das propriedades térmicas das matrizes vítreas não dopadas (ou hospedeiras) do sistema $\text{KPO}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3$, bem como o processo de cristalização envolvido. A partir desse ponto, as matrizes foram dopadas e a composição otimizada. A resposta TL para luz UV, raios γ e raios X foi determinada, e algumas propriedades dosimétricas foram investigadas.

Para raios X de baixa energia, o sistema apresentou uma resposta linear no intervalo de dose de mGy a dezenas de Gy.

1.2 – Objetivos do Presente Trabalho

O trabalho desenvolvido teve como principal objetivo o estudo do sistema vítreo $x\text{KPO}_3 - (100-x)\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ para $x = 10, 30$ e 50 (% em mol) a fim de determinar a matriz vítreo mais adequada à dopagem com íons de manganês, tendo em vista uma aplicação em dosimetria termoluminescente.

Os íons de manganês foram inseridos na matriz vítrea $KAl(PO_3)_4$ ($x = 50$), que apresentou maior facilidade de preparação e uma excelente durabilidade química, com a finalidade de atuarem como ativadores ou centros luminescentes.

Medidas de termoluminescência e caracterizações das propriedades dosimétricas foram então efetuadas na amostra que apresentou a melhor resposta TL.

Um estudo preliminar do mecanismo da emissão termoluminescente nesse material foi realizado por meio das medidas de TL propriamente ditas, absorção óptica e ressonância paramagnética eletrônica.

1.3 – Referências Bibliográficas

- [1] BROW, R.K. Review: the structure of simple phosphate glasses. J. Non-Cryst. Solids, v.263/264, p.1-28, 2000.
- [2] UHLMANN D.R.; KREIDL N.J. Glass science and technology. New York, Academic Press, 1983. (Glass-Forming Systems, v.1).
- [3] LEE S.W.; RYOO K.S.; KIM J.E.; LEE J.H.; KIM C.D.; HONG K.S. Structure and radiative properties of aluminophosphate glasses. J. Mater. Sci., v.29, p.4577-82, 1994.
- [4] SCHULMAN, J.H.; GINTHER, R.J.; KLINK, C.C.; ALGER, R.S.; LEVY, R.A. Dosimetry of X-rays and gamma-rays by radiophotoluminescence. J. Appl. Phys., v.22, n.12, p.1479-87, 1951.
- [5] HUSSEIN, A.; HIGAZY, A.; SAYED, A.M.; SHARAF, M.; MANSY, M. Thermoluminescence response of magnesium phosphate glass to gamma radiation. Rad. Eff. Def. Solids, v.110, p.367-374, 1989.

- [6] ABDEL-KADER, A.; HIGAZY, A.A.; ELKHOLY, M.M.; FARAG, H.I. Thermoluminescence dosimetry in the μGy range of neodymium-doped tellurite-phosphate glass. J. Mater. Sci., v.28, p.5133-37, 1993.
- [7] CROFT, S.; WEAVER, D.R.; MATTHEWS, R. The thermoluminescence of Toshiba FD-1 and FD-7 RPL glass. Radiat. Prot. Dosim., v.65, n.1-4, p.381-384, 1996.

CAPÍTULO II

VIDROS

2.1 – Vidros: Uma Visão Geral

Estudos de difração de elétrons e raios X mostram que vidros são sólidos amorfos. Um material é dito amorfo quando não possui periodicidade de longo alcance, ou seja, quando não há regularidade no arranjo molecular de seus constituintes em uma escala poucas vezes maior do que o tamanho desses grupos. Por exemplo, a distância média entre os átomos de silício na sílica vítrea (SiO_2) está em torno de 3,6 Å, não havendo ordem entre esses átomos a distâncias maiores que aproximadamente 10 Å [1,2].

Como ilustrado na Figura 2.1, na qual a função de distribuição radial* de um material hipotético no estado vítreo é comparada com a função dos estados gasoso, líquido e cristalino de mesma composição, a distribuição atômica encontrada em vidros assemelha-se à distribuição de líquidos e não à de sólidos cristalinos.

Figura 2.1: Comparação entre a função de distribuição radial de um vidro com a dos estados gasoso, líquido e cristalino (extraída de Paul [1]).

* A função de distribuição radial caracteriza a variação na densidade atômica com a distância r de um átomo tomado como a origem do sistema, sendo um parâmetro importante para ilustrar os níveis de ordem de curto, médio e longo alcance em vidros.

Tradicionalmente, vidros vêm sendo processados pelo resfriamento do material no estado líquido de forma a obter-se um sólido rígido não cristalino. Entretanto, vidros também podem ser preparados por uma variedade de processos alternativos que têm em comum o aspecto da consolidação a temperaturas baixas para evitar a cristalização. Dentre eles estão a deposição por vapor físico ou químico (condensação do vapor em um substrato frio), sol-gel (precipitação de uma cerâmica desordenada a partir de uma solução química, seguida de posterior densificação para o estado vítreo), irradiação e bombardeamento iônico (desordenamento de um material inicialmente cristalino, formando um vidro) [3].

Quando o vidro é processado pelo resfriamento do material fundido a partir da temperatura de fusão T_m sem que ocorra a cristalização, um líquido super resfriado é obtido (Figura 2.2a).

Figura 2.2: (a) Relações de volume-temperatura para a fase líquida, cristalina e vítrea. (b) Variação na T_g e no volume específico do vidro em função da taxa de resfriamento R (extraída de Chiang et. al. [3]).

À medida que a temperatura decresce, a estrutura do líquido sofre um rearranjo estrutural, não ocorrendo, entretanto, um decréscimo descontínuo no volume específico do material como no caso do cristal (devido à formação de um arranjo atômico periódico de longo alcance). O resfriamento do líquido provoca um aumento na viscosidade do material, de forma a atingir um valor tão elevado que a estrutura do líquido mantém-se fixa e a viscosidade torna-se então independente da temperatura (líquido “congelado”) [4].

A região de temperatura situada entre os limites onde o volume específico é aquele de um líquido em equilíbrio e do líquido “congelado” é denominada de *região de transformação vítrea*. A partir dessa região de temperatura, o líquido “congelado” é um vidro.

Apesar de existir uma *região de transformação vítrea*, o termo *temperatura de transformação vítrea* ou *temperatura de transição vítrea* (T_g) é usualmente utilizado. A T_g não possui um valor exato pois depende da história térmica do vidro (Figura 2.2b). O resfriamento a taxas mais rápidas estabiliza a estrutura em valores mais elevados de T_g e volume específico, enquanto que taxas mais lentas resultam num vidro mais denso com inferior valor de T_g [3].

Para fins práticos, entretanto, é conveniente adotar o valor de T_g como o início da região de transformação vítrea durante o aquecimento do vidro. Esse valor é determinado por mudanças nas curvas de análise térmica ou de expansão térmica [4].

De acordo com Shelby [4], o vidro pode então ser definido como “um sólido amorfo que apresenta completa ausência de periodicidade estrutural de longo alcance e que exhibe uma região com comportamento de transformação vítrea” [4].

Como o resfriamento do líquido deve ser efetuado suficientemente rápido de forma a evitar a cristalização do material, podemos então definir a formação vítrea, do ponto de vista cinético, como a ausência de cristalização [3].

2.2 – Vidros Fosfatos: Estrutura

Em fosfatos vítreos e cristalinos, os blocos estruturais básicos são tetraedros de PO_4 . A hibridização sp^3 dos orbitais mais externos ($3s^2$)($3p^3$) de P dá origem a uma ligação σ direcional entre os átomos P e O numa unidade tetraédrica PO_4 . Em contraste com os formadores vítreos tetravalentes, o átomo de fósforo possui uma ligação dupla com um dos átomos de oxigênio circunvizinhos. O quinto elétron de P é promovido para um orbital 3d, ligando-se aos elétrons 2p de O, resultando assim numa forte ligação $d\pi-p\pi$ entre P e O. Dessa maneira, a estrutura do P_2O_5 vítreo puro é uma rede tridimensional (3D) onde cada tetraedro PO_4 conecta-se a outros três tetraedros ao invés de quatro, como é o caso da sílica vítrea. A ligação entre os tetraedros ocorre pelo compartilhamento de três átomos de oxigênio (oxigênio ligante – BO) [6-13].

Em outras palavras, o átomo pentavalente de fósforo introduz átomos de oxigênio que não estão ligados a outros tetraedros na ausência de átomos modificadores de rede (oxigênio não ligante – NBO), como é ilustrado na Figura 2.3 para o vidro de P_2O_5 .

Vários fosfatos aniônicos podem ser formados quando tetraedros PO_4 conectam-se por meio de ligações covalentes através dos BO's. Os fosfatos são classificados utilizando-se a terminologia Q^n , onde "n" representa o número de BO's por tetraedro, como é apresentado esquematicamente na Figura 2.4.

Figura 2.3: Representação esquemática da conectividade 3D entre os tetraedros PO_4 na rede do vidro de P_2O_5 (adaptada de Peng e Day [11]).

Figura 2.4: Sítios de tetraedros PO_4 que podem existir em vidros fosfatos (adaptada de Brow [6]).

O caráter π associado com a ligação dupla $\text{P}=\text{O}$ está energeticamente desbalanceado, existindo assim uma forte tendência de quebra do elo da rede. O P_2O_5 vítreo ou cristalino é muito higroscópico e volátil. A incorporação de cátions modificadores de rede tais como H, alcalinos, alcalino-terrosos ou metais de transição cria um NBO adicional, que rapidamente aumenta a estabilidade da rede [8].

As redes de vidros fosfatos podem ser classificadas pela razão entre átomos de fósforo e oxigênio ($[O]/[P]$), o que determina o número de conexões tetraédricas, através de “n” BO’s, entre tetraedros circunvizinhos. Portanto, a principal conectividade entre os tetraedros PO_4 pode se transformar de uma rede 3D do tipo Q^3 (ultrafosfato) para cadeias de metafosfato de tetraedros Q^2 , que se assemelham a cadeias poliméricas, para vidros formados por pequenos grupos Q^1 (pirofosfato), que se assemelham por sua vez a um dímero, ou ainda para configurações isoladas de ortofosfatos (Q^0) [6,8,12,13].

Vidros com composição de ultrafosfato, metafosfato e pirofosfato, contendo uma variedade de cátions metálicos, podem ser preparados pelo método de fusão/moldagem, ou pelo método sol-gel [8].

2.3 – Vidros Metafosfatos

Como mencionado anteriormente, a estrutura dos vidros metafosfatos baseia-se em cadeias (e anéis) de tetraedros Q^2 (dois átomos de oxigênio ligantes – BO’s, e dois não ligantes – NBO’s). A conexão dos tetraedros é feita por meio de ligações iônicas entre NBO’s e vários cátions metálicos [6, 11, 13].

Por exemplo, na representação esquemática da estrutura do vidro KPO_3 apresentada na Figura 2.5, os íons K^+ proporcionam uma ligação iônica entre os NBO’s das diferentes cadeias [11]. O aumento da força de ligação iônica resulta num aumento da durabilidade química. Como o raio iônico decresce segundo a ordem K^+ (1,33 Å) > Na^+ (0,97 Å) > Li^+ (0,68 Å) [5], a força de ligação entre as cadeias cresce nessa mesma ordem, de forma que a durabilidade química cresce na ordem $KPO_3 < NaPO_3 < LiPO_3$.

Figura 2.5: Representação esquemática da estrutura do vidro KPO₃ ilustrando as ligações iônicas entre as cadeias de PO₄ (extraída de Peng e Day [11]).

Devido à dificuldade em obter-se a estequiometria exata de metafosfato ($[O]/[P] = 3$), esses vidros são mais precisamente descritos como longas cadeias de polifosfato. Vidros polifosfatos possuem estruturas baseadas em tetraedros Q² e terminadas por tetraedros Q¹ (um BO e três NBO's). Para um sistema binário xR_2O (ou $R'O$)· $(1-x)P_2O_5$, a composição de polifosfato é dada por $x > 0.50$ [6].

O termo metafosfato é reservado para ânions cíclicos com a composição exata $(PO_3^-)_n$, onde n é o número de tetraedros na cadeia. No entanto, convencionou-se chamar de “metafosfato” vidros com a composição $[O]/[P] \sim 3$, e essa nomenclatura será adotada no decorrer do texto.

Vidros metafosfatos e polifosfatos possuem uma estrutura baseada em fosfatos aniônicos. As cadeias de fosfato são conectadas através de ligações entre átomos de oxigênio terminais (TO) e os cátions modificadores de rede. A ligação modificador-TO torna-se mais covalente à medida que aumenta o campo de força do modificador. O resultado é uma rede de metafosfato mais rígida com um concomitante aumento da T_g [6]. As propriedades dos vidros metafosfatos são menos dependentes da natureza das

ligações P-O-P que formam as cadeias de fosfatos do que das ligações entre cadeias P-O-Me (Me – cátion modificador).

A transição da estrutura de ultrafosfato (3D) para uma estrutura tipo polimérica de metafosfato afeta a dependência da viscosidade com a temperatura em líquidos fosfatos alcalinos. As propriedades reológicas dos vidros metafosfatos estão mais próximas às de um polímero líquido do que à de um vidro óxido com ligações estruturais. O movimento de cadeias de fosfato intactas determina fenômenos macroscópicos como o fluxo viscoso a temperaturas próximas da T_g [6].

2.4 – Vidros de Aluminofosfato de Potássio (KAP)

Recentemente, vidros de aluminofosfato vêm sendo estudados devido ao fato da adição de Al_2O_3 aumentar a durabilidade química desses vidros.

Um dos trabalhos pioneiros em matrizes KAP foi realizado por Kishioka et al. [14,15]. Nesse estudo, as regiões de formação vítrea de seis tipos de sistemas fosfatos contendo Al_2O_3 foi determinada num diagrama de fases ternário. Os sistemas estudados foram $M_2O - Al_2O_3 - P_2O_5$ ($M = Li, Na, K$) e $MO - Al_2O_3 - P_2O_5$ ($M = Mg, Ca, Ba$). A Figura 2.6 apresenta o diagrama de fases obtido para o sistema $K_2O - Al_2O_3 - P_2O_5$ (KAP).

Como pode ser observado, uma grande quantidade de Al_2O_3 pôde ser incorporada tanto em vidros com composição de 35% quanto em vidros com 65% de P_2O_5 (% em mol).

O autor propôs que, de acordo com os dados da literatura, essas duas regiões de composição corresponderiam a íons Al^{3+} com coordenação octaédrica (Figura 2.7a) para elevada quantidade de P_2O_5 ($[P]/[O] \sim 0,33$) e, para pequena quantidade de P_2O_5 ($[P]/[O] \sim 0,25$), a íons Al^{3+} com coordenação tetraédrica (Figura 2.7b).

Invertendo essas razões, a primeira corresponderia a um vidro metafosfato ($[O]/[P] = 3$) e, a segunda, a um vidro ortofosfato ($[O]/[P] = 4$). Esses resultados estão de acordo com a literatura recente [11-17].

Figura 2.6: Região de formação vítrea do sistema $K_2O - Al_2O_3 - P_2O_5$ (KAP). $\circ$: vidro homogêneo; $\odot$: traços de cristais nos vidros; $\bullet$: vidro e cristal; $\bullet$: cristal (extraído de Kishioka et al. [14]).

Figura 2.7: Representações esquemáticas dos íons de Al^{3+} com coordenação octaédrica (a) e tetraédrica (b) nas cadeias de fosfato (extraída de Peng e Day [11]).

Lee e Lee [16] citaram estudos de NMR da estrutura de vidros de aluminofosfato onde, para uma pequena razão $[O]/[P]$, a espécie dominante era o $Al(OP)_6$, enquanto que para valores elevados de $[O]/[P]$ formaram-se principalmente espécies do tipo $Al(OP)_4$. Entretanto, no estudo de espectroscopia Raman realizado nos sistemas $K_2O - Al_2O_3 - P_2O_5$ (KAP) e $BaO - Al_2O_3 - P_2O_5$ (BAP), apenas espécies do tipo $Al(OP)_6$ foram observadas. De acordo com os autores, não foram detectados modos que pudessem estar relacionados com vibrações de ligações $Al - O - Al$ ou espécies $Al(OP)_4$ muito provavelmente devido à baixa concentração destes na matriz. Os autores citaram ainda que, de acordo com a literatura, metafosfatos de alumínio possuem cadeias mais longas do que ultrafosfatos, e que os íons Al^{3+} em metafosfatos formam principalmente espécies do tipo $Al(OP)_6$.

Baikova et. al. [17] também realizaram um estudo de espectroscopia Raman em vidros do sistema KAP com composições de metafosfato e concluíram que os íons Al^{3+} exibiram coordenação octaédrica.

Yan et al. [18] citaram em seu trabalho que a imagem convencional do papel estrutural do Al em vidros fosfatos era que a adição de Al_2O_3 aumentava a densidade de conexões entre cadeias de fosfato através da formação de espécies $Al(OP)_4$ e que, no entanto, recentes estudos mostraram características interessantes dos íons Al^{3+} em vidros de fosfato de sódio. Há o relato da existência de íons Al^{3+} com coordenação octaédrica, tetraédrica e até mesmo com número de coordenação 5, dependendo da quantidade de alumina e da razão total $[O]/[P]$ da matriz vítrea.

Mais recentemente, Brow et al. [12] identificaram a formação de espécies $Al(OP)_4$, $Al(OP)_5$ e $Al(OP)_6$ por meio de espectroscopia MAS NMR em vidros binários do sistema $xAl_2O_3 - (1-x)P_2O_5$ e concluíram que o número de coordenação médio diminuía com o aumento da concentração de Al_2O_3 .

Utilizando também espectroscopia MAS NMR, Metwalli e Brow [13] encontraram que para vidros metafosfatos KAP, BAP (aluminofosfato de bário) e MAP (aluminofosfato de magnésio), o Al(OP)_6 foi a espécie mais abundante.

Os vidros de aluminofosfato de potássio (KAP) que foram estudados no presente trabalho são vidros com composição de metafosfato. Portanto, de acordo com a literatura citada, os íons de Al^{3+} devem possuir principalmente coordenação octaédrica.

Para as composições preparadas, foram utilizadas três concentrações x de P_2O_5 dentro do intervalo $66,67 \leq x \leq 73,7$ (% em mol), como é apresentado na Figura 2.7. De acordo com o diagrama obtido por Kishioka [14] (Figura 2.6), essas composições estariam fora do domínio vítreo do sistema KAP.

A diferença na obtenção do domínio vítreo pode ser devida aos precursores utilizados. Kishioka obteve P_2O_5 a partir do ácido fosfórico e, devido às perdas por vaporização, as composições obtidas foram diferentes das composições nominais.

Figura 2.8: Diagrama ternário ilustrando as três composições de metafosfato estudadas nesse trabalho.

Nesse trabalho utilizamos metafosfato de alumínio (vide seção 4.1), o que resultou numa menor perda de composição e, dessa forma, pudemos preparar duas composições ricas em Al_2O_3 (20,6 e 23,7 %) e P_2O_5 (70,6 e 73,7 %).

2.5 – Referências Bibliográficas

- [1] PAUL, A. Chemistry of glasses. 2ª ed. London, Chapman & Hall, 1990.
- [2] DOREMUS, R.T. Glass science. 2ª ed. New York, John Wiley & Sons, 1994.
- [3] CHIANG, Y.T.; BIRNIE, D.P.; KINGERY, W.D. Physical ceramics. New York, John Wiley & Sons, 1997.
- [4] SHELBY, J. E. Introduction to glass science and technology. Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 1997.
- [5] ASKELAND, D.R. The science and engineering of materials. 3ª ed. Boston, PWS Publishing Company, 1994. Apêndice B, p.798-799.
- [6] BROW, R.K. Review: the structure of simple phosphate glasses. J. Non-Cryst. Solids, v.263/264, p.1-28, 2000.
- [7] UHLMANN D.R.; KREIDL N.J. Glass science and technology. New York, Academic Press, 1983. (Glass-Forming Systems, v.1)
- [8] LOONG C.K.; SUZUYA K.; PRICE, D.L.; SALES, B.C.; BOATNER L.A. Structure and dynamics of phosphate glasses: from ultra- to orthophosphate composition. Phys. B, v.241-243, p.890-896, 1998.
- [9] SUZUYA K.; PRICE, D.L.; LOONG, C.K.; MARTIN, S.W. Structure of vitreous P_2O_5 and alkali phosphate glasses. J. Non-Cryst. Solids, v.232-234, p.650-657, 1998.
- [10] NOVOTNÝ J.; SPURNÝ Z. Absorption shift in aluminophosphate glasses. Phys. Stat. Sol. (a), v.52, p.603-608, 1979.

- [11] DAY, D. E.; PENG, Y. B. High thermal expansion phosphate glasses. Part 1. Glass Tech, v.32, n.5, p.166-73, 1991.
- [12] BROW, R. K.; CLICK, C. A.; ALAM, T. M. Modifier coordination and phosphate glass networks. J. Non-Cryst. Solids, v.274, p.9-16, 2000.
- [13] METWALLI, E.; BROW, R. K. Modifier effects on the properties and structures of aluminophosphate glasses. J. Non-Cryst. Solids, v.289, p.113-22, 2001.
- [14] KISHIOKA, A.; HAYASHI, M.; KINOSHITA, M. Glass formation and crystallization in ternary phosphate systems containing Al_2O_3 . B. Chem. Soc. Jpn, v.49, n.11, p.3032-36, 1976.
- [15] KISHIOKA, A. Properties and structure of alkali aluminophosphate glass. B. Chem. Soc. Jpn, v.52, n.6, p.1637-42, 1979.
- [16] LEE, S.W.; LEE, J.H. Raman spectra of aluminophosphate glasses. Phys. Chem. Glasses, v.36, n.3, p.127-130, 1995.
- [17] BAIKOVA, L.G.; FEDOROV, Y. K.; PUKH, V. P.; PESINA, T.I.; TIKHONOVA, L. V.; KAZANNIKOVA, T. P.; KIREENKO, M. F. The influence of aluminum oxide on mechanical properties of $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ metaphosphate glasses and the role of aluminium in their structure. Glass Phys. Chem., v.21, n.2, p.115-19, 1995.
- [18] YAN, Y.; FABER, A.J.; de WAAL, H.; Structural role of aluminium ions in sodium aluminophosphate glasses. J. Am. Ceram. Soc., v.79, n.1, p.286-88, 1996.

CAPÍTULO III

TERMOLUMINESCÊNCIA E DOSIMETRIA

3.1 – Definição da Termoluminescência (TL)

A termoluminescência é a emissão de luz por um material (isolante ou semicondutor) durante o aquecimento, após este ter sido exposto a algum tipo de radiação, tal como radiação nuclear (raios α , β , γ), raios X, luz ultravioleta (UV) e, às vezes, luz visível [1-4].

Existe uma característica particular da termoluminescência. Uma vez aquecido até a emissão de luz, o material não pode emitir luz novamente pelo simples resfriamento e reaquecimento. Para re-exibir a luminescência, o material deve sofrer uma nova exposição à radiação e absorver parte de sua energia. Após a exposição, se o material for aquecido, ele então produzirá a emissão de luz [4].

3.2 – A Emissão Termoluminescente

A excitação luminescente envolve a transferência de energia absorvida da radiação para elétrons do sólido, deslocando-os do estado fundamental (f) para um estado excitado de energia (e), como é ilustrado na Figura 3.1. Se o retorno dos elétrons para o estado fundamental f , com emissão de radiação óptica, ocorre num tempo característico $\tau_c < 10^{-8}$ s, o processo é então denominado de fluorescência, sendo um processo espontâneo (Figura 3.1a). O retorno pode se dar também via transição para um estado permitido r – relaxação. O processo ocorre simultaneamente com a absorção da radiação [2,4].

Se, no entanto, devido à presença de um estado metaestável m (armadilha de elétrons - estado localizado na banda proibida de energia entre os estados e e f) o retorno ao estado fundamental sofrer um atraso, o processo é denominado de fosforescência (Figura 3.1b), sendo o tempo característico $\tau_c > 10^{-8}$ s.

Figura 3.1: Exemplos de processos luminescentes. (a) Fluorescência. (b) Fosforescência. (c) Termoluminescência (adaptada de Mckinlay [2]).

No processo 3.1b, a transição direta dos elétrons do estado excitado e para o estado fundamental f é proibida. O estado metaestável m representa uma armadilha de elétrons rasa ou superficial, e o retorno desse estado para o estado excitado requer uma certa quantidade de energia. Essa energia pode ser fornecida por meio de radiação óptica (foto-estimulação) ou sob a forma de calor (estimulação térmica). A probabilidade p de escape de um elétron de um estado metaestável para um estado excitado é governada pela equação de Boltzmann

$$p = s \exp(-E / kT) \quad (3.1)$$

onde s é uma constante denominada de fator de frequência (s^{-1}), E é a diferença de energia entre os estados e e m (normalmente denominada de *profundidade da armadilha*), k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Da equação (3.1) podemos ver que a probabilidade de escape de um elétron aumenta com o aumento da temperatura, e isto efetivamente acelera o processo fosforescente à medida que estados metaestáveis mais profundos vão sendo esvaziados durante o aquecimento da amostra. Esse processo é denominado de *termoluminescência* (como ilustrado na Figura 3.1c).

3.3 – Modelos Matemáticos para a Termoluminescência

Como foi mencionado anteriormente, a energia absorvida pelo material é liberada sob a forma de luz, constituindo então a denominada *curva de emissão TL*. A posição, a forma e a intensidade dos picos de emissão estão relacionadas a vários parâmetros das armadilhas que são responsáveis pela TL [1-4]. Os modelos matemáticos não serão aqui discutidos detalhadamente. Todo o formalismo pode ser encontrado, por exemplo, em Mckeever [3] ou Horowitz [4].

O primeiro tratamento teórico de um pico TL bem isolado foi dado por Randall e Wilkins [1-3], que sugeriram a seguinte equação

$$I = -C \left(\frac{dn}{dt} \right) = C.s.n \exp(-E / kT) \quad (3.2)$$

onde I é a intensidade TL, s é o fator de frequência (ou fator pré-exponencial) (s^{-1}), n é a concentração de elétrons armadilhados (cm^3), T é a temperatura absoluta, k a constante de Boltzman ($eV.K^{-1}$) e C um fator de proporcionalidade que pode ser considerado igual a um sem perda de generalidade.

A solução da equação (3.2) para I , fazendo $C = 1$, é dada por

$$I = n_o s \exp(-E / kT) \exp \left[- (s / \beta) \int_{T_o}^T \exp(-E / kT') dT' \right] \quad (3.3)$$

onde n_o é a concentração inicial de elétrons armadilhados, T_o é a temperatura inicial e β é a taxa de aquecimento constante, ou seja, $T = T_o + \beta t$.

Garlick e Gibson [1-3] sugeriram outra aproximação, mais adequada para alguns picos de emissão TL, sendo representada por

$$I = - \left(\frac{dn}{dt} \right) = s' n^2 \exp(-E / kT) \quad (3.4)$$

onde s' (fator pré-exponencial) agora é uma constante com dimensões de $cm^{-3}s^{-1}$.

A equação (3.2) de Randall e Wilkins é denominada de cinética de 1ª ordem ($I \propto n$), enquanto que a de Garlick e Gibson é denominada de cinética de segunda ordem ($I \propto n^2$).

Vários formalismos matemáticos foram desenvolvidos por outros pesquisadores [1-3], levando-se inclusive em consideração as probabilidades de rearmadilhamento e recombinação (retorno ao estado fundamental) dos elétrons [3].

3.4 – Centros TL e Centros de Recombinação

Quando o material é exposto à radiação, são produzidos pares de elétrons e buracos, que migram através do mesmo, até se recombinarem ou serem capturados em armadilhas na banda proibida.

As armadilhas contendo elétrons (ou buracos), dependendo da sua profundidade E , podem ser: ou centros dos quais os elétrons (buracos) são liberados termicamente e se recombina com os buracos (elétrons) nos centros de recombinação, ou centros de recombinação para receber elétrons (buracos) liberados. O buraco é liberado quando o centro de buraco é menos estável do que o centro de elétron. McKeever [3] apresentou um esquema de bandas de energia mostrando a região com centros TL e centros de recombinação (Figura 3.2). Os níveis abaixo da energia de Fermi E_f estão cheios de elétrons, enquanto que os acima estão vazios. D_e é o nível que separa os centros TL e os centros de recombinação de elétrons, D_b é o nível que separa os centros TL e os centros de recombinação de buracos.

Em termos desses centros, é possível descrever as transições apresentadas na Figura 3.3 para isolantes e semicondutores, onde: (i) – ionização, (ii) e (vi) captura do elétron e buraco, respectivamente, (iii) e (vii) liberação do elétron e buraco, (iv) e (v) recombinação indireta, (viii) recombinação direta.

Figura 3.2: Níveis de energia em um isolante em equilíbrio a $T = 0 \text{ K}$ (adaptada de McKeever [3]).

Figura 3.3: Esquema de transições em isolantes e semicondutores. Os círculos amarelos representam elétrons e, os brancos, buracos (adaptada de McKeever [3]).

3.5 – Espectro de Emissão Termoluminescente

A probabilidade de escape de um elétron de uma determinada armadilha está relacionada com a profundidade da armadilha e com a temperatura pela equação 3.1, de forma que o intervalo de temperatura para o qual o pico de emissão é formado está relacionado com a profundidade da armadilha.

Medidas do espectro da luz emitida fornecem informações acerca da posição dos centros de recombinação, em termos de energia, uma vez que a energia da luz

emitida – $(hv)_e$ – é a diferença entre a energia do estado excitado (nesse caso, a banda de condução) e o estado fundamental (centro de recombinação) [3].

O espectro de emissão é obtido efetuando-se medidas da curva de emissão para a temperatura de máximo (ou um intervalo de temperaturas) para cada comprimento de onda (λ). Ou seja, uma medida da intensidade TL (I_{TL}) em função da temperatura e de λ . O gráfico 3D de $I_{TL} - T - \lambda$ é denominado de *curva isométrica*. As curvas de nível são obtidas fazendo-se o gráfico no plano $T - \lambda$.

3.6 – Desenvolvimento de Materiais Termoluminescentes

A investigação científica da luminescência ocorreu em paralelo com as suas possíveis aplicações comerciais e industriais nas décadas de 1930 e 1940, sendo utilizada em tintas, tubos de raios catódicos e lâmpadas fluorescentes [2].

Data de 1940 a aplicação da termoluminescência à dosimetria das radiações ionizantes, quando o número de trabalhadores expostos a estes tipos de radiação sofreu um considerável aumento e foram iniciados esforços no sentido de se desenvolver novos tipos de dosímetros. No final da década de 1940, Daniels e colaboradores foram os primeiros a fazer uso da termoluminescência na medida quantitativa de exposição à radiação. Tinham como principal interesse o estudo voltado à geologia e o estudo das propriedades TL de haletos alcalinos, tais como a estrutura dos picos de emissão e o decaimento isotérmico [2]. Publicaram, então, em 1953, um artigo no qual sugeriram a aplicação da termoluminescência em determinação de idade geológica e dosimetria de radiação (dosimetria termoluminescente – TLD) [4].

Dentre os haletos alcalinos estudados, o fluoreto de lítio (LiF – obtido da Harshaw Chemical Corporation) na forma de pequenos cristais foi tido como o mais apropriado para utilização em dosimetria de radiação. Nessa mesma época, cristais de

LiF também foram utilizados para a medida interna de exposição à radiação de pacientes em radioterapia. Grandes variações na sensibilidade TL dos cristais dentro de cada lote foram encontradas, e pensou-se então que tais variações poderiam ser reduzidas pela moagem e utilização do LiF na forma de pastilhas. No entanto, o processo de moagem introduziu um efeito termoluminescente espúrio, normalmente denominado de triboluminescência, de forma que foi dada preferência à utilização de outros materiais, tais como Al_2O_3 e $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$. Esses também foram abandonados devido à insuficiente eficiência TL e à baixa capacidade de armazenamento do sinal devido a armadilhas rasas, respectivamente. [2, 4]

A radioluminescência foto-estimulada (ou radiofotoluminescência - RPL) vinha sendo estudada nessa mesma época tendo em vista a sua aplicação como um dosímetro prático. Este é o tão chamado método de dosimetria utilizando vidro fosfato, desenvolvido por Schulman et. al. [6] a partir de 1951 utilizando vidros fosfatos ativados com prata (Ag) em dosimetria de raios X [5,6].

A utilização da TL em dosimetria recebeu um novo impulso em 1963 a partir do desenvolvimento de dosímetros de $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ para dosimetria pessoal por Schulman e colaboradores. Paralelamente, renovado interesse em cristais de LiF surgiu a partir do trabalho de Cameron e colaboradores em 1961 que, em colaboração com a Harshaw Chemical Corporation, mostraram a importância do magnésio (Mg) com a otimização da eficiência TL. Esse material é a base do que é atualmente referido como material TLD padrão: Harshaw® TLD-100 ($\text{LiF}:\text{Ti},\text{Mg}$) [4].

No desenvolvimento desse trabalho, a resposta TL dos vidros estudados foi comparada com a resposta do TLD-100.

3.7 – Dosimetria das Radiações

Para que um material seja utilizado como um dosímetro, não se faz necessário apenas que ele apresente um sinal TL. O material deve possuir algumas características específicas, tais como [7]:

- Alta concentração de elétrons ou buracos e alta eficiência de emissão de luz associada com o processo de recombinação;
- Estabilidade de armadilhamento dos elétrons ou buracos nas armadilhas à temperatura em que o material será utilizado (decaimento térmico);
- Um espectro de emissão TL dentro da sensibilidade da válvula fotomultiplicadora para evitar interferência da emissão incandescente, infravermelha, do próprio equipamento de medida. O recomendado é um espectro com comprimentos de onda entre 300 e 500 nm;
- Temperatura do pico principal entre 180°C e 250°C;
- Uma curva de emissão simples, de preferência com um único pico, para maior facilidade de operação e interpretação da leitura;
- Fácil tratamento térmico de reutilização;
- Resistência a diversos fatores ambientais tais como luz, umidade, solventes orgânicos, poluição e gases;
- Uma resposta que varie linearmente para um amplo intervalo de dose absorvida;
- Baixo custo e facilidade de obtenção.

Dentre as características citadas, vale comentar que a temperatura do pico utilizado nas medidas de dose é importante somente porque é desejável que a temperatura não seja muito baixa, de forma que o pico seja instável para temperaturas em que será utilizado em medidas de rotina, e também não muito elevada de forma

que o sinal de incandescência venha a interferir no sinal TL [3]. Se o material possuir um sinal TL bastante intenso frente ao sinal de incandescência, tornando-o desprezível, então a temperatura do pico não precisa ser, necessariamente, menor do que 250°C.

Da mesma maneira, é recomendado que o comprimento de emissão ocorra na região espectral do azul porque a maioria das válvulas fotomultiplicadoras possui a máxima sensibilidade nessa região. A emissão no vermelho não é muito aconselhável devido à pobre sensibilidade das válvulas nessa região e devido também ao sinal de incandescência no infravermelho [3].

3.8 – Dosimetria Pessoal e Dosimetria Clínica

O objetivo primário da dosimetria pessoal é a monitoração da dose de radiação recebida pelo trabalhador durante exposição ocupacional de rotina. A faixa de dose de interesse é de 10^{-5} a 10^{-1} Sv com uma incerteza no cálculo da dose de $\pm 10\text{-}20\%$ [7]. Preferencialmente, o dosímetro deve ser tecido-equivalente, ou seja, possuir número atômico efetivo (Z_{eff}) próximo ao do tecido humano mole ($\sim 7,6$).

A dosimetria clínica é empregada no controle das doses derivadas de práticas médicas e requer, de preferência, materiais que sejam tecido-equivalentes e de tamanho reduzido para que possam ser posicionados em fantomas ou no corpo humano, antes de expor o paciente à radiação durante o diagnóstico (radiologia) ou a terapia (radioterapia) [7]. As doses envolvidas vão desde mGy até 10^{-1} Gy para a radiologia, e até 10 Gy para a radioterapia. Para a radioterapia, a precisão na determinação da dose deve ser melhor do que $\pm 3\%$.

3.8.1 – Unidades de Radiação

A dose absorvida D é definida como sendo a energia E absorvida da radiação pela massa m do absorvedor, ou seja, $D = E/m$. A unidade no SI é o gray (Gy), onde $\text{Gy} = \text{J/kg}$. A dose equivalente é definida como o produto da dose absorvida D pelo fator de qualidade Q e pelos fatores de modificação N , ou seja, $H = D \cdot Q \cdot N$ [8]. A unidade no SI é o sievert (Sv). Para fótons, $Q = N = 1$, e então $1 \text{ Gy} = 1 \text{ Sv}$.

3.9 – Referências Bibliográficas

- [1] CHEN, R. J. Mater. Methods for kinetic analysis of thermally stimulated processes. Sci., v.11, p.1521-41, 1976.
- [2] MCKINLAY, A.F. Thermoluminescence dosimetry. Bristol, Adam Hilger, 1981. (Medical Physics Handbooks, v.5).
- [3] MCKEEVER, S.W.S. Thermoluminescence of solids. New York, Cambridge University Press, 1985.
- [4] HOROWITZ, Y.S. Thermoluminescence and thermoluminescent dosimetry. Florida, CRC Press, 1984. (v.1).
- [5] ATTIX, F.H. Topics in radiation dosimetry. New York, Academic Press, 1972. (Radiation dosimetry, sup.1).
- [6] SCHULMAN, J.H.; GINTHER, R.J.; KLICK, C.C.; ALGER, R.S.; LEVY, R.A. Dosimetry of X-rays and gamma-rays by radiophotoluminescence. J. Appl. Phys., v.22, n.12, p.1479-87, 1951.
- [7] CAMPOS, L. L. Termoluminescência de materiais e sua aplicação em dosimetria da radiação. Cerâmica, v.44, n.290, p.244-51, 1998.
- [8] OKUNO, E.; CALDAS, I. L.; CHOW, C. Física para ciências biológicas e biomédicas. São Paulo, Harper & Row do Brasil, 1982.

CAPÍTULO IV

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 – Preparação das Matrizes Vítreas

As matrizes vítreas utilizadas no presente trabalho foram preparadas em duas etapas. A primeira refere-se à preparação dos vidros de aluminofosfato de potássio (designados no decorrer do texto por **KAP**) não dopados, e a segunda à das composições KAP selecionadas para dopagem com íons de manganês, tendo em vista o estudo de suas propriedades ópticas tais como termoluminescência e absorção óptica.

4.1.1 – Vidros Não Dopados

As matrizes vítreas KAP foram obtidas a partir do sistema $x\text{KPO}_3 - (100-x)\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, onde $x = 10, 30, 50$ (% em mol). Essas composições são de metafosfato, onde a razão entre o número de átomos dos elementos oxigênio e fósforo é igual a três, ou seja, $[\text{O}]/[\text{P}] = 3$. As matrizes foram preparadas pela fusão dos precursores fosfato monobásico de potássio - KH_2PO_4 (KDP) – sob a forma cristalina, e metafosfato de alumínio - $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, em forno convencional com atmosfera aberta. A Tabela IV.1 apresenta as características dos reagentes utilizados.

Tabela IV.1: Características dos reagentes utilizados.

Reagente	Fabricante	Lote	Grau de Pureza
KH_2PO_4 (KDP)	Mallinckrodt GenAR	7746 KTPT	P. A.
$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$	Alfa Aesar	E03M08	P. A.
$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$	Fluka	317604/1 1196	P. A.
MnO_2	Vetec	871447	P. A.

Após a moagem em almofariz e mistura dos reagentes, uma massa de 35 g de material foi acondicionada num cadinho de platina. Uma rampa de aquecimento de aproximadamente $15^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 1000°C e a temperatura de fusão foi utilizada de

fusão, evitando assim a permanência em temperaturas mais elevadas por longos períodos, o que acarretaria numa maior perda dos elementos fósforo e potássio por evaporação.

De acordo com um estudo realizado por Bohun et al. [1], o sinal TL do vidro de aluminofosfato Sr-Mg-Al-P, usando MnO como ativador, decresceu com o aumento do tempo de fusão do material. O melhor resultado foi obtido para um tempo de fusão de 30 minutos.

Neste trabalho, o tempo de fusão total foi fixado em aproximadamente 35 minutos, garantindo a homogeneidade do vidro. A temperatura de fusão variou entre 1250°C–1450°C, dependendo da composição a ser preparada. O comportamento observado foi que a temperatura de fusão aumentou com o acréscimo de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ na matriz, ou seja, com a ordem decrescente de x.

O processo de fusão foi composto por duas etapas de homogeneização (agitação) depois de atingida a temperatura desejada: a primeira etapa nos 5 minutos iniciais de fusão, e a segunda decorridos 10 minutos. Após um tempo de refino de aproximadamente 20 minutos, o material foi vertido num molde de grafite pré-aquecido a 450°C. Um recozimento de 15 horas foi efetuado a essa temperatura, eliminando assim tensões residuais no vidro. O gráfico ilustrado na Figura 4.1 representa as etapas do processamento. Matrizes vítreas incolores e sem a presença de bolhas ou cristais foram obtidas pelo procedimento acima descrito (Figura 4.2).

Figura 4.1: Representação esquemática do processamento das matrizes vítreas não dopadas. T_f é a temperatura de fusão utilizada, que variou entre 1250°C-1450°C, dependendo da composição química inicial do vidro.

Figura 4.2: Matriz vítrea KAP ($x = 50\%$ em mol). Dimensões: 39 x 9 mm².

4.1.2 – Vidros Dopados

Os vidros obtidos pelo processamento descrito na subseção anterior foram dopados com íons de manganês, com exceção da composição $x = 10\%$ em mol devido à elevada temperatura necessária para a fusão do material, o que inviabiliza uma aplicação prática em que os requisitos almejados são a facilidade de preparação e o baixo custo.

A composição de metafosfato para $x = 50$ % em mol, cuja fórmula química é dada por $KAl(PO_3)_4$, foi dopada com várias concentrações de manganês, utilizando-se como precursor óxido de manganês (IV) – MnO_2 , de forma a obter-se vidros no sistema $yMnO_2 - (100 - y) KAl(PO_3)_4$, onde $0,2 \leq y \leq 2,25$ (% em mol), e uma amostra para $y = 19,1$ % em mol (amostra teste). Para tanto, parte dos vidros não dopados passou por um processo de moagem e, devidamente misturados ao MnO_2 , uma massa de 10 g do material foi acondicionada em cadinho de platina e refundida a $1250^\circ C$, passando novamente por duas etapas de homogeneização: a primeira nos 5 minutos iniciais de fusão, e a segunda decorridos 5 minutos. O tempo de refino foi de 15 minutos, totalizando 25 minutos de fusão. O material foi posteriormente vertido num molde de latão pré-aquecido a $450^\circ C$, sendo moldado sob a forma de um paralelepípedo. Como descrito anteriormente, foi efetuado um recozimento de 15 horas a essa temperatura. A Figura 4.3 apresenta uma ilustração do processamento, e a Figura 4.4 o aspecto dos vidros obtidos.

Figura 4.3: Representação esquemática do processamento das matrizes vítreas dopadas. T_f é a temperatura de fusão utilizada, que variou entre $1250^{\circ}C$ - $1360^{\circ}C$, dependendo da composição química inicial do vidro.

Como pode ser observado, os vidros adquiriram uma coloração levemente rosada, que pode ser atribuída à presença de íons de Mn^{3+} . A transparência das matrizes foi mantida.

A composição de metafosfato para $x = 30$ % em mol, cuja fórmula química é dada por $K_3Al_7(PO_3)_{24}$, foi dopada apenas com $y = 1,0$ % em mol de MnO_2 a título de comparação com os resultados de termoluminescência obtidos para a composição $x = 50$ % em mol, como será apresentado no Capítulo VI. O processamento utilizado foi similar ao descrito anteriormente, variando-se no entanto a temperatura e o tempo total de fusão para $1360^\circ C$ e 30 minutos, respectivamente.

Na Tabela IV.2 encontram-se sumarizadas as composições estudadas no presente trabalho.

Figura 4.4: Matriz vítrea KAP ($x = 50$ e $y = 1,0$ % em mol). Dimensões: $20 \times 15 \times 11 \text{ mm}^3$.

Tabela IV.2: Composição nominal das amostras vítreas preparadas.

Amostra	KPO ₃ (mol%)	Al(PO ₃) ₃ (mol%)	Composição x da matriz vítreas (mol%)	Concentração y do dopante MnO ₂ (mol%)	Fórmula Química Calculada	$\frac{[O]}{[P]}$
KAP-A	10	90	10	-	KAl ₉ (PO ₃) ₂₈	3,00
KAP-B	30	70	30	-	K ₃ Al ₇ (PO ₃) ₂₄	3,00
KAP-C	50	50	50	-	KAl(PO ₃) ₄	3,00
KAP-D	50	50	50	0,20	K _{0,998} Mn _{0,002} Al _{0,998} P _{3,992} O _{11,98}	3,00
KAP-E	50	50	50	1,00	K _{0,99} Mn _{0,01} Al _{0,99} P _{3,96} O _{11,9}	3,00
KAP-F	30	70	30	1,00	K _{0,297} Mn _{0,01} Al _{0,693} P _{2,376} O _{7,148}	3,01
KAP-G	50	50	50	1,25	K _{0,9875} Mn _{0,0125} Al _{0,9875} P _{3,95} O _{11,875}	3,01
KAP-H	50	50	50	1,50	K _{0,985} Mn _{0,015} Al _{0,985} P _{3,94} O _{11,85}	3,01
KAP-I	50	50	50	1,75	K _{0,9825} Mn _{0,0175} Al _{0,9825} P _{3,93} O _{11,825}	3,01
KAP-J	50	50	50	2,00	K _{0,98} Mn _{0,02} Al _{0,98} P _{3,92} O _{11,8}	3,01
KAP-L	50	50	50	2,25	K _{0,9775} Mn _{0,0225} Al _{0,9775} P _{3,91} O _{11,775}	3,01
KAP-M	50	50	50	19,1	K _{0,809} Mn _{0,191} Al _{0,809} P _{3,236} O _{10,09}	3,12

4.2 – Síntese dos Fosfatos Cristalinos

Os fosfatos cristalinos KAIP₂O₇ e KPO₃ foram sintetizados e utilizados como material de referência nas medidas de espectroscopia Raman (Capítulo V).

O difosfato de alumínio e potássio (KAIP₂O₇) foi sintetizado por reação de estado sólido utilizando-se como precursores Al(PO₃)₃ e K₂CO₃, ambos de grau analítico. Os reagentes foram misturados de forma a obter-se a estequiometria 4Al(PO₃)₃•3 K₂CO₃, calcinados a 900°C por 24h e, posteriormente, a 1100°C por aproximadamente 1h.

Para sintetizar o KPO₃, fosfato monobásico de potássio – KDP – foi fundido a 800°C e vertido em molde de latão à temperatura ambiente. O material foi então submetido a um tratamento térmico de duas etapas: na primeira um aquecimento de 25°C a 400°C para uma taxa de aquecimento de 10°C/s, e na segunda um tratamento a 400°C por seis horas.

4.3 – Técnicas de Caracterização Utilizadas

Nas seções subseqüentes serão apresentados os conceitos básicos e alguns detalhes experimentais das técnicas utilizadas na caracterização das amostras. São elas: análise térmica diferencial (ATD), termogravimetria (TG), espectroscopia Raman, difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia de emissão atômica induzida por plasma acoplado (ICP-AES), microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), termoluminescência (TL), absorção óptica (AO) e ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

4.3.1 – Análise Térmica

As técnicas empregadas para a caracterização térmica das amostras foram análise térmica diferencial (ATD) e termogravimetria (TG). Curvas de ATD e TG são normalmente denominadas de termogramas.

As medidas de ATD foram efetuadas em dois equipamentos distintos devido ao intervalo de temperatura utilizado na análise. Medidas com o DSC 2910 / TA Instruments foram efetuadas no intervalo de temperatura de 400-1300°C, utilizando-se como referência um cadinho de Pt vazio. No STA 409 / Netzsch - foram efetuadas simultaneamente medidas de ATD e TG de forma a correlacionar os efeitos observados em ambas as curvas. O intervalo de temperatura foi de 400-1400°C, e Al_2O_3 foi utilizada como material de referência. Ambos os equipamentos encontram-se instalados no Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos - IFSC/USP.

4.3.1.1 – Análise Térmica Diferencial (ATD)

Uma curva de ATD é obtida pela diferença de temperatura entre a amostra em estudo e um material de referência como função da temperatura (modo de varredura)

ou do tempo (modo isotérmico). Tanto a amostra quanto a referência são submetidas a um programa de temperatura controlado, usualmente um aquecimento linear. Para a análise dos vidros preparados, utilizamos o modo de varredura para intervalos de temperatura entre 300°C-1400°C e taxas de aquecimento entre 3°C/s e 15°C/s. As medidas foram efetuadas para amostras em pó com diferentes tamanhos de grão previamente selecionados.

A diferença de temperatura é registrada quando a amostra sofre uma transformação em seu estado físico ou uma reação química ocorre. Dessa forma, calor é liberado ou absorvido pelo sistema. Processos endotérmicos estão relacionados com transição vítrea, transições de fase, fusão, evaporação, entre outros, enquanto que processos exotérmicos estão relacionados com cristalização, decomposição, oxidação, etc [2,3]. A figura 4.5 apresenta uma curva de ATD típica para um vidro que apresenta o fenômeno de cristalização.

O primeiro efeito endotérmico observado é devido à transição vítrea (T_g), ocorrendo uma mudança na linha de base do equipamento, que está associada à diferença entre a capacidade calorífica do material "líquido" e do sólido [2].

O segundo efeito é exotérmico e está associado à cristalização do material. São definidas então a temperatura de início de cristalização (T_x) e a temperatura de pico de cristalização (T_{px}), que corresponde ao momento em que a taxa de cristalização atinge seu valor máximo. A área sob o pico de cristalização torna-se mais larga à medida que a taxa de aquecimento é reduzida, uma vez que o tempo para a formação e crescimento dos cristais é maior.

O segundo pico que aparece na Figura 4.5 está associado à fusão dos microcristais formados no processo exotérmico inicial. A temperatura de início de fusão

é definida como T_m , e o máximo da fusão ocorre a T_{pm} , temperatura para a qual a fase cristalina formada está totalmente fundida.

As temperaturas características acima definidas (T_g , T_x e T_m) são obtidas graficamente através da intersecção de tangentes à linha de base e à inclinação da curva para os efeitos endotérmicos e exotérmicos (Figura 4.5).

Figura 4.5: Curva de ATD típica para um vidro.

4.3.1.2 – Termogravimetria (TG)

A termogravimetria é utilizada para caracterizar a variação da massa e a estabilidade térmica de materiais quando submetidos a uma taxa de aquecimento pré-determinada.

Alguns eventos térmicos que provocam variação na massa são sublimação, vaporização, oxidação, redução e decomposição. Por outro lado, eventos como transição vítrea, cristalização e fusão não acarretam em nenhuma alteração na massa da amostra [3].

Os termogramas obtidos para TG são curvas em que o eixo das coordenadas corresponde à variação de massa da amostra (Δm) e o eixo das abscissas ao tempo (t) ou temperatura (T) aplicada na amostra. A representação esquemática de um processo reativo de um estágio é apresentada na Figura 4.6. A reação é caracterizada por duas temperaturas, T_i e T_f , que são a temperatura do processo de decomposição e a temperatura final, respectivamente.

Figura 4.6: Termograma esquemático de TG para uma reação de um estágio (adaptada de Hatakeyama e Quinn [3]).

As medidas de TG são efetuadas utilizando-se uma termobalança, cujos componentes principais são uma micro-balança eletrônica, um forno, um controlador de temperatura e um computador, utilizado para gravar simultaneamente os sinais de saída dos outros módulos.

4.3.2 – Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman fornece informações acerca da estrutura do material investigado. No estudo de vidros, a espectroscopia Raman pode ser usada para investigar a natureza das ligações entre os cátions metálicos e os átomos de oxigênio da vizinhança. Em vidros fosfatos, o espectro vibracional pode distinguir os cátions

metálicos que exibem predominantemente interação covalente com os átomos de oxigênio daqueles que exibem interações iônicas com as cadeias aniônicas de polifosfato [4].

Os espectros Raman são obtidos pela irradiação da amostra por uma fonte laser com radiação monocromática no UV-visível de frequência ν_0 . A luz espalhada é usualmente observada numa direção perpendicular ao eixo incidente, sendo classificada de dois modos: o espalhamento *Rayleigh* é intenso e possui a mesma frequência ν_0 do feixe incidente; e o espalhamento *Raman*, que é de baixa intensidade (em torno de 10^{-5} da intensidade do feixe incidente) e possui frequências $\nu_0 \pm \nu_m$, onde ν_m é a frequência vibracional da molécula [5].

As linhas $\nu_0 - \nu_m$ e $\nu_0 + \nu_m$ são denominadas de *Stokes* e *anti-Stokes*, respectivamente. Dessa forma, em espectroscopia Raman a frequência vibracional é medida como um deslocamento da frequência do feixe incidente.

O que determina a atividade do espalhamento Raman é a variação do momento de dipolo elétrico induzido (pelo campo eletromagnético da radiação incidente) com a vibração das ligações moleculares.

As medidas foram efetuadas no micro-espectrômetro Raman Renishaw R2000, utilizando-se a linha vermelha (632,8 nm) do laser de He-Ne à temperatura ambiente (25°C), nas amostras em forma de pó e pastilhas, no Grupo de Filmes Finos – IFSC/USP.

4.3.3 – Difratometria de Raios X

Em 1912, W. L. Bragg estudou a difração de raios X por cristais. Assim como outras radiações eletromagnéticas, raios X são espalhados ao atravessar o material devido à interação entre o vetor elétrico da radiação X e os elétrons do material.

Quando os raios X são espalhados por um cristal, devido ao ordenamento dos átomos, ocorre interferência (tanto construtiva quanto destrutiva) entre os feixes espalhados, uma vez que os centros espalhadores possuem mesma ordem de magnitude do comprimento de onda λ da radiação X. Um padrão de difração é então obtido.

Segundo a lei de Bragg, a interferência será construtiva quando

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (4.1)$$

onde n é a ordem da reflexão, λ é o comprimento de onda dos raios X monocromáticos, d_{hkl} é o espaçamento interplanar do cristal, hkl são os índices de Miller do plano e θ é o ângulo de difração de Bragg.

Um espectrofotômetro de raios X consiste de um monocromador, composto por um par de colimadores que possuem a mesma função de uma fenda em instrumentos ópticos, e um elemento dispersivo. O elemento dispersivo é o cristal em análise, que é posicionado sobre um goniômetro de forma que o ângulo entre o cristal e o feixe de raios X colimado incidente possa ser variado e precisamente detectado. Em qualquer posição angular do goniômetro, apenas serão difratados comprimentos de onda que satisfaçam a equação (4.1).

Para se obter um espectro de difração de raios X é necessário que o colimador do feixe de saída (ou difratado) e o detector sejam montados em um segundo goniômetro que rotaciona a uma velocidade duas vezes maior que a do primeiro. Ou seja, à medida que o cristal rotaciona de um ângulo θ , o detector deve simultaneamente rotacionar de um ângulo 2θ [2].

Dessa forma, por meio de 2θ e conhecendo-se o comprimento λ dos raios X incidentes, podemos calcular as distâncias interplanares do material cristalino em estudo, que dependem das dimensões da cela unitária.

Amostras em forma de pó foram analisadas no modo de varredura em passos de 2°/min, no intervalo de 10° a 70°, num difratômetro com anodo rotatório Rigaku Rotaflex – Ru 200B instalado no Grupo de Cristalografia – IFSC/USP.

4.3.4 – Espectroscopia de Emissão Atômica Induzida por Plasma Acoplado (ICP-AES)

ICP-AES é uma importante técnica na análise de elementos. Os átomos no plasma energético emitem luz (fótons) com comprimentos de onda característicos de cada elemento. Essa luz é captada por espectrômetros ópticos de alta precisão e é comparada com padrões calibrados para cada elemento, de forma que a técnica fornece uma análise quantitativa da amostra em estudo [6].

As concentrações dos elementos nas amostras KAP-C e KAP-E foram analisadas utilizando-se um equipamento Varian-CCD Simultaneous ICP-OES, instalado no Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos - IFSC/USP.

4.3.5 – Microscopia Óptica

A microscopia óptica é uma técnica amplamente empregada na caracterização e análise da microestrutura de um material. O objeto em estudo pode ser observado por meio da luz transmitida (amostras delgadas e/ou transparentes) ou refletida (amostras com superfície lisa e/ou polida). Os microscópios ópticos são constituídos basicamente de uma fonte de luz visível, lentes condensadoras e dois outros sistemas de lentes (da objetiva e projetoras). Câmaras CCD acopladas ao microscópio e a um computador permitem o registro da imagem.

Microscópios ópticos convencionais possuem um aumento de até 1000 vezes. Ao se examinarem objetos de tamanhos iguais ou menores que o comprimento de

onda da luz visível, compreendido entre 0,4 e 0,7 μm , a difração da luz ao redor do objeto não permite a focalização da imagem ou mesmo a sua formação [7]. Essa dificuldade é superada pelo microscópio eletrônico de varredura.

4.3.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O funcionamento do microscópio eletrônico de varredura baseia-se nas propriedades ondulatórias do elétron. O comprimento de onda associado ao elétron é muito menor que o da luz visível utilizada em microscópios ópticos.

Vários tipos de sinais são produzidos de uma superfície quando essa é percorrida por um feixe energético de elétrons. Esses sinais incluem retro-espalhamento, elétrons secundários e Auger, fluorescência de raios X e vários outros fótons de diversas energias. Todos esses sinais são utilizados em estudos de superfície, e para o caso da microscopia eletrônica de varredura são utilizados os elétrons retro-espalhados [2].

Um microscópio eletrônico de varredura é basicamente constituído de um canhão de elétrons, lentes condensadoras e objetivas magnéticas, detetor de elétrons e tubo de raios catódicos (TRC). Campos elétricos e magnéticos são utilizados para focalizar o feixe de elétrons na amostra e efetuar a varredura X-Y do objeto em estudo.

Os mesmos sinais que são utilizados na varredura X-Y são utilizados para conduzir as varreduras horizontal e vertical do TRC. Esse método de varredura produz então um mapa da amostra no qual há uma relação de um para um entre o sinal produzido em uma particular localização na superfície da amostra e um ponto correspondente na tela do TRC.

A análise das vitro-cerâmicas produzidas foi efetuada no equipamento Carl Zeiss – DSM 960, instalado no IFSC/USP.

4.3.7 – Termoluminescência (TL)

As medidas de termoluminescência foram efetuadas utilizando-se dois equipamentos comerciais Harshaw e um equipamento “home-made”:

- Harshaw-3500 instalado no Grupo de Vidros e Cerâmicas – FQM – FEIS - UNESP/Ilha Solteira;
- Harshaw-5500 instalado na Sapra Landauer Serviço de Assessoria e Proteção Radiológica S/C Ltda;
- Equipamento “home-made” montado no Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais – DFI/UFS, utilizando uma fotomultiplicadora Hamamatsu R298.

O aparato experimental necessário para observar a luz emitida de materiais TL é simples, sendo constituído de um dispositivo para o aquecimento do material, uma válvula fotomultiplicadora (PMT) para captar a luz emitida e, normalmente, um filtro óptico que permite a discriminação da influência da emissão infravermelha a elevadas temperaturas. Um esquema simplificado é apresentado na Figura 4.7.

Dois métodos são usualmente utilizados no aquecimento de um material TL. O primeiro consiste em colocar o material sobre uma lâmina metálica (normalmente de platina) e efetuar o aquecimento através da passagem de uma corrente elétrica pela lâmina (Harshaw – 3500 e “home-made”). No outro, o aquecimento é realizado com um fluxo de gás N₂ enquanto a amostra é suspensa por uma espécie de agulha. O gás entra em contato com a superfície superior e inferior da amostra, de forma que o aquecimento é homogêneo (Harshaw-5500). A maioria dos leitores TL utiliza o aquecimento em lâmina (Figura 4.7).

Além da diferença entre os métodos de aquecimento, o Harshaw-3500 opera com um maior intervalo de temperatura – de 25°C a 500°C, enquanto que o Harshaw-

5500 opera entre 25°C e 400°C. Nas medidas de TL com o Harshaw-3500 utilizamos um filtro óptico de 690 nm.

O fluxo de nitrogênio na área em que são posicionadas as amostras elimina ainda sinais TL indesejáveis induzidos pelo oxigênio.

Figura 4.7: Esquema simplificado de um sistema leitor TL.

4.3.8 – Absorção Óptica (AO)

A técnica de espectrometria de absorção determina a relação entre o comprimento de onda, ou frequência, da radiação e sua atenuação por absorção ao atravessar um meio.

A absorbância (ou densidade óptica), é definida como [9]

$$A = \log I_0/I \quad (4.1)$$

onde I_0 é a intensidade inicial da radiação e I a intensidade medida após atravessar o meio material.

O coeficiente de absorção óptica é definido como

$$\mu = (1/d) \log I_0/I = A/d \quad (4.2)$$

onde d é a espessura da amostra.

A técnica foi utilizada para determinar as bandas de absorção óptica das matrizes KAP-C, KAP-E e KAP-M não irradiadas e irradiadas, determinando-se assim as bandas dos centros de cor criados pela radiação. Foram utilizadas amostras em forma de pastilha, polidas, com espessuras de ~1 e 2 mm. As medidas foram efetuadas no intervalo de 200 a 700 nm, num espectrofotômetro Cary-17 UV-NIR instalado no Grupo de Fotônica – IFSC/USP.

4.3.9 – Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

A técnica de RPE tem provado ser uma ferramenta poderosa na determinação do ambiente de coordenação de uma variedade de centros paramagnéticos como íons de metais de transição, terras-raras, centros de cor etc. O foco da aplicação dessa técnica foi a determinação dos centros de cor gerados pela radiação ionizante e do estado de valência dos íons de manganês na matriz vítrea KAP-E.

Quando um sistema possui um elétron desemparelhado, o seu momento magnético é dado por μ_B . Se um campo magnético é aplicado, ocorrerá a separação do estado de energia degenerado em outros dois níveis (efeito Zeeman), cuja separação é dada por [10]

$$\Delta E = g\beta H \quad (4.3)$$

onde $g = 2,00232$ para elétrons livres, β é o magnéton de Bohr e H é o campo magnético externo aplicado (na direção Z).

Se um campo de radiofrequência (com frequência ν) é aplicado perpendicularmente ao campo H , o sistema induzirá uma transição ressonante entre os dois níveis Zeeman à uma campo H_r (campo de ressonância).

Quando um fóton de energia $h\nu$ é absorvido do campo de radiofrequência, um sinal de absorção é gerado, onde

$$h\nu = g\beta H_r \quad (4.4)$$

O espectro de RPE é na verdade apresentado como a derivada primeira do sinal de absorção. As medidas de RPE foram efetuadas num espectrômetro BRUKER de banda - X ($H_r = 0,34$ T e $\nu \sim 9,5$ GHz) no Grupo de Biofísica – IFSC/USP.

4.4 – Medidas de Durabilidade Química

Amostras KAP-C com dimensões nominais de $5 \times 5 \times 2$ mm³ foram polidas com SiC na granulometria 900 em todas as faces e então imersas em HF concentrado (48%) por 6 horas. Utilizamos HF devido à conhecida durabilidade química de vidros de aluminofosfato com alta concentração de Al_2O_3 inclusive a esse tipo de ácido [11].

As amostras ficaram suspensas numa cesta de Teflon®, perfurada na superfície inferior de forma a aumentar a área de contato da face da amostra com o ácido. A solução ácida, por sua vez, foi acondicionada num recipiente, ficando imersa num banho térmico a aproximadamente 45°C. O volume de ácido utilizado foi de 40 ml.

A durabilidade química foi determinada segundo a equação [12]

$$DR = \frac{\Delta m}{\Delta t \times A} \quad (4.5)$$

onde Δm (g) é a diferença na massa da amostra após a imersão na solução, Δt (min) é o intervalo de tempo de imersão e A (cm²) é a área superficial da amostra.

4.5 – Irradiação das Amostras

As amostras foram irradiadas com cinco fontes distintas a saber:

- Fonte de raios X de 8,1 keV (K_α Cu) a 20 KV e 20 mA, com uma taxa de 0,4 Gy/s, instalada no Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos – IFSC/USP.

- Fonte de raios X de 60 keV (K_{α} W) a 50 kV e 10 mA, com uma taxa de aproximadamente 1,67 mGy por disparo de 3 s, instalada na Sagra Landauer Serviço de Assessoria e Proteção Radiológica S/C Ltda.
- Fonte de ^{60}Co (1,25 MeV), com uma taxa de 5 mGy/h, instalada na Sagra Landauer Serviço de Assessoria e Proteção Radiológica S/C Ltda.
- Luz UV de uma lâmpada comercial de Hg (500 W), com raia espectral centrada em 253,6 nm, instalada no Grupo de Vidros e Cerâmicas – FQM – FEIS – UNESP/Ilha Solteira.
- Fonte de raios β de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (2,25 MeV) com uma taxa de 27,1 Gy/h, instalada no Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais – DFI/UFS.

4.6 – Referências bibliográficas

- [1] BOHUN, A; ZÁVETOVÁ, M; FUNK, K; KOCÍK, J. On the role of water in some optical properties of alumino-phosphate glasses containing manganese. Czech. J. Phys. B, v.27, p.218-223, 1977.
- [2] SKOOG, D.A.; LEARY, J.J. Principles of instrumental analysis. 4ª ed. Orlando, Saunders College Publishing, 1992.
- [3] HATAKEYAMA, T.; QUINN, F.X. Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science. 2ª ed. New York, John Wiley and Sons, 1999.
- [4] NELSON, B. N.; EXARHOS, G.J. Vibrational spectroscopy of cation-site interactions in phosphate glasses. J. Chem. Phys., v.71, n.7, p.2739-47, 1979.
- [5] FERRARO, J.R.; NAKAMOTO, K. Introductory Raman spectroscopy. San Diego, Academic Press Inc, 1994.
- [6] Manual do equipamento Varian - CCD Simultaneous ICP-OES.

- [7] OKUNO, E. CALDAS, I. L.; CHOW, C. Física para ciências biológicas e biomédicas. São Paulo, Harper & Row do Brasil, 1982.
- [8] CAMPOS, L. Termoluminescência de materiais e sua aplicação em dosimetria da radiação. Cerâmica, v.44, n.290, p.244-51, 1998.
- [9] HARRISON, G. R.; LORD, R. C.; LOOFBOUROW, J. R. Practical spectroscopy. Prentice-Hall INC, 1948.
- [10] FUXI, G. Optical and spectroscopy properties of glass. Springer-Verlag, 1992.
- [11] UHLMANN D.R.; KREIDL N.J. Glass science and technology. New York, Academic Press, 1983. (Glass-Forming Systems, v.1).
- [12] KARABULUT, M.; MELNIK, E.; STEFAN, R.; MARASINGHE, G. K.; RAY, C. S.; KURKJIAN, C. R.; DAY, D. E. Mechanical and structural properties of phosphate glasses. J. Non-Cryst. Solids, v.288, p.8-17, 2001.

CAPÍTULO V

PROPRIEDADES TÉRMICAS E ESTRUTURAIS DOS VIDROS KAP

5.1 – Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimetria (TG)

As medidas de análise térmica diferencial (ATD) foram efetuadas em amostras sob a forma de pó com tamanhos de partícula selecionados dentro do intervalo de 53-250 μm . As taxas de aquecimento utilizadas foram de 3, 5, 10 e 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A variação dos parâmetros tamanho de partícula e taxa de aquecimento se fez necessária devido à dificuldade encontrada para evidenciar as propriedades térmicas das matrizes KAP.

As curvas obtidas para as matrizes vítreas KAP-A, KAP-B e KAP-C, a uma taxa de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, são apresentadas na Figura 5.1. Um tamanho de partícula no intervalo de 90-180 μm foi utilizado.

Figura 5.1: Curvas de ATD das amostras KAP-A, KAP-B e KAP-C obtidas a $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para um tamanho de partícula entre 90-180 μm . T_g , T_x e T_m denotam as temperaturas de transição vítrea, cristalização e fusão, respectivamente.

O intervalo observado para T_g ficou entre 467-594°C, dependendo da composição da matriz (Tabela V.1). O aumento da concentração de $Al(PO_3)_3$ nas matrizes segundo a ordem KAP-C < KAP-B < KAP-A provocou um aumento na T_g nessa mesma ordem (Figura 5.2a), já que os íons de Al^{3+} aumentam a força de ligação entre as cadeias de fosfato.

Tabela V.1: Propriedades térmicas das matrizes vítreas KAP-A, KAP-B e KAP-C obtidas das curvas de ATD para uma taxa de aquecimento de 3°C/min.

Matriz Vítrea	T_g (°C)	T_{x1} (°C)	T_{x2} (°C)	T_{p1} (°C)	T_{p2} (°C)	T_m (°C)	Estabilidade Térmica $\Delta T = T_{x1} - T_g$ (°C)
KAP-A	594	860	908	881	925	1161	156
KAP-B	528	719	740	737	771	1128	191
KAP-C	467	609	670	641	694	1035	142

As matrizes vítreas apresentaram dois ou mais picos de cristalização. O 1º pico é bastante largo e sobrepõe-se ao segundo, como pode ser evidenciado na Figura 5.2b-d. Um efeito endotérmico a 900°C foi observado para as matrizes KAP-A e KAP-B (Figura 5.1), que pode estar associado à fusão de uma das fases cristalinas. A fusão do material ocorreu no intervalo de 1035-1161°C, dependendo da composição da matriz (Tabela V.1). As matrizes KAP-A e KAP-B apresentaram ainda outro efeito endotérmico entre 1200-1250°C. Como pode ser evidenciado no termograma da matriz KAP-C obtido a 10°/min, apresentado na Figura 5.3, uma elevada perda de massa ocorreu a partir de 1100°C. De acordo com Hatakeyama e Quinn [1], perdas de massa acompanhadas por efeitos endotérmicos, como ocorre a partir de 1100°C para a amostra KAP-C, estão relacionadas ao processo de decomposição do material.

Figura 5.2: (a) Comportamento da T_g em função da composição das matrizes vítreas; Curvas de ATD na região de cristalização das amostras (b) KAP-A, (c) KAP-B e (d) KAP-C.

Figura 5.3: Termograma obtido a 10°C/min para a amostra KAP-C com tamanho de partícula entre 90-180 μm .

A perda de massa inicial de 2,33 % (Figura 5.3) está associada à evaporação de água adsorvida pela superfície da amostra.

Por possuir o menor ponto de fusão (Tabela V.1), a matriz KAP-C foi escolhida para a dopagem com MnO_2 e o estudo das propriedades ópticas. Concentramos o estudo das propriedades térmicas do sistema $\text{KPO}_3 - \text{Al}(\text{PO}_3)_3$ para essa composição, que também apresentou a curva de ATD melhor definida.

As curvas da amostra KAP-C, obtidas a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para diferentes tamanhos de partícula, são apresentadas na Figura 5.4. À medida que o tamanho de partícula foi reduzido, tornou-se mais evidente a formação de dois picos de cristalização no material, indicando a formação de duas ou mais fases cristalinas.

O primeiro pico de cristalização é bastante largo, independente do tamanho de partícula considerado. Esse pico pode ser composto por dois picos sobrepostos um ao outro, cujas temperaturas de cristalização das fases são próximas.

Figura 5.4: Curvas de ATD da amostra KAP-C obtidas a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para diferentes tamanhos de partícula.

O segundo pico, no entanto, é bem definido e refere-se à cristalização de apenas uma das fases. A formação de dois picos de cristalização também foi observada por outros pesquisadores para sistemas de vidros fosfatos [3,4].

As curvas de ATD obtidas não permitiram a determinação exata da quantidade de fases cristalizadas. Um efeito endotérmico largo entre 1000-1200°C, referente à fusão do material, pôde ser observado. O fato de não serem formados picos de fusão bem definidos pode estar relacionado com a baixa viscosidade de vidros metafosfatos em temperaturas pouco superiores à T_g [2]. O efeito endotérmico a 900°C foi novamente observado.

As propriedades térmicas obtidas para a amostra KAP-C encontram-se sumarizadas na Tabela V.2. À medida que o tamanho de partícula foi reduzido, tanto a temperatura de transição vítrea quanto as temperaturas de cristalização sofreram um deslocamento para temperaturas mais baixas, havendo ainda um aumento da estabilidade térmica frente a devitrificação (ΔT).

Tabela V.2: Propriedades térmicas da amostra KAP-C obtidas das curvas de ATD para diferentes tamanhos de partícula a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

Tamanho de Partícula (μm)	T_g (°C)	T_{x1} (°C)	T_{x2} (°C)	T_{p2} (°C)	T_m (°C)	Estabilidade Térmica $\Delta T = T_{x1} - T_g$ (°C)
180 - 250	473	627	736	781	1160	154
90 - 180	476	630	724	753	1178	154
53 - 90	446	609	726	751	1000 - 1200	163
45 - 53	414	601	728	752	1176	187
38 - 45	-	589	723	748	1178	-

Os valores elevados de ΔT ($> 90^\circ\text{C}$) refletem uma boa estabilidade térmica da amostra KAP-C frente a devitrificação, indicando que o vidro pode ser submetido a

a cristalização do meio amorfo. Os tratamentos térmicos estão relacionados com a reutilização do material quando de sua aplicação em dosimetria TL (Capítulo VI).

Procurando determinar quais compostos estariam fundindo a 900°C e entre 1000 - 1200°C , fosfatos cristalinos foram sintetizados por reação do estado sólido (seção 4.2). As curvas de ATD e TG obtidas a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para o KPO_3 , KAIP_2O_7 e $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ são apresentadas na Figura 5.5. O metafosfato de alumínio $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ foi obtido a partir do reagente de grau analítico utilizado na preparação dos vidros.

Para o KPO_3 (Figura 5.5a) puderam ser observados efeitos endotérmicos a 452°C , 648°C e 796°C , sendo os dois primeiros referentes às transformações polimórficas desse composto, que ocorrem entre 460 - 510°C e 656 - 670°C [5,6]. O terceiro é referente à fusão do material, relatada na literatura no intervalo de 810 - 823°C [5-7]. A decomposição do material se inicia a aproximadamente 1200°C .

Para o difosfato de potássio KAIP_2O_7 (Figura 5.5b), foi observado um pico de fusão a 997°C , com a temperatura de início de fusão a 963°C . De acordo com a literatura [7], a fusão dessa fase cristalina ocorre a 960°C . O efeito endotérmico observado a 900°C nas curvas de ATD das amostras KAP-B e KAP-C (Figuras 5.1 e 5.4) pode então estar associado à fusão da fase KAIP_2O_7 . A decomposição desse composto tem início a 1280°C .

O $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ não apresentou um pico de fusão definido (Figura 5.5c), e podemos observar um efeito endotérmico com temperatura inicial em 1155°C que está associado

Figura 5.5: Curvas de ATD e TG dos fosfatos cristalinos (a) KPO_3 , (b) $KAIP_2O_7$ e (c) $Al(PO_3)_3$ obtidas a 10°C/min.

Uma perda de massa bastante acentuada ocorreu a partir de 1225°C (Figura 5.5c). De acordo com Langlet et al. [2], o sistema $Al(PO_3)_3$ - $AlPO_4$ apresenta um eutético a 1200°C. A perda de massa e o efeito endotérmico estariam relacionados então à decomposição do $Al(PO_3)_3$, que com a perda de P_2O_5 dá origem ao $AlPO_4$ (ortofosfato). De acordo com Saidi et al. [8], a fusão do ortofosfato ocorre a 2030°C.

O comportamento observado para o $Al(PO_3)_3$ na região de fusão é bastante similar ao da matriz KAP-A (Figura 5.1).

Com a variação da taxa de aquecimento entre 3-15°C/min, conseguimos eliminar a sobreposição dos picos de cristalização para a taxa de 15°C/min, como pode ser observado na Figura 5.6. Novamente, o primeiro pico é largo, o que sugere a cristalização de mais de uma fase. O efeito endotérmico anteriormente observado a 900°C sofreu um deslocamento para 913°C, sendo o valor ainda mais próximo da fusão do KAIP_2O_7 (960°C[6]).

Figura 5.6: Curvas de ATD da amostra KAP-C obtidas para diferentes taxas de aquecimento e tamanhos de partícula.

As propriedades térmicas obtidas das curvas de ATD encontram-se sumarizadas na Tabela V.3.

Tabela V.3: Propriedades térmicas da amostra KAP-C obtidas das curvas de ATD para diferentes taxas de aquecimento e tamanhos de partícula.

Tamanho de Partícula (μm)	Taxa de Aquecimento (°C/min)	T _g (°C)	T _{x1} (°C)	T _{x2} (°C)	T _m (°C)	Estabilidade Térmica (ΔT = T _{x1} - T _g) (°C)
90-180	3	467	609	670	1035	142
53-90	5	500	635	700	1004	135
38-45	10	-	576	723	1178	-
38-45	15	486	591	745	1174	105

Partindo da composição da matriz vítrea KAP-C (KAIP₄O₁₂), das propriedades térmicas obtidas para várias taxas de aquecimento e tamanhos de partícula, e de acordo com os termogramas da análise termogravimétrica para essa matriz e os fosfatos cristalinos KPO₃, KAIP₂O₇ e Al(PO₃)₃ (Figuras 5.2 e 5.6), podemos sugerir as reações que ocorrem durante o aquecimento da matriz em determinados intervalos de temperatura, resultando na cristalização do material, fusão e decomposição. As equações (5.1)-(5.3) apresentam as reações propostas:

5.2 – Espectroscopia Raman

Os espectros Raman de vidros metafosfatos metálicos possuem dois picos intensos associados às vibrações do “esqueleto” da rede polifosfática. O modo vibracional do estiramento simétrico (ν_s) da unidade P-O-P ocorre a aproximadamente 700 cm^{-1} , enquanto que o estiramento simétrico da unidade PO_2 ocorre a 1220 cm^{-1} [9,10].

Para investigar os modos vibracionais presentes nas matrizes KAP dopadas e não dopadas, medidas de espectroscopia Raman foram realizadas, à temperatura ambiente, no intervalo de energia de 100 a 2000 cm^{-1} .

Os espectros Raman obtidos para as matrizes vítreas KAP-A, KAP-B e KAP-C são apresentados na Figura 5.7.

Figura 5.7: Espectro Raman das matrizes vítreas KAP-A, KAP-B e KAP-C.

Para todas as matrizes vítreas, oito modos vibracionais puderam ser observados, sendo que as três bandas mais intensas ocorrem a aproximadamente 380 cm^{-1} , 700 cm^{-1} - $\nu_s(\text{P-O-P})$ e 1220 cm^{-1} - $\nu_s(\text{PO}_2)$.

Modos vibracionais de deformação e torção que ocorrem abaixo de 500 cm^{-1} em vidros metafosfatos são difíceis de serem precisamente atribuídos devido à perturbação causada por movimentos vibracionais do cátion e à uma forte dependência com a conformação da cadeia. Para os vidros de $\text{Na}(\text{PO}_3)_3$ e $\text{Mg}(\text{PO}_3)_3$, Nelson et. al. [11] atribuíram a banda situada a aproximadamente 360 cm^{-1} ao modo de deformação (δ) do PO_2 para fora da cadeia.

Os modos Raman observados e as respectivas atribuições foram sumarizados na Tabela V.4.

Tabela V.4: Modos Raman observados nas matrizes vítreas KAP-A, KAP-B e KAP-C, com suas respectivas atribuições

$\Delta\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Atribuição	Referência
373 - 380	Modo de deformação das cadeias de fosfato com cátions modificadores	[10,11]
560 – 600	Modo de deformação relacionado com o movimento do cátion e a conformação da cadeia	[9,10]
715 – 720	$\nu_s(\text{P-O-P})$ – estiramento simétrico do BO em unidades Q^2	[9-11,16,17]
940 – 950	$\nu_s(\text{PO}_2)$ - estiramento simétrico do NBO em unidades Q^0	[10,12]
1113-1115	$\nu_s(\text{PO}_2)$ – estiramento simétrico do NBO em unidades Q^1	[10,17]
1212 – 1230	$\nu_s(\text{PO}_2)$ – estiramento simétrico do NBO envolvendo íons Al^{3+} em unidades Q^2	[10,12,16,17]
1292 - 1308	$\nu_{as}(\text{PO}_2)$ – estiramento assimétrico do NBO em unidades Q^2	[9,10,16]
1330 – 1360	$\nu(\text{P=O})$ – estiramento do oxigênio terminal (TO)	[10,13]

O aumento da intensidade da banda a $\sim 1220\text{ cm}^{-1}$ com o aumento da concentração de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ está relacionada provavelmente com o aumento de NBO's que envolvem os íons Al^{3+} [16], de forma que a amostra KAP-A possui uma estrutura similar ao vidro de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ [12]. Ao contrário, a banda localizada a $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ sofreu um decréscimo. Considerando o aumento da estrutura de metafosfato de alumínio no vidro, podemos associar o modo $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$ a NBO's envolvendo principalmente os íons K^+ [16]. Ou seja, com o aumento da concentração de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ na matriz vítrea, a estrutura da rede de fosfato é formada principalmente por íons de alumínio.

De acordo com Lee e Lee [16], a presença do modo $\nu(\text{P}=\text{O})$ indica que os vidros possuem tetraedros PO_4 ligados tridimensionalmente quando comparados com vidros metafosfatos alcalinos. Com o aumento da estrutura de metafosfato de alumínio na matriz, a banda associada a esse modo ($\sim 1340\text{ cm}^{-1}$) sofreu uma redução.

As Figuras 5.8 e 5.9 apresentam os espectros Raman dos metafosfatos cristalinos KPO_3 e $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, bem como das matrizes vítreas KAP-C e KAP-A. É possível observar que as bandas da matriz KAP-A tendem a se localizar na região das linhas Raman do composto $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, cuja concentração nominal na matriz é de 90 % em mol.

Para o KPO_3 cristalino, as linhas mais intensas ocorreram a 1160, 685 e 400 cm^{-1} . Outros pesquisadores encontraram espectros Raman do KPO_3 similares ao apresentados nas Figuras 5.8 e 5.9 [12,13].

Para o $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ cristalino, as linhas mais intensas ocorreram a 1262, 680 e 366 cm^{-1} . Essas linhas podem ser atribuídas aos modos vibracionais $\nu_s(\text{PO}_2)$, $\nu_s(\text{P-O-P})$ e $\delta(\text{PO}_2)$, respectivamente [9,12]. A estrutura do $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ é uma cadeia longa ou anel molecular formado por tetraedros (PO_4).

Os íons Al^{3+} formam principalmente octaedros (AlO_6) fora das cadeias estruturais. Os picos Raman são então vibrações de (PO_4) , não havendo picos relativos à vibrações do tipo Al-O-Al [12].

Figura 5.8: Espectro Raman da matriz vítrea KAP-A e do metafosfato cristalino $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$.

Figura 5.9: Espectro Raman da matriz vítrea KAP-C e do metafosfato cristalino KPO_3 .

Os espectros das matrizes KAP-A, KAP-B e KAP-C apresentaram um forte sinal de fluorescência a partir de aproximadamente 900 cm^{-1} para o comprimento de onda de excitação utilizado (laser de He-Ne: 632,8 nm). O sinal de fluorescência aumentou segundo a ordem KAP-C < KAP-B < KAP-A, ou seja, segundo a ordem crescente da concentração de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ na matriz vítrea.

Esse mesmo efeito de fluorescência já foi relatado por outros autores em sistemas de vidros fosfatos. Nelson et. al. [11] observou um forte sinal de fluorescência para um comprimento de onda de excitação de 488 ou 514,5 nm (laser de Ar^+), enquanto que Chen et al. [12] observou que picos acima de 1000 cm^{-1} foram encobertos pelo sinal fluorescente ao estudar o sistema vítreo $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ utilizando como fonte de excitação um laser de He-Ne. Nenhum dos autores determinou qual seria o centro luminescente responsável pelo sinal de fluorescência.

A matriz KAP-C foi dopada com várias concentrações de íons de manganês, de forma a obter vidros para posterior investigação das propriedades termoluminescentes (Capítulo VI). A Figura 5.10 apresenta os espectros obtidos.

Para todas as dopagens, os vidros apresentaram as mesmas bandas Raman que a matriz não dopada, indicando que os íons de manganês não alteraram a estrutura do vidro, sendo muito provavelmente incorporados como modificadores de rede, substituindo os íons de alumínio. Esse fato pode ser melhor evidenciado ao compararmos o espectro Raman da amostra teste KAP-M, onde 19,1 % (em mol) de MnO_2 foi incorporado pela matriz vítrea (Figura 5.11). Para essa concentração, o óxido de manganês está atuando também como um componente da própria matriz, e não como um dopante. Não foi observado nenhum deslocamento das linhas Raman, apenas um aumento considerável do sinal fluorescente.

Figura 5.10: Espectro Raman da matriz vítrea KAP-C não dopada e dopada com várias concentrações de MnO_2 .

Figura 5.11: Espectro Raman da matriz vítrea KAP-C não dopada e “dopada” com 19,1% em mol de MnO_2 (KAP-M).

5.3 – Cristalização do Sistema KAP

A cristalização do sistema vítreo aluminofosfato de potássio foi investigado por dois procedimentos: tratamento térmico em forno convencional, com atmosfera aberta, e cristalização via irradiação com laser de CO₂ (10,6 μm). O objetivo foi estudar as fases cristalizadas nesse sistema, de forma a corroborar com os resultados da análise térmica (seção 5.1).

A cristalização no forno foi efetuada no material sob a forma de pó e sob a forma de pastilhas previamente polidas e com dimensões nominais de 5x5x2 mm³. O material em pó foi conformado segundo corpos cilíndricos de base circular com dimensões aproximadas de 6x10 mm². As amostras foram posicionadas entre duas barcas de alumina, de forma a obter-se um menor gradiente de temperatura na amostra. As fases cristalizadas nos corpos vitro-cerâmicas foram investigadas por difratometria de raios X e, nas pastilhas, por microscopia óptica e espectroscopia micro-Raman.

Para a cristalização com o laser, foram também utilizadas pastilhas polidas com dimensões nominais de 5x5x2 mm³. Durante a irradiação, a superfície inferior da amostra foi posicionada num forno pré-aquecido a 350°C, ficando a superfície superior livre para ser irradiada com o feixe de luz laser. O aquecimento foi utilizado para evitar trincas nas amostras decorrentes de um elevado gradiente de temperatura devido à radiação laser incidente. As fases cristalizadas nas vitrocerâmicas foram investigadas por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e por espectroscopia micro-Raman.

5.3.1 – Amostras Cristalizadas no Forno

As três matrizes vítreas foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos, sendo que as temperaturas de cristalização foram escolhidas dentro do intervalo determinado pelas curvas de ATD (seção 5.1). Para todos os tratamentos, uma taxa de aquecimento de 10°C/min foi utilizada.

5.3.1.1 – Difração de Raios X (DRX)

Por possuir os menores valores de temperatura de cristalização e a menor estabilidade térmica, a amostra KAP-C foi escolhida para iniciar o estudo de cristalização. Os difratogramas obtidos são apresentados na Figura 5.12.

Figura 5.12: Difratogramas obtidos para a amostra KAP-C submetida a diferentes tratamentos térmicos.

Os corpos cilíndricos foram primeiramente submetidos a um tratamento térmico longo de 27 h a 600°C, e não foi verificada a cristalização da amostra. A temperatura foi então elevada para 620°C e mantida nesse patamar por 170 h. Ainda assim, é possível observar uma banda larga referente ao material amorfo.

As fases cristalizadas foram identificadas como $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ cúbico e KAIP_2O_7 monoclinico. O aumento da temperatura de tratamento térmico acarretou numa maior cristalização do material, e as linhas referentes à fase $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ tornaram-se relativamente mais intensas. Para um tratamento térmico a 1000°C por 5 h, Zheng et al. [16] também observaram a formação de ZrP_2O_7 e $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ no sistema $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$.

Os melhores resultados de cristalização foram obtidos para o tratamento térmico de 750°C / 40 h. As amostras KAP-A e KAP-B foram então submetidas a esse tratamento. Os difratogramas das três matrizes cristalizadas sob essas condições são apresentados na Figura 5.13.

Novamente, as fases cristalizadas foram o $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ e o KAIP_2O_7 . Para nenhuma das matrizes foi observada a cristalização do KPO_3 .

Figura 5.13: Difrátogramas obtidos para as amostras KAP-A, KAP-B e KAP-C submetidas a um tratamento térmico de 750°C / 40 h.

5.3.1.2 – Microscopia Óptica

Amostras KAP-C em forma de pastilha foram cristalizadas no forno a 700°C por 1 h. A Figura 5.14 apresenta a morfologia dos microcristais obtidos. Foi observada a formação de microcristais com morfologia piramidal e de contornos para cada microcristal.

Figura 5.14: Microscopia óptica da amostra KAP-C submetida a um tratamento térmico de 700°C / 1 h.

5.3.1.3 – Espectroscopia micro-Raman

Medidas de espectroscopia micro-Raman foram efetuadas nos microcristais para identificar a fase cristalizada. A amostra utilizada foi tratada a 650°C por 15 min. Pela microscopia óptica (seção 5.3.1.2) foi possível observar a formação de contornos e, ainda, a cristalização de uma possível fase secundária na ponta de cada microcristal.

O laser de He-Ne foi então focado nessas regiões, denominadas de lateral (o microcristal propriamente dito), ponta e contorno. O espectro Raman obtido (Figura 5.15) para a ponta e a lateral são do metafosfato de alumínio. O contorno, no entanto, possui um espectro mais semelhante ao da matriz vítrea KAP-C, havendo a presença de algumas linhas referentes ao $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. Um ombro a $\sim 985 \text{ cm}^{-1}$ e uma banda a 1057 cm^{-1} podem ser observados tanto para a lateral, a ponta quanto para o contorno, sendo mais evidentes para o contorno.

Figura 5.15: Espectro de micro-Raman obtido para a amostra KAP-C termicamente tratada a 650°C / 15 min.

O modo a 985 cm^{-1} pode ser associado ao estiramento simétrico $\nu_s(\text{PO}_2)$ do NBO em unidades Q^1 . Está relacionado, portanto, à estrutura dos vidros metafosfatos, que é mais descrita precisamente por longas cadeias de polifosfato - formadas por cadeias de tetraedros Q^2 terminadas por unidades Q^1 (vide seção 2.3).

O modo a 1057 cm^{-1} , no entanto, é típico dos grupos pirofosfatos P_2O_7 , sendo associado ao estiramento simétrico $\nu_s(\text{PO}_3)$ [18]. Esse resultado vem a corroborar com os resultados de difração de raios X. Como as linhas mais intensas são referentes ao $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, essa é a primeira fase a ser cristalizada. O pirofosfato de alumínio e potássio - KAIP_2O_7 - começa a cristalizar principalmente no contorno, provavelmente mais rico em KPO_3 .

O contorno não é vítreo, e sim uma vitro-cerâmica.

5.3.2 – Amostras Cristalizadas com Laser de CO_2

As amostras KAP-C foram cristalizadas utilizando-se potências nominais entre 10 – 27 W, com um tempo de irradiação entre 1 e 10 minutos.

Devido à baixa viscosidade do vidro, as pastilhas apresentaram os cantos arredondados após a incidência da radiação laser.

5.3.2.1 – Microscopia Óptica

A Figura 5.16 apresenta a morfologia dos microcristais obtidos para potências de 27 W e 20 W, com tempos de irradiação de 1 e 3,5 minutos, respectivamente. A morfologia dos microcristais assemelha-se à dos obtidos com a cristalização no forno. Como anteriormente, foi observada a formação de contornos para cada microcristal.

Figura 5.16: Microscopia óptica da amostra KAP-C irradiada com laser de CO₂ para potências nominais de (a) 20 e (b) 27 W.

5.3.2.1 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foi efetuada uma análise por microscopia eletrônica de varredura com a finalidade de verificar a formação de uma fase secundária na ponta de cada microcristal, bem como a morfologia dessa fase.

A Figura 5.17 apresenta a morfologia dos microcristais obtidos para a irradiação da amostra KAP-C por 1 minuto utilizando-se uma potência nominal de 27 W. O microcristal formado na região denominada de ponta possui uma morfologia também piramidal e um tamanho de aproximadamente 1 µm. Esse microcristal pode ser o primeiro a se formar na matriz, funcionando em seguida como um núcleo para o cristal maior.

A região onde o microcristal (ponta) se forma pode apresentar uma composição diferente do restante da matriz, favorecendo o crescimento de uma outra fase que não provavelmente o $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$.

Figura 5.17: Microscopia eletrônica de varredura da amostra KAP-C irradiada com laser de CO_2 por 1 minuto com potência nominal de 27 W.

5.3.2.3 – Espectroscopia micro-Raman

Da mesma forma que anteriormente, a espectroscopia micro-Raman foi utilizada como uma ferramenta para identificar as fases cristalizadas na vitro-cerâmica. O principal objetivo foi investigar se houve a formação de uma fase secundária (ponta) ou cristalização do contorno vítreo. Essas regiões, bem como o microcristal propriamente dito (lateral), foram analisadas.

A amostra KAP-C foi irradiada com uma potência nominal de 27 W por 3 minutos. A Figura 5.18 apresenta os espectros Raman obtidos.

Figura 5.18: Espectro de micro-Raman obtido para a amostra KAP-C irradiada com uma potência nominal de 27 W por 3 minutos.

As regiões cristalizadas (ponta e lateral) apresentaram somente as bandas referentes ao metafosfato de alumínio, enquanto que a região do contorno apresentou somente as bandas Raman da matriz vítrea KAP-C. Ou seja, o menor tempo de tratamento térmico e o aquecimento localizado devido à radiação laser favoreceu apenas a formação de microcristais na superfície da amostra.

A mudança local na composição do vidro não foi suficiente para dar início à cristalização da fase de pirofosfato, diferentemente do tratamento no forno. Para tanto, seria necessário um maior tempo de irradiação do material. Os resultados obtidos vêm evidenciar que a primeira fase a cristalizar nesse sistema vítreo é o $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$.

5.4 – Durabilidade Química das Matrizes Vítreas KAP-C

Após um tempo de imersão de 6h numa solução de HF concentrado (48%), com pH entre 0 - 0,5, a taxa de dissolução da matriz foi de $(6,1 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$, com um desvio em torno de 3,3%. Em água, com pH 6-7, não conseguimos medir qualquer variação de massa para as mesmas condições experimentais.

Para podermos comparar esse resultado, efetuamos a mesma análise com vidro de janela comercial – um vidro silicato. A escolha desse vidro é devida a sua alta durabilidade em água. Em água deionizada, a uma temperatura de 50°C, a durabilidade química do vidro de janela é da ordem de $10^{-9} \text{ g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ [9]. Por outro lado, quando submetido às mesmas condições experimentais com HF, o vidro dissolveu quase que completamente. A massa restante foi de cor branca e em forma de pó aglutinado.

Portanto, a durabilidade química da amostra KAP-C, e conseqüentemente das amostras KAP-B e KAP-A que possuem uma maior quantidade de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ é muito superior à do vidro de janela comercial.

5.5 – Análise da Composição Química

O resultado da análise da composição química das matrizes KAP-C e KAP-E é apresentado na Tabela V.5. O estudo foi direcionado para essas duas composições de modo a obtermos informações que pudessem nos auxiliar na discussão dos resultados de análise térmica (seção 5.1) e propriedades ópticas (Capítulos VI e VII).

Como pode ser observado na Tabela V.5, as composições obtidas são bastante próximas das nominais, excetuando-se a deficiência em fósforo (P). Esse resultado já era esperado devido à volatilidade desse elemento.

Tabela V.5: Análise da composição química das matrizes vítreas KAP-C e KAP-E.

Amostra	Elemento	Composição Nominal (número de átomos)	Composição Real (número de átomos)
KAP-C	K	1	$0,9387 \pm 0,014$
	Al	1	$0,9857 \pm 0,0091$
	P	4	$3,7081 \pm 0,0114$
KAP-E	K	0,99	$0,9789 \pm 0,0144$
	Al	0,99	$1,005 \pm 0,007$
	Mn	0,01	$0,0089 \pm 0,0001$
	P	3,96	$3,7379 \pm 0,0058$

5.6 – Referências Bibliográficas

- [1] HATAKEYAMA, T.; QUINN, F.X. Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science. 2ª ed. New York, John Wiley and Sons, 1999. p.65-71.
- [2] BROW, R.K. Review: Phosphate Glasses. Review: the structure of simple phosphate glasses. J. Non-Cryst. Solids, v.263/264, p.1-28, 2000.
- [3] LANGLET, M.; SALTZBERG, M.; SHANNON, R. D. Aluminium metaphosphate glass-ceramics. J. Mater. Sci., v.27, p.972-982, 1992.
- [4] KANNO, H; AKAMA, Y. Thermal and structural properties of $KPO_3 \cdot Ln(PO_3)_3$ glasses (Ln = rare earth ion). J. Alloy Compd., v.250, p.528-531, 1997.
- [5] BERUL' S.I.; GRISHINA N.I.; Interaction of potassium metaphosphate with aluminium oxide. Russ. J. Inorg. Chem., v.18, p.1334-37, 1973.
- [6] ORTIZ E.; VARGAS A.; MELLANDER B.E. On the reported high-temperature phase transition in KH_2PO_4 – strong evidence of partial polymerization instead of a structural phase transition. J. Phys. Chem. Solids, v.59, p.305-310, 1998.

- [7] KOKHANOVSKII V.V. Dipotassium aluminum hydroxydiphosphate trihydrate $K_2Al(OH)P_2O_7 \cdot 3H_2O$: synthesis, properties, dehydration, and thermal dissociation. Russ. J. Inorg. Chem., v.46, n.4, p.476-480, 2001.
- [8] SAIDI, M.; COFFY, G.; SIBIEUDE, F. Les systemes binaires $AlPO_4$ - M_3PO_4 (M=Li, Na, K). J. Thermal Anal. v.44, p.15-23, 1995.
- [9] ROUSE, G. B.; MILLER, P. J.; RISEN, W. M. Mixed alkali glass spectra and structure. J. Non-Cryst. Solids, v.28, p.193-207, 1978.
- [10] MOGUS-MILANKOVIC, A.; GAJOVIC, A.; SANTIC, A.; DAY, D. E. Structure of sodium phosphate glasses containing Al_2O_3 and/or Fe_2O_3 . Part I. J. Non-Cryst. Solids, v.289, p.204-13, 2001.
- [11] NELSON, B. N.; EXARHOS, G. J. Vibrational spectroscopy of cation-site interactions in phosphate glasses. J. Chem. Phys., v.71, n.7, p.2739-47, 1979.
- [12] CHEN, H.; HUANG, G.; MAO, H.; GAN, F. Structure and Raman spectra of glasses containing several glass-forming oxides and no glass-modifying oxide. J. Non-Cryst. Solids, v.80, p.152-159, 1986.
- [13] TALLANT, D. R.; NELSON, C.; WILDER, J. A. Effects on glass structure of BaO substitution in alkali metaphosphate glasses. Phys. Chem. Glasses, v.27, n.2, p.71-74, 1986.
- [14] EXARHOS, G. J.; MILLER, P. J.; RISEN, W. M. Interionic vibrations and glass transitions in ionic oxide metaphosphate glasses. J. Chem. Phys., v.60, n.11, p.4145-55, 1974.
- [15] ZHENG, G.; BAI, X.; SUN, Y. Glass formation and crystallization in the ZrO_2 - Al_2O_3 - P_2O_5 system. J. Non-Cryst. Solids, v.80, p.509-17, 1986.
- [16] LEE, S.; LEE, J. H. Raman spectra of aluminophosphate glasses. Phys. Chem. Glasses, v.36, n.3, p.127-30, 1995.

- [17] BELHAROUAK, I.; PARENT, C.; TANGUY, B.; Le FLEM, G.; COUZI, M. Silver aggregates in photoluminescent phosphate glasses of the 'Ag₂O-ZnO-P₂O₅' system. J. Non-Cryst. Solids, v.244, p.238-49, 1999.
- [18] LIU, H.S.; SHIH, P.Y.; CHIN, T.S. Low melting PbO-ZnO-P₂O₅ glasses. Phys. Chem. Glasses, v.37, n.6, p.227-35, 1996.

CAPÍTULO VI

TERMOLUMINESCÊNCIA DOS VIDROS KAP

6.1 – Curvas de Emissão

As medidas de TL foram efetuadas, em sua grande maioria, em amostras em forma de pastilhas com dimensões nominais de $3 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$. Para a irradiação com luz UV também foram utilizadas amostras em forma de pó. Os tamanhos de partícula utilizados foram de $53\text{-}75 \text{ }\mu\text{m}$ e $75\text{-}150 \text{ }\mu\text{m}$. Salvo a indicação no texto, as medidas são concernentes a amostras em forma de pastilhas. As curvas apresentadas são a média de 4 medidas.

6.1.1 – Considerações sobre os Equipamentos Utilizados

Todas as curvas de emissão que serão apresentadas no presente trabalho foram obtidas utilizando-se dois equipamentos comerciais: Harshaw TLD-5500 (H-5500) e Harshaw TLD-3500 (H-3500). As principais diferenças entre os equipamentos, como foi mencionado na seção 4.3.7, consistem na forma de aquecimento da amostra e no intervalo de temperatura de medida.

As medidas realizadas no intervalo de temperatura de 50°C até 400°C foram efetuadas no H-5500 e, devido à configuração do equipamento, apenas pastilhas puderam ser analisadas. O aquecimento é realizado com um fluxo de gás N_2 enquanto a amostra é suspensa por uma espécie de agulha. O gás entra em contato com a superfície superior e inferior da amostra, de forma que o aquecimento é homogêneo.

Por não possuir um elemento resistivo de aquecimento, a incandescência observada até 400°C foi desprezível quando comparada com o sinal TL da amostra, sendo referente à radiação de corpo negro do material em estudo. Não houve a necessidade de extrair o sinal de incandescência da curva de emissão TL. A Figura 6.1 apresenta uma curva de emissão típica das amostras estudadas, dopadas com manganês, e o respectivo sinal de incandescência.

Figura 6.1: Curvas típicas de emissão TL e incandescência para uma amostra KAP dopada com manganês, obtidas no equipamento Harshaw 5500.

Nas medidas efetuadas de 50°C até 400 °C foi possível obter-se aproximadamente 73 % da curva de emissão e 69 % do 2° Pico TL, sendo esses dados suficientes para efetuar-se uma caracterização das propriedades dosimétricas das amostras, como será discutido detalhadamente na seção 6.2.

Para o H-3500, ao contrário do H-5500, fez-se necessária a subtração do sinal de incandescência. O intervalo de temperatura utilizado para efetuar as medidas foi, tipicamente, de 50°C a 500°C. Nesse intervalo, o sinal de incandescência é mais intenso devido principalmente à presença de um elemento resistivo de aquecimento (lâmina de platina). O equipamento também trabalha com um fluxo de N₂, porém com a finalidade de gás de arraste. Utilizamos ainda um filtro passa-faixa com comprimento de onda de corte de 690 nm, de forma a evitar a detecção do sinal infravermelho proveniente da incandescência. Curvas típicas obtidas são apresentadas na Figura 6.2.

Figura 6.2: Curvas típicas de emissão TL obtidas no equipamento Harshaw 5500. (a) Emissão TL total e Incandescência; (b) Emissão TL real e Incandescência.

Novamente comparado com o sinal TL das amostras, o sinal de incandescência possui baixa intensidade, mas nesse caso não pode mais ser desprezado. A Figura 6.2a apresenta a curva de emissão total (Emissão TL + Incandescência) e a curva de incandescência; na Figura 6.2b o sinal de incandescência foi subtraído da curva de emissão total, resultando apenas na curva de emissão TL real.

Todas as curvas de emissão que serão apresentadas a seguir são as curvas de emissão TL real, ou seja, as curvas obtidas com o sinal de incandescência já subtraído, quando for o caso.

Devido à diferença entre os métodos de aquecimento utilizados nos dois equipamentos, cogitamos a possibilidade de haver uma discrepância entre as curvas para as temperaturas dos máximos de emissão TL. Para eliminar essa possibilidade, medimos um conjunto de amostras irradiadas com a mesma fonte de radiação e com a mesma dose nos dois equipamentos. As curvas obtidas são apresentadas na Figura 6.3 para uma mesma taxa de aquecimento (6°C/s).

A temperatura do 1° Pico ficou deslocada de 9°C para a curva obtida no H-3500 em relação ao H-5500. Isso pode ter ocorrido devido ao gradiente de temperatura na amostra ser provavelmente maior para o aquecimento resistivo. No entanto, esse efeito ocorreu apenas para temperaturas mais baixas, uma vez que o 2° Pico foi observado na mesma temperatura para ambos os equipamentos.

Figura 6.3: Comparação entre as curvas obtidas nos equipamentos Harshaw 5500 e 3500 a uma taxa de aquecimento de 6°C/s para uma mesma dose de radiação.

A diferença na intensidade do sinal está relacionada com os diferentes valores de tensão DC aplicados às fotomultiplicadoras dos dois equipamentos. A razão entre as intensidades das curvas obtidas no H-5500 e H-3500 (I_{5500}/I_{3500}) foi de 3,64. As curvas ficaram sobrepostas (Figura 6.3) ao multiplicarmos a curva do H-3500 por esse fator, havendo apenas uma pequena diferença na região de baixa temperatura.

6.1.2 – Irradiação com Raios X

As medidas de termoluminescência foram primeiramente efetuadas nas amostras KAP-C, KAP-E e KAP-F no intervalo de temperatura de 50°C a 500 °C, utilizando-se o equipamento Harshaw 3500. As amostras foram irradiadas por aproximadamente 10 s com raios X de 8,1 keV (Cu K α), obtendo-se uma dose de 4 Gy. Como pode ser observado na Figura 6.4, a curva de emissão da amostra KAP-C (matriz não dopada) apresentou um único pico, com a temperatura de máximo em 348°C.

As curvas de emissão das amostras KAP-E e KAP-F (dopadas com 1,0% de MnO $_2$) apresentaram dois picos: o primeiro de baixa intensidade e com temperatura de máximo em 150°C e 151°C, e o segundo com alta intensidade e temperatura de máximo em 364°C e 412°C para as amostras KAP-E e KAP-F, respectivamente. No decorrer do texto, os picos de emissão presentes nas amostras serão denotados por P1 (1° Pico) e P2 (2° Pico).

Figura 6.4: Curvas de emissão das amostras KAP-C, KAP-E e KAP-F irradiadas com raios X de 8,1 keV (Cu K α). Dose: 4 Gy.

A intensidade de P1 é muito menor que a de P2, sendo a razão entre essas (I_{P1}/I_{P2}) igual a 0,04 para a amostra KAP-E.

Similares curvas de emissão foram obtidas por outros autores [1-3] em vidros de aluminofosfato dopados com manganês. As temperaturas de máximo foram observadas entre 90-107°C (P1) e 260-330°C (P2).

O sinal TL da amostra KAP-C (Figura 6.1) refere-se apenas ao sinal da matriz vítrea, apresentando um único pico de emissão TL a 350°C. Considerando-se a resposta TL das amostras KAP-E, KAP-F e as curvas de emissão obtidas por outros autores [1-3] para vidros de aluminofosfato, podemos concluir então que os íons de manganês atuam como ativadores, criando armadilhas adicionais. Ocorre também a criação de armadilhas mais rasas, relacionadas ao 1º pico de emissão (P1), a aproximadamente 140°C.

A curva de emissão da amostra KAP-F apresentou um deslocamento das temperaturas de máximo dos picos para temperaturas mais elevadas quando comparada com a curva de emissão da amostra KAP-E, sendo que esse deslocamento se fez mais presente para P2. A variação na composição da matriz de aluminofosfato causou então uma mudança na distribuição dos defeitos ou centros TL, de forma que as armadilhas criadas são mais profundas.

Por apresentar um menor ponto de fusão, facilitando a preparação e, conseqüentemente, viabilizando uma aplicação prática, a matriz vítrea KAP-C foi selecionada para um estudo da intensidade do sinal TL em função da concentração de MnO_2 .

Foram efetuadas medidas variando-se a taxa de aquecimento, de forma a identificar as condições em que obteríamos a melhor resposta do material para as diferentes dopagens.

Composições no sistema $y\text{MnO}_2 - (100 - y)\text{KAl(PO}_3)_4$, onde $0,2 \leq y \leq 2,25$ e $y = 19,1$ (% em mol), foram então preparadas (vide seção 4.1.2 e Tabela IV.2).

A intensidade TL de P2 obtida em função de y e da taxa de aquecimento é apresentada na Figura 6.5. As amostras foram irradiadas com uma dose de 10 mGy de raios X de 60 keV (W K_α). Como pode ser observado, para as taxas de aquecimento utilizadas (4, 6 e 8 °C/s), a composição que apresentou a melhor resposta foi a de 1,0% em mol. As maiores intensidades foram obtidas para as taxas de aquecimento de 6 e 8 °C/s.

Figura 6.5: Resposta do 2° Pico (P2) de emissão TL em função da concentração y de MnO_2 e da taxa de aquecimento. Dose: 10 mGy de raios X de 60 keV (W K_α).

A resposta TL da amostra teste KAP-M foi utilizada para comparar as curvas de emissão entre os extremos do intervalo de dopagem, o que corresponderia a uma variação na concentração de Mn da ordem de aproximadamente 100.

A Figura 6.6a apresenta as curvas de emissão obtidas para todas as concentrações de MnO_2 , e a Figura 6.6b apresenta a curva da amostra teste KAP-M. As amostras foram irradiadas com 10 mGy de raios-X de 60 keV (W K_α), e as curvas foram obtidas a uma taxa de aquecimento de 6°C/s .

Figura 6.6: Curvas de emissão obtidas a 6°C/s para uma dose de 10 mGy de raios X de 60 keV (W K_α). (a) Concentrações y de MnO_2 ($0,2 \leq y \leq 2,25$, $y = 19,1$ % em mol); (b) $y = 19,1$ % em mol (KAP-M).

Comparando-se as curvas de emissão com aquela apresentada na Figura 6.4 para a amostra KAP-E, podemos observar que as temperaturas de máximo dos picos sofreram um deslocamento quando irradiados com raios X de 60 keV (W K_α). Para P2, o deslocamento foi de aproximadamente 12°C para temperaturas mais elevadas.

A intensidade de P2 para a amostra teste KAP-M foi cerca de 2% da intensidade registrada para a amostra KAP-E. De acordo com Bohun et al. [1,4], esse efeito ocorre devido ao processo de recombinação.

Os elétrons são termicamente liberados dos centros de elétrons (EC), que são as vacâncias de átomos de oxigênio NBO [4], e recombina-se com os buracos localizados em complexos octaédricos dos íons Mn^{2+} ($Mn^{2+}O_6$).

A probabilidade de recombinação é maior quando ambos os centros estão localizados na mesma cadeia, o que significa dizer que uma maior concentração de manganês diminuiria essa possibilidade.

Bohun et al. [2] observaram ainda um decréscimo do sinal TL para tempos prolongados de fusão do vidro (3 horas). Esse fato foi atribuído ao aumento na concentração de íons Mn^{3+} devido à oxidação dos íons Mn^{2+} , ou seja, devido à redução de centros de buraco (HC) - $Mn^{2+}O_6$.

Os íons de manganês possuem um comportamento conhecido no que diz respeito à coloração de vidros. Na presença de íons Mn^{3+} , com número de coordenação igual a seis, o vidro assume uma cor lilás [5]. Por possuir coloração lilás, podemos dizer então que na amostra KAP-M os íons de manganês formam, em sua grande maioria, complexos octaédricos $Mn^{3+}O_6$. Ou seja, à medida que o Mn é introduzido na matriz vítrea, ele substitui os íons Al^{3+} , mantendo o número de coordenação e o balanceamento de carga. Dessa forma, a redução do sinal TL está relacionada com a presença de íons Mn^{3+} , estando esse resultado de acordo com os dados disponíveis na literatura.

Os picos de emissão da amostra KAP-M estão localizados em temperaturas diferentes das observadas para as outras composições (Figura 6.6b). Os resultados de espectroscopia Raman (seção 5.2) inferem que a presença do manganês, mesmo em grandes concentrações, não causou uma relevante mudança estrutural na matriz vítrea. O fato dos picos serem observados a 169°C (P1) e 320°C (P2) está relacionado com a redistribuição de defeitos e armadilhas.

O estudo do comportamento do sinal TL em função da concentração y de MnO_2 foi efetuado utilizando-se o equipamento H-5500, cujo intervalo de temperatura é limitado pelo tempo de aquisição (máximo de 60 s) e a temperatura máxima de medida é de 400 °C.

Para contornar essa limitação, efetuamos medidas para a amostra KAP-E com taxas de aquecimento de 3, 6 e 8 °C/s no equipamento H-3500, obtendo-se assim as curvas de emissão no intervalo de temperatura de 50°C a 500 °C (Figura 6.7), onde T_{m1} e T_{m2} denotam, respectivamente, as temperaturas de máximo de P1 e P2.

As amostras foram irradiadas com uma dose de 4 Gy de raios X de 8,1 keV (Cu K_{α}). Apesar do gradiente de temperatura na amostra ser maior para o H-3500, os resultados apresentados estão de acordo com os obtidos anteriormente. A amostra possui uma melhor resposta para a taxa de aquecimento de 6°C/s.

Figura 6.7: Curvas de emissão da amostra KAP-E em função da taxa de aquecimento.

Dose: 4 Gy de raios X de 8,1 keV (Cu K_{α}).

As curvas de emissão apresentaram um deslocamento dos picos para temperaturas mais elevadas à medida que a taxa de aquecimento foi acrescida.

Devido ao fato da maioria dos equipamentos TL comerciais trabalharem até 400 °C, escolhemos a composição de 1,0 % em mol (KAP-E) e a taxa de aquecimento de 6 °C/s como as condições otimizadas para efetuarmos as medidas subseqüentes e caracterizações dosimétricas. Para essa taxa de aquecimento, a amostra KAP-E apresentou a maior intensidade TL e temperatura de máximo de P2 em torno de 364°C (raios X de 8,1 keV - Cu K α) ou 376°C (raios X de 60 keV - W K α).

6.1.3 – Irradiação com Raios γ

Amostras KAP-E foram irradiadas com uma fonte de ^{60}Co (1,25 MeV) a fim de obter-se a resposta do material para esse tipo de radiação. A dose absorvida foi igual a 10 mGy. A curva de emissão TL obtida (Figura 6.8) assemelha-se às curvas anteriormente apresentadas para irradiação com raios X.

A temperatura de máximo de P1 ocorreu a 152°C, sendo igual a temperatura observada para raios X de 8,1 keV (Cu K α) – 151°C, uma vez que o erro experimental é de $\pm 1^\circ\text{C}$. Já para P2, a temperatura de pico ocorreu a 375°C, que é igual a temperatura desse pico para irradiação com raios X de 60 keV (W K α) – 376°C.

A irradiação com raios γ criou praticamente os mesmos tipos de defeitos no material, havendo apenas uma pequena diferença na distribuição de armadilhas.

A razão entre as intensidades dos picos manteve-se igual à razão obtida anteriormente: $I_{P1} / I_{P2} = 0,04$.

Figura 6.8: Curva de emissão da amostra KAP-E para uma dose de 10 mGy de raios γ de 1,25 MeV (^{60}Co).

6.1.4 – Efeito do Tratamento Térmico

Diversos tratamentos térmicos são aplicados a materiais TLD's comerciais de forma a aumentar a sensibilidade TL, estabilizar o sinal ou tão somente para eliminar alguma termoluminescência residual ("zerar" o material).

Um exemplo típico é o tratamento térmico aplicado ao TLD-100. A estrutura complexa da curva de emissão TL entre 20 e 300°C, com a presença de três picos instáveis, torna necessária a utilização de um tratamento térmico para "limpar" o sinal desses picos antes da leitura da dose, de modo a reduzir o risco de erro na leitura associado ao decaimento do sinal ("fading") [6]. Um tratamento pós-irradiação a 100°C é normalmente efetuado a fim de isolar os picos dosimétricos.

Extensiva investigação vem sendo realizada no que se refere à estabilização da sensibilidade TL e intervalo de determinação de dose do TLD-100 [6-8].

Em sua grande maioria, os pesquisadores utilizam o procedimento recomendado pelo fabricante antes da exposição dos dosímetros à radiação ionizante. Esse procedimento consiste num aquecimento a uma temperatura elevada – 400°C – por um período de 1h, seguido de um tratamento a baixa temperatura – 100°C – por 2 h [6,7]. Outros procedimentos também são utilizados, variando-se normalmente o tempo de tratamento térmico [8].

Devido à necessidade de “zerar” o sinal TL do material antes da reutilização (eliminação de carga residual), faz-se necessária uma investigação do efeito do tratamento térmico na termoluminescência de materiais com possibilidade de aplicação em dosimetria. Diversos trabalhos podem ser encontrados na literatura, como por exemplo o estudo realizado por Engin e Güven [9] para a calcita.

No presente trabalho, nos detivemos a investigar o efeito de um tratamento simples, de apenas uma etapa, no sinal TL do material.

As amostras KAP-E foram submetidas a um tratamento térmico de 500 °C por 1 h (designadas no decorrer do texto por TT), e submetidas a um resfriamento rápido (retiradas do forno e resfriadas no ar até a temperatura ambiente, acondicionadas na cerâmica na qual foram tratadas) ou a um resfriamento lento (resfriadas dentro do forno até a temperatura ambiente). Durante o aquecimento, as amostras foram posicionadas entre duas barcas de alumina, de forma a obter-se um menor gradiente de temperatura.

As curvas de emissão obtidas são apresentadas na Figura 6.9. As amostras foram irradiadas com 4 Gy de raios X de 8,1 KeV (Cu K_α).

Com o tratamento térmico, a temperatura de máximo sofreu um deslocamento de aproximadamente 5°C. Isso indica que o tratamento térmico a essa temperatura não causou uma redistribuição significativa dos defeitos criados no material.

Figura 6.9: Curvas de emissão da amostra KAP-E tratada a 500°C / 1 h. Dose: 4 Gy de raios X de 8,1 keV (Cu K α).

A mudança na sensibilidade TL pode estar associada a processos que ocorrem dentro dos centros luminescentes (ou ativadores), como é o caso dos íons de manganês, bem como com a alteração da distribuição de armadilhas.

O tratamento térmico a 500°C por 1 hora, seguido de um resfriamento lento, foi então o tratamento escolhido para “zerar” o sinal TL do material antes da reutilização das pastilhas. A partir desse ponto, todas as amostras referidas no texto por TT designam o tratamento acima mencionado. As amostras que não passaram por esse tratamento serão referidas como NT (não tratadas).

6.1.5 – Irradiação com Luz UV

Geralmente, a resposta TL de materiais dosimétricos à luz UV é de dois tipos distintos. Um deles é a resposta obtida quando amostras “virgens” (que não sofreram excitação prévia) são expostas à luz UV. O segundo é quando o material só pode ser estimulado após irradiação prévia com radiação ionizante (γ , raios X, β etc) [10].

O efeito da luz UV na termoluminescência de materiais TLD's é comumente investigada, assim como a possibilidade de utilização destes em dosimetria UV [8,11,12].

Para efetuar o estudo da influência da luz UV no sinal TL do vidro KAP-E, amostras KAP-E TT foram separadas em dois lotes L1 e L2. O lote L1 foi primeiramente irradiado com raios X de 8,1 keV (Cu K_{α}) e em seguida exposto à luz UV por 30 min. O lote L2 foi exposto somente à luz UV pelo mesmo período.

Como fonte de luz UV utilizamos uma lâmpada comercial de Hg com potência nominal de 500 W e raia espectral centrada em 253,6 nm.

A Figura 6.10 apresenta as curvas de emissão obtidas, bem como a curva para a amostra KAP-E irradiada somente com raios X, já discutida anteriormente (seção 6.1.2).

Assim como para raios X, a resposta da amostra KAP-E à luz UV foi bastante intensa. Não há como quantificar a diferença na sensibilidade do material, uma vez que não foi medida a quantidade de radiação UV absorvida.

De acordo com Ebeling et al. [13], os raios X são menos penetrantes em vidros fosfatos. Por outro lado, esses vidros apresentam a banda de absorção na região do ultravioleta. A alta sensibilidade TL do vidro KAP-E à radiação UV pode ser relacionada a esse fato.

Figura 6.10: Curvas de emissão de amostras KAP-E TT irradiadas com uma dose de 4 Gy de raios X de 8,1 keV (K_{α} Cu) e submetidas a uma exposição de 30 min à luz UV.

Como pode ser observado, houve um aumento na resolução do 1º Pico (P1) para as amostras irradiadas com luz UV. Vasilache et al. [12] observou um efeito similar ao irradiar com luz UV amostras de TLD-100 previamente irradiadas com raios X. O autor atribuiu a mudança na forma das curvas de emissão a modificações nas populações das armadilhas, causadas pela luz UV. Quando o material é irradiado com raios X, ambas armadilhas rasas e profundas seriam preenchidas. A irradiação com luz UV levaria a uma redistribuição dos elétrons nas armadilhas devido ao efeito de fototransferência, alterando então a corresponde população dos picos e alterando a forma da curva.

No caso em que a energia da radiação UV não é suficiente para causar a transição da banda de valência para a banda de condução, o efeito de fototransferência é o responsável pela alteração na forma da curva.

Para o caso da amostra KAP-E, no entanto, a energia de gap direto calculada foi de 4.51 eV, como será discutido detalhadamente no Capítulo VII. A energia fornecida pela lâmpada de Hg é de 4,89 eV, ou seja, é suficiente para causar a transição banda-a-banda. Dessa forma, ambas as armadilhas estariam sendo preenchidas.

Para a irradiação com luz UV, a razão entre as intensidades dos picos (I_{P1}/I_{P2}) foi de 0,46, ou seja, 10 vezes maior que a obtida para os outros tipos de radiação. Esse fato indica que as armadilhas rasas foram preenchidas com uma maior eficiência pela radiação UV.

As temperaturas de máximo dos picos foram observadas a 125°C (P1) e 350°C (P2) para a curva de emissão da amostra irradiada somente com UV (UV), e a 126°C (P1) e 354°C (P2) para a curva da amostra irradiada com raios X e luz UV (Raios X + UV).

Para verificarmos a possibilidade do 2° Pico ser formado por mais de um pico, utilizamos o método dos aquecimentos parciais [10]. A amostra KAP-E sob a forma de pó, com tamanho de partícula entre 75-150 μm , foi irradiada com luz UV por 20 minutos. A curva de $T_m \times T_{\text{STOP}}$ obtida é apresentada na Figura 6.11.

Três regiões apresentaram uma mudança na inclinação da curva, havendo a formação de patamares entre as variações de inclinação. Isso sugere que o 2° Pico é, na verdade, composto por três picos que estão sobrepostos. A técnica de $T_m \times T_{\text{STOP}}$ apenas prediz a quantidade de picos presentes sob uma determinada curva de emissão. As temperaturas em que ocorrem os patamares não correspondem às temperaturas reais dos picos.

Figura 6.11: Curva de $T_m \times T_{STOP}$ obtida para a amostra KAP-E com tamanho de partícula entre 75-150 μm irradiada por 20 minutos com luz UV.

À medida que é feito o tratamento térmico até T_{STOP} , portadores de carga vão sendo desarmadilhados, de forma que o pico de emissão é deslocado para temperaturas mais elevadas. As indicações de temperatura na Figura 6.11 (230°C, 306°C e 336°C) são apenas uma orientação visual.

Devido ao fato do primeiro pico não ser estável e da temperatura de máximo não ser elevada, o segundo pico da curva de emissão TL foi escolhido para o estudo de algumas propriedades dosimétricas. Para fins práticos, apesar de não ser formado por apenas um pico, continuaremos nos referindo ao segundo pico como 2° Pico ou P2.

6.2 – Termoluminescência: Propriedades Dosimétricas

6.2.1 – Decaimento e Estabilidade

Uma consideração importante que deve ser feita durante a escolha de um detector TLD é acerca da estabilidade do sinal no ambiente em que o dosímetro será operado. Faz-se necessário então avaliar se o portador de carga armadilhado dentro do material pode ser perdido (antes da leitura) pelo calor (decaimento térmico), luz (decaimento óptico) ou por qualquer outro meio (decaimento anômalo) [10].

O decaimento térmico e óptico do sinal TL da amostra KAP-E foi então investigado.

6.2.1.1 – Decaimento Térmico

A Figura 6.12 apresenta o comportamento do sinal TL do 1° e 2° picos quando armazenados no escuro, à temperatura ambiente ($\sim 24^{\circ}\text{C}$), por um período de sessenta dias. Amostras KAP-E NT foram irradiadas com uma dose de 10 mGy de raios X de 60 keV (K_{α} W).

A variação média encontrada para o 2° Pico foi de 9% para os 60 dias, e está dentro do erro experimental da medida. Já o sinal TL do 1° Pico decaiu rapidamente e, num período de 7 dias, apenas 19% do sinal TL foi mantido. Para a curva apresentada, a resposta TL refere-se à altura dos picos.

Valores típicos do decaimento térmico do sinal TL de dosímetros comerciais são de 5-10% ao ano (LiF:Mg,Ti), 10% em 60 dias ($\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy,Tm}$), 7-30% em 6 meses ($\text{CaSO}_4\text{:Dy}$), 10% ao mês ($\text{CaSO}_4\text{:Mn}$), 7% em 24 horas ($\text{CaF}_2\text{:Mn}$), dentre outros [10].

Figura 6.12: Decaimento térmico para um tempo de armazenamento de 60 dias. Dose: 10 mGy de raios X de 60 keV (K_{α} W).

6.2.1.2 – Decaimento Óptico

Para a verificação da influência da luz no sinal TL, amostras KAP-E TT foram previamente irradiadas com raios X de 8,1 keV (K_{α} Cu) com uma dose de 4 Gy. As amostras foram então separadas em dois lotes. Um lote foi armazenado no escuro, e o outro ficou exposto à luz ambiente de uma sala (lâmpada fluorescente) por um período de 20 horas.

Após esse período, medidas de TL das amostras dos dois lotes foram efetuadas. As curvas obtidas são apresentadas na Figura 6.13.

Figura 6.13: Decaimento óptico para um período de 20 horas de exposição à luz visível. As amostras foram irradiadas com uma dose de 4 Gy de raios X de 8,1 keV (K_{α} Cu).

Pela análise da figura acima, podemos concluir então que não houve um decaimento óptico do sinal para o período de exposição empregado. A grande maioria dos dosímetros comerciais é sensível à luz visível ou o sinal decai opticamente, como é o caso do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ (30% em 5 horas). O $\text{LiF}:\text{Mg,Ti}$ não apresenta decaimento óptico apreciável [10].

6.2.2 – Curvas de Calibração

Para medidas de determinação da dose absorvida pelo material é necessário estudar a relação entre a intensidade do sinal TL e a dose absorvida dos fótons da radiação incidente. Como mencionado anteriormente, o número total de fótons emitidos pelo material ao ser aquecido ou a área sob a curva de emissão TL mantém uma forte relação com a exposição à radiação.

Em alguns materiais termoluminescentes a quantidade de luz emitida cresce, de início, linearmente com a dose absorvida de radiação, observando-se posteriormente um crescimento mais rápido do que o linear. A esse comportamento dá-se o nome de *supralinearidade*. Ao contrário, quando o crescimento do sinal TL é mais lento do que o linear dá-se o nome de *sublinearidade*. A Figura 6.14 apresenta uma representação esquemática do crescimento do sinal TL com a dose, mostrando as regiões de linearidade, supralinearidade e sublinearidade. A saturação ocorre no ponto D_2 , que corresponde ao preenchimento total das armadilhas [10,14].

Figura 6.14: Representação esquemática do crescimento do sinal TL com a dose.

Uma propriedade desejável para um detetor TLD é que ele exiba uma relação linear entre a intensidade termoluminescente (I) e a dose absorvida (D). No entanto, a maioria dos materiais termoluminescentes exibe um crescimento não linear da intensidade TL com a dose absorvida sobre determinados intervalos de dose.

Ambos os crescimentos supralinear e sublinear, aproximando-se da saturação, podem levar a problemas de sub ou superestimação da dose absorvida.

A existência de regiões não lineares na curva de resposta do detector TLD não exatamente inviabiliza a sua utilização. Entretanto, uma calibração cuidadosa precisa ser efetuada e as correções necessárias acarretam em erros adicionais [10].

A fim de determinar a região de linearidade da resposta TL, amostras KAP-E NT foram irradiadas com uma grande extensão de doses. Devido a limitações experimentais, a região de doses baixas (1 – 100 mGy) foi estudada somente com raios X de 60 keV (K_{α} W), enquanto que na região de dose intermediária (1 – 100 Gy) foram utilizados raios X de 8,1 keV (K_{α} Cu).

Para o intervalo de doses estudado, não foi observada nenhuma alteração na forma das curvas de emissão. As temperaturas de máximo dos picos ficaram em torno de $(135 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ (P1) e $(370 \pm 3)^{\circ}\text{C}$ (P2) para raios X de 60 keV (K_{α} W), e para raios X de 8,1 keV (K_{α} Cu) em torno de $(138 \pm 3)^{\circ}\text{C}$ (P1) e $(358 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ (P2). As curvas de emissão obtidas são apresentadas nas Figuras 6.15 e 6.16 para raios X de 60 keV e 8,1 keV, respectivamente.

As curvas de calibração propriamente ditas, ou seja, a intensidade da resposta TL em função da dose absorvida pelo material, são apresentadas nas Figuras 6.17 e 6.18 para raios X de 60 keV para o 1° (P1) e 2° (P2) picos, respectivamente. A resposta TL é dada pela altura do pico.

Da mesma forma, as Figuras 6.19 e 6.20 apresentam as curvas de calibração para raios X de 8,1 keV.

Figura 6.15: Curvas de emissão em função da dose absorvida para raios X de 60 keV (K_{α} W).

Figura 6.16: Curvas de emissão em função da dose absorvida para raios X de 8,1 keV (K_{α} Cu).

Figura 6.17: Resposta TL do 1º Pico em função da dose para raios X de 60 keV (K_{α} W).

Figura 6.18: Resposta TL do 2º Pico em função da dose para raios X de 60 keV (K_{α} W).

Figura 6.19: Resposta TL do 1º Pico em função da dose para raios X de 8,1 keV (K_{α} Cu).

Figura 6.20: Resposta TL do 2º Pico em função da dose para raios X de 8,1 keV (K_{α} Cu).

Para doses baixas, obtivemos uma resposta linear em todo o intervalo para os dois picos. No caso de doses intermediárias, a curva começou a apresentar um comportamento supralinear a partir de aproximadamente 80 Gy.

A dose absorvida é normalmente obtida da curva de TL através da área do pico dosimétrico ou da curva de emissão como um todo. Apesar dos picos P1 e P2 apresentarem um comportamento linear com a dose, P2 foi tomado como o pico dosimétrico de interesse devido à sua intensidade ser aproximadamente 2 ordens de grandeza maior que a de P1 e por apresentar uma boa estabilidade térmica. A resposta TL de P2 em função da dose, expressada agora como a área do pico calculada de 210–400°C (de forma a evitar influência do sinal de P1), é apresentada nas Figuras 6.21 e 6.22 para raios X de 60 keV e 8,1 keV, respectivamente.

Figura 6.21: Área do 2° Pico (P2) em função da dose absorvida para raios X de 60 keV (K_{α} W).

Figura 6.22: Área do 2º Pico (P2) em função da dose absorvida para raios X de 8,1 keV (K_{α} Cu).

O desvio padrão médio referente à intensidade do sinal TL foi menor para o 2º Pico (P2), independente da energia da radiação X. No intervalo de resposta linear com a dose, esse valor foi de 3% para raios X de 60 keV e de 9% para raios X de 8,1 keV.

Com relação à área do pico, os desvios médios foram de 4% e 10% para raios X de 60 e 8,1 keV, respectivamente.

Os valores obtidos resultariam, aproximadamente, numa incerteza de mesma magnitude na determinação da dose absorvida pelo material.

De acordo com Campos [14], em dosimetria pessoal a incerteza admissível no cálculo da dose é de ± 10 -20 %, enquanto que em dosimetria clínica seria de ± 3 %. Como mencionado na seção 3.8, as doses envolvidas em dosimetria clínica são da ordem de 1 mGy a 10 Gy, e em dosimetria pessoal de 0,01-100 mGy.

Dessa forma, as incertezas obtidas para a resposta TL de P2 no intervalo de doses estudado estão de acordo com o limite de incerteza aceitável.

O LiF:Mg,Ti (TLD -100) possui uma resposta linear no intervalo de dose de 50 μ Gy a 1 Gy [10].

6.2.3 – Resposta com a Dose: F(D)

O sinal TL é uma função da dose absorvida, F(D), e o ideal é que o material apresente uma resposta linear numa ampla faixa de dose. Entretanto, como ilustrado na Figura 6.14, muitos materiais apresentam uma variedade de efeitos não lineares.

Para fins práticos, define-se a função dose-resposta normalizada ou índice de supralinearidade como

$$f(D) = \frac{[F(D)/D]}{[F(D_1)/D_1]} \quad (6.1)$$

onde: $f(D)$ = índice de supralinearidade; $F(D)$ = dose-resposta pra a dose D; $F(D_1)$ = dose-resposta pra a dose D_1 , sendo D_1 a menor dose para a qual a resposta é linear. O grau de linearidade da resposta é determinado pelo valor de $f(D)$: $f(D) = 1$ é o intervalo de linearidade, $f(D) > 1$ é de supralinearidade e $f(D) < 1$ de sublinearidade [14,15].

O LiF e a maioria dos materiais TL apresentam um valor de $f(D) = 1$ para doses de até poucos Gy. Acima de alguns Gy, $f(D) > 1$, podendo alcançar valores tão elevados quanto 10 ou mais para doses próximas de 100 Gy. Para o LiF:Mg,Na é reportado na literatura, por exemplo, que $f(D) = 6$ a aproximadamente 10^3 Gy [15].

O índice de supralinearidade foi calculado para amostras KAP-E NT cujas curvas de calibração foram apresentadas na seção anterior. Para raios X de 60 keV, $f_{\text{MÉDIO}}(D) = (0,93 \pm 0,04)$, sendo $f_{\text{MAX}}(D) = 1$ para 1,67 mGy. No caso de raios X de 8,1 keV, $f_{\text{MÉDIO}}(D) = (0,89 \pm 0,10)$, e $f_{\text{MAX}}(D) = 1,1$ para 100 Gy.

As Figuras 6.23 e 6.24 apresentam, respectivamente, as curvas de dose-resposta para raios X de 60 e 8,1 keV.

Figura 6.23: Curva de dose-resposta para raios X de 60 keV (K_{α} W).

Figura 6.24: Curva de dose-resposta para raios X de 8,1 keV (K_{α} Cu).

É importante observar que os valores de D_1 utilizados foram os limites inferiores dos intervalos de dose estudados. Entretanto, de acordo com o comportamento das

curvas, esses valores muito provavelmente não são as menores doses para as quais a resposta é linear. Apesar do grau de linearidade obtido ser elevado, estando os valores de $f(D)$ muito próximos a 1, a determinação do D_1 real deve acarretar num aumento da linearidade da função dose-resposta.

6.2.4 - Sensibilidade: $S(D)$

A sensibilidade de um material é definida como a intensidade do sinal TL por unidade de dose absorvida. Na prática, define-se a sensibilidade relativa, onde o sinal do material TL considerado é comparado ao do LiF:Mg,Ti (TLD-100), que é considerado com sensibilidade igual a 1.

Dessa forma, a sensibilidade é dada por

$$S(D) = \frac{F(D)_{mat}}{F(D)_{TLD-100}} \quad (6.2)$$

onde TLD-100 = LiF:Ti,Mg e $F(D)_{TLD-100} = 1$ [14].

A sensibilidade foi então calculada utilizando-se a equação (6.2) para amostras KAP-E NT irradiadas com raios X de 60 keV (K_{α} W) e 8,1 keV (K_{α} Cu) e com raios γ de 1,25 MeV (^{60}Co). Pastilhas de TLD-100 (Bicron/Harshaw) também foram irradiadas com as mesmas fontes e doses. Essas pastilhas foram fornecidas pela empresa Sagra Landauer Serviço de Assessoria e Proteção Radiológica Ltda e são utilizadas em dosimetria pessoal, sendo regularmente calibradas.

Antes da irradiação, as pastilhas de TLD-100 passaram pelo tratamento térmico convencional recomendado pelo fabricante (1 h a 400°C / 2 h a 100°C), de forma a eliminar cargas residuais e uniformizar a resposta dos dosímetros. Nos procedimentos de rotina empregados pela empresa acima referida, as curvas de emissão dos

TLD-100 são obtidas a 15°C/s, no intervalo de temperatura de 150-300°C. A resposta TL é dada pela integral da curva obtida. Os mesmos parâmetros foram aqui utilizados para a obtenção das curvas de emissão do TLD-100 e determinação da resposta TL.

A título de comparação, efetuamos também medidas a 6°C/s, uma vez que foi essa a taxa de aquecimento otimizada para as amostras KAP-E. A intensidade do sinal TL do TLD-100 também foi normalizada pela massa das pastilhas utilizadas.

Na Figura 6.25a são apresentadas as curvas do TLD-100 obtidas a 6 e 15°C/s para uma dose de 4 Gy de raios X de 8,1 keV. A resposta TL dos dosímetros calculada para 6°C/s ficou em torno de 63% da resposta calculada para 15°C/s. Nas Figuras 6.25b, c e d são apresentadas, respectivamente, as curvas das amostras KAP-E NT e TLD-100 obtidas para 10 mGy de raios X de 60 keV, 4 Gy de raios X de 8,1 keV e 10 mGy de ^{60}Co .

Os valores de sensibilidade das amostras KAP-E NT calculados para cada dose absorvida e energia da radiação incidente encontram-se sumarizados na Tabela VI.1. As sensibilidades $S(D)$ são dadas em função da resposta $F(D)_{\text{TLD-100}}$ para as taxas de aquecimento de 6 e 15°C/s.

Tabela VI.1: Sensibilidade relativa das amostras KAP-E para raios X e γ .

Taxa de Aquecimento do TLD-100 (°C/s)	Fonte	Energia (keV)	Dose (mGy)	$S(D)$
6	Raios X (K_{α} W)	60	1	3,04
15	Raios X (K_{α} W)	60	1	1,86
6	Raios X (K_{α} Cu)	8,1	4000	0,64
15	Raios X (K_{α} Cu)	8,1	4000	0,41
6	Raios γ - ^{60}Co	1250	1	0,56

Figura 6.25: Curvas de emissão das amostras (a) TLD-100 para 6°C/s e 15°C/s – Dose: 4 Gy de raios X de 8,1 keV; TLD-100 (6°C/s e 15 °C/s) e KAP-E NT (6°C/s) para uma dose de (b) 10 mGy de raios X de 60 keV (K_{α} W) e (c) 4 Gy de raios X de 8,1 keV (K_{α} Cu); (d) TLD-100 e KAP-E NT (6°C/s) para uma dose de 10 mGy de ^{60}Co .

Como pode ser observado, as amostras KAP-E apresentaram uma boa sensibilidade relativa, dependendo da taxa de aquecimento utilizada para os dosímetros TLD-100.

Fósforos TLD's comerciais como o LiF:Mg,Ti,Na (D & CEC), $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Mn}$ (Harshaw/Bicron) e $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ (Harshaw/Bicron) apresentaram, respectivamente, sensibilidades de 0,5, 0,4 e 60, para raios γ de ^{60}Co [10]. A sensibilidade da amostra KAP-E NT foi de 0,56, estando dentro do intervalo de valores reportados para dosímetros comerciais.

6.2.5 – Resposta com a Energia: $S(E)$

A intensidade termoluminescente emitida por um material é proporcional à quantidade de energia inicialmente absorvida. Essa intensidade depende da interação da radiação com o material. Para radiação de fótons (raios X, γ), para uma determinada dose, a resposta com a energia é definida como [10,14,15]:

$$S(E) = \frac{(\mu_{en} / \rho)_{mat}}{(\mu_{en} / \rho)_{REF}} \quad (6.3)$$

onde (μ_{en} / ρ) é o coeficiente de absorção de energia e massa, REF é o material de referência (geralmente o ar) e MAT o material TL em questão.

Na prática, a resposta com a energia do fóton é freqüentemente definida com respeito à resposta para uma dada energia, normalmente a do ^{60}Co (1,25 MeV). Dessa forma, a resposta relativa com a energia (RER) é dada por

$$(RER)_E = S(E)/S(1,25\text{MeV}) \quad (6.4)$$

A $(RER)_E$ das amostras KAP-E NT é apresentada na Tabela VI.2. A resposta TL também foi normalizada pela dose, ou seja, $F(D)/D$, onde $F(D)$ é a altura do pico.

Um detetor que exiba uma resposta constante dentro de um amplo intervalo de energias é a situação ideal em dosimetria.

Como pode ser observado, a resposta TL do material depende da energia da radiação, e essa dependência se fez mais efetiva para 60 keV.

Tabela VI.2: Resposta com a energia S(E) da amostra KAP-E e de alguns dosímetros comerciais.

Material	8,1 KeV	30 KeV	60 KeV	Referência
KAP-E	1.4	-	7.2	*
LiF:Mg,Ti (TLD-100)	-	1,3	-	[10]
CaSO ₄ :Dy	-	10-12	-	[10]
CaF ₂ :Mn	-	13-15	-	[10]

* Presente trabalho

A dependência é devida ao material não ser tecido equivalente ($Z_{\text{eff}} \sim 7,6$) [10], possuindo Z_{eff} igual a 13,01. O número atômico efetivo (Z_{eff}) foi calculado utilizando-se a fórmula empírica apresentada na equação (6.5) [16]:

$$Z_{\text{eff}} = \sqrt[3]{\frac{\sum n_i Z_i^4}{\sum n_i Z_i}} \quad (6.5)$$

onde n_i é a fração molar do elemento i , em porcentagem, e Z_i o seu número atômico.

Dosímetros comerciais como o CaSO₄ e CaF₂ possuem Z_{eff} de 15,3 e 16,3, respectivamente. Para o TLD-100, Z_{eff} é igual a 8,14 [10].

Um comportamento similar ao da amostra KAP-E foi observado em vidros de sódio aluminofosfato ativados com íons Ag⁺ (Toshiba FD-5 e FD-7) [17]. Uma forte dependência do sinal RPL com a energia foi observada em 40 e 50 keV, dependendo da composição do dosímetro. Uma resposta independente da energia pôde ser obtida utilizando-se um encapsulamento contendo um filtro de estanho perfurado. Piesh e Burgkhardt [18] também estudaram a dependência energética da resposta dos dosímetros FD-1 e FD-7 para diferentes geometrias de encapsulamento.

6.2.6 – Reprodutibilidade da Resposta TL

Uma das vantagens dos dosímetros termoluminescentes é a possibilidade de reutilização. Para tanto, é necessário que não ocorram grandes variações na resposta TL do material à medida que sucessivas leituras são efetuadas. A magnitude da variação depende da tolerância aceitável para cada aplicação (dosimetria pessoal, dosimetria clínica etc).

Para um ciclo de utilização de um ano, em procedimentos de rotina, a leitura do dosímetro seria efetuada mensalmente. Contando a partir do primeiro mês de leitura, isso equivaleria a onze leituras.

Com a finalidade de verificar a reprodutibilidade da resposta TL das pastilhas KAP-E TT, efetuamos 11 ciclos de leitura, ou seja: tratamento térmico a 500°C/1h, irradiação e leitura do sinal. As amostras foram irradiadas com uma dose de 10 mGy de raios X de 60 keV (K_{α} W). O gráfico da Figura 6.26 apresenta o resultado obtido. A média do desvio padrão foi de 4,5 %.

Figura 6.26: Reprodutibilidade da resposta TL das amostras KAP-E TT para 11 ciclos de leitura, irradiadas com uma dose de 10 mGy de raios X de 60 keV (K_{α} W).

De acordo com Necmeddin e Öztürk, a variação na resposta do LiF, utilizando o protocolo padrão de reutilização recomendado pelo fabricante, pode chegar a até 18,7 % [7].

6.3 –Espectro de Emissão Termoluminescente e Curva Isométrica.

O espectro de emissão foi obtido efetuando-se medidas de TL na amostra KAP-E em forma de pó, com granulação entre 53-75 μm .

As amostras foram irradiadas com raios β de uma fonte de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (2,25 MeV). A dose absorvida foi de 38,4 Gy. A intensidade do sinal TL também foi elevada para esse tipo de radiação.

A varredura em λ foi efetuada de 200 nm a 800 nm, utilizando-se um monocromador acoplado à fotomultiplicadora. Entre 200 – 500 nm e 700-800 nm, o incremento em λ foi de 10 nm, enquanto que no intervalo de 500-700 nm, de 5 nm.

O sinal TL das amostras foi lido num equipamento “home-made” no Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais – DFI/UFS. Normalmente é observado um deslocamento de pico em torno de 20°C quando as medidas efetuadas no “home-made” são comparadas com as dos equipamentos comerciais Harshaw.

Como não houve uma diferença significativa na posição dos picos entre as medidas efetuadas nos dois equipamentos comerciais utilizados (H-3500 e H5500), tomaremos como a temperatura real dos picos os valores anteriormente apresentados.

A título de comparação, calculamos a diferença entre as temperaturas T_m dos picos para as amostras KAP-E (53-75 μm) irradiadas com raios β e lidas no “home-made”, e as irradiadas com luz UV e lidas no H-3500. A taxa de aquecimento utilizada em ambos os casos foi de aproximadamente 3°C/s. Para P1, a diferença foi de $\Delta T_1 \sim 21^\circ\text{C}$, e para P2, $\Delta T_2 \sim 80^\circ\text{C}$.

Considerando-se a diferença de 20°C entre os tipos de equipamento, podemos dizer que P1 apresentou a mesma temperatura de máximo, enquanto que para P2 o deslocamento foi de 60°C. Esse fato pode ser um indicativo de que a radiação β criou armadilhas mais rasas no material do que a luz UV e, conseqüentemente, do que a radiação X e γ . A curva isométrica construída a partir das medidas do espectro e as curvas de nível são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 6.27a e 6.27b.

Figura 6.27: (a) Curva isométrica da amostra KAP-E irradiada com 38,4 Gy de raios β de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$; o sinal TL foi obtido a 3°C/s (b) Curvas de nível correspondentes.

A banda de emissão, para os dois picos, é estreita e está centrada na região do laranja. Para P1, a emissão máxima ocorreu em torno de 610 nm e, para P2, em 600 nm. As curvas de emissão para 600, 610 e 620 nm são apresentados na Figura 6.28a. Os espectros de emissão em torno das temperaturas de máximo dos picos (T_{m1} e T_{m2}) são apresentados na Figura 6.28b.

A emissão em torno do laranja é característica de complexos de Mn^{2+} com simetria octaédrica [1,19], enquanto que no verde com simetria tetraédrica.

Figura 6.28: (a) Curvas de emissão para 600, 610 e 620 nm. (b) Espectro de emissão para temperaturas fixas em torno de T_{m1} e T_{m2} .

6.4 – Energia de Ativação

A energia de ativação do material foi calculada pelo método da forma do pico, utilizando-se cinética de ordem geral, e pelo método da posição do pico (ou das taxas de aquecimento) [10].

Amostras KAP-E, em forma de pó, foram irradiadas com luz UV por 20 min. Utilizamos um tamanho de partícula entre 75-150 μm . O sinal TL foi lido no intervalo de 50–500°C (H-3500).

É importante ressaltar que as temperaturas de máximo dos picos para as amostras em forma de pó e de pastilhas diferiram entre si em torno de 6°C (P1) e 27°C (P2) (para 6°C/s). Na Figura 6.29 são apresentadas as curvas de emissão obtidas.

Figura 6.29: Curvas de emissão obtidas a 6°C/s para amostras KAP-E em forma de pó (75-150 μm) e em forma de pastilha (3x3x1 mm^3). As amostras foram irradiadas com luz UV por 20 min.

Essa diferença ocorre devido ao gradiente de temperatura na amostra em forma de pastilha. Para o cálculo de parâmetros cinéticos, deve-se utilizar amostras em forma de pó para evitar a influência desse gradiente [20]. As curvas obtidas para o método da posição do pico são apresentadas na Figura 6.30. Foram utilizadas taxas de aquecimento de 2, 3, 4, 6 e 8°C/s. Os valores de energia de ativação calculados para os dois picos foram sumarizados na Tabela VI.3. Para o método da forma do pico, a energia é o valor médio calculado a partir dos três parâmetros δ , τ e ω [10].

Figura 6.30: Curvas de $\ln(T_m^2/\beta)$ versus $(1/T_m)$ para os picos (a) P1 e (b) P2.

Tabela VI.3: Energia de ativação para os picos da amostra KAP-E calculados pelos métodos da forma do pico e das taxas de aquecimento.

	Forma do Pico		Posição do Pico
	Energia (eV)	μ_g	Energia (eV)
1° Pico (P1)	$2,696 \pm 0,149$	0,55	$1,349 \pm 0,001$
2° Pico (P2)	$0,73 \pm 0,06$	0,47	$1,871 \pm 0,002$

Os valores calculados pelos dois métodos diferiram entre si. Como os dois picos estão superpostos, o valor de energia que deve ser tomado como o valor real é o calculado pelo método da posição do pico. O valor de μ_g obtido para os picos é uma indicação do comportamento de 1ª ordem e 2ª ordem para os picos P2 e P1, respectivamente [10].

6.5 - Referências Bibliográficas

- [1] BOHUN, A.; JANOTOVÁ, J.; ZÁVADA, P.; BRYKNAR, Z.; TRINKLER, M. F. Luminescence of multicomponent phosphate glasses with manganese. Czech. J. Phys. B, v.24, p.1057-62, 1974.
- [2] BOHUN, A.; ZÁVETOVÁ, M.; FUNK, K.; KOCÍK, J. On the role of water in some optical properties of alumino-phosphate glasses containing manganese. Czech. J. Phys. B, v.27, p.218-23, 1977.
- [3] BOCHVAR, I.A.; GIMADOVA, T.I.; KEIRIM-MARKUS, I.B.; YAKUBIK, V. V. Influence of heat treatment of aluminum metaphosphate on the thermoluminescence of aluminum phosphate glass. Inorg. Mater., v.15, n.8, p.1173-74, 1979.
- [4] BOHUN, A.; LÉBL, M.; SROUBEK, Z.; KOCÍK, J. Absorption phenomena in multicomponent phosphate glasses with Mn. Czech. J. Phys. B, v.24, p.1051-56, 1974.
- [5] DOREMUS, R.H. Glass science. 2ª ed, John Wiley & Sons, New York, 1994.
- [6] ROSA, L. A. R.; REGULLA, D. F.; FILL, U. A. Precision for low dose assessment using TLD-100 chips and computerised glow curve analysis. Radiat. Prot. Dosim., v.85, n.1-4, p.175-8, 1999.

- [7] YAZÝCÝ, A. N.; ÖZTÜRK, Z. The stabilization of the sensitivity of TLD-100 by combined UV irradiation and thermal annealing. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v.34, p.1592-96, 2001.
- [8] YU, C.; LUXTON, G. TLD dose measurement: A simplified accurate technique for the dose range from 0.5 cGy to 1000 cGy. *Med. Phys.*, v.26, n.6, 1010-16, 1999.
- [9] ENGIN, B.; GÜVEN, O. The effect of heat treatment on the thermoluminescence of naturally-occurring calcites and their use as a gamma-ray dosimeter. *Radiat. Meas.*, v.32, p.253-72, 2000.
- [10] MCKEEVER, S. W. S. *Thermoluminescence of solids*. Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
- [11] NOH, A. M.; AMIN, Y. M.; MAHAT, R. H. BRADLEY, D. A. Investigation of some commercial TLD chips/discs as UV dosimeters. *Radiat. Phys. Chem.*, v.61, p.497-99, 2001.
- [12] VASILACHE, R.A.; TĂNASE-NICOLA, S.; TIRON, R. Characteristics of TLD-100 fading and its influence on the calibration of personal dosimeters. *Radiat. Prot. Dosim.*, v.85, n.1-4, p.183-5, 1999.
- [13] EBELING, P.; EHRT, D.; FRIEDRICH, M. X-ray induced effects in phosphate glasses. *Opt. Mater.*, v.20, p.101-11, 2002.
- [14] CAMPOS, L. L. Termoluminescência de materiais e sua aplicação em dosimetria da radiação. *Cerâmica*, v.44, n. 290, p.244-51, 1998.
- [15] HOROWITZ, Y. S. *Thermoluminescence and thermoluminescent dosimetry*. CRC Press, Florida, 1984. (Volume II)
- [16] SHIVARAMU, V. R. Effective atomic numbers for photon energy absorption and energy dependence of some thermoluminescent dosimetric compounds. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, v.168, p.294-304, 2000.

- [17] YOKOTA, R.; MUTO, Y. Silver-activated phosphate dosimeter glasses with low energy dependence and higher sensitivity. *Health Phys.*, v.20, p.662-3, 1971.
- [18] PIESCH, E.; BURGHARDT, B. One-element phosphate glass dosimetry systems for the simultaneous indication of different dose quantities in individual and area dosimetry. *Radiat. Prot. Dosim.*, v.17, p.63-66, 1986.
- [19] POLECHA, J.; BOHUN, A. Colour change of luminescence in phosphate glasses with manganese. *Czech. J. Phys. B*, v.29, p.939-43, 1979.
- [20] FURETTA, C.; KITIS, G.; KUO, J.H.; VISMARA, L.; WENG, P.S. Impact of non-ideal heat transfer on the determination of thermoluminescent kinetics parameters. *J. Lumin.*, v.75, p.341-51, 1997.

CAPÍTULO VII

ABSORÇÃO ÓPTICA E RPE

7.1 – Considerações Gerais

Para determinar a simetria e valência dos íons de manganês no sistema KAP estudado, bem como a origem dos defeitos intrínsecos e dos defeitos criados pela radiação no material (centros de elétrons – EC e centros de buracos – HC), utilizamos as técnicas de absorção óptica (AO) e ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

As amostras foram irradiadas com raios X de 8,1 keV (K_{α} Cu) para diferentes doses, com a finalidade de elucidarmos os defeitos induzidos pela radiação.

Os resultados obtidos serão discutidos separadamente e, por fim, tentaremos correlacionar estes com os resultados de TL discutidos no Capítulo VI.

7.2 – Medidas de Absorção Óptica (AO)

7.2.1 – Vidro não Dopado

As medidas de absorção óptica foram efetuadas em amostras KAP-C não irradiadas (NRX) e irradiadas (IRX) com uma dose de 100 Gy. A espessura média das amostras foi de $(0,80 \pm 0,07)$ mm.

Quando os vidros são expostos a uma radiação com suficiente energia, elétrons e buracos são liberados e podem ser armadilhados em precursores na matriz, levando à formação de centros de cor. Esses centros de cor, ou defeitos, são divididos em centros de elétrons (EC) e centros de buracos (HC). Esses centros absorvem na região do UV e do visível [1], havendo assim um decréscimo da transmissão nessa mesma região. Esse efeito é denominado de solarização.

O coeficiente de absorção óptica foi calculado segundo a equação (4.2). A borda de absorção para as amostras KAP-C NRX e KAP-C IRX está situada em aproximadamente 305 nm (Figura 7.1).

Figura 7.1: Coeficiente de absorção óptica das amostras KAP-C NRX e IRX. Dose: 100 Gy de raios X de 8,1 keV (K_{α} Cu).

Na região do visível, ocorrem absorções em torno de 400 e 515 nm. De acordo com Bohun et al. [2], a banda a 400 nm em vidros fosfatos estaria associada com o tipo de modificador, de forma que os íons metálicos estariam envolvidos com a estrutura do HC. Já a banda a 500 nm seria devida ao HC sem íon metálico, onde apenas os átomos de P e O estariam envolvidos na formação desse centro. Em estudos mais recentes [1,3-5], sinais do espectro de EPR foram associados aos de absorção óptica, e concluiu-se que o HC denominado de POHC possui bandas de absorção em torno de (325 ± 5) , (430 ± 5) e (540 ± 5) nm. Num dos trabalhos pioneiros, Griscom et al. [6] associaram ao POHC bandas situadas a 400, 510 e 570 nm.

O centro POHC também possui uma banda de absorção no UV em torno de 240 nm [1,3,4-6]. No entanto, torna-se inviável fazer alguma consideração a respeito desta por estar situada dentro da banda de absorção do vidro.

Na figura 7.2 é apresentada a curva diferença da absorção da amostra KAP-C IRX versus KAP-C NRX. São observados ombros a 215 nm e 235 nm. As mesmas bandas foram observadas por Bohun et al. [2,6], e a banda a 235 nm foi denominada de banda D [7]. Os autores concluíram que a formação dessa banda era devida à quebra da ligação dupla dos NBO's presentes nos tetraedros PO_4 pela radiação ionizante.

Figura 7.2: Diferença entre os coeficientes de absorção óptica das amostras KAP-C IRX e NRX. Dose: 100 Gy de raios X de 8,1 keV (K_{α} Cu).

Dados recentes mostram que uma banda centrada em (240 ± 5) nm está associada ao EC $(\text{PO}_4)^{4-}$ [1,3-5], formado quando ocorre a quebra da ligação dupla no tetraedro PO_4 . As bandas no visível referentes ao POHC foram intensificadas com a irradiação do material.

7.2.2 – Vidro Dopado

As medidas de absorção óptica foram efetuadas em amostras KAP-E NT, KAP-E TT e KAP-M (amostra teste), onde NT e TT denotam, respectivamente, amostras não tratadas e termicamente tratadas.

As amostras foram irradiadas com doses de 100 Gy e 600 Gy de raios X de 8,1 keV (K_{α} Cu). A espessura média das amostras KAP-E foi de $(0,08 \pm 0,01)$ mm e $(1,94 \pm 0,01)$ mm, e das amostras KAP-M de $(0,88 \pm 0,04)$ mm.

A Figura 7.3 apresenta o coeficiente de absorção das amostras KAP-E NT e TT não irradiadas (NRX) na região do UV para amostras com espessura de $(0,80 \pm 0,01)$ mm.

Figura 7.3: Coeficiente de absorção óptica das amostras KAP-E NT e TT.

Para os parâmetros utilizados (espessura da amostra, dose de raios X), não pudemos identificar claramente as bandas de absorção no visível da amostra KAP-E. Efetuamos então medidas de absorção para amostras com espessura de $(1,94 \pm 0,01)$ mm para amostras NRX e IRX (600 Gy) (Figura 7.4a).

A irradiação com dose elevada provocou uma mudança visível na coloração da amostra. Como pode ser observado na Figura 7.4b, a amostra IRX adquiriu uma coloração levemente lilás após a irradiação com 600 Gy. Essa variação resultou na intensificação da banda de absorção no visível (~ 550 nm) quando comparada com a amostra NRX. Essa banda está associada tanto à absorção do centro de buraco POHC (~ 540 nm) [1,3-5] quanto à foto-oxidação dos íons de Mn^{2+} para Mn^{3+} . A absorção a 540 nm [2] (ou 535 nm [8]) para o Mn^{3+} está associada à transição $d-d$ ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$. Os íons de manganês estariam então com coordenação octaédrica – $Mn^{3+}O_6$ [2,8].

Figura 7.4: (a) Coeficiente de absorção óptica das amostras KAP-E NRX e IRX com espessura média de $(1,94 \pm 0,01)$ mm. Dose: 600 Gy de raios X de 8,1 keV (K_{α} Cu); (b) Foto das amostras KAP-E NRX e IRX, ilustrando a diferença na coloração após a irradiação.

Portanto, a coloração levemente rosada da amostra NRX indica a presença de íons Mn^{3+} antes da irradiação do material.

De acordo com Ebeling et al. [3], a dopagem do vidro com íons que são facilmente foto-oxidados (Mn^{2+} , Fe^{3+} ou Ce^{3+}) é normalmente utilizada para identificar a absorção óptica de HC's intrínsecos. Para o caso dos íons de Mn na matriz KAP, no entanto, a absorção no visível ocorre em regiões semelhantes, o que não permite a clara separação das bandas. A foto-oxidação dos íons de Mn^{2+} para Mn^{3+} compete com a geração dos centros POHC [3].

Medidas de absorção foram efetuadas na amostra teste KAP-M para verificar as bandas de absorção do Mn^{3+} , uma vez que o vidro possui coloração lilás.

Para essa composição (19, 1 % em mol de Mn), o manganês é incorporado na estrutura do vidro, substituindo muito provavelmente os íons de Al^{3+} . Para tanto, devem apresentar simetria octaédrica.

A Figura 7.5a apresenta o espectro de absorção da amostra KAP-M NRX e IRX (100 Gy). Na Figura 7.5b são comparados os espectros de absorção das amostras não irradiadas (NRX) KAP-E e KAP-M.

Duas bandas são observadas: a primeira a 411 nm, e a segunda a 537 nm. O Mn^{2+} com coordenação octaédrica – Mn^{2+}O_6 – possui picos de absorção em torno de 345 e 411 nm, e uma banda fraca e bastante larga em torno de 500 nm [2,9].

A concentração de íons de manganês na matriz KAP-M (19,1 % em mol ou $9,5 \times 10^{20}$ íons/ cm^3) é a mesma utilizada por Jethwa et al. [9]. A banda a 345 nm não aparece no espectro absorção da amostra KAP-M devido à absorção desse vidro ser maior na região do UV do que a do vidro utilizado pelo citado autor. A banda a 411nm é referente à transição ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}$ [10].

Figura 7.5: (a) Coeficiente de absorção óptica das amostras KAP-M NRX e IRX. Dose: 100 Gy de raios X de 8,1 keV (K_{α} Cu); (b) Comparação entre os espectros de absorção das amostras não irradiadas (NRX) KAP-E NT, KAP-E TT e KAP-M.

Bohun et al. [2] observou apenas uma banda (415 nm) para uma concentração de 2 % em mol de Mn. Para 20 % em mol, foram observadas as três bandas, da mesma forma que Jethwa et al [9].

No entanto, em um trabalho posterior, Bohun e Polecha [11] observaram apenas duas bandas de absorção a aproximadamente 408 e 508 nm para uma matriz

vítrea de aluminofosfato com composição diferente da utilizada por Bohun et al.[2]. Para concentrações entre 0,2 e 20 % em mol, a banda a 508 nm só foi observada a partir de 5 %. Isso indica então uma mudança na coloração da amostra a partir dessa concentração.

No caso da amostra KAP-M, a banda a 537 nm foi intensificada pela irradiação da amostra com raios X. De fato, essa banda é composta pelas bandas do Mn^{2+}O_6 (~ 508 nm), do Mn^{3+}O_6 (~ 540 nm) e também do centro POHC (~ 540 nm). No entanto, devido à grande concentração, as bandas referentes aos íons de Mn devem prevalecer sobre a do POHC. A banda a 508 nm é devida à transição ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ [10].

Sendo assim, os íons de manganês estão presentes na matriz vítrea com os dois números de oxidação (2+ e 3+) mesmo para altas concentrações.

A banda do Mn^{2+} a 411 nm não pôde ser observada na amostra KAP-E devido à baixa concentração de Mn na matriz. Ainda assim, é possível observar um aumento da absorção nessa região (Figura 7.4a).

7.2.3 – Energia da Banda Proibida

O processo de recombinação banda – a – banda é dito direto quando o mínimo da banda de condução (E_c) e o máximo da banda de valência (E_v) ocorrem para o mesmo valor do vetor de onda.

O tratamento semi-clássico por meio do qual o coeficiente de absorção óptica é obtido, onde os estados de energia do material são tratados quanticamente e o campo de radiação classicamente, não será descrito detalhadamente aqui. A teoria completa pode ser encontrada em Houghton e Smith [12].

A transição de um elétron do estado E_v para o estado E_c implica em conservação de energia com o fóton incidente, de forma que

$$\hbar\omega = E_c - E_v \quad (7.1)$$

onde $\hbar\omega$ na equação (7.1) é a energia do fóton incidente.

O coeficiente de absorção para valores de energia logo acima da borda de absorção é dado por

$$\mu = \frac{e^2}{2\pi\hbar m^2 c \omega \epsilon_o} \left(\frac{2\bar{m}}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} |\vec{\alpha} \cdot \vec{p}_{cv}|^2 (\hbar\omega - E_G)^{\frac{1}{2}} \quad (7.2)$$

que envolve a probabilidade de transição entre os estados de energia e uma série de outras constantes [12].

Na equação (7.2), E_G é a energia da banda proibida, ou energia de gap direto. A absorção começa a partir de zero para a frequência ω_G e depois tem uma dependência com a frequência de acordo com a relação

$$\sqrt{(\omega - \omega_G)} / \omega \quad (7.3)$$

Reescrevendo a equação (7.2), obtemos então a relação

$$(\mu\hbar\omega)^2 = \left(\frac{e^2}{2\pi\hbar m^2 c \epsilon_o \hbar^2} \right)^2 (2\bar{m})^3 |\vec{\alpha} \cdot \vec{p}_{cv}|^4 (\hbar\omega - E_G) \quad , \text{ ou ainda}$$

$$(\mu E)^2 = C(E - E_G) \quad (7.4)$$

$$\text{onde } C = \left(\frac{e^2}{2\pi\hbar m^2 c \epsilon_o \hbar^2} \right)^2 (2\bar{m})^3 |\vec{\alpha} \cdot \vec{p}_{cv}|^4.$$

A energia de gap óptico direto do material é obtida então por meio da extrapolação da curva de $(\mu E)^2$ versus E (equação 7.4) próxima à borda de absorção. Esse procedimento é utilizado na literatura inclusive para a determinação de E_G em vidros [13].

A energia foi calculada para as amostras KAP-E NT e TT (Figura 7.6).

Figura 7.6: Energia da banda proibida para transição direta das amostras KAP-E NT e KAP-E TT.

Os valores de E_g obtidos para as amostras NT e TT foram, respectivamente, 4,51 eV e 4,52 eV. Ou seja, o tratamento térmico não alterou a energia da banda proibida.

7.3 – Medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Geralmente, dois tipos de centros paramagnéticos são encontrados em vidros: íons paramagnéticos e centros de cor induzidos pela radiação. Os íons paramagnéticos incluem íons de metais de transição, como é o caso do Mn, e íons terras-raras [14].

As medidas de RPE foram efetuadas em amostras irradiadas com uma dose de 1 kGy (KAP-C e KAP-E) e na amostra KAP-E não irradiada (NRX).

É válido ressaltar que para esse valor de dose as amostras mudaram de coloração. A amostra KAP-C adquiriu uma cor levemente rosada, enquanto que a amostra KAP-E uma cor levemente lilás.

Esse fato é uma forte indicação de que realmente as bandas de absorção observadas para a amostra KAP-E (seção 7.2.2) não são devidas somente à presença dos íons de manganês. O processo de solarização que ocorre na matriz vítrea ficou mais evidente para doses elevadas.

A Figura 7.7 apresenta o espectro de RPE da amostra KAP-C. Devido à quantidade de massa utilizada e à baixa penetração dos raios X em vidros fosfatos [3], a amostra foi irradiada em ambos os lados com a mesma dose.

O sinal RPE possui uma intensidade elevada. Dois componentes espectrais puderam ser observados. Tais componentes são dois dubletos com diferentes constantes de acoplamento (A_{iso}): 126 mT e 4 mT.

De acordo com estudos anteriores realizados em vidros fosfatos [1,3-6], os dubletos com diferentes constantes de acoplamento correspondem aos centros denominados de PO_4 (125,5 mT) e $POHC$ (4,4 mT).

O centro denominado de PO_4 é formado quando num tetraedro PO_4 o átomo de P não possui uma ligação dupla com nenhum dos átomos O [3,6]. A quebra da ligação dupla $P = O$ é causada pela incidência da radiação ionizante no material [7]. Um elétron é então armadilhado, formando o centro de elétron (EC) $(PO_4)^{4-}$. Esse elétron é paramagnético.

Figura 7.7: Espectro de RPE da amostra KAP-C irradiada com uma dose de 1 kGy.

O centro denominado de POHC (“phosphorus oxygen hole center”) é formado quando um buraco é armadilhado em um ou num par de NBO's ligados ao mesmo átomo P. O elétron paramagnético está associado ao NBO. Na Figura 7.8 são apresentadas representações das estruturas dos dois tipos de centros.

Os valores encontrados para a constante de separação hiperfina isotrópica (A_{iso}) e para o fator g_m , onde g_m é o valor médio entre os valores de g para as duas linhas do dubleto - $g_m = (g_1 + g_2) / 2$, foram sumarizados na Tabela VII.1.

Tabela VII.1: Constantes paramagnéticas dos defeitos induzidos pela radiação na amostra KAP-C.

	POHC	PO ₄	ν (GHz)	Referência
Tipo	HC	EC	-	[1,3-6]
A_{iso} (mT)	$4,4 \pm 0,1$	$125,5 \pm 0,1$	9,48	*
	$4,0 \pm 0,3$	126 ± 2	$\sim 9,8$	[3]
g_m	$2,0135 \pm 0,0002$	$2,1235 \pm 0,0002$	9,48	*
	$2,008 \pm 0,003$	$2,142 \pm 0,008$	$\sim 9,8$	[3]

* Presente trabalho

Figura 7.8: Representação da estrutura dos centros de cor POHC e PO₄. •: elétron paramagnético; ⊕ carga positiva; ⊖ : carga negativa.

No espectro de RPE não foram identificados outros sinais que pudessem ser associados aos centros PO₃ e PO₂ (EC) ou OHC (HC) [1,3-5]. Em vidros metafosfatos o sinal proveniente desses centros não é muito intenso quando comparado ao POHC [3].

O espectro de RPE da amostra KAP-E NRX é apresentado na Figura 7.9. Apenas linhas intensas referentes ao Mn^{2+} são observadas. A configuração eletrônica $3d^5$ desse íon corresponde à camada d semipreenchida, sendo bastante estável.

Figura 7.9: Espectro de RPE da amostra KAP-E NRX.

O espectro é um sexteto na região em que $g \sim 2,0$. Esse espectro é típico do Mn^{2+} em vidros fosfatos [14,15]. O sexteto é devido à interação hiperfina do spin eletrônico com o núcleo ^{55}Mn , que possui um momento magnético nuclear $I = 5/2$. O número de linhas da interação é dado por $n = 2I + 1 = 6$ [16].

Não foram observadas linhas referentes ao Mn^{4+} ($3d^3$). O Mn^{3+} ($3d^4$) só é observável por RPE a baixas temperaturas ($< 77\text{ K}$) [17].

Na Figura 7.10 é apresentado o espectro da amostra KAP-E IRX (1 kGy), bem como os espectros anteriormente discutidos das amostras KAP-E NRX e KAP-C IRX (1 kGy).

Comparando os espectros das amostras KAP-E IRX e NIRX, podemos observar dubletos em torno de $g_m = 2,01$ e $2,12$. Essas linhas são referentes aos centros POHC e PO_4 , respectivamente. Ou seja, a radiação ionizante criou os mesmos defeitos na matriz vítrea KAP-C e na matriz dopada KAP-E.

Para o caso da amostra KAP-E, as linhas referentes ao Mn^{2+} são mais intensas do que as linhas provenientes dos defeitos associados aos átomos de P e O.

Figura 7.10: Espectros de RPE da amostra KAP-E NRX, e das amostras KAP-C e KAP-E irradiadas (IRX). Dose: 1 kGy.

7.4 – Considerações Finais

De acordo com as medidas de AO e RPE, dois centros de cor foram gerados pela radiação ionizante: POHC (HC) e PO₄ (EC).

De acordo com a literatura, o centro PO₄ não apresenta banda de absorção no visível, possuindo apenas uma banda no UV centrada em aproximadamente 265 nm [1,3-5], o que equivale dizer que o nível está situado a 4,68 eV do fundo da banda de condução. Esse valor estaria fora dos níveis encontrados dentro da banda proibida da amostra KAP-E, uma vez que a largura da banda é de 4,5 eV (amostra NT) ou 4,51 eV (amostra TT).

No entanto, as energias de ativação, ou profundidade das armadilhas, para os centros TL, calculadas na seção 6.4 para a amostra KAP-E NT, foram de $(1,349 \pm 0,001)$ eV e $(1,871 \pm 0,002)$ eV para o 1° Pico e 2° Pico, respectivamente. As bandas de absorção estariam então centradas em 920 nm e 663 nm. As medidas de AO foram efetuadas no intervalo de 200 nm a 800 nm, e portanto não pudemos verificar a existência da banda no infravermelho. Já a banda a 663 nm estaria no espectro de absorção da banda centrada em 540 nm (Figura 7.5).

O centro POHC possui bandas de absorção no visível centradas em aproximadamente 400 nm e 515 nm, o que equivaleria a uma energia de 3,1 eV e 2,4 eV, respectivamente. A recombinação nesses níveis de energia resultaria numa emissão TL centrada em 887 nm e 593 nm.

Os complexos Mn²⁺O₆ absorvem em 411 nm e 510 nm, e os níveis de energia estariam em 3,02 eV e 2,43 eV, respectivamente. A recombinação resultaria então numa emissão TL centrada em 838 nm e 600 nm. Para os complexos Mn³⁺O₆, cuja banda de absorção está centrada em 540 nm, o nível de energia estaria em 2,3 eV, e a emissão ocorreria em 563 nm.

7.5 – Referências Bibliográficas

- [1] EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H.; EHRT, D. Effect of europium ions on X-ray induced defect formation in phosphate containing glasses. *Opt. Mater.*, v.19, p.351-63, 2002.
- [2] BOHUN, A.; LÉBL, M.; SROUBEK, Z.; KOCÍK, J. Absorption phenomena in multicomponent phosphate glasses with Mn. *Czech. J. Phys. B*, v.24, p.1051-56, 1974.
- [3] EBELING, P.; EHRT, D.; FRIEDRICH, M. X-ray induced effects in phosphate glasses. *Opt. Mater.*, v.20, p.101-11, 2002.
- [4] EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H.; EHRT, D. Effect of Tb^{3+} ions on X-ray induced defect formation in phosphate containing glasses. *Opt. Mater.*, v.18, p.419-30, 2002.
- [5] MÖNCKE, D.; EHRT, D. Irradiation-induced defects in different glasses demonstrated in a metaphosphate glass. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.*, v.74, n.7, p.199-209, 2001.
- [6] GRISCOM, D. L.; FRIEBELE, E. J.; LONG, K. J.; FLEMING, J. W. Fundamental defect centers in glass: Electron spin resonance and optical absorption studies of irradiated phosphorus-doped silica glass and optical fibers. *J. Appl. Phys.*, v.54, n.7, p.3743-62, 1983.
- [7] BOHUN, A.; POLECHA, J. Radiation induced structure defect in multicomponent phosphate glasses doped with manganese. *Czech. J. Phys. B*, v.31, p.324-30, 1981.
- [8] BLAIR, J.A.; DUFFY, J.A. Sites for hosted metal ions in glasses and melts. *Phys. Chem. Glasses*, v.36, n.1, p.12-16, 1995.

- [9] JETHWA, J.; SCHÄFER, F. P.; REISFELD, R. Excited state absorption in Mn^{2+} doped phosphate glass. *Appl. Phys. B*, v.50, p.231-32, 1990.
- [10] RAO, G. V.; REDDY, P. Y.; VEERAAIAH, N. Thermoluminescence studies on Li_2O - CaF_2 - B_2O_3 glasses doped with manganese ions. *Mater. Lett.*, v.57, p.403-8, 2002.
- [11] BOHUN, A.; POLECHA, J. Colour change of luminescence in phosphate glasses with manganese. *Czech. J. Phys. B*, v.29, p.939-943, 1979.
- [12] HOUGHTON, J. T.; SMITH, S. D. *Infra-red physics*. Oxford University Press, London, 1966.
- [13] TERASHIMA, K.; UCHINO, T.; HASHIMOTO, T.; YOKOO, T. Structure and nonlinear optical properties of BaO - TiO_2 - B_2O_3 glasses. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, v.105, p.309-15, 1997.
- [14] FUXI, G. *Optical and spectroscopy properties of glass*. Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- [15] BOGOMOLOVA, L.D.; TEPLIAKOV, Y.G.; CACCAVALE, F. EPR of some oxide glasses implanted with Mn^+ and Cu^+ ions. *J. Non-Cryst. Solids*, v.194, p.291-96, 1996.
- [16] GRISCOM, D.L.. Electron-spin resonance in glasses. 2.Magnetic-properties. *J. Non-Cryst. Solids*, v.40, p.211-72, 1980.
- [17] de SOUZA, S. O. Efeito da radiação UV e γ nas propriedades de absorção óptica, de ressonância paramagnética eletrônica e de termoluminescência na kunzita. Tese de Doutorado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

CAPÍTULO VIII

CONCLUSÕES

Preparamos e determinamos as propriedades térmicas e estruturais de vidros de composição $x \text{ KPO}_3 - (100-x) \text{ Al(PO}_3)_3$, para $x = 10$ (KAP-A), 30 (KAP-B) e 50 (KAP-C) (% em mol). Para os vidros KAP-B e KAP-C dopados com íons de manganês realizamos estudo das propriedades termoluminescentes. Os melhores resultados foram obtidos para o sistema KAP-C dopado com 1,0 % em mol de MnO_2 (KAP-E). As propriedades dosimétricas estudadas sugerem que o vidro KAP-E constitui um bom dosímetro TL para aplicação em dosimetria clínica e pessoal de raios X.

De acordo com os nossos resultados de análise térmica, as amostras KAP-E podem ser submetidas a um tratamento térmico de reutilização no intervalo de 400-600°C sem que ocorra a cristalização do meio amorfo. O decaimento térmico do sinal TL do 2° Pico, à temperatura ambiente, ficou em torno de 9% para um período de 60 dias. As curvas de calibração obtidas para raios X de 8,1 keV e 60 keV indicaram uma resposta linear no intervalo de aproximadamente 2 mGy a 80 Gy e a reprodutibilidade do sinal TL, para um ciclo de onze leituras, apresentou um desvio médio de 4,5%.

Do ponto de vista estrutural, nos vidros estudados os íons de Al^{3+} formaram principalmente espécies Al(OP)_6 (complexos com coordenação octaédrica), uma vez que não houve indicação no espectro Raman da formação de espécies Al(OP)_4 ou ligações Al-O-Al. A dopagem da matriz vítrea KAP com íons de manganês resultou na substituição dos íons Al^{3+} por íons Mn^{2+} e Mn^{3+} com o mesmo número de coordenação, de acordo com nossos resultados de absorção óptica e emissão TL. Por RPE, à temperatura ambiente, detectamos somente a presença de íons com valência 2+.

Para investigações futuras, sugerimos o estudo mais detalhado das propriedades dosimétricas da amostra KAP-E para irradiação com raios γ e luz ultravioleta (UV), uma vez que esse vidro também apresentou uma boa resposta TL

para esses dois tipos de radiação. Sugerimos também um estudo detalhado do processo de cristalização usando como fonte de aquecimento a radiação laser. Estudos preliminares de preparação de vitro-cerâmicas desse sistema vítreo indicaram que os microcristais possuíam uma orientação preferencial e apresentaram o efeito de geração de segundo harmônico.