Propriedades térmicas e estruturais do sistema
 CaB_4O_7 - CaB_2O_4 visando o desenvolvimento
de dosímetro termoluminescente.

Seila Silva Rojas

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

São Carlos - 2005

Rojas, Seila Silva

“Propriedades térmicas e estruturais do sistema $\text{CaB}_4\text{O}_7\text{-CaB}_2\text{O}_4$ visando o desenvolvimento de dosímetro termoluminescente”.

Seila Silva Rojas - São Carlos, 2005.

Dissertação (Mestrado) – Área de Física Aplicada do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

2005 – Páginas: 98.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez

1. Propriedades térmicas
2. Boratos
3. Termoluminescência
4. Dosimetria

I. Título

Aos meus pais, Leonardo Rojas e
Maria de Fátima, pelo amor,
ensinamentos e exemplo de vida.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez, meu orientador, pela incansável e valiosa orientação e principalmente pelo apoio, amizade e confiança a mim depositados, sem os quais esse trabalho não teria sido realizado. Agradeço ao Prof. Dr. Keizo Yukimitu por disponibilizar o equipamento de TL e pelas valiosas discussões. Também ao Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes, por disponibilizar o equipamento para a realização das medidas de absorção no IR e Andrea Camargo por realizar as medidas. Aos professores do grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos técnicos do grupo GCCMC, Dr. Marcello Andreeta, Ms. Eng. Luís Carlos Caraschi, Cássio Dominicucci, Geraldo Frigo, Manoel Roncon, em especial à pesquisadora e técnica do grupo Dr. Maria Inês Basso Bernardi, pelas medidas de composição química, apoio e imenso auxílio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos do grupo, André Martinez, Carlos Feitosa, Cristiane Santos, Eduardo Antonelli, Cynthia Ferrari, Ariane Lourenço, Ronaldo Silva, Renato Almeida, Fábio Dias, Pérsen Neves, Lauro Maia, Waldir Avansi, Valdeci Bosco e Ezequiel de Souza. Às amigas Ana Paula Fávaro e Bruna Lemos, pelo carinho, compreensão e amizade. Aos inesquecíveis amigos, Liliana Pozzo, Hevelyne Henn, Carla Araújo, Alessandra Bertolino e Halison Araújo, por todos os momentos compartilhados e que mesmo à distância, estiveram sempre presentes.

À 8ª Comunidade Neocatecumenal da Catedral de São Carlos e 1ª Comunidade de Maracaju - MS. “Que estupendo, que alegria, os irmãos viverem juntos”.

À toda minha família, em especial aos meus pais, irmãs, Sara e Sirley e às minhas preciosas avós, Guilhermina Torres e Aparecida Maria por todo o amor e respeito. Agradeço a Deus, por minha existência e por permitir a presença de todas essas pessoas em minha vida.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
SUMÁRIO.....	iii
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	xi
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii

Capítulo I: Introdução

1.1 – Considerações gerais.....	1
1.2 – Objetivos.....	4
1.3 – Referências bibliográficas.....	5

Capítulo II: O sistema CaO-B₂O₃

2.1 – Introdução.....	7
2.2 – Estrutura de compostos boratos.....	11
2.3 – O sistema CaO-B ₂ O ₃	13
2.4 – Revisão: CaB ₄ O ₇ e CaB ₂ O ₄	15
2.5 – Referências bibliográficas.....	16

Capítulo III: Termoluminescência e dosimetria

3.1 – Definição da termoluminescência (TL)	19
3.2 – A emissão termoluminescente.....	20
3.3 – Modelos matemáticos para a termoluminescência.....	21
3.4 – Centros TL e centros de recombinação.....	23
3.5 – Métodos experimentais para a determinação dos parâmetros cinéticos.....	25
3.5.1 – Método dos aquecimentos parciais.....	25
3.5.2 – Método da subida inicial.....	28
3.6 – Referências Bibliográficas.....	28

Capítulo IV: Materiais e métodos

4.1 – Preparação das amostras.....	30
4.2 – Preparação das amostras dopadas.....	33
4.3 – Técnicas de caracterização.....	35
4.3.1 – Medidas de densidade.....	35
4.3.2 – Análise Térmica.....	36
4.3.2.1 – Análise térmica diferencial (ATD)	36
4.3.2.2 – Termogravimetria (TG)	37
4.3.3 – Difratometria de Raios X.....	37
4.3.4 – Espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente.....	38
4.3.5 – Espectroscopia de absorção no infravermelho.....	40
4.3.6 – Termoluminescência (TL)	41

4.3.7 – Irradiação das amostras.....	43
4.4 – Referências Bibliográficas.....	43

Capítulo V: Resultados e discussões

5.1 – Densidade dos vidros.....	45
5.2 – Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimetria (TG)	46
5.3 – Análise de composição pela técnica de ICP-AES.....	54
5.4 – Difração de Raios X (DRX)	55
5.5 – Espectroscopia de absorção no infravermelho.....	57
5.6 – Termoluminescência.....	62
5.6.1 – Medidas preliminares.....	64
5.6.2 – TL em amostras dopadas.....	67
5.6.3 – Termoluminescência espúria.....	71
5.6.4 – A influência da atmosfera.....	72
5.6.5 – Caracterização da amostra vitrocerâmica.....	76
5.6.6 – O efeito do tratamento térmico.....	76
5.6.7 – Diferentes taxas de aquecimento.....	79
5.6.8 – Curva de calibração.....	80
5.6.9 – Decaimento térmico e decaimento óptico.....	84
5.6.10 – Reprodutibilidade do sinal TL.....	87
5.6.11 – Cinética termoluminescente.....	88
5.7 – Referências bibliográficas.....	93

Capítulo VI: Conclusão.....

6.1- Conclusão.....	95
---------------------	----

6.2- Sugestões para trabalhos futuros.....	96
6.3- Produção bibliográfica.....	97
6.3.1- Artigos em periódicos.....	97
6.3.2- Resumos em anais de eventos.....	97

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1:** Representação bidimensional: a) arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 ; b) representação da rede do vidro do mesmo composto, extraído de [3].....8
- Figura 2.2:** Comportamento do volume ou entalpia em função da temperatura de um líquido, durante o resfriamento.9
- Figura 2.3:** Unidades básicas e grupos estruturais de boratos: (a) $(BO_3)^{-3}$; (b) $(BO_4)^{-5}$; (c) anel boroxol $(B_3O_6)^{-3}$; (d) triborato $(B_3O_7)^{-5}$; (e) ditriborato $(B_3O_8)^{-7}$; (f) pentaborato $(B_5O_{10})^{-5}$; (g) tripentaborato $(B_2O_{12})^{-9}$ e (h) $(B_5O_{13})^{-7}$, extraída de [2].12
- Figura 2.4:** Diagrama de fases de equilíbrio para o sistema $CaO-B_2O_3$, extraído de [11]14
- Figura 3.1:** Exemplos de processos luminescentes. (a) Fluorescência. (b) Fosforescência. (c) Termoluminescência (adaptada de McKinlay [2]).....20
- Figura 3.2:** Níveis de energia em um isolante em equilíbrio a $T = 0$ K (adaptada de McKeever [3]).....24
- Figura 3.3:** Esquema de transições em isolantes e semicondutores. Os círculos amarelos representam elétrons e os brancos buracos (adaptada de McKeever [3]).....24
- Figura 3.4:** Representação de curvas de emissão TL: a) para um pico isolado; b) vários picos separados; c) distribuição contínua de picos. E possíveis resultados de

T_m x T_{STOP} , indexados como: i) para picos de primeira ordem; ii) para picos de segunda ordem, [3].....	27
Figura 4.1: Curva termogravimétrica do reagente B_2O_3 , extraída de [1].....	31
Figura 4.2: Amostra vítrea CaB_4O_7 (pura) com massa de 60g.....	32
Figura 4.3: Amostra vitrocerâmica 20CBO7:Dy,Li com massa de 50g.....	34
Figura 4.4: Esquema simplificado de um sistema leitor TL.....	42
Figura 4.5: Equipamento Harshaw TLD 3500 (1) e computador (2).....	42
Figura 4.6: Lâmpada para irradiação com luz ultravioleta.....	43
Figura 5.1: Curvas de ATD e TG da amostra vítrea CaB_4O_7	47
Figura 5.2: Curvas de ATD e TG das amostras vítreas (a) 80CBO7 e (b) 60CBO7....	48
Figura 5.3: Curvas ATD e TG para as amostras vitrocerâmicas: (a) 40CBO7 e (b) 20CBO7.....	50
Figura 5.4: Curvas ATD e TG para a amostra vitrocerâmica CaB_2O_4	51
Figura 5.5: Comportamento de T_g em função da concentração em massa de CaB_2O_4 para as amostras vítreas, a linha pontilhada é somente guia para os olhos.....	53
Figura 5.6: Difratoograma de Raios X das amostras: (a) CaB_2O_4 , (b) 20CBO7 e (c) 40CBO7.....	55
Figura 5.7: Difratoogramas de raios X das amostras vítreas.....	56
Figura 5.8: Espectro de absorção IR das amostras vítreas: 80CBO7 (pura), dopada com Dy e dopada com Dy e Li.....	58
Figura 5.9: Espectro de absorção no IR das amostras vitrocerâmicas: 20CBO7 pura, dopada com Dy e dopada com Dy e Li.....	60

Figura 5.10: Comparação entre as amostras puras 80CBO7 (vítrea) e 20BO7 (vitrocerâmica).....	62
Figura 5.11: Curvas de emissão para as amostras sem dopantes após exposição por 30 min sob luz UV, realizadas em atmosfera de N ₂	64
Figura 5.12: Área sob as curvas TL em função da porcentagem em massa de CaB ₄ O ₇ , a linha pontilhada é somente guia para os olhos.....	66
Figura 5.13: Curvas TL para a amostra 80CBO7 pura, dopada com Dy e dopada com Dy e Li.....	67
Figura 5.14: Curvas de emissão da amostra 80CBO7 pura após 30 minutos de irradiação com luz UV.....	68
Figura 5.15: Curvas de emissão para as amostras 20CBO7 pura, 20CBO7:Dy e 20CBO7:Dy,Li.....	70
Figura 5.16: Curvas de emissão para a amostra vítrea 80CBO7:Dy,Li, sob diferentes tempos de irradiação com UV, mostrando a existência de um segundo pico em torno de 400 °C, lâmpada a 30cm.....	73
Figura 5.17: Curvas de emissão para: (a) 80CBO7:Dy,Li (vítrea) e (b) 20CBO7:Dy,Li (vitrocerâmica), sem irradiação prévia, em diferentes atmosferas, lâmpada a 30cm.....	74
Figura 5.18: Curvas de emissão TL para a amostra vitrocerâmica 20CBO7:Dy,Li, após 13 e 39 dias da irradiação, medida em diferentes atmosferas, lâmpada a 16cm.....	75
Figura 5.19: Curvas de emissão para diferentes tratamentos térmicos pré-irradiação.....	78

Figura 5.20: Curvas de emissão da amostra vitrocerâmica 80CBO7:Dy,Li sob diferentes taxas de aquecimento.	80
Figura 5.21: Representação esquemática do crescimento do sinal TL com a dose, extraída de [15].....	81
Figura 5.22: Curvas de emissão TL para diferentes tempos de irradiação com UV.....	82
Figura 5.23: Resposta TL como função do tempo de exposição à radiação ultravioleta para a amostra vitrocerâmica 20CBO7:Dy,Li, a linha pontilhada é somente guia para os olhos.....	83
Figura 5.24: Decaimento térmico para um tempo de armazenamento de 39 dias em ambiente escuro após 30 minutos de irradiação com luz UV, a curva pontilhada é somente guia para os olhos.....	85
Figura 5.25: Decaimento óptico da amostra 20CBO7:Dy,Li irradiada por 30 min. com luz UV, para um tempo de armazenamento de 2,3 dias, a linha pontilhada é somente guia para os olhos.....	86
Figura 5.26: Reprodutibilidade do sinal TL da amostra 20CBO7:Dy,Li para 11 ciclos de leitura.....	88
Figura 5.27: Curva $T_M \times T_{STOP}$ para a amostra 20CBO7:Dy,Li irradiada com luz UV por 30 minutos.....	90
Figura 5.28: Energia de ativação, obtida com o método da subida inicial, para o sinal TL da amostra 20CBO7:Dy,Li.....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Composições nominais dos materiais em estudo, segundo porcentagem em massa e porcentagem molar.....	30
Tabela 4.2: Porcentagem em massa das composições de vidros e vitrocerâmicas dopadas.....	34
Tabela 4.3: Comprimentos de onda utilizados como padrão para os elementos B e Ca em nm.....	39
Tabela 5.1: Densidade para as diferentes amostras vítreas.....	45
Tabela 5.2: Propriedades térmicas das amostras, obtidas das curvas de ATD.....	52
Tabela 5.3: Relação entre as concentrações experimentais e teóricas dos elementos Ca e B.....	54
Tabela 5.4: Energias de vibração e suas atribuições para o espectro IR das amostras vítreas: 80CBO7 pura, dopada com Dy e dopada com Dy e Li.....	59
Tabela 5.5: Energias de vibração e suas atribuições para o espectro IR referente à Figura 5.9.....	61
Tabela 5.6: Comparação entre os decaimentos térmicos e ópticos, observados para a amostra 20CBO7:Dy,Li e dosímetros comerciais, após irradiação com luz UV.....	87

RESUMO

Vidros boratos contendo óxidos modificadores vêm sendo estudados por apresentarem um número atômico efetivo próximo ao do tecido humano, o que os tornam materiais interessantes para o desenvolvimento de dosímetros termoluminescentes. O objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades térmicas e estruturais do sistema $x\text{CaB}_4\text{O}_7-(100-x)\text{CaB}_2\text{O}_4$, com x variando de 0 a 100 % em massa. As amostras sem dopantes foram previamente estudadas a fim de determinar uma composição que apresentasse a melhor resposta termoluminescente (TL) para a inclusão do íon Dy como dopante e Li como co-dopante, aumentando a eficiência TL da mesma. Pelo método de fusão e moldagem, foram obtidas amostras vítreas e vitrocerâmicas. A fase cristalina presente nas amostras vitrocerâmicas foi determinada por difratometria de raios X e identificada como fase única CaB_2O_4 . A composição vitrocerâmica $20\text{CaB}_4\text{O}_7-80\text{CaB}_2\text{O}_4$ (% em massa) apresentou a melhor resposta TL, sendo dopada com Dy e co-dopada com Li para o estudo das propriedades dosimétricas. Este estudo mostrou uma resposta linear num intervalo de 5 a 70 minutos de exposição à radiação ultravioleta e uma boa reprodutibilidade do sinal TL provando ser um material promissor para a utilização em dosimetria pessoal e clínica.

ABSTRACT

Borate glasses containing modified oxides have been studied on account of their effective atomic number close to that of the human tissue, what makes them interesting materials for the development of the thermoluminescent dosimeters. The purpose of this work was to study the thermal and structure properties of the $x\text{CaB}_4\text{O}_7-(100-x)\text{CaB}_2\text{O}_4$ system with x ranging from 0 to 100 wt%. The undoped samples were previously studied in order to determine a composition that would present a better thermoluminescent response for the inclusion of the Dy ion as dopant and Li as co-dopant, thus increasing its TL efficiency. By the melting/molding method, the glass and glass-ceramic samples were obtained. The crystalline phase present in the glass-ceramic samples was determined by the X-ray diffractometry and identified as a unique CaB_2O_4 phase. The glass-ceramic $20\text{CaB}_4\text{O}_7-80\text{CaB}_2\text{O}_4$ (wt%) composition presented the best TL response being doped with Dy and co-doped with Li for the study of the dosimetric properties. This study has shown a linear response within an interval of 5 to 70 minutes of exposure to the UV radiation and a good reproducibility of the TL signal, thus proving to be a promising material for using in the personal and clinical dosimetry.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 - Considerações gerais

Em 1663 Robert Boyle, em Londres, anunciou que um cristal de diamante quando aquecido no escuro emitia luz. A esse fenômeno deu-se o nome de termoluminescência (TL), que pode ser entendido como a emissão de luz por um material (isolante ou semicondutor) durante o aquecimento, após este ter sido exposto a algum tipo de radiação, como radiação nuclear (raios α , β , γ), raios X, luz ultravioleta (UV) e, às vezes, luz visível [1,2].

A partir do trabalho de Boyle, um grande número de cientistas, como Henry Becquerel, passou a trabalhar com termoluminescência. Em 1904 Marie Curie observou que as propriedades TL dos cristais podiam ser restauradas expondo-os à radiação do rádio [1,2].

Entre 1930 e 1940 Frederick Urbach realizou diversos trabalhos experimentais e teóricos com termoluminescência [1,2]. Randall e Wilkins (1945) foram os primeiros a formalizar a teoria da termoluminescência ao desenvolverem um modelo que permitia calcular quantitativamente a cinética termoluminescente. Posteriormente foram desenvolvidos outros modelos, baseados no de Randall e Wilkins, na tentativa de ajustar melhor a teoria aos resultados experimentais. Este e demais modelos serão descritos em capítulos posteriores.

Data de 1940 a aplicação da TL em dosimetria das radiações ionizantes, quando o número de trabalhadores expostos a estas radiações sofreu um considerável aumento e foram iniciados esforços no sentido de se desenvolver novos tipos de dosímetros [4].

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 [3].

Dentre os haletos alcalinos estudados, o fluoreto de lítio (LiF – desenvolvido pela Harshaw Chemical Corporation) na forma de pequenos cristais foi considerado como o mais apropriado para utilização em dosimetria das radiações. Nessa mesma época, cristais de LiF também foram utilizados para a medida interna de exposição à radiação de pacientes em radioterapia. Foram encontradas grandes variações na sensibilidade TL dos cristais dentro de cada lote, 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 (descrito posteriormente na seção 5.6.3), denominado de triboluminescência, de forma que foi dada preferência à utilização de outros materiais, tais como Al_2O_3 e $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$. Estes também foram abandonados devido a insuficiente eficiência termoluminescente e à baixa estabilidade do sinal [2, 3].

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, juntamente 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 (LiF:Ti,Mg) [3].

Durante a escolha de um material para a utilização como um dosímetro termoluminescente vários fatores importantes devem ser avaliados, não é suficiente apenas que ele apresente um sinal TL. O material deve possuir algumas características específicas, como: estabilidade de armadilhamento dos elétrons ou buracos nas armadilhas à temperatura em que o material será utilizado (decaimento térmico); uma resposta que varie linearmente para um amplo intervalo de dose absorvida; baixo custo e facilidade de obtenção, entre outras [4].

Um grande número de pesquisadores tem investigado as propriedades termoluminescentes e dosimétricas de materiais como uma alternativa ao uso do LiF. Dentre os compostos que tem sido amplamente estudados estão os boratos, na forma vítrea ou policristalina, sendo chamados de materiais tecido equivalentes por apresentarem um número atômico efetivo muito próximo ao do tecido humano ($Z_{eff} = 7,42$) [5-12], o que os tornam materiais ideais para a aplicação como dosímetros termoluminescentes, particularmente em aplicações clínicas e de radioterapia [7].

Estes materiais têm usualmente maior sensibilidade quando comparados ao LiF:Mg,Ti (TLD-100). Contudo, a higroscopicidade pode ser um obstáculo para a preparação de alguns compostos boratos, além do que, isto pode prejudicar a resposta termoluminescente do material porque a presença de água frequentemente causa transições não radiativas durante a estimulação térmica [9].

O estudo de compostos tetraboratos da forma XB_4O_7 com $X = Li, Mg, Ca$ e Sr , tem despertado o interesse de diferentes pesquisadores [5-12], pelo fato destes materiais não serem higroscópicos, além do baixo custo e facilidade de preparação. Já as características termoluminescentes de sistemas na forma de diboratos XB_2O_4 ($X = Ca,$

Sr, Ba), tem sido estudadas recentemente, sendo os resultados para o CaB_2O_4 e SrB_2O_4 relatados pela primeira vez em 2003 por Sangeeta [11,12].

Este fato motivou o estudo de termoluminescência, desenvolvido neste trabalho, utilizando-se como matrizes composições do sistema $x\text{CaB}_4\text{O}_7-(100-x)\text{CaB}_2\text{O}_4$ com x variando de 0 a 100% em massa, a partir de irradiação com luz ultravioleta. Para posterior dopagem com íons ativadores termoluminescentes como Dy e Li.

A motivação para a utilização de UV como fonte de irradiação das amostras, foi devido a pesquisas relatadas na literatura no sentido de caracterizar TLD's comerciais, com o objetivo de obter materiais dosimétricos para a detecção desta radiação, uma vez que a radiação ultravioleta tem sido utilizada nos mais diferentes campos como medicina, odontologia e pesquisas [13-15]. E geralmente, as medidas de radiação UV durante monitoramento ambiental são feitas por meio de radiômetros, que são instrumentos muito caros [13].

1.2 - Objetivos

Neste trabalho pretende-se realizar um estudo experimental de síntese e caracterização de materiais vítreos e policristalinos (vitrocerâmicas) do sistema $x\text{CaB}_4\text{O}_7-(100-x)\text{CaB}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 100$ em massa%), com a finalidade de determinar a composição mais adequada à aplicação como dosímetro TL para UV. Para otimizar as propriedades termoluminescentes foram utilizados os íons Dy (na forma de óxido Dy_2O_3 ; 0,16 % em massa) como dopante e Li (na forma de carbonato Li_2CO_3 ; 1,5 % em massa) como co-dopante, de acordo com as informações de Prokic [16].

1.3 - Referências bibliográficas

- [1] MCKEEVER, S.W.S. *Thermoluminescence of solids*. Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
- [2] HOROWITZ, Y.S. *Thermoluminescence and thermoluminescent dosimetry*. Florida, CRC Press, v.1, 1984.
- [3] MCKINLAY, A.F. *Thermoluminescence dosimetry*. Bristol, Adam Hilger, Medical Physics Handbooks, v.5, 1981.
- [4] CAMPOS L.L. *Termoluminescência de materiais e sua aplicação em dosimetria da radiação*. Cerâmica, v.44, n.290, p.244-251, 1998.
- [5] LI J. et al. *Thermally stimulated luminescence studies for dysprosium doped strontium tetraborate*. Radiat. Meas., v.39, n.2, p.229-233, 2005.
- [6] PROKIC M. *Lithium borate solid TL detectors*. Radiat. Meas., v.33, p.393-396, 2001.
- [7] FURETTA C. et al. *Dosimetric characteristics of tissue equivalent thermoluminescent solid TL detectors based on lithium borate*. Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. A, v.456, p.411-417, 2001.
- [8] FURETTA C. et al. *Dosimetric characterization of a new production of $MgB_4O_7:Dy$, Na thermoluminescent material*. Appl. Radiat. Isot., v.52, p.243-250, 2000.
- [9] SANTIAGO M. et al. *Thermoluminescence of $SrB_4O_7:Dy$* . Phys. Stat. Sol. (a), v.185, n.2, p.285-289, 2001.
- [10] FUKUDA Y., TOMITA A., TAKEUCH N. *Thermoluminescence and thermally stimulated exoelectron emission in glass and sintered $CaB_4O_7:CuCl_2$* . Phys. Stat. Sol. (a), v.85, K 141, 1984.
- [11] SANGEETA S. C. S SABHARWAL. *Thermally stimulated luminescence from alkaline earth borates*. J. Lumin., v.104, p.267-271, 2003.
- [12] SANGEETA, S.C. SABHARWAL. *Kinetics of thermally stimulated luminescence from alkaline earth borates*. J. Lumin., v.109, p.69-74, 2004.

- [13] GROSSI F.H. and CAMPOS L.L. *Studies of UV induced phototransferred thermoluminescence in CaSO₄:Dy pellets*. Radiat. Prot. Dosim., v.100, n.1-4 p.421-424, 2002.
- [14] NOH A.M. et al. *Investigation of some commercial TLD chips/discs as UV dosimeters*. Radiat. Phys. and Chem., v.61, p.497-499, 2001.
- [15] CORDOBA-JABONERO C. et al. *Solar ultraviolet-B detectors using Eu²⁺ doped alkali halide crystals*. J. Alloy Compd., v.323-324, p.847-850, 2001.
- [16] PROKIC M. *Effect of lithium co-dopant on the thermoluminescence response of some phosphors*. Appl. Radiat. Isot., v.52, p.97-103, 2002.

CAPÍTULO II

O SISTEMA $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$

2.1 – Introdução

De acordo com Shelby “vidro é um sólido amorfo (não cristalino), com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro” [1].

Nos materiais cristalinos, a estrutura interna é caracterizada pela existência de uma cela unitária e pelo fato de ser possível por operações de simetria gerar a estrutura cristalina a longo alcance. A ausência desta ordem de longo alcance caracteriza os materiais amorfos, que podem ainda apresentar ordens locais, representadas por unidades estruturais dentro da cela unitária e ordem de médio alcance, caracterizada pela própria cela unitária [2].

A Figura 2.1a ilustra a representação bidimensional de um arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 , enquanto 2.1b representa a rede do vidro para o mesmo composto, onde fica explícita a ausência de simetria e ordem a longo alcance.

Figura 2.1: Representação bidimensional: a) arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 ; b) representação da rede do vidro do mesmo composto, extraído de [3].

Os vidros convencionais, são produzidos tradicionalmente usando-se o método de fusão e moldagem seguido de um rápido resfriamento. Este método envolve a fusão de uma mistura dos materiais de partida, em geral a altas temperaturas, seguida do resfriamento rápido do fundido de forma a obter um sólido rígido não cristalino.

Porém, 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 (condensação de vapor em um substrato frio), sol-gel (preparação de um gel a partir de uma solução química e posterior densificação para o estado vítreo), irradiação e bombardeamento iônico (desordenamento de um material inicialmente cristalino, formando um vidro) [4].

Considerando-se o método de fusão/resfriamento, partindo do material na forma de um líquido, duas transições podem ocorrer: uma transição líquido/cristal ou uma transição líquido/vidro, o que significa que o arranjo estrutural interno do material pode trilhar diferentes caminhos de acordo com a taxa de resfriamento [2]. A Figura 2.2 ilustra a variação de volume em função da temperatura entre um vidro e um cristal de mesma composição química.

Figura 2.2: Comportamento do volume ou entalpia em função da temperatura de um líquido, durante o resfriamento.

À medida que a temperatura diminui, o volume decresce. Se a taxa de resfriamento for suficientemente lenta, a cristalização ocorre a partir da temperatura de fusão, denominada T_f . Neste momento, o volume passa por uma variação abrupta. A

diminuição da temperatura, leva a um decréscimo linear do volume. Neste caso a transição que ocorre é do tipo líquido/cristal [2,5].

O volume do líquido sofrerá um decréscimo contínuo se a taxa de resfriamento for suficientemente alta, a cristalização não ocorre em T_f e o material chega a uma região metaestável, sendo denominado líquido super-resfriado (transição líquido/vidro), nesta região não ocorre nenhuma variação súbita de volume [6]. À medida que a temperatura diminui ocorre um aumento contínuo da viscosidade e para uma determinada temperatura denominada T_g , que é a chamada temperatura de transição vítrea, o líquido apresenta uma viscosidade de aproximadamente 10^{13} poise [2,5,6].

Abaixo da temperatura de transição vítrea T_g , não há mais possibilidade de rearranjos atômicos e as características fluídas são perdidas prevalecendo as características de um sólido não cristalino [6], ou seja, amorfo.

O fenômeno da devitrificação ou cristalização é uma transformação de fase que ocorre nos vidros quando estes são submetidos a temperaturas acima de T_g e menores que T_f . A devitrificação é o resultado do processo de nucleação de cristais seguido de seu crescimento. A nucleação pode ocorrer tanto na superfície quanto no volume do vidro. Este processo pode ser utilizado na obtenção de materiais contendo uma fase vítrea e uma ou mais fases cristalinas associadas.

Quando os cristais estão dispersos no volume da matriz vítrea, o material é denominado vitrocerâmica. Quando a cristalização ocorre apenas na superfície formando uma camada cristalizada, o material é denominado vidro com a superfície cristalizada [2].

2.2 – Estrutura de compostos boratos

O composto borato de composição química mais simples é o óxido de boro B₂O₃ que pode ser obtido na fase vítrea ou cristalina. Resultados de difração de nêutrons [7] e espalhamento Raman [8] sugerem que no vidro B₂O₃ puro, os átomos de boro estão ligados a três oxigênios formando a unidade estrutural básica (BO₃)⁻³, isto significa que os átomos de boro apresentam coordenação igual a 3. O grupo estrutural presente consiste em um anel boroxol (B₃O₆)⁻³, formado a partir dos triângulos planares (BO₃)⁻³. Cada triângulo (BO₃)⁻³ é conectado a outro por meio de oxigênios ligantes (*bridging oxygens*: BO).

Um fato interessante é que a adição de compostos modificadores ao sistema vítreo B₂O₃, inicialmente proporciona principalmente o aumento do número de coordenação dos átomos boro de 3 para 4, como consequência da conversão de triângulos (BO₃)⁻³ em tetraedros (BO₄)⁻⁵ [2,7], que são as chamadas unidades estruturais básicas. Esta conversão de triângulos em tetraedros (BO₄)⁻⁵ resulta na formação de oxigênios não ligantes (*non-bridging oxygens*: NBO), isto é, oxigênios “soltos” que não ligam duas unidades estruturais provocando uma diminuição na conectividade do sistema.

O grupo aniônico (BO₃)⁻³ é triangular e plano enquanto o grupo (BO₄)⁻⁵ é tetraédrico. Nestes grupos, cada átomo de oxigênio só efetua uma ligação covalente com o átomo de boro central podendo se ligar a outros átomos de boro, quando se assume que nenhum oxigênio não ligante (NBO) está sendo formado. Em razão disto, é possível formar grupos complexos a partir da conexão de vários grupos (BO₃)⁻³ ou (BO₄)⁻⁵ como, por exemplo, anéis e cadeias lineares [2,7].

A Figura 2.3, ilustra alguns grupos aniônicos formados a partir da conexão dos grupos $(\text{BO}_3)^{-3}$ e $(\text{BO}_4)^{-5}$ denominados de unidades superestruturais presentes em diversos compostos boratos.

Figura 2.3: Unidades básicas e grupos estruturais de boratos: (a) $(\text{BO}_3)^{-3}$; (b) $(\text{BO}_4)^{-5}$; (c) anel boroxol $(\text{B}_3\text{O}_6)^{-3}$; (d) triborato $(\text{B}_3\text{O}_7)^{-5}$; (e) ditriborato $(\text{B}_3\text{O}_8)^{-7}$; (f) pentaborato $(\text{B}_5\text{O}_{10})^{-5}$; (g) tripentaborato $(\text{B}_2\text{O}_{12})^{-9}$ e (h) $(\text{B}_5\text{O}_{13})^{-7}$, extraída de [2].

Os vidros podem apresentar diferentes proporções das unidades $(\text{BO}_3)^{-3}$, $(\text{BO}_4)^{-5}$ e unidades superestruturais (Figura 2.3), dependendo da presença de elementos modificadores de rede ou elementos intermediários [7]. Estudos de espectroscopia Raman em vidros de boratos alcalinos indicaram a presença de vários anéis de três membros, como o anel boroxol e aqueles contendo uma combinação de triângulos $(\text{BO}_3)^{-3}$ e tetraedros $(\text{BO}_4)^{-5}$ (por exemplo: triboratos $(\text{B}_3\text{O}_7)^{-5}$ e di-triboratos $(\text{B}_3\text{O}_8)^{-7}$), juntamente com outras unidades superestruturais [9].

Vidros de borato de cálcio contendo baixas concentrações de CaO, apresentam estrutura interna consistindo principalmente de anéis boroxol e uma pequena quantidade de grupos pentaboratos (B₅O₁₀)⁻⁵ [10]. Já para altas concentrações de CaO na composição do vidro, a estrutura predominante é formada por grupos pentaboratos, ortoboratos e metaboratos (B₃O₉).

2.3 – O sistema CaO – B₂O₃

O sistema CaO-B₂O₃ foi estudado por Carlson, em 1932, de forma a construir o diagrama de fases de equilíbrio [11]. Este é o único diagrama de fases encontrado na literatura e foi adotado neste trabalho como referência para os eventos térmicos referentes as fases CaB₂O₄ e CaB₄O₇.

A Figura 2.4 apresenta o diagrama de fases de equilíbrio onde as fases CaB₂O₄ e CaB₄O₇ são representadas por CaO.B₂O₃ e CaO.2B₂O₃, respectivamente. As composições são expressas como uma variação das porcentagens em massa dos compostos CaO e B₂O₃ sendo 44,61CaO-55,39B₂O₃ (% em massa) para o CaB₂O₄ e 28,71CaO-71,29B₂O₃ (% em massa) para o CaB₄O₇. O sistema compreende quatro compostos: 3CaO.B₂O₃, 2CaO.B₂O₃, CaO.B₂O₃ e CaO.2B₂O₃. A temperatura de fusão do composto B₂O₃ puro ocorre em 450°C.

Figura 2.4: Diagrama de fases de equilíbrio para o sistema CaO-B₂O₃, extraído de [11]

A temperatura de fusão da fase CaO·2B₂O₃ é de 986 °C, já para a fase CaO·B₂O₃, a temperatura de fusão é de 1154 °C.

O composto CaB₂O₄ (ou CaO·B₂O₃) cristalino é ortorrômbico com grupo espacial de simetria *Pnca* e quatro moléculas na cela unitária de Bravais [12]. Os parâmetros de cela são $a_o = 11,604\text{Å}$, $b_o = 4,285\text{Å}$ e $c_o = 6,124\text{Å}$ [11,12], a densidade do cristal é de 2,717 g/cm³, sendo este dado extraído de JCPDS 75-0640.

Já o composto CaB₄O₇ (ou CaO·2B₂O₃) cristalino apresenta estrutura monoclinica com grupo de simetria espacial *P2₁/n*. Os parâmetros de cela são:

$a_o = 12,264\text{\AA}$, $b_o = 9,895\text{\AA}$ e $c_o = 7,796\text{\AA}$, a densidade do cristal é $2,743\text{ g/cm}^3$.

Estes dados foram extraídos de JCPDS 31-0253.

2.4 - Revisão: CaB₄O₇ e CaB₂O₄

Devido a buscas por materiais que apresentassem número atômico efetivo próximos ao do tecido humano (TLDs tecido equivalentes), em 1967 iniciaram-se os estudos de termoluminescência em compostos na forma de tetraboratos, quando Schulman, Kirk e West preparam amostras de LiB₄O₇, dopadas com Mn. Posteriormente, Prokic M. em 1980, fez um estudo de TL do composto MgB₄O₇ dopado com Dy ou Tm [13]. A partir de então, diversos trabalhos vêm sendo realizados em compostos na forma de tetraboratos, como dito na seção 1.1.

Em 1984, um estudo de termoluminescência do composto CaB₄O₇ contendo cobre, foi feito por Fukuda et al [14]. Foram preparadas amostras vítreas e cerâmicas de CaB₄O₇, com a adição de CuCl₂ como dopante nos dois sistemas. Após irradiação com raios X, à temperatura do nitrogênio líquido (TNL), foi observado que a amostra sinterizada possuía pelo menos três picos de emissão, estando o mais intenso em 7°C e outro de intensidade menor em 32°C. Nenhum sinal TL foi detectado após a cerâmica ter sido irradiada com UV (250nm). A amostra vítrea na mesma composição, irradiada com raios X (à TNL), apresentou um sinal TL muito mais intenso do que a amostra cerâmica e um único pico bastante largo, com temperatura de máximo em 132°C.

Com o intuito de estudar a influência de outros ativadores no composto CaB₄O₇ sinterizado, Fukuda et. al. [15], realizaram um estudo utilizando os íons Pb, Eu ou Dy, onde observaram grandes alterações nas curvas de emissão TL, após a inclusão dos

diferentes dopantes. A amostra CaB₄O₇:DyCl₃ apresentou pelo menos cinco picos de emissão, sendo 130°C a temperatura do máximo principal.

Os compostos CaB₄O₇:Dy e CaB₄O₇:Tm, foram estudados por Prokic M. [16], mostrando boas características termoluminescentes e sensibilidades cerca de 8 vezes maior do que o LiF (TLD-100). O autor, em seu estudo sobre a influência do íon lítio como co-dopante em diferentes materiais termoluminescentes, observou que para o CaB₄O₇:Dy,Li, a curva de emissão apresentou um único pico com máximo em 220°C. A inclusão de Li contribuiu não somente para a sensibilidade como também para a uniformidade da curva. Para concentrações maiores ou menores do que 0,15% em massa de Li, a curva se tornou mais complexa com a presença de outros picos TL. Nenhum decaimento no sinal foi observado, mesmo após a amostra ter sido armazenada por 6 meses, em ambiente escuro.

Em 2003, um estudo de termoluminescência do composto CaB₂O₄ na forma policristalina, foi apresentado pela primeira vez por Sangeeta [17,18]. A intensidade de emissão TL para o diborato de Ca foi cerca de 50 vezes maior do que para o diborato de Ba. A curva de emissão apresentou um máximo principal em 92°C e outros dois picos menores em 137°C e 217°C, respectivamente. Nenhum trabalho deste composto com a inclusão de dopantes, para atuarem como ativadores termoluminescentes, foi ainda relatado na literatura.

2.5 - Referências bibliográficas

- [1] SHELBY, J.E. *Introduction to Glass Science and Technology*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997.

- [2] FEITOSA C.A.C. *Síntese, cristalização e caracterização de vidros do sistema TiO₂ - BaO - B₂O₃*. Tese de doutorado, Instituto de Física de São Carlos, USP, São Carlos, SP, 2004.
- [3] VICENTE F.S. *Estudo da mudança estrutural fotoinduzida em filmes de vidros a base de polifosfato de antimônio*. Tese de doutorado, Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, USP, São Carlos SP, 2004.
- [4] CHIANG Y.T., BIRNIE D.P., KINGERY W.D. *Physical ceramics*. New York, John Wiley & Sons, 1997.
- [5] ALVES L.O. GIMENEZ I.F., MAZALI I.O., *Vidros*. Química nova na escola, fev. 2001.
- [6] DELBEN, J.R.J. *Estudo de propriedades térmicas, mecânicas e ópticas de vidros fluorocloroindatos*. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Araraquara, 2000.
- [7] WRIGTH A.C. et al. *Borate glasses, superstructural units and the random network theory*. Glass Phys. Chem., v.22, n.4, p.268-278, 1996.
- [8] HASSAN A.K., TORELL L.M., BÖRJESSON L. *Structural changes of B₂O₃ through the liquid-glass transition range: a raman-scattering study*. Phys. Rev. B, v.45, n.22, p.12797-12804, 1992.
- [9] MEERA B.N., RAMAKRISHNA J. *Raman spectral studies of borate glasses*. J. of Non-Cryst. Solids, v.159, p.1-21, 1993.
- [10] MANIU D. et al. *Raman study on B₂O₃-CaO glasses*. J. Mol. Struc., v.651-653, p.485-488, 2003.
- [11] TOROPOV N.A., et al. *Handbook of phase diagram of silicates systems*. Binary systems, Nauka Press, Leningrad, v. 1 (1972).
- [12] RULMONT A., ALMOU M. *Vibrational spectra of metaborates with infinite chain structure: LiBO₂, CaB₂O₄, SrB₂O₄*. Spectroch. Acta, v.45A, n.5, p.603-610, 1989.
- [13] MCKEEVER, S.W.S. *Thermoluminescence of solids*. Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
- [14] FUKUDA Y., TOMITA A., TAKEUCHI N. *Thermoluminescence and thermally stimulated exoelectron emission in glass and sintered CaB₄O₇:CuCl₂*. Phys. Stat. Sol., v.85, K141, 1984.

- [15] FUKUDA Y., TOMITA A., TAKEUCHI N. *Thermoluminescence and thermally stimulated exoelectron emission of sintered CaB₄O₇ doped with Pb, Eu or Dy.* Phys. Stat. Sol., v.99, K135, 1987.
- [16] PROKIC M. *Effect of lithium co-dopant on the thermoluminescence response of some phosphors.* Appl. Radiat. Isot., **52** (2002) 97-103.
- [17] SANGEETA, S.C. SABHARWAL. *Thermally stimulated luminescence from alkaline earth borates.* J. Lumin., v.104, p.267-271, 2003.
- [18] SANGETA, S.C. SABHARWAL. *Kinetics of thermally stimulated luminescence from alkaline earth borates.* J. Lumin., v.109, p.69-74, 2004.

CAPÍTULO III

TERMOLUMINESCÊNCIA E DOSIMETRIA

Considerando a importância de uma revisão bibliográfica com respeito a termoluminescência, dos fundamentos aos modelos teóricos para a compreensão do fenômeno, foram utilizadas como referências as seguintes dissertações de mestrado, que têm como base o trabalho de McKeever [3]: Santos C. N., “*Estudo de vidros metafosfatos do sistema KPO_3 - $Al(PO_3)_3$ e sua aplicação em dosimetria termoluminescente*”, apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo (2003) e Silva R. S. “*Caracterização de cerâmicas de germanato de bismuto para aplicação como cintiladores*”, apresentada ao núcleo de pós-graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe (2003).

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 exibir novamente 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 luz visível, ocorre num tempo característico $\tau_e < 10^{-8}$ 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 $\tau_e > 10^{-8}$ 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 , passa por um estado metaestável m , que representa uma armadilha de elétrons rasa ou superficial. O retorno desse estado m para o estado

excitado requer uma certa quantidade de energia (Figura 3.1c). Essa energia pode ser fornecida por meio de radiação óptica (foto-estimulação) ou sob estimulação térmica (aquecimento). 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, durante o aquecimento, 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]. 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

$$I = -C \left(\frac{dn}{dt} \right) = C.n.p \quad (3.2)$$

onde I é a intensidade TL, n é a concentração de elétrons armadilhados (cm^3), p é a probabilidade de escape para um elétron, como mostrado na equação 3.1 e C é 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, $T = T_o + \beta t$.

A hipótese básica nesse modelo é que a probabilidade de rearmadilhamento é desprezível e que o tempo de vida dos elétrons na banda de condução é pequeno, conseqüentemente todos os elétrons desarmadilhados se recombinarão nos centros de luminescência provocando a emissão de luz. Este modelo é denominado de cinética de 1ª ordem ($I \propto n$).

Garlick e Gibson [1-3] sugeriram outra aproximação, mais adequada para alguns picos de emissão TL. Neste modelo considera-se que a probabilidade de rearmadilhamento é muito maior que a de recombinação, portanto os elétrons termicamente estimulados podem ser rearmadilhados várias vezes antes da recombinação no centro de luminescência, 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 $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$.

Observa-se na equação (3.4) que a taxa de desarmadilhamento é proporcional a n^2 e por isso este modelo é denominado de cinética de segunda ordem ($I \propto n^2$).

Vários formalismos matemáticos foram desenvolvidos por outros pesquisadores [2-4], levando-se inclusive em consideração as probabilidades de rearmadilhamento e recombinação (retorno ao estado fundamental) dos elétrons [3]. Em alguns trabalhos tem-se registrado que a forma da curva de emissão não obedecem a primeira e a segunda ordem cinética, ou seja, as equações (3.2) e (3.4) respectivamente. Este fato levou May e Partridge [3] a sugerir uma cinética de ordem geral na forma:

$$I(t) = n^b s' \exp(-E/kt) \quad (3.5)$$

onde s' é o fator pré-exponencial dado por $s' = \frac{s}{N}$ (N é o número de armadilhas) e b é a ordem cinética diferente de 1 ou 2.

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

3.5 – Métodos experimentais para a determinação dos parâmetros cinéticos

A partir dos espectros de emissão termoluminescentes, é possível obter parâmetros associados ao processo de transferência de carga no material em estudo. Estes parâmetros incluem principalmente a energia de ativação dos defeitos (E), o fator de frequência (s) e a ordem cinética (b).

Existem vários métodos de análise das curvas de emissão termoluminescentes que podem ser aplicados para diferentes situações dependendo do caso a ser estudado. Em geral os métodos pressupõem um conjunto de aproximações e a análise dos picos TL é normalmente feita levando-se em consideração a não existência de superposição de picos. Os métodos utilizados neste trabalho foram: Método dos aquecimentos parciais e o Método da subida inicial. Utilizando estes dois métodos de forma complementar, é possível avaliar se um pico é formado pela sobreposição de mais de um pico, identificando a ordem cinética e ainda os valores de energia de ativação para cada pico.

3.5.1 – Método dos aquecimentos parciais

Este método necessita de uma série de medidas parciais de termoluminescência permitindo identificar a ordem cinética e o número de picos existentes em uma curva de emissão TL [3]. O método consiste basicamente do aquecimento prévio da amostra irradiada a uma taxa de aquecimento linear até uma temperatura T_{STOP} , inferior a temperatura de máximo T_M do primeiro pico (Figura 3.4). Em seguida, a amostra é resfriada rapidamente até a temperatura ambiente, e reaquecida utilizando-se a mesma

taxa linear, até cessar toda a emissão restante. No segundo aquecimento a temperatura no ponto de máximo T_M do pico é anotada. O processo é repetido para diversos valores crescentes de T_{STOP} , até que toda emissão do material seja extinta.

A forma da curva $T_M \times T_{STOP}$ revela a ordem cinética e o número de picos existentes. Se a curva de $T_m \times T_{STOP}$ for uma função constante, haverá apenas um pico e esse será de primeira ordem (Figura 3.4-ai). Caso a curva de emissão seja composta por mais de um pico de primeira ordem, bem separados, o gráfico apresenta-se em forma de degraus (Figura 3.4-bi), onde cada região plana na curva é devido a presença de um pico individual. Se os picos estão muito próximos em uma distribuição quase contínua de energia, obtêm-se uma reta com inclinação ~ 1 (Figura 3.4-ci). Caso a cinética não seja de primeira ordem, a curva $T_m \times T_{STOP}$ apresentará um deslocamento da temperatura do pico para valores superiores a T_{STOP} . Quando a cinética é de segunda ordem verifica-se as curvas indicadas na Figura 3.4-ii: a) para um pico isolado; b) para vários picos separados e c) para uma distribuição contínua de picos [3].

Figura 3.4: Representação de curvas de emissão TL: a) para um pico isolado; b) vários picos separados; c) distribuição contínua de picos. E possíveis resultados de $T_m \times T_{STOP}$, indexados como: i) para picos de primeira ordem; ii) para picos de segunda ordem, [3].

A curva $T_m \times T_{STOP}$ somente revela os picos mais proeminentes. Pequenos picos permanecem escondidos por seus vizinhos. A resolução da técnica é estimada em aproximadamente 5% [3].

3.5.2 – Método da subida inicial

Utilizando-se o fato de que a parte inicial da curva de TL é uma exponencial dependente da temperatura, é possível construir um gráfico de $E \times T$ obtendo-se a energia de ativação (E), e em alguns casos identificar a quantidade de picos presentes em uma curva termoluminescente [6]. Para efetuar esse método se supõe que o fator de frequência (s) não varia com a temperatura.

Considerando o caso mais simples de primeira ordem, equação (3.2), para $C = 1$ e aplicando o logaritmo natural teremos:

$$\ln(I) = \ln(sn_0) - \left(\frac{E}{k}\right)\frac{1}{T} \quad (3.5)$$

Em que o gráfico de $\ln(I) \times 1/T$ resulta numa reta onde o coeficiente angular é $-E/k$. Tendo o valor da constante de Boltzmann (k), podemos calcular o valor de E . Outra forma de analisar, é colocar em um gráfico os valores de E obtidos de aquecimentos sucessivos versus a temperatura final do aquecimento. Fazendo este gráfico de $E \times T$ é possível determinar o número de picos existentes na curva TL do material e encontrar a distribuição de energia de ativação associada a cada pico.

3.6 – 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] HALPERIN, A., BRANER, A.A. *Evaluation of thermal activation energies from glow curves*. Phys. Rev., v.117, p.408-415, 1960.

CAPÍTULO IV

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - Preparação das amostras

Os vidros e as vitrocerâmicas estudadas neste trabalho foram preparados pelo método de fusão e moldagem, a partir da mistura dos compostos precursores CaCO_3 (Merck 99%) e B_2O_3 (Merck 99,8%) em cadinho de platina utilizando-se um forno resistivo (EDG) de atmosfera aberta. Primeiramente foram preparadas amostras nas composições estequiométricas CaB_4O_7 (tetraborato de cálcio) e CaB_2O_4 (diborato ou metaborato de cálcio). As composições intermediárias foram preparadas a partir da mistura nas composições desejadas dos precursores CaB_4O_7 e CaB_2O_4 . Na Tabela 4.1 são apresentadas as composições preparadas.

Tabela 4.1: Composições nominais dos materiais em estudo, segundo porcentagem em massa e porcentagem molar.

Amostra	Denominação segundo % em massa	CaO (mol %)	B₂O₃ (mol %)
CaB_4O_7	100 CaB_4O_7	33,33	66,67
80CBO7	80 CaB_4O_7 -20 CaB_2O_4	36,66	63,34
60CBO7	60 CaB_4O_7 -40 CaB_2O_4	40	60
40CBO7	40 CaB_4O_7 -60 CaB_2O_4	43,33	56,67
20CBO7	20 CaB_4O_7 -80 CaB_2O_4	46,67	53,33
CaB_2O_4	100 CaB_2O_4	50	50

O óxido de boro utilizado neste trabalho apresentou uma perda em massa de aproximadamente 40% devido à água, como ilustra a Figura 4.1, extraída de um trabalho desenvolvido neste mesmo Grupo de Pesquisa. Para garantirmos a qualidade do óxido de boro, foram produzidos vidros de B_2O_3 puro. Para tanto, o reagente precursor

B_2O_3 foi fundido em cadinho de platina em forno resistivo (EDG) à temperatura de 1300°C por 3 h, de modo a obter fluidez suficiente para verter o líquido, uma vez que o óxido de boro é bastante viscoso em temperaturas menores. O fundido foi vertido em molde de aço inoxidável para a obtenção do vidro de B_2O_3 e armazenado em dessecador para que não absorvesse água, possibilitando a obtenção das composições desejadas.

Figura 4.1: Curva termogravimétrica do reagente B_2O_3 , extraída de [1].

Os compostos precursores, óxido de boro (vidro) e carbonato de cálcio foram pesados com a utilização de uma balança *Mettler Toledo AE 163*, na composição adequada e aquecidos em cadinho de platina até 800°C , utilizando-se uma taxa de $7^\circ\text{C}/\text{min}$. A mistura foi mantida nessa temperatura por 30 min para garantir a eliminação de CO_2 do composto CaCO_3 .

A fusão foi obtida aquecendo-se o material até 1400°C para o CaB_2O_4 e 1450°C para o CaB_4O_7 . 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 da fusão e a segunda decorridos 10 minutos. Após um tempo de refino de 20 minutos, o material foi vertido em molde de aço inoxidável em temperatura ambiente, totalizando um tempo de 35 minutos para a fusão.

As composições intermediárias foram obtidas a partir de uma nova fusão dos compostos CaB_2O_4 e CaB_4O_7 nas porcentagens em massa listadas na Tabela 1, seguindo o procedimento descrito, porém sem o tratamento em 800°C, uma vez que as composições utilizadas como precursores já haviam passado por este processo para a eliminação de CO_2 .

As composições que resultaram em vidros foram recozidas a temperatura de 500°C por 18 horas. Este procedimento proporcionou a preparação de amostras com massas de até 60 gramas, com dimensões 60 x 50 x 5 mm³ como apresentado na Figura 4.2.

Figura 4.2: Amostra vítrea CaB_4O_7 (pura) com massa de 60g.

Segundo o diagrama de fases de equilíbrio do sistema apresentado na subseção 2.3, as fusões dos compostos CaB_4O_7 e CaB_2O_4 ocorrem a 986°C e 1154°C , respectivamente. Contudo, as altas temperaturas utilizadas para a fusão dos materiais, foram necessárias devido a separação de fase líquida observada durante o processo de fusão das amostras, sendo esta separação de fase mais evidente de acordo com o aumento da concentração de B_2O_3 . O aumento da temperatura de fusão proporcionou a homogeneidade do líquido fundido, sendo possível a preparação de amostras incolores, sem presença de bolhas ou cristais para as composições com no máximo 40% em massa de CaB_2O_4 . A partir da adição de 60 % em massa de CaB_2O_4 , não foi possível evitar a cristalização. Portanto, as composições 40CBO7, 20CBO7 e CaB_2O_4 resultaram em vitrocerâmicas.

4.2 - Preparação das amostras dopadas

As amostras 80CBO7 (vítrea) e 20CBO7 (vitrocerâmica), obtidas pelo processamento anteriormente descrito, foram dopados com íons de Dy e co-dopados com íons de Li. Os íons Dy foram chamados de dopantes, por atuarem como ativadores termoluminescentes e os íons Li foram chamados de co-dopantes, por possivelmente aumentar a incorporação de Dy nas matrizes (vítrea e vitrocerâmica).

Para tanto os compostos comerciais utilizados como precursores foram: Li_2CO_3 (Alfa Aesar 99,999%) e Dy_2O_3 (Merck 99⁺%). Obtendo-se as composições 80CBO7-x Dy_2O_3 -y Li_2CO_3 e 20CCBO7-x Dy_2O_3 -y Li_2CO_3 com x = 0.16% em massa e

y = 0 ou 1.5% em massa. Essas concentrações de dopantes foram adotadas com base no trabalho de Prokic [2]. As amostras preparadas são apresentadas na Tabela 4.2.

Primeiramente estas amostras foram preparadas em quantidades de 10g e posteriormente as amostras vítreas e vitrocerâmicas dopadas com Dy e co-dopadas com Li, foram preparadas em quantidades de 50g, para as caracterizações desejadas.

Tabela 4.2: Porcentagem em massa das composições de vidros e vitrocerâmicas dopadas.

Amostras	CaB_4O_7 (%massa)	CaB_2O_4 (%massa)	Dy_2O_3 (%massa)	Li_2CO_3 (%massa)
80CBO7:Dy	79,9	19,9	0,16	0
80CBO7Dy,Li	78,7	19,7	0,16	1,5
20CBO7:Dy	19,9	79,9	0,16	0
20CBO7:Dy,Li	19,7	78,7	0,16	1,5

A Figura 4.3 apresenta uma amostra vitrocerâmica 20CBO7:Dy,Li, obtida usando-se o procedimento descrito.

Figura 4.3: Amostra vitrocerâmica 20CBO7:Dy,Li com massa de 50g.

4.3 - Técnicas de caracterização

Nesta seção serão apresentados os conceitos básicos e alguns detalhes experimentais das técnicas, princípio de Arquimedes, análise térmica diferencial (ATD), termogravimetria (TG), difratometria de raios X (DRX), espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES), espectroscopia de absorção no infravermelho e termoluminescência (TL), utilizadas no desenvolvimento deste trabalho.

4.3.1 - Medidas de densidade

Segundo o princípio de Arquimedes, o volume de um sólido pode ser determinado medindo-se o empuxo sofrido pelo corpo, quando este é mergulhado em um líquido de densidade conhecida.

A densidade dos vidros foi medida pelo princípio de Arquimedes usando-se uma balança *Mettler Toledo AG 285* e água como líquido de imersão. Os cálculos foram feitos segundo a equação (1):

$$\rho = \frac{M_{\text{sec}}}{M_{\text{sec}} - M_{\text{sub}}} \rho_o \quad [\text{g/cm}^3] \quad (1)$$

onde M_{sec} é a massa seca, M_{sub} é a massa submersa e ρ_o é a densidade do líquido de imersão, que no caso é água, para a qual foi considerada igual a $\rho_o = 1 \text{ g/cm}^3$, à temperatura ambiente.

4.3.2 – Análise térmica

Eventos térmicos de transição vítrea, cristalização e fusão das amostras vítreas e vitrocerâmicas, bem como a perda de massa e estabilidade térmica, foram determinados pela técnica de análise térmica diferencial (ATD), com balança termogravimétrica acoplada (TG).

As medidas foram realizadas em um equipamento NETZSCH STA 409C, com atmosfera de ar sintético (20% O₂ e 80% N₂), cadinho de alumina e uma massa das amostras em torno de 70 mg. Como referência foi utilizado um cadinho de alumina, acrescentando-se uma massa de alumina igual a da amostra em estudo. Utilizamos o modo de varredura contínua para o intervalo de temperatura de 400°C à 1250°C e uma taxa de aquecimento de 10°C/min. As amostras foram moídas em almofariz de ágata e peneiradas, mantendo-se o tamanho das partículas menor do que 106 µm.

4.3.2.1 - Análise térmica diferencial (ATD)

Na análise térmica diferencial, mede-se a diferença de temperatura da amostra e do material de referência (termicamente inerte) em função da temperatura (modo de varredura) ou do tempo (isotérmico). Alterações físico-químicas da amostra resultam na liberação ou absorção de energia, ocasionando um desvio de sua temperatura em relação a temperatura do material de referência [3,4].

Processos endotérmicos estão relacionados à transição vítrea, fusão, evaporação, entre outros, enquanto processos exotérmicos estão relacionados com a cristalização, decomposição, oxidação etc. [3,4].

4.3.2.2 - 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 [4].

4.3.3 - Difratometria de raios X

Em 1912, W.L. Bragg estudou a difração de raios X por cristais. O fenômeno da difração de raios X envolve a interação entre a radiação eletromagnética e a matéria. Em síntese, tem-se uma diferença no caminho percorrido por raios difratados por diferentes planos adjacentes de uma estrutura cristalina. Para que a difração ocorra é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interatômicos do material em estudo. A interferência pode ser construtiva ou destrutiva. 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 difração, λ é o comprimento de onda dos raios X, 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 [5].

Esta técnica é geralmente utilizada na caracterização de vidros para identificar a formação ou não de fases cristalinas.

Amostras em forma de pó foram analisadas no modo de varredura em passos de 2°/min, no intervalo de 10° a 80°, num difratômetro com ânodo rotatório Rigaku Rotaflux – RU 200B instalado no Grupo de Cristalografia – IFSC/USP.

4.3.4 - Espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente

A emissão de luz por átomos ou íons produz linhas ou bandas no espectro eletromagnético, em comprimentos de onda que são característicos para cada elemento químico. Essas linhas de emissão podem ser usadas para identificar a presença de um elemento químico, através de espectroscopia de emissão atômica.

Para provocar a emissão, íons do elemento químico são colocados numa tocha, que pode ser obtida pela aspersão de uma solução analítica, num plasma mantido por uma bobina de radio frequência denominado de *Inductively Coupled Plasma* (ICP), sendo denominada de tocha ICP.

A concentração de um íon numa solução pode ser determinada a partir da medida da intensidade da luz, emitida na linha característica desse íon numa tocha ICP. A relação entre a intensidade de luz emitida e a concentração da solução é determinada a partir da intensidade emitida por uma solução de calibração, contendo o íon a ser analisado e cuja concentração é conhecida. Logo, a partir da técnica ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*), é possível identificar e

quantificar os íons presentes numa solução analítica, sendo capaz de determinar concentrações de 10^{-1} até 10^{-4} mg/L [6].

Para analisar quantitativamente a composição real dos vidros preparados, a técnica ICP-AES foi utilizada. Os comprimentos de onda adotados como padrões para a análise dos elementos Ca e B estão listados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Comprimentos de onda utilizados como padrão para os elementos B e Ca em nm.

Comprimentos de onda para o B (nm)	Comprimentos de onda para o Ca (nm)
	II 183,738
	II 183,944
I 208,888	II 315,883
I 249,676	II 318,127
I 249,771	I 422,667
	I 616,209

O equipamento utilizado foi um *ICP-AES-Simultâneo CCD – VISTA – MPX* (Varian, Mulgrave, Austrália) com configuração radial. Para eliminar possíveis impurezas provenientes da preparação e manuseio dos vidros, como corte e polimento, um rigoroso processo de limpeza foi adotado. As amostras analisadas CaB_2O_4 , 20CBO_7 , 80CBO_7 e CaB_4O_7 foram atacadas com HCl (37%), por um minuto e imersas em água destilada. A camada superficial atacada pelo ácido foi removida com a aplicação da frequências de ultra-som. Este processo foi aplicado duas vezes para cada amostra.

Após o procedimento de limpeza os vidros foram triturados em almofariz de alumina. Foram preparadas amostras a partir da digestão de 200 µg dos pós em uma solução ácida 5 mL HCl (37%) para um volume de 50 mL, o reagente utilizado é de grau analítico da marca MERCK.

4.3.5 - Espectroscopia de absorção no infravermelho

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho é muito sensível e um dos métodos espectroscópicos mais utilizados na investigação de ordem local caracterizando materiais vítreos [7].

Grupos de moléculas de materiais vítreos têm um certo número de modos de vibração característicos determinados pelas massas dos átomos constituintes, das forças interatômicas e dos arranjos geométricos, ou seja, da estrutura. As vibrações modificam o momento de dipolo elétrico levando à absorção de ondas eletromagnéticas no intervalo de 10000-100 cm⁻¹: isto é, 1-100 µm, correspondendo ao domínio da *Espectroscopia IR*.

Nos experimentos de absorção no infravermelho, a intensidade do feixe da radiação infravermelha é medida antes (I_o) e depois (I) de sua interação com a amostra em função da frequência da luz. O objetivo do experimento é determinar a razão da intensidade I/I_o como função da frequência da luz. O gráfico dessa razão em função da frequência é o espectro no infravermelho, que é usualmente apresentado em três formas: transmitância, reflectância ou absorbância [8,].

Medidas de espectroscopia na região do infravermelho no modo de absorbância foram realizadas em amostras vítreas e vitro-cerâmicas, utilizando-se um equipamento *Nicolet Magna 850*, num intervalo de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , com passo de 4 cm^{-1} , à temperatura ambiente. As amostras utilizadas foram preparadas na forma de pastilhas de KBr com homogeneização em almofariz de alumina.

4.3.6 - Termoluminescência (TL)

Medidas de termoluminescência foram efetuadas utilizando-se um equipamento *Harshaw TLD 3500*, instalado no Grupo de Vidros e Cerâmicas do departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FQM/FEIS)/UNESP-SP.

O aparato experimental necessário para observar a luz emitida de materiais TL é simples, sendo constituída de um dispositivo para o aquecimento do material, uma fotomultiplicadora (PMT) para captar a luz emitida e, normalmente, filtro óptico que permite a discriminação da influência da emissão infravermelha a elevadas temperaturas. Um esquema simplificado é apresentado na Figura 4.4.

O método utilizado no aquecimento do material, 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, sendo possível a utilização ou não de gás (N_2) como atmosfera de medida. O equipamento Harshaw TLD 3500, utilizado neste trabalho opera num intervalo de temperatura de 25°C a 500°C .

Durante a realização das medidas de termoluminescência, foi utilizado um filtro óptico de 690 nm , permitindo a discriminação da influência da emissão infravermelha, proveniente da emissão de radiação por um corpo negro (incandescência da amostra).

Após a leitura do TLD é feita uma segunda medida (com a amostra dentro do detector) para a discriminação da incandescência, este sinal é então subtraído da curva de emissão, obtendo-se somente a emissão proveniente da termoluminescência.

Figura 4.4: Esquema simplificado de um sistema leitor TL.

O equipamento utilizado para a realização das medidas de TL neste trabalho é ilustrado na Figura 4.5.

Figura 4.5: Equipamento Harshaw TLD 3500 (1) e computador (2).

4.3.7 – Irradiação das amostras

As amostras em forma de pó foram irradiadas com luz ultravioleta 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, SP.

Medidas preliminares foram feitas utilizando-se a lâmpada para irradiação, mantida a uma distância de aproximadamente 16 cm da amostra a ser irradiada. Posteriormente a lâmpada passou a ser mantida a uma distância de 30 cm, devido a modificações no suporte da mesma. O aparato montado para a irradiação pode ser observado na Figura 4.6.

Figura 4.6: Lâmpada para irradiação com luz ultravioleta.

4.4 - Referências bibliográficas

- [1] FEITOSA C.A.C. *Síntese, cristalização e caracterização de vidros do sistema TiO_2 - BaO - B_2O_3* . Tese de doutorado, Instituto de Física de São Carlos. USP, São Carlos, SP, 2004.

- [2] PROKIC M. *Effect of lithium co-dopant on the thermoluminescence response of some phosphors*. Appl. Radiat. Isot., v.52, p.97-103, 2002.
- [3] SKOOG, D.A., LEARY, J.J. *Principles of instrumental analysis*. Orlando, Saunders College Publishing, 4 ed., 1992.
- [4] HATAKEYAMA, T., QUINN F.X. *Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science*. New York, John Wiley and Sons, 2 ed., 1999.
- [5] SANTOS C. N. *Estudo de vidros metafosfatos do sistema $KPO_3-Al(PO_3)_3$ e sua aplicação em dosimetria termoluminescente*. Dissertação de mestrado, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2003.
- [6] MULGRAVE (victori-Austrália). *Varian Austrália Pty Ltd. Liberty II Analytical Methods book: manual de equipamento*. Mulgrave, Victoria-Austrália, 1996. Cap. 1.
- [7] ANDERLEAN I., PASCUTA P. *Comparative vibrational study of $xFe_2O_3.(1-x)[B_2O_3.MO]$ ($MO = CaO$ or CaF_2) glass systems*. Mat. Lett., v.58, p.3499-3502, 2004.
- [8] VICENTE F. S. *Estudo da mudança estrutural fotoinduzida em filmes de vidros a base de polifosfatos de antimônio*. Tese de doutorado, Área interunidades em ciência e engenharia de materiais. USP, São Carlos, SP, 2004.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1- Densidade dos vidros

A densidade de um vidro é uma função dependente de sua composição e história térmica, uma vez que o volume do mesmo depende da taxa de resfriamento utilizada no processo de preparação. A cristalização do vidro pode causar alterações significativas se a densidade da fase cristalina for muito diferente da densidade do vidro residual [1].

O valor da densidade das amostras vítreas foi obtido pelo princípio de Arquimedes, descrito na seção 4.3.1, utilizando-se água destilada como líquido de imersão. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.1, em que se observa um aumento na densidade de acordo com o aumento da concentração de CaO nas composições.

Tabela 5.1: Densidade para as diferentes amostras vítreas.

Amostra	CaO (% molar)	B₂O₃ (% molar)	Densidade (g/cm³)
CaB ₄ O ₇	33,33	66,67	2,55 ± 0,02
80CBO7	36,66	63,34	2,63 ± 0,02
60CBO7	40	60	2,67 ± 0,02

O valor de densidade das fases cristalinas CaB₂O₄ e CaB₄O₇ são 2,717 g/cm³ e 2,743 g/cm³, respectivamente.

O volume livre de um vidro V_f pode ser calculado segundo a seguinte equação:

$$V_f = 1 - \frac{V_x}{V_g} \quad (5.1)$$

onde V_x é o volume molar da fase cristalina e V_g é o volume molar do vidro [1].

Calculando-se os volumes livres para as composições descritas na Tabela 5.1, com relação a fase cristalina CaB_4O_7 , são obtidos os valores de 7% para a amostra CaB_4O_7 , 6% para a composição 80CBO7 e 1% para a amostra 60CBO7.

Estes pequenos valores de volume livre implicam que os vidros têm uma pequena fração de espaços intersticiais dentro do sistema para a acomodação de íons alcalinos monovalentes e íons alcalinos terrosos divalentes.

5.2- Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimetria (TG)

Na análise térmica dos materiais em estudo foram realizadas medidas de ATD, com o intuito de determinar eventos térmicos característicos de um vidro, como transição vítrea e cristalização, e medidas de termogravimetria (TG) para a investigação de possíveis perdas de massa.

As temperaturas são identificadas por T_g , para a temperatura de transição vítrea, T_x para a temperatura de cristalização e T_f para a temperatura de fusão. Os valores T_g , T_x e T_f são obtidos graficamente através da intersecção de tangentes à linha de base e à inclinação da curva, para os efeitos endotérmicos e exotérmicos.

Foram realizadas medidas de ATD para as amostras vítreas e vitrocerâmicas sem dopantes, já tendo passado pelo processo de fusão e moldagem, descrito na seção 4.1. O procedimento adotado e as condições das amostras para a realização das medidas foram descritos na seção 4.3.2.

Nas Figuras 5.1 a 5.4, são apresentados os resultados de medidas de ATD e TG para todas as amostras vítreas e vitrocerâmicas sem dopantes. Na interpretação

dos resultados, foram consideradas as temperaturas de início de cristalização (T_x) e fusão (T_f). Nenhuma perda de massa significativa foi observada nas medidas de TG para todas as composições.

Figura 5.1: Curvas de ATD e TG da amostra vítrea CaB_4O_7 .

Figura 5.2: Curvas de ATD e TG das amostras vítreas (a) 80CBO7 e (b) 60CBO7.

As curvas ATD das figuras anteriores apresentaram o comportamento característico de vidros. A transição vítrea (T_g) é representada pela mudança na linha de base da curva ATD dos vidros é bastante evidente em todos os gráficos. As

composições CaB_4O_7 e 80CBO7 apresentaram pelo menos dois picos de cristalização e dois processos térmicos são observados em maiores temperaturas, que podem estar relacionadas à fusão de mais de uma fase cristalina.

Já para a amostra 60CBO7 (Figura 5.2b) é observado somente um pico de cristalização, porém a hipótese de que este pico possa ser formado pela sobreposição de outros picos não deve ser descartada. É observado um processo endotérmico relacionado à fusão, mas um estudo mais detalhado de análise térmica, a partir da cristalização das amostras vítreas, medidas em diferentes taxas e tamanhos de partículas, deve ser feito para possíveis atribuições aos picos de cristalização e fusão das amostras. No presente trabalho nos detivemos à determinação das temperaturas características como T_g e T_x , para a determinação da estabilidade térmica dos vidros e também porque durante a caracterização de termoluminescência os pós devem ser aquecidos a uma temperatura abaixo de T_g , para que não sofram mudanças estruturais ou amolecimento.

Segundo o diagrama de fases de equilíbrio do sistema $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ estudado por Carlson e apresentado na seção 2.3, a fusão da fase CaB_4O_7 ocorre em 986°C e para a fase CaB_2O_4 em 1154°C . A medida que se aumenta a quantidade de CaO ao B_2O_3 , a fase CaB_2O_4 tem maior probabilidade de ser formada, o que provoca a cristalização das amostras [2].

Nas Figuras 5.3a, 5.3b e 5.4 são apresentadas as curvas ATD e TG para as amostras vitrocerâmicas 40CBO7, 20CBO7 e CaB_2O_4 , respectivamente.

Figura 5.3: Curvas ATD e TG para as amostras vitrocerâmicas: (a) 40CBO7 e (b) 20CBO7.

Figura 5.4: Curvas ATD e TG para a amostra vitrocerâmica CaB_2O_4 .

A amostra 40CBO7 (Figura 5.3a) apresenta uma curva ATD característica de um vidro, uma vez que apresentou visualmente cerca de 50% do seu volume no estado vítreo, sendo considerada uma vitrocerâmica não homogênea. Somente um pico de cristalização é observado e a fusão se inicia em torno de 1000°C .

Nas curvas ATD das amostras vitrocerâmicas 20CBO7 e CaB_2O_4 (Figura 5.3b e 5.4), as temperaturas características de vidros como T_g e T_x não são observadas, uma vez que as amostras apresentaram (visualmente) cristalização quase completa. Os processos endotérmicos referentes à fusão de uma fase majoritária (CaB_2O_4) se iniciam em 962°C e 957°C para a amostra 20CBO7 e CaB_2O_4 , respectivamente. Para a composição CaB_2O_4 , é observada a fusão de uma segunda fase minoritária que se inicia em 1025°C , porém esta não foi identificada.

As temperaturas de fusão encontradas neste trabalho são menores do que aquelas apresentadas no diagrama de fases de equilíbrio proposto por Carlson,

sendo este um trabalho bastante antigo, porém, o único encontrado na literatura. Um estudo detalhado de análise térmica para o sistema CaO-B₂O₃ pode ser proposto para a atualização do diagrama de fases.

Os eventos térmicos relacionados à transição vítrea, cristalização e fusão identificada por T_{fI} (início de fusão) das amostras, estão listados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Propriedades térmicas das amostras obtidas das curvas de ATD.

Composição (% em massa)	T_g ($\pm 2^\circ\text{C}$)	T_{x1} ($\pm 2^\circ\text{C}$)	T_{x2} ($\pm 2^\circ\text{C}$)	T_{fI} ($\pm 2^\circ\text{C}$)	Estabilidade térmica dos vidros $\Delta T = T_{x1} - T_g$ ($\pm 4^\circ\text{C}$)
CaB₄O₇	639	720	775	900	81
80CBO7	641	721	759	961	80
60CBO7	643	718	-	973	75
40CBO7	639	712	-	1000	73
20CBO7	-	-	-	962	-
CaB₂O₄	-	-	-	957	-

Pelos valores de ΔT listados na tabela anterior observa-se que a habilidade de formação vítrea aumenta com a inclusão de CaB₄O₇, que na realidade representa um aumento da concentração de B₂O₃ nas composições, que é um formador vítreo.

Um comportamento bastante conhecido como anomalia do boro, pode ser observado na variação da temperatura de transição vítrea, onde se observa um aumento e depois uma diminuição em T_g de acordo com o aumento da concentração de óxido modificador ao sistema B₂O₃. Este fenômeno é explicado pela mudança de coordenação dos átomos de boro de 3 para 4, a medida que a quantidade de óxido

modificador é aumentada, causando a formação de oxigênios não ligantes (NBO's), porém, esta conversão de coordenação somente ocorre até o sistema alcançar uma concentração crítica de átomos boro com coordenação 4 e a partir daí o efeito oposto é observado, provocando uma diminuição em T_g .

A Figura 5.5 apresenta o comportamento de T_g como uma função da concentração de CaB_2O_4 para as composições vítreas preparadas neste trabalho. Apesar da barra de erro, um valor máximo em T_g é observado para a composição 60CBO7 que contém 40% em massa de CaB_2O_4 , que pode evidenciar o fenômeno de anomalia do boro.

Figura 5.5: Comportamento de T_g em função da concentração em massa de CaB_2O_4 para as amostras vítreas, a linha pontilhada é somente guia para os olhos.

5.3- Análise de composição pela técnica de ICP-AES

Uma análise das composições químicas das amostras CaB_2O_4 , 20CBO7, 80CBO7 e CaB_4O_7 foi realizada pela técnica de ICP-AES. As medidas foram direcionadas para estas composições de modo que pudéssemos avaliar se os procedimentos adotados na preparação das amostras garantiram a obtenção das composições desejadas.

Os resultados são apresentados na Tabela 5.3 e os valores das razões entre as concentrações experimentais e os valores teóricos, mostram que as composições obtidas são bem próximas das nominais.

Tabela 5.3: Relação entre as concentrações experimentais e teóricas dos elementos Ca e B.

Amostra	Concentração Ca (ppm) experimental	Concentração B (ppm) experimental	Razão $\text{Ca}_{\text{real}}/\text{Ca}_{\text{teór}}$	Razão $\text{B}_{\text{real}}/\text{B}_{\text{teór}}$
CaB_2O_4	141±2	79±4	0,97±0,01	1,00±0,02
20CBO7	120±1	75±1	1,03±0,02	0,99±0,03
80CBO7	97±1	90±2	1,06±0,02	1,01±0,02
CaB_4O_7	88±1	95±2	0,94±0,02	1,09±0,02

Na análise de impurezas presentes nas amostras, todos os elementos foram detectados em quantidades menores que uma parte por milhão (<1ppm).

5.4- Difração de raios X (DRX)

Medidas de difração de raios X foram realizadas com o intuito de se observar as fases presentes nas amostras que cristalizaram durante o processo de fusão e moldagem. Para a realização das medidas, as amostras foram moídas em almofariz de ágata, para a obtenção dos pós.

Na figura 5.6 estão representados os difratogramas de raios X das três composições vitrocerâmicas e como pode ser observado, somente a fase CaB_2O_4 foi identificada nestas composições.

Figura 5.6: Difratograma de raios X das amostras: (a) CaB_2O_4 , (b) 20CBO7 e (c) 40CBO7.

A fase cristalina observada CaB_2O_4 é ortorrômbica, com grupo de simetria espacial $Pnca$ (60), de acordo com a referência JCPDS 75-0640.

As Figuras 5.6 (a) e (b) são resultantes de amostras vitrocerâmicas, sendo a cristalização visível em todo o volume. Provavelmente as frações de fase vítrea presente nestas composições são muito pequenas se comparadas com as frações da fase cristalina e por isso não puderam ser observadas nestas medidas.

Já a amostra 40CBO7 (Figura 5.6 (c)) apresenta visualmente em seu volume cerca de 50% na fase vítrea e 50% cristalizada, porém para a realização desta medida, somente a parte cristalizada foi separada e moída, com o intuito de se determinar a fase cristalina presente.

Na Figura 5.7, podem ser observados os difratogramas de raios X das amostras vítreas.

Figura 5.7: Difratogramas de raios X das amostras vítreas.

As amostras são caracterizadas como vítreas devido às bandas presentes nos difratogramas que representam o aspecto típico de materiais amorfos. Este resultado pode ser usado para validar os procedimentos adotados na preparação dos materiais vítreos, anteriormente descritos (seção 4.1).

5.5- Espectroscopia de absorção no infravermelho

A adição de óxidos modificadores ao vidro de B_2O_3 puro, muda a coordenação dos átomos de boro de 3 (coordenação triangular) para 4 (coordenação tetragonal), como já mencionado em seções anteriores, com a formação de oxigênios não ligantes (NBO's) [1]. Uma interpretação detalhada dos espectros IR de vidros boratos não é muito fácil de ser feita, devido à complexidade originária da natureza vítrea dos materiais e do grande número de grupos estruturais possíveis de se formar em vidros boratos [3].

Medidas de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas nas amostras vítreas e vitrocerâmicas, 80CBO7 e 20CBO7 puras, dopadas com Dy e co-dopadas com Li, num intervalo de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , com passo de 4 cm^{-1} , como descrito na seção 4.3.5. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas de KBr com homogeneização em almofariz de alumina. Todos os espectros foram obtidos em temperatura ambiente.

Na Figura 5.8 estão representados os espectros de absorção IR das amostras vítreas pura, dopada com Dy e co-dopada com Li. Nenhuma alteração significativa foi observada a partir da inclusão de Dy e Li nas concentrações de 0,16 e 1,5 % em massa, respectivamente.

Figura 5.8: Espectro de absorção IR das amostras vítreas: 80CBO7 (pura), dopada com Dy e dopada com Dy e Li.

A absorção no intervalo de 1200-1450 cm^{-1} é geralmente atribuída ao estiramento da ligação B-O da unidade BO_3 , enquanto bandas na região de 850-1100 cm^{-1} , originam-se da vibração de estiramento da ligação B-O da unidade BO_4 tetraédrica. A absorção a aproximadamente 700 cm^{-1} é atribuída a vibração angular da ligação B-O-B do sistema boro-oxigênio em anéis boroxol (B_2O_6) [3,4]. Segundo

Ardelean et al [4], bandas de absorção no IR em torno de 930 e 1360-1400 cm^{-1} , também são devidas à presença de anéis boroxol (B_2O_6) na estrutura de vidros.

As atribuições das bandas observadas, bem como os intervalos de absorção de interesse neste trabalho, encontrados na literatura, estão relatados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Energias de vibração e suas atribuições para o espectro IR das amostras vítreas: 80CBO7 pura, dopada com Dy e dopada com Dy e Li.

Energias (cm^{-1})	Atribuições	Ref.
~700	Vibração angular da ligação B-O-B em anéis boroxol	[4,7]
800-1150	Vibração de estiramento da ligação B-O do tetraedro BO_4	[3]
1200-1450	Vibração de estiramento da ligação B-O da unidade BO_3	[3,4]
~685	Vibração angular da ligação B-O-B em anéis boroxol	a
~907	Vibração de estiramento da ligação B-O da unidade BO_4 em grupos, tri, tetra e pentaboratos.	a
~1399	Vibração de estiramento B-O da unidade BO_3 em diversos anéis boratos	a
2500-3600	Vibração de estiramento O-H	[8]
~2755	Vibração de estiramento O-H	a

a = referente a este trabalho.

São observadas bandas de absorção correspondentes a vibrações do tetraedro BO_4 , confirmando a conversão de átomos de boro com coordenação 3 para 4. A banda de absorção em 2755 cm^{-1} é atribuída à vibração característica de ligações hidroxilas O-H, uma vez que as amostras não foram preparadas em atmosfera controlada. Porém a intensidade desta banda é pequena quando comparada com as

bandas correspondentes às vibrações B-O e nenhuma influência destas ligações hidroxilas na termoluminescência deste composto foi observada.

Os espectros de absorção das amostras vitrocerâmicas 20CBO7 pura, dopada com Dy e Dy,Li são apresentados na Figura 5.9. Assim como para o vidro, a concentração de dopantes adotadas não provocou alterações nos espectros em comparação com a amostra pura.

Figura 5.9: Espectro de absorção no IR das amostras vitrocerâmicas: 20CBO7 pura, dopada com Dy e dopada com Dy e Li.

Na Tabela 5.5 são feitas as atribuições das bandas observadas nos espectros de absorção das amostras vitrocerâmicas apresentados na Figura 5.9.

Tabela 5.5: Energias de vibração e suas atribuições para o espectro IR referente à Figura 5.9.

Energias (cm ⁻¹)	Atribuições	Ref.
630-690	Anéis e/ou cadeias de unidades metaboratos	[3]
700	Vibração angular B-O-B	[7]
	Vibração específica da ligação Ca-O	
690-730	Oxigênio ligante entre dois átomos boro com coordenação 3	[3]
634	Anéis e/ou cadeias de unidades metaboratos	a
700	Vibração angular B-O-B	a
	Vibração específica da ligação Ca-O	
742	Oxigênio ligante entre dois átomos boro com coordenação 3	a
1150	Vibração de estiramento assimétrico B-O da unidade BO ₃ em grupos piroboratos e ortoboratos.	a
1438	Vibração de estiramento B-O da unidade BO ₃ em diversos anéis boratos.	a
2500-3600	Vibração de estiramento O-H	[8]
2677	Vibração de estiramento OH.	a
2856		

a = referente a este trabalho.

No espectro da amostra 20CBO7, pode-se observar uma redução da banda centrada em 907 cm⁻¹ que era presente no espectro da amostra vítrea 80CBO7, o que significa uma redução da presença de átomos boro com coordenação quatro, que formam as unidades estruturais básicas BO₄. E como mostrado na Tabela 5.5, as bandas de vibração presentes na amostra vitrocerâmica 20CBO7 somente foram

atribuídas às vibrações características de unidades BO_3 , comprovando o fenômeno da anomalia do boro.

As pequenas bandas de absorção características da ligação O-H, também foram observadas na vitrocerâmica, porém nenhuma influência destas ligações hidroxilas na termoluminescência da amostra foi detectada.

Figura 5.10: Comparação entre as amostras puras 80CBO7 (vítrea) e 20BO7 (vitrocerâmica).

5.6- Termoluminescência

A resposta termoluminescente de um material dosimétrico com relação a radiação ultravioleta pode ocorrer de duas formas distintas, a emissão pode ser

estimulada a partir da iluminação do material “virgem” com luz UV, ou somente estimulada depois de uma primeira irradiação do espécime com uma radiação ionizante (γ , raios X, β) [9].

A radiação ultravioleta, cuja faixa de comprimento de onda vai de 100 a 400 *nm*, está no limite entre a radiação ionizante e não-ionizante [11], o que significa que esta radiação não possui energia suficiente para causar a ionização dos átomos constituintes dos materiais. Portanto, para os materiais em que a emissão TL é observada por irradiação somente com luz UV, pode-se dizer que a termoluminescência foi produzida a partir da excitação subsequente ao decaimento dos elétrons e buracos. Por outro lado a termoluminescência que somente pode ser induzida por UV, se a amostra for previamente irradiada, pode ser atribuída ao fenômeno da fototransferência de cargas de armadilhas profundas para armadilhas mais rasas [9,10].

As medidas de termoluminescência realizadas neste trabalho foram feitas com o uso de um equipamento Harshaw TLD 3500, utilizando-se uma lâmpada (Hg 500W) como fonte de UV para a irradiação das amostras “virgens”, seguindo o procedimento descrito na seção 4.3.6. As amostras foram moídas em almofariz de alumina e os tamanhos das partículas previamente selecionados com o uso de peneiras e mantidos entre 150-100 Mesh, ou seja, 106-150 μ m. Para os resultados apresentados nas seções 5.6.1, 5.6.2 e na Figura 5.18, a lâmpada para a irradiação permaneceu a uma distância de 16cm das amostras. Para os demais resultados a lâmpada passou por alterações, como descrito na seção 4.3.7, permanecendo à distância de 30cm das amostras.

5.6.1- Medidas preliminares

Inicialmente foram feitas medidas de termoluminescência em todas as composições preparadas, sem dopantes, com o objetivo de determinar a composição mais adequada para o estudo de termoluminescência e dosimetria. Para tanto as amostras foram irradiadas com luz UV por 30 minutos, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 5°C/s e N_2 como atmosfera de medida. As curvas de emissão termoluminescentes são apresentadas na Figura 5.11. Cada curva é resultado de uma média de quatro medidas. Para os resultados apresentados nesta seção a lâmpada estava a uma distância de 16 cm das amostras.

Figura 5.11: Curvas de emissão para as amostras sem dopantes após exposição por 30 min sob luz UV, realizadas em atmosfera de N_2 .

É observado um deslocamento da temperatura de máximo para maiores valores à medida que aumenta a quantidade de CaB_4O_7 nas composições, porém, a amostra CaB_4O_7 pura apresentou uma temperatura de pico menor do que as composições 80CBO7, 60CBO7 e 40CBO7. As emissões TL das amostras 60CBO7 (vítrea) e 40CBO7 (vitrocerâmica) são praticamente idênticas tanto em forma, intensidade ou temperatura de máximo (209°C); estas composições diferem em somente cerca de 3% em mol com relação aos compostos CaO e B_2O_3 . E a amostra vitrocerâmica 20CBO7 foi a que apresentou a maior intensidade TL.

No estudo de termoluminescência do composto CaB_2O_4 , feito por Sangeeta [12,13], a curva de emissão TL apresentou um máximo principal em aproximadamente 92°C , com outros dois picos menores em 137°C e 217°C . Para os resultados da amostra CaB_2O_4 apresentada na Figura 5.11, o máximo de emissão se encontra em 106°C e a presença destes outros dois picos relatados por Sangeeta pode explicar o fato da curva de emissão não tender a zero mesmo em 300°C , o que significa que a emissão ainda está ocorrendo até esta temperatura.

Na Figura 5.12 é apresentada a área sob a curva de emissão como função da porcentagem em massa de CaB_4O_7 . A área sob a curva de emissão é proporcional à concentração de portadores de carga, responsáveis pela termoluminescência.

Figura 5.12: Área sob as curvas TL em função da porcentagem em massa de CaB_4O_7 , a linha pontilhada é somente guia para os olhos.

Com base nos resultados apresentados nas Figuras 5.11 e 5.12, foram escolhidas as amostras 80CBO7(vítrea) com temperatura de máximo em 208°C e 20CBO7 (vitrocerâmica), com máximo de emissão em 133°C , para posterior dopagem e estudo de termoluminescência. A primeira, por apresentar intensidade e temperatura de máximo de emissão interessantes para a aplicação em dosimetria e a segunda, por apresentar maior intensidade em comparação com as outras amostras vitrocerâmicas, apesar da temperatura de máximo de emissão ser menor em comparação com as amostras vítreas.

5.6.2- TL em amostras dopadas

Para as amostras vítreas 80CBO7 e vitrocerâmica 20CBO7 puras, dopadas com Dy e co-dopadas com Li, foram realizadas medidas de termoluminescência utilizando-se o procedimento de irradiação descrito na seção 4.3.7, com o intuito de se observar a influência de tais dopantes sobre a performance TL dos materiais.

Para a realização das medidas os pós foram irradiados por 30 minutos com luz ultravioleta e a lâmpada para irradiação mantida a uma altura de aproximadamente 16 cm da amostra, em atmosfera ambiente.

Na Figura 5.13 são apresentadas as curvas de emissão termoluminescentes obtidas das amostras vítreas 80CBO7 (pura), 80CBO7:Dy e 80CBO7:Dy,Li.

Figura 5.13: Curvas TL para a amostra 80CBO7 pura, dopada com Dy e dopada com Dy e Li.

A curva TL da amostra 80CBO7 pura (Figura 5.13) apresentou um máximo de emissão em torno de 250°C , acompanhado por um ombro em aproximadamente 163°C , que não foi observado na curva de emissão da Figura 5.11, pois este sinal decaiu rapidamente em temperatura ambiente como mostra a Figura 5.14. Além disso, indícios da existência de um pico acima de 400°C pode estar interferindo no sinal em temperaturas menores, contribuindo para um deslocamento do máximo de emissão para maiores temperaturas.

Figura 5.14: Curvas de emissão da amostra 80CBO7 pura após 30 minutos de irradiação com luz UV.

Com relação ao resultado das amostras dopadas (Figura 5.13), também se observa indícios da existência de um segundo pico em temperaturas acima de 400°C , que não pode ser observado nas medidas realizadas em atmosfera de N_2 (Fig. 5.11).

A adição de Dy na matriz vítrea provocou um aumento em torno de 3 vezes com relação a amostra pura. A partir da inclusão de Li como co-dopante foi observado um deslocamento da curva para temperaturas menores e o máximo de emissão que se encontrava em 252°C (amostra 80CBO7:Dy) sofreu um deslocamento de 23°C (amostra 80CBO7:Dy,Li). Nenhuma alteração significativa na intensidade foi observada após a inclusão de Li, somente cerca de 1,06 vezes em relação a amostra dopada com Dy.

Sabe-se que a adição de Li como co-dopante em diferentes materiais luminescentes resulta em aumentos da sua eficiência [13]. O efeito deste íon como co-dopante em alguns compostos termoluminescentes foi estudado por Prokic [15]. Onde observou um aumento da sensibilidade TL em compostos de CaSO_4 , MgB_4O_7 e CaB_4O_7 , dopados com Dy, Tm, Mn ou Tb, causado pela inclusão de Li. Foi também observado que as mudanças nas formas das curvas de emissão, são maiores para concentrações de Li menores do que 1% em massa. Além disso, a adição de Li em compostos policristalinos melhorou as propriedades dosimétricas, enquanto a inclusão de Li em matrizes vítreas não causou alterações significativas na emissão TL.

As curvas de emissão para as amostras vitrocerâmicas 20CBO7 pura, dopada com Dy e co-dopada com Li, obtidas em atmosfera ambiente, são apresentadas na Figura 5.15. Observa-se que a inclusão de Dy na matriz vitrocerâmica causou um grande aumento na intensidade TL do material, sendo cerca de 490 vezes maior do que a intensidade da amostra 20CBO7 pura. Já a inclusão de Li provocou um

aumento de 3,2 vezes na intensidade em comparação com a amostra dopada com Dy.

Figura 5.15: Curvas de emissão para as amostras 20CBO7 pura, 20CBO7:Dy e 20CBO7:Dy,Li.

A curva de emissão da amostra 20CBO7 pura, mostrada em detalhe na Figura 5.15, também dá indícios da existência de um segundo pico em temperaturas maiores. Porém, para as amostras dopadas, não é possível esta observação devido às altas intensidades para o primeiro pico.

O máximo de emissão TL para a vitrocerâmica 20CBO7 dopada com Dy, se encontra em 165°C e após a dopagem com Li é observado um deslocamento de 10°C

para menores temperaturas. O deslocamento observado foi menor para a amostra vitrocerâmica (cerca de 10°C) do que para a amostra vítrea (cerca de 23°C).

Considerando as respostas TL para as amostras dopadas, tanto vítreas quanto vitrocerâmicas, pode-se concluir que os íons Dy e Li atuam como ativadores, criando armadilhas adicionais, porém a eficiência destes dopantes é maior na composição vitrocerâmica, possuindo uma intensidade TL cerca de duas ordens de grandeza maior do que a amostra vítrea contendo os dois íons, Dy e Li, o que concorda com os resultados apresentados por Prokic [15].

A maior eficiência termoluminescente observada após a inclusão de Li, pode ser atribuída a uma melhor incorporação dos íons ativadores ou devido a um melhoramento no processo de transferência de energia [15]. Porém, um estudo mais detalhado sobre a influência do Li como co-dopante nestes compostos, se faz necessário para maiores conclusões. No presente trabalho nos detivemos à caracterização das propriedades dosimétricas.

5.6.3- Termoluminescência espúria

Não somente radiação ionizante e luz podem produzir termoluminescência em alguns materiais, outros estímulos tais com fricção, moagem, reações químicas e até eletricidade estática podem produzir o efeito chamado de “termoluminescência espúria”. Este termo é utilizado para denotar sinais termoluminescentes induzidos sem a irradiação prévia do material. E pode ser observado em compostos como LiF:Mg,Ti, CaSO₄:Dy, Mg₂SiO₄ etc. Deformações mecânicas também podem alterar a eficiência TL [9,10].

Estes fenômenos estão freqüentemente relacionados a efeitos de superfície e são, portanto, muito difíceis de se reproduzir. Muitos fósforos luminescentes exibem a termoluminescência espúria, o que pode causar sérios erros se negligenciada [9,10].

A triboluminescência é o efeito de emissão TL provocado por choque mecânico, que pode ser observado no LiF, apresentando um pico de emissão em aproximadamente a mesma temperatura do pico principal do dosímetro. Quimiluminescência é outro efeito de termoluminescência espúria, que corresponde à emissão de luz devido a excitação resultante de alguma reação química. Por exemplo, água (no caso do LiF) ou oxigênio [10].

Como a TL induzida sem radiação é primariamente um fenômeno de superfície, se torna um problema maior para as amostras em forma de pó. Efeitos induzidos por oxigênio podem ser eliminados com o uso de atmosferas livres de oxigênio, como nitrogênio. O N₂ é preferido a outros gases (ex. Argônio) devido a sua mais alta condutividade térmica [9,10].

5.6.4- A influência da atmosfera

A partir de medidas realizadas num intervalo de temperatura de 50°C a 500°C, um segundo pico de emissão termoluminescente foi observado nas amostras vítrea e vitrocerâmica em torno de 400°C, confirmando as suspeitas anteriores. Porém um comportamento anômalo foi atribuído a este segundo pico, como pode ser visto na Figura 5.16, que ilustra as curvas de emissão para a amostra vítrea 80CBO7:Dy,Li, sob diferentes tempos de exposição à radiação ultravioleta.

Figura 5.16: Curvas de emissão para a amostra vítrea 80CBO7:Dy,Li, sob diferentes tempos de irradiação com UV, mostrando a existência de um segundo pico em torno de 400 $^{\circ}\text{C}$, lâmpada a 30cm.

A intensidade de emissão TL para o primeiro pico aumenta para maiores tempos de irradiação com luz UV, o que implica que a população de portadores de carga nos centros responsáveis por esta emissão tem aumentado. Já o segundo pico parece não sentir influência do tempo de exposição à radiação ultravioleta. Além disso, devido à proximidade na posição dos picos, não deve ser descartada a hipótese do segundo pico interferir no primeiro.

Este fato levou a realização de medidas das amostras sem nenhuma irradiação prévia sob duas diferentes atmosferas, com o intuito de se determinar se este segundo pico poderia ser atribuído à termoluminescência espúria do material.

Os resultados obtidos para amostras 80CBO7:Dy,Li e 20CBO7:Dy,Li, 40 dias após moagem, sem irradiação prévia em diferentes atmosferas são apresentados na Figura 5.17 (a) e (b), respectivamente.

Figura 5.17: Curvas de emissão para: (a) 80CBO7:Dy,Li (vítrea) e (b) 20CBO7:Dy,Li (vitrocerâmica), sem irradiação prévia, em diferentes atmosferas, lâmpada a 30cm.

Os resultados mostrados confirmam a suspeita de que o segundo pico de emissão era devido a termoluminescência espúria do material, uma vez que eles ocorrem sem a irradiação prévia e não podem ser detectados sob atmosfera inerte de N₂. Porém como já mencionado na seção 5.6.3, este fenômeno é de difícil reprodução, o que torna ainda mais difícil qualquer análise ou conclusão sobre sua possível causa.

A Figura 5.18 apresenta o resultado de medidas feitas para a amostra vitrocerâmica 20CBO7:Dy,Li, que foi irradiada por 30 minutos com luz UV e armazenada em ambiente escuro. As medidas foram feitas após 13 e 39 dias

decorridos da irradiação. Os resultados sob duas diferentes atmosferas, mostram que o primeiro pico de emissão não sofre nenhuma influência do sinal espúrio, pois estes picos se encontram bem isolados, além da intensidade TL do primeiro pico ser muito maior do que a do segundo.

Figura 5.18: Curvas de emissão TL para a amostra vitrocerâmica 20CBO7:Dy,Li, após 13 e 39 dias da irradiação, medida em diferentes atmosferas, lâmpada a 16cm.

Com base nestes resultados pode-se concluir que a caracterização termoluminescente para a amostra vitrocerâmica independe da atmosfera de medida, uma vez que nenhuma influência do sinal espúrio sobre o primeiro pico foi observada. Já para a amostra vítrea, a caracterização TL deve ser feita com a

utilização de uma atmosfera inerte. Pois, a influência do sinal espúrio sobre o primeiro pico pode comprometer os resultados.

Nas seções seguintes serão descritos os resultados das caracterizações termoluminescentes da amostra vitrocerâmica 20CBO7:Dy,Li, escolhida para a realização deste trabalho por apresentar um sinal TL muito intenso e não apresentar influência do sinal de termoluminescência espúria. A caracterização TL da amostra vítrea em atmosfera inerte será proposta em trabalhos futuros.

5.6.5- Caracterização da amostra vitrocerâmica

As medidas de termoluminescência para a amostra vitrocerâmica 20CBO7:Dy,Li, foram realizadas num intervalo de temperatura de 50°C a 400°C, pois o comportamento do segundo pico de emissão não era de interesse para o objetivo do trabalho, logo, as curvas só mostram a emissão correspondente ao primeiro pico TL. Uma taxa de aquecimento de 5°C/s e irradiação com luz ultravioleta foi utilizada para a realização das medidas. As amostras foram caracterizadas na forma de pó, com tamanho de partículas entre 106 e 150 µm. A lâmpada para irradiação foi mantida a 30cm das amostras.

5.6.6- O efeito do tratamento térmico

Uma grande vantagem e facilidade dos materiais TL é o fato de serem utilizados inúmeras vezes, sem perda de suas propriedades dosimétricas. Para isso, são indicados tratamentos térmicos, específicos para cada material, que restauram as

suas propriedades originais, isto é, eliminam sinais residuais, permitindo a sua reutilização. Existem diferentes tipos de tratamentos: pré ou pós-irradiação, com ou sem resfriamento rápido; ou ainda a combinação de diferentes tratamentos térmicos.

Diversos tratamentos térmicos são aplicados a dosímetros termoluminescentes (TLD's) comerciais, de modo a aumentar a sensibilidade TL, reduzir sinais em temperaturas menores do que o pico principal, que são indesejáveis para dosimetria, estabilizar o sinal ou tão somente para eliminar alguma termoluminescência residual antes da reutilização do dosímetro.

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, pois isto pode alterar a distribuição de defeitos, responsáveis pela termoluminescência e conseqüentemente alterando a sensibilidade do material [9].

No presente trabalho foram feitos tratamentos térmicos pré-irradiação de apenas uma etapa, sob duas formas de resfriamento, pois não se fez necessário nenhum tratamento após a irradiação para eliminação de sinais indesejáveis em temperaturas menores do que a do pico principal.

Os tratamentos térmicos foram feitos nas temperaturas de 200°C, 300°C e 400°C em placa de platina, com um tempo de permanência de 1 hora em cada temperatura. As amostras tratadas em 300°C foram submetidas a dois processos de resfriamento, uma vez que a esta temperatura nenhuma emissão referente ao primeiro pico foi observada, garantindo a eliminação de qualquer TL residual. O

resfriamento lento, onde a amostra permaneceu dentro do forno até chegar à temperatura ambiente, foi denominado de RL e o resfriamento rápido, onde a amostra foi retirada do forno chegando rapidamente à temperatura ambiente foi denominado RR.

Na Figura 5.19 podem ser observadas as curvas de emissão da amostra vitrocerâmica 20CBO7:Dy,Li, sob diferentes tratamentos térmicos. Todos os tratamentos promoveram um aumento na intensidade do sinal, porém o tratamento em 300°C RR foi o que proporcionou uma maior intensidade do sinal TL. O pico em 430°C não pode ser observado devido a alta intensidade do primeiro pico.

Figura 5.19: Curvas de emissão para diferentes tratamentos térmicos pré-irradiação.

A mudança na intensidade TL pode estar associada a processos que ocorrem dentro dos centros luminescentes (ou ativadores), bem como a alteração da distribuição de armadilhas [9]. Um tratamento térmico seguido do resfriamento rápido pode ser mais eficiente na alteração da distribuição de armadilhas do que no caso de um resfriamento lento, onde pode se ter tempo suficiente para que a distribuição de armadilhas volte à sua configuração original.

O tratamento térmico a 300°C por 1 hora, seguido de um resfriamento rápido foi, então, escolhido para ser usado para “zerar” o sinal TL do material antes de sua reutilização.

5.6.7- Diferentes taxas de aquecimento

Para o estudo de termoluminescência de um material, é necessário analisar a emissão TL do mesmo sob diferentes taxas, de forma a adotar a que possibilite uma boa visualização dos detalhes da curva. Taxas lentas proporcionam uma melhor separação de picos, devido a uma menor influência do gradiente de temperatura nas amostras.

Fatores importantes na caracterização de um dosímetro como a temperatura de máximo de emissão e a sensibilidade TL, que é definida como a intensidade do sinal por unidade de dose de radiação absorvida, são dependentes da taxa de aquecimento utilizada durante as leituras do sinal [9,10].

Três diferentes taxas de aquecimento foram utilizadas em medidas TL para a amostra 20CBO7:Dy,Li que foi previamente irradiada por 30 minutos com luz UV.

Os resultados são apresentados na Figura 5.20. Nota-se um deslocamento das curvas para maiores valores de temperatura com o aumento da taxa de aquecimento.

Figura 5.20: Curvas de emissão da amostra vitrocerâmica 20CBO7:Dy,Li sob diferentes taxas de aquecimento.

Como esperado, as medidas realizadas sob maiores taxas deslocam a posição dos picos por cerca de 10°C à medida que se aumenta o valor da taxa de aquecimento. Este efeito é causado pelo gradiente de temperatura entre o material aquecido (porta amostra) e a superfície emissora.

5.6.8- Curva de calibração

Uma importante propriedade que um detetor TLD deve exibir é uma resposta linear entre a intensidade TL e a dose de radiação recebida. Em alguns materiais

termoluminescentes a quantidade de luz emitida cresce inicialmente de forma linear com a dose de radiação absorvida, 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*. Na Figura 5.21 observa-se 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.

Figura 5.21: Representação esquemática do crescimento do sinal TL com a dose, extraída de [16].

A maioria dos materiais termoluminescentes exibe um crescimento não linear da intensidade TL para determinados intervalos de dose absorvida. 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 detetor TLD não necessariamente inviabiliza a sua utilização. Entretanto, uma calibração cuidadosa precisa ser efetuada e as correções necessárias acarretam em erros adicionais [9].

Para a determinação da região de linearidade em função do tempo de exposição a luz UV, amostras vitrocerâmicas 20CBO7:Dy,Li na forma de pó foram submetidas a diferentes tempos de irradiação. O perfil das curvas de emissão num intervalo de 5 a 110 minutos de irradiação pode ser observado na Figura 5.22.

Figura 5.22: Curvas de emissão TL para diferentes tempos de irradiação com UV.

Nenhuma alteração significativa foi observada na forma das curvas de emissão. A temperatura de máximo se manteve em torno de 166°C .

A curva de calibração, ou seja, a área sob a curva de emissão TL em função do tempo de exposição à luz UV, é apresentada na Figura 5.23.

Figura 5.23: Resposta TL como função do tempo de exposição à radiação ultravioleta para a amostra vitrocerâmica 20CBO7:Dy,Li, a linha pontilhada é somente guia para os olhos.

A região de linearidade pode ser observada de 5 a 70 minutos de irradiação e partir deste ponto um comportamento de saturação da curva, que corresponde a um preenchimento total das armadilhas responsáveis pela emissão termoluminescentes.

Noh A. M. *et al* [17], em sua investigação sobre a potencialidade de alguns TLD's comerciais como dosímetros UV, classificaram os diferentes materiais em três grupos quanto à resposta TL: não sensíveis, sensíveis (que apresentaram um

intervalo linear dentro de 5 a 120 minutos) e altamente sensíveis (que apresentaram saturação dentro de 5 minutos de exposição) à radiação ultravioleta.

Com base nos resultados apresentados por Noh A.M. et al, podemos classificar a amostra 20CBO7:Dy,Li como pertencente ao grupo dos materiais sensíveis à radiação UV, apresentando altíssimas intensidades de emissão TL, como mostrado na Figura 5.22.

5.6.9- Decaimento térmico e decaimento óptico

Uma importante consideração na escolha de um detetor TLD é a estabilidade do sinal TL no ambiente em que este dosímetro será utilizado. Se o sinal TL de um determinado material é instável ao longo do tempo, ou seja, se decai com o tempo decorrido após a irradiação, diz-se que o sinal sofreu um decaimento. Isso pode ocorrer por vários motivos, sendo a temperatura a causa mais importante. Ao decaimento que o material sofre em função da temperatura, dá-se o nome de decaimento térmico. A luz também pode provocar um decaimento do sinal, sendo chamado de decaimento óptico. E a diminuição do sinal TL provocada por outros motivos, é chamada de decaimento anômalo [9].

As curvas de decaimento térmico e óptico foram obtidas em função da área sob a curva de emissão TL.

A Figura 5.24 ilustra o comportamento do sinal TL da amostra 20CBO7:Dy,Li, após ser irradiada por 30 minutos com luz UV e armazenada em ambiente escuro, em temperatura ambiente por um período de 39 dias decorrentes da irradiação.

Figura 5.24: Decaimento térmico para um tempo de armazenamento de 39 dias em ambiente escuro após 30 minutos de irradiação com luz UV, a curva pontilhada é somente guia para os olhos.

O decaimento observado no sinal TL foi de 40% após 4 dias de armazenamento e a partir daí permaneceu estável até o final dos 39 dias. O decaimento térmico de dosímetros comerciais, após irradiação com luz UV, foi avaliado por Noh A. M. et al [17], sendo por exemplo, de 30% em 3 horas para o $\text{CaF}_2\text{:Dy}$ (TLD-200), ou ainda, 40% em 3 horas para o $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ (TLD-900).

Para verificar qualquer influência da luz visível no sinal TL, uma quantidade da amostra vitrocerâmica 20CBO7:Dy,Li em forma de pó foi irradiada por 30 minutos com luz UV e armazenada em ambiente de laboratório, exposto a luz (lâmpada fluorescente) por um período de 2,3 dias (Figura 5.25).

Figura 5.25: Decaimento óptico da amostra 20CBO7:Dy,Li irradiada por 30 min. com luz UV, para um tempo de armazenamento de 2,3 dias, a linha pontilhada é somente guia para os olhos.

Pela análise da figura acima, podemos concluir que a amostra vitrocerâmica 20CBO7:Dy,Li apresentou um decaimento óptico em torno de 22% por influência da luz. O resultado encontrado é similar ao decaimento óptico observado em dosímetros comerciais, TLD-200 ($\text{CaF}_2\text{:Dy}$) e TLD-900 ($\text{CaSO}_4\text{:Dy}$), sendo de 20% após 20 minutos de exposição à luz (lâmpada 100W) para os dois dosímetros.

Os resultados apresentados nesta seção são sumarizados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Comparação entre os decaimentos térmicos e ópticos, observados para a amostra 20CBO7:Dy,Li e dosímetros comerciais, após irradiação com luz UV.

Material	Decaimento térmico	Decaimento óptico	Ref.
CaSO ₄ :Dy (TLD-900)	40% em 3 horas	20% em 20 minutos	[17]
CaF ₂ :Dy (TLD-200)	30% em 3 horas	20% em 20 minutos	[17]
20CBO7:Dy,Li	40% em 4 dias	22% em 4 horas	a

a= referente a este trabalho.

5.6.10- Reprodutibilidade do sinal TL.

Um dos requerimentos sobre os dosímetros termoluminescente é a possibilidade de sua reutilização. Portanto, é necessário analisar a resposta TL do material à medida que sucessivas leituras são realizadas, pois é necessário que não ocorram grandes variações na intensidade TL do mesmo.

Para um período de utilização de um ano, são realizados em procedimentos de rotina, ciclos de 11 medidas que correspondem a leituras mensais do dosímetro.

Com o objetivo de verificar a reprodutibilidade do sinal TL da amostra vitrocerâmica 20CBO7:Dy,Li, foram feitos 11 ciclos de leitura, ou seja: tratamento térmico em 300°C/1h, irradiação por 30 minutos com luz UV e em seguida a leitura do sinal TL. Uma quantidade de pó mais que suficiente para os 11 ciclos de leitura foi utilizado, onde somente era retirada a quantidade necessária para uma média de 4 medidas para cada leitura, o restante do pó seguia todo o processo para o novo ciclo de medida. O gráfico da Figura 5.26 apresenta o resultado obtido; o desvio padrão foi de cerca de 8,6%.

Figura 5.26: Reprodutibilidade do sinal TL da amostra 20CBO7:Dy,Li para 11 ciclos de leitura.

A magnitude da variação no sinal TL depende da tolerância aceitável para cada aplicação (dosimetria pessoal, clínica etc.). A variação na resposta termoluminescente do LiF, utilizando o padrão de reutilização recomendado pelo fabricante, pode chegar a até 18,7% [16].

5.6.11- Cinética termoluminescente.

A partir das curvas de emissão termoluminescentes é possível extrair dados que possibilitam o cálculo de parâmetros cinéticos que são associados aos processos de transferência de carga no material. Os resultados a partir da utilização de alguns métodos serão descritos nesta subseção.

Com o intuito de verificar se o pico TL da amostra 20CBO7:Dy,Li poderia ser formado por mais de um pico, o primeiro método a ser utilizado foi o de aquecimentos parciais, que apenas prediz a ordem cinética e a quantidade de picos presentes sob uma determinada curva de emissão TL. A amostra em forma de pó, com tamanho de partículas entre 106-150 μ m, foi irradiada por 30 minutos com luz UV. As curvas foram obtidas a uma taxa de aquecimento de 5°C/s. A amostra é aquecida até a temperatura T_{STOP} , resfriada à taxa de 5°C/s e a curva de emissão é então obtida. A temperatura de máximo T_M é anotada e o processo é repetido para um novo T_{STOP} .

O resultado obtido por tal método é apresentado na Figura 5.27. Três regiões podem ser observadas no gráfico. A primeira região, identificada pela curva em preto (pontilhada), apresentou valores de T_M próximos, o método foi aplicado em intervalos de 3°C. Um patamar pode ser observado à temperatura de 170°C, o que segundo McKeever [9], indica a presença de um pico com cinética termoluminescente de primeira ordem. Para os outros pontos o intervalo de T_{STOP} foi de 10°C.

Uma segunda região da curva foi identificada pelo círculo em azul em que foi possível observar um deslocamento do máximo de emissão para maiores valores de temperatura, podendo indicar a presença de outro pico, porém não foi possível a determinação da ordem cinética.

À medida que o tratamento térmico é realizado até T_{STOP} , portadores de carga são desarmadilhados, de forma que o pico de emissão se desloca para temperaturas mais elevadas e o comportamento crescente da curva foi representado

pela terceira região (curva em vermelho). Um ajuste linear foi feito e obteve-se uma reta com coeficiente angular de 1.15 ± 0.04 , o que segundo McKeever [9], representa picos muito próximos em uma distribuição quase contínua de energia.

Figura 5.27: Curva $T_M \times T_{STOP}$ para a amostra 20CBO7:Dy,Li irradiada com luz UV por 30 minutos.

O segundo método utilizado foi o da subida inicial, de modo a obter a energia de ativação dos picos TL. Para entender o método consideramos um caso mais simples (cinética de primeira ordem), de acordo com o Modelo de Garlick e Gibson [9], onde:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = ns \exp(-E/kT) \quad (5.2)$$

Se a temperatura T para a qual o espécime é aquecido for suficientemente pequena para que n seja constante, a equação 5.1 se torna independente da ordem cinética: $I(t) = cte \times \exp(-E/kT)$.

O logaritmo natural da intensidade inicial do sinal TL ($\sim 5\%$ do máximo, para que n seja aproximadamente constante) é “plotado” contra o inverso da temperatura. Um ajuste linear é feito e o módulo do coeficiente angular dá a energia de ativação E , que é proporcional à profundidade de armadilhas dos portadores de carga, tornando possível construir um gráfico de E x T . Obtendo-se a energia de ativação (E) como função de T_{STOP} é possível, em alguns casos identificar a quantidade de picos existentes sob a curva de emissão.

Este método é complementar ao método de aquecimentos parciais. O resultado obtido é apresentado na Figura 5.28, onde a barra de erro para cada ponto corresponde ao erro no ajuste da curva. Os valores das barras de erro são maiores para maiores valores de E , devido as baixas intensidades das curvas de emissão TL, dificultando o ajuste da reta.

Os dados indicam o valor de energia de ativação de $(0,97 \pm 0,01 \text{ eV})$ para o primeiro pico, um segundo valor de $1,06 \pm 0,02 \text{ eV}$ ($130^\circ\text{C} < T_{STOP} < 160^\circ\text{C}$), para o segundo pico, que não pôde ser identificado pelo método anterior e a partir daí um crescente aumento da energia de ativação.

Figura 5.28: Energia de ativação, obtida com o método da subida inicial, para o sinal TL da amostra 20CBO7:Dy,Li.

Conclui-se que o pico de emissão termoluminescente da amostra 20CBO7:Dy,Li é proveniente da sobreposição de mais de um pico, sendo o primeiro pico com cinética de primeira ordem ($E_1=0,97\pm0,01$ eV), um segundo pico ($E_2=1,06\pm0,02$ eV) que provavelmente apresenta cinética de segunda ordem, uma vez que a temperatura de máximo T_M se desloca com o aumento de T_{STOP} e uma distribuição quase contínua de armadilhas proporcionando um crescente aumento na energia de ativação.

5.7- Referências bibliográficas

- [1] SHELBY J.E. *Introduction to glass science and technology*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997.
- [2] TOROPOV N. A., et al. *Handbook of phase diagram of silicates systems*. Binary systems, (1972). Nauka Press, Leningrad. v.1, 1972.
- [3] KAMTISOS E.I., KARAKASSIDES M.A., CHRYSSIKOS G.D. *Vibrational spectra of magnesium-sodium-borate glasses. 2. Raman and mid-infrared investigation of the network structure*. J. Phys. Chem., v.91, p.1073-7079, 1987.
- [4] ARDELEAN I. et al. *The structural study of Fe_2O_3 - TeO_2 - B_2O_3 - SrF_2 glasses by EPR and IR spectroscopies*. Mod. Phys. Lett. B, v.14 n.17 & 18, p.653-661, 2000.
- [5] ARDELEAN I., PASCUTA P. *Comparative vibrational study of xFe_2O_3 .(1-x)[$3B_2O_3$.MO] ($MO \Rightarrow CaO$ or CaF_2) glass systems*. Mat. Lett., v.58, p.3499-3502, 2004.
- [6] CHRYSSIKOS G.D., KAMITSOS E.I., YIANNPOULOS. *Towards a structural interpretation of fragility and decoupling trends in borate systems*. J. Non-Cryst. Solids, v.196, p.244-248, 1996.
- [7] ARDELEAN I., PASCUTA P. *Structural study of Fe_2O_3 - B_2O_3 - CaO glasses by IR spectroscopy*. Mod. Phys. Lett. B, v.16, n.21, p.815-819, 2002.
- [8] J. W. ROBINSON. *Handbook of Spectroscopy*. C.R.C. Press, v.2, p.79, fig. 66.
- [9] MCKEEVER S.W.S. *Thermoluminescence of solids*. New York, Cambridge University Press, (1985).
- [10] HOROWITZ Y.S. *Thermoluminescence and thermoluminescent dosimetry*. Florida CRC Press, v. 1, 1984.
- [11] OKUNO E., VILELA M.A.C. *Radiação ultravioleta: características e efeitos*. Temas atuais de Física. Ed. Livraria da Física, Sociedade Brasileira de Física, 2005.
- [12] SANGEETA, SARBHARWAL S.C. *Thermally stimulated luminescence from alkaline earth borates*. J. Lumin., v.104, p.267-271, 2003.

- [13] SANGEETA, SABHARWAL S.C. *Kinetics of thermally stimulated luminescence from alkaline earth borates*. J. Lumin., v.109, p.69-74, 2004.
- [14] HATAYAMA T., FUKUMOTO S., IBUKI S. *Photoluminescence on Li co-doped ZnS:Tm phosphor*. J. Appl. Phys., v.31, p.3383, 1992.
- [15] PROKIC M. *Effect of lithium co-dopant on the thermoluminescence response of some phosphors*. Appl. Rad. and Isotopes, v.52, p.97-103, 2002.
- [16] SANTOS C. N. *Estudo de vidros metafosfatos do sistema KPO_3 - $Al(PO_3)_3$ e sua aplicação em dosimetria termoluminescente*. Dissertação de mestrado, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2003.
- [17] NOH A.M., et al, *Investigation of some commercial TLD chips/discs as UV dosimeters*. Rad. Phys. Chem., v.61, p.497-499, 2001.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÃO

6.1- Conclusão

As propriedades térmicas e estruturais do sistema $x\text{CaB}_4\text{O}_7-(100-x)\text{CaB}_2\text{O}_4$, com x variando de 0 a 100 % em massa, foram avaliadas. Pelo método de fusão e moldagem, foram obtidas amostras vítreas e vitrocerâmicas; entre as amostras sem dopantes, as composições 80CBO7 (vítrea) e 20CBO7 (vitrocerâmica) apresentaram as melhores respostas termoluminescentes (TL). A inclusão do íon Dy como dopante e Li como co-dopante aumentou a eficiência TL destas duas composições.

As medidas de absorção no IR das amostras 80CBO7:Dy,Li e 20CBO7:Dy,Li, permitiram a identificação dos modos de vibração característicos das ligações B-O. A presença de unidades BO_4 no espectro da amostra vítrea confirmou a mudança de coordenação dos átomos boro de 3 para 4, como consequência da conversão de triângulos BO_3 em tetraedros BO_4 . Já para a amostra vitrocerâmica 20CBO7:Dy,Li somente foram identificadas vibrações características das unidades básicas BO_3 , confirmando o fenômeno de anomalia do boro.

A fase cristalina presente nas amostras vitrocerâmicas foi determinada por difratometria de raios X e identificada como fase única CaB_2O_4 .

A presença de um sinal atribuído à termoluminescência espúria nas curvas de emissão da amostra vítrea 80CBO7:Dy,Li, não permitiu a caracterização da mesma em atmosfera ambiente. A composição vitrocerâmica 20CBO7:Dy,Li, também apresentou um pico de termoluminescência espúria, porém nenhuma influência desse pico sobre o sinal TL foi identificado e a investigação das propriedades dosimétricas foi realizada em atmosfera ambiente. Este estudo mostrou uma resposta linear num intervalo de 5 a 70

minutos de exposição à radiação ultravioleta e uma boa reprodutibilidade do sinal TL mostrando ser um material promissor para a utilização em dosimetria.

A partir dos métodos de aquecimentos parciais e da subida inicial, utilizados de forma complementar foi possível concluir que o pico de emissão termoluminescente da amostra 20CBO7:Dy,Li é proveniente da sobreposição de mais de um pico, sendo o primeiro proveniente de cinética de primeira ordem, um segundo pico, que provavelmente apresenta cinética de segunda ordem, uma vez que a temperatura de máximo T_M se desloca com o aumento de T_{STOP} e uma distribuição quase contínua de armadilhas proporcionando um crescente aumento na energia de ativação.

6.2- Sugestões para trabalhos futuros

Para investigações futuras, sugerimos o estudo mais detalhado das propriedades dosimétricas da amostra vítrea 20CBO7:Dy,Li em atmosfera inerte de N_2 , de forma a eliminar qualquer sinal espúrio. A caracterização final de um dosímetro UV da composição vitrocerâmica 20CBO7:Dy,Li e também a investigação das propriedades termoluminescentes das duas composições 20CBO7:Dy,Li e 80CBO7:Dy,Li, com o uso de fontes de radiação ionizantes como raios X e raios γ .

6.3- Produção bibliográfica

6.3.1- Artigos em periódicos

- Rojas S.S., Yukimitu K., Camargo A.S.S., Nunes, L.A.O., Hernandez A.C.; *Pure and doped calcium borate glass system for thermoluminescent dosimeter*. **Journal of Non-Crystalline Solids**, artigo submetido, novembro, 2005.
- Delben J.R.J., Rojas S.S., Miazato K., Melnikov P., Cardoso C.X., Job A., Delben A.A.S.T.; *Chlorine evolution during the fusion of chlorofluoroindate glasses*. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.79, n.2, p.469-472, 2005.

6.3.2- Resumos em anais de eventos

- Rojas S.S., Yukimitu K., Camargo A.S.S., Nunes, L.A.O., Hernandez A.C.; *New glasses compositions from calcium tetra and metaborate for thermoluminescent dosimeter*. In: III INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NON-CRYSTALLINE SOLIDS, 2005, Maringá-PR.
- Rojas S.S., Hernandez A.C.; *Propriedades térmicas e estruturais do sistema $\text{CaB}_4\text{O}_7\text{-CaB}_2\text{O}_4$ visando o desenvolvimento de dosímetro termoluminescente*. In: I ENCONTRO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE MATO GROSSO DO SUL, 2005, Campo Grande-MS.
- Rojas S.S., Yukimitu K., Mastelaro V.R., Hernandez A.C.; *Calcium borate glass-ceramic for clinical and environment dosimeter*. In: VI ENCONTRO NACIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS E 4TH INTERNATIONAL SCHOOL ON CRYSTAL GROWTH AND ADVANCED MATERIALS, 2005, Ilha Solteira-SP.

- Rojas S.S., Mastelaro V.R., Hernandez A.C; *Calcium borate glasses and glass-ceramic for medical and environment dosimeters*. In: BRAZILIAN MRS MEETING 2004 - III ENCONTRO DA SBPMAT - SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA EM MATERIAIS, 2004, Foz do Iguaçu-PR.