

ALEXANDRE VENTIERI

**SÍNTESE DE POLICRISTAIS NANOESTRUTURADOS DE  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
DOPADOS COM TITÂNIO E TÉRPIO PARA USO EM DOSIMETRIA  
DAS RADIAÇÕES IONIZANTES**

SÃO PAULO  
2011

ALEXANDRE VENTIERI

**SÍNTESE DE POLICRISTAIS NANOESTRUTURADOS DE  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
DOPADOS COM TITÂNIO E TÉRPIO PARA USO EM DOSIMETRIA  
DAS RADIAÇÕES IONIZANTES .**

Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de  
São Paulo para obtenção do título  
de Mestre em Engenharia

SÃO PAULO

2011

ALEXANDRE VENTIERI

SÍNTESE DE POLICRISTAIS NANOESTRUTURADOS DE  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
DOPADOS COM TITÂNIO E TÉRPIO PARA USO EM DOSIMETRIA  
DAS RADIAÇÕES IONIZANTES

Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de  
São Paulo para obtenção do título  
de Mestre em Engenharia

Área de Concentração:  
Engenharia Elétrica

Orientadora:  
Prof<sup>ª</sup>.Dra.Sonia Hatsue Tatumi

SÃO PAULO

2011

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus de todo meu coração e alma por sua imensa misericórdia e piedade em minha vida, pela sua graça maravilhosa e por ter preparado muito mais do que meus pensamentos um dia puderam alcançar e meus olhos puderam enxergar.

À minha **família** pelo apoio e orações, e aos queridos Libinha(em nossos corações) e Mary, Flá, Deme e Bete, Raffa e Gi, Giovanni e Rebecca, Vivaldo e Soeni, Gustavo, Jason e Belinha, Paulinho e Lais, Shiva e a tantos outros os meus imensuráveis agradecimentos.

À minha orientadora, pela oportunidade, credibilidade depositada, paciência, calma, liberdade de pesquisa e raciocínio, sinceridade, amizade e incentivo a cada momento desta pesquisa e a cada instante convivido.

Ao Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>o</sup>. Juan Carlos Ramirez Mittani pelo auxílio nas técnicas de análises, explicações teóricas, idéias, observações e participações em todo andamento desta pesquisa.

A todos os colegas, **sem exceções**, do Laboratório de Vidros e Datação, incluindo o Dr. Manuel Sanchez Espinnoza por compartilhar detalhes da técnica desde minha iniciação científica.

A todos os colegas do apoio técnico da FATEC-SP da USP e do IPEN.

Àqueles que vibraram positivamente com nossas conquistas, estenderam suas mãos em nossas dificuldades e choraram conosco em nossos fracassos.

**Deus abençoe a todos.**

**“E Jesus disse-lhe: Se tu podes crer,  
tudo é possível ao que crê;”**

**S. Marcos capítulo 9, verso 23,  
Bíblia Sagrada.**

## RESUMO

Neste projeto foram sintetizados, através da técnica sol-gel, policristais de alumina dopada com Tórbio e Titânio para uso como dosímetros de radiações ionizantes. Os efeitos da temperatura de calcinação, e concentrações de dopantes no sinal luminescente dos policristais foram investigados. Difractogramas de Raios-X revelaram amostras altamente cristalinas, de composições  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (corundum),  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (Aluminato de Tórbio-TbAG) e  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  (Titanato de alumínio) para as amostras produzidas. Imagens de MEV e TEM mostraram a incorporação na forma de nanopartículas sinterizadas na superfície dos grãos para as amostras dopadas com 3,5 mol% de Óxido de Titânio e 2,5 mol% de Cloreto de Tórbio, concentrações que incrementaram o sinal luminescente em até 125 vezes e partir das quais observa-se o fenômeno de *concentration quenching*. Além disso, as dopagens criaram picos termoluminescentes em 300 °C e 350 °C, e 280 °C e 350 °C para titânio e tórbio respectivamente. Aumento nas dimensões dos grãos da alumina pura em 50  $\mu\text{m}$ , com o incremento da temperatura de calcinação na faixa entre 1200 °C e 1600 °C também foi observado. Análises de Termoluminescência e Luminescência Ópticamente Estimulada revelaram que a ativação do sistema luminescente se dá em temperaturas de 1600°C e contribuem para aumento do sinal, rampas de aquecimento e resfriamento de 3 °C/min e tempo permanência em patamar de 240 minutos. Estudo utilizando pré-doses de irradiação com radiação- $\gamma$  mostraram sensibilização do pico principal das amostras, situado em 190 °C, possibilitando detecção de doses de 150  $\mu\text{Gy}$  e 270  $\mu\text{Gy}$  para a TL e LOE respectivamente após pré-doses de 10 kGy e tratamento térmico em 600 °C. Irradiações com raios-x em diferentes níveis de energia mostraram baixa dependência das amostras e análises de espectros termoluminescentes revelaram fortes emissões na região visível centrada em 450 nm e 470 nm para os compostos envolvendo os dopantes Tórbio e Titânio respectivamente.

Palavras-chave: Alumina. Dosimetria. Sol-Gel. Radiações Ionizantes

## ABSTRACT

In this work, Terbium and Titanium doped alumina samples were synthesized by sol-gel techniques, for radiation dosimetric applications. Effects on samples luminescence response in different calcinations temperatures and dopants concentrations were investigated. X-ray diffraction patterns showed  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (corundum),  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (TbAG) and  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ (aluminum titanium oxide) polycrystals compounds. TEM and SEM images revealed the nanoparticles presence on alumina surface grains of doped samples with 3.5 mol% of Titanium Oxide and 2.5 mol% of Terbium Chloride concentrations, which incremented the signal luminescence about 125 times and for higher concentrations luminescence quenching can be observed. Moreover, Titanium and Terbium created luminescent peaks at 300 °C e 350 °C and 280 °C and 350 °C, respectively. The size grains changed with the temperature calcinations, it was estimated in 50  $\mu\text{m}$  between 1200 °C and 1600 °C. Thermoluminescence and Optically Stimulated Luminescence were observed for samples calcinated at 1600 °C. Pre-dose of  $\gamma$ -irradiation changed the sensitivity of 190 °C TL peak and the minimum detectably dose values were 150  $\mu\text{Gy}$  and 270  $\mu\text{Gy}$  for TL and OSL, respectively, after pre-dose of 10 KGy and annealing of 600 °C. Low energy dependence was noted using different X-ray energies for a dose of 3 Gy. TL Spectral showed high emissions on visible spectra with maximum intensity at 470 nm for Titanium doped samples and 450 nm for Terbium doped samples.

Keywords: Alumina. Dosimetry. Sol-Gel. Ionizing Radiation.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- FIGURA 1.1- MODELO RANDALL-WILKINS ADAPTADO DE A.J.J. BOS – 2001, ONDE EF É O NÍVEL DE FERMI, T E R REPRESENTAM ARMADILHAS DE ELÉTRONS E CENTROS DE RECOMBINAÇÃO RESPECTIVAMENTE. EM (A) OCORRE A GERAÇÃO DE ELÉTRONS E LACUNAS EM (B) O ARMADILHAMENTO DOS MESMOS EM (C) LIBERAÇÃO DO ELÉTRON DEVIDO À ESTIMULAÇÃO TÉRMICA E EM (D) A RECOMBINAÇÃO DOS MESMOS. OS CÍRCULOS PRETOS REPRESENTAM OS ELÉTRONS E OS BRANCOS AS LACUNAS. ....28
- FIGURA 1.2- A CURVA I MOSTRA UM EXEMPLO DE PICO DE 1º ORDEM AJUSTADO POR RANDALL E WILKINS, JÁ A CURVA II MOSTRA O EXEMPLO DE PICO DE 2º ORDEM AJUSTADO POR GARLICK E GIBSON. AMBAS AS CURVAS FORAM SIMULADAS COM  $E=0,4$  eV COM FATORES DE FREQUÊNCIA DE  $10^{10} \text{ s}^{-1}$  E  $10^{-11} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$  PARA AS CURVAS I E II RESPECTIVAMENTE. ADAPTADO DE S.W. SMCKEEVER AND CHEN, 1997. ....33
- FIGURA 1.3- DOSÍMETRO DE  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{C}$  EM DECAIMENTOS LOE PARA AMOSTRAS COM TEMPERATURAS DIFERENTES. ADAPTADO DE S.W.S. MCKEEVER, 2001. ....36
- FIGURA 1.4- ESTRUTURA DO  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ONDE OS ÁTOMOS DE ALUMÍNIO (ESFERAS PEQUENAS) ESTÃO RODEADOS POR ÁTOMOS DE OXIGÊNIO (ESFERAS GRANDES). EM DETALHE, CADA ÁTOMO DE ALUMÍNIO RODEADO POR SEIS ÁTOMOS DE OXIGÊNIO. ADAPTADA (HOSSEINI, 2005) .....39
- FIGURA 1.5- MECANISMO DE TRANSFERÊNCIA ENERGÉTICA E EMISSÃO PARA O  $\text{Tb}^{3+}$ . SETAS SÓLIDAS REPRESENTAR TRANSIÇÕES RADIOATIVAS E A SETA PONTILHADA REPRESENTAM TRANSIÇÕES NÃO-RADIOATIVAS DE ENERGIA. ADAPTADO DE (Y., ZHONGZI, *ET AL.*, 2007) E (GÓMEZ-HENS E AGUILAR-CABALLOS, 2002). ....43
- Figura 1.6- Espectro de Emissão Típico obtido plasma de  $\text{TiO}_2$  utilizando laser-KrF. Adaptado de (GIACOMO, SHAKHATOV e PASCALE, 2001).....44
- Figura 1.7- Catodo luminescência de (a) nanopós de  $\text{TiO}_2$  e (b)  $\text{Ti-Al}_2\text{O}_3$ , linha pontilhada representa excitação em a 174 nm e linha sólida em 210 nm, em detalhe o decaimento da banda de 290 nm. Adaptado de (a) (PLUGARU, 2008) e (b) (MIKHAILIK, KRAUS e WAHL, 2005). ....45
- FIGURA 2.1- DIFRAÇÃO DE RAIOS-X OCORRENDO ENTRE PLANOS PELA INTERFERÊNCIA CONSTRUTIVA. ....52
- FIGURA 3.1- FLUXOGRAMA DE PROCESSOS UTILIZADOS NA 1º FASE DO PROJETO. ....55
- FIGURA 3.2 – FLUXOGRAMA DE PRODUÇÃO DE AMOSTRAS .....57



FIGURA 3.3- DIFRATÔMETRO UTILIZADO NAS ANÁLISES- IMAGEM ADAPTADA DO CATÁLOGO COMERCIAL DA RIGAKU® E DAIRIX®. ....	60
FIGURA 3.4- (A) MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (EPUSP); (B) POSICIONAMENTO DAS AMOSTRAS EM FITA DE CARBONO. ....	61
FIGURA 3.5- MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE TRANSMISSÃO PHILIPS CM200. IMAGEM ADAPTADA DO MANUAL DE OPERAÇÕES DO EQUIPAMENTO. ....	62
FIGURA 3.6- IRRADIADOR PANORÂMICO, CATEGORIA II, CTR-CENEN-IPEN. ADAPTADO DE (BITENCOURT, 2008). ....	63
FIGURA 3.7- PLACA DE POLIMETILMETACRILATO UTILIZADA PARA TRANSPORTE DAS AMOSTRAS. ....	63
FIGURA 3.8- LEITORA RISO TL/OSL READER DA-20 (FATEC-SP)- (A) HARDWARE DO EQUIPAMENTO;(B) CONTROLE ELETRÔNICO DO EQUIPAMENTO E PRÉ-AMPLIFICADOR;(C) FOTOMULTPLICADORA BIALKALI EMI 9235QB PMT;(D) FONTE B DE <sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y;(E) PORTA AMOSTRAS 'CARROSSEL' COM CAPACIDADE PARA 48 DISCOS. ADAPTADO DO MANUAL DE OPERAÇÕES RISO TL/OSL, MODELO DA20. ....	64
FIGURA 3.9-(A) DISCOS DE ALUMÍNIO ONDE A ALÍQUOTA DE PÓ É ESPALHADA;(B) CARROSSEL DA RISO COM CAPACIDADE PARA 48 ALÍQUOTAS. ....	64
FIGURA 3.10- ESQUEMA DE OPERAÇÃO UTILIZADO PELO EQUIPAMENTO. ADAPTADO DO MANUAL DE OPERAÇÕES RISO TL/OSL DA20. ....	65
FIGURA 3.11- FILTROS UTILIZADOS NAS MEDIDAS DE TL E LOE. ....	65
FIGURA 3.12- BANDA PASSANTE DO U340 EM 259 A 390 NM. ....	66
FIGURA 3.13-(A) TRANSMITÂNCIA DO FILTRO BG39 (325 A 635NM); (B) TRANSMITÂNCIA DO FILTRO KOPP (293 A 493NM); (C) TRANSMITÂNCIA DA UNIÃO BG39+KOPP (329 A 490 NM);(D) DETALHE DA UNIÃO BG39+KOPP(329 A 490 NM). ....	66
FIGURA 3.14- SISTEMA DE AQUECIMENTO DA DAYBREAK UTILIZADO PARA OBTENÇÃO DO ESPECTRO TL. ....	67
FIGURA 3.15-(A) FLUORÍMETRO CARY ECLIPSE® UTILIZADO PARA OBTENÇÃO DOS ESPECTROS-TL, (B) SISTEMA DE ALINHAMENTO ONDE A FIBRA ÓPTICA FOI POSICIONADA. ....	67
FIGURA 4.1-(A) GEL FORMADO APÓS REFLUXO À TEMPERATURA DE 70 °C; (B) AGLOMERADOS DE HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO FORMADOS APÓS SECAGEM POR 12 H À TEMPERATURA DE 70 °C;(C) MOAGEM EM ALMOFARIZ DE ÁGATA PARA DISTRIBUIÇÃO DOS AGLOMERADOS; (D) ETAPA DE COMPACTAÇÃO E SINTERIZAÇÃO PARA FORMAÇÃO DE PASTILHAS (20 MG). ....	69

FIGURA 4.2- DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA A12, CALCINADA A 1200 °C; (B)DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA A13, CALCINADA A 1300 °C; (c)DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA A14, CALCINADA A 1400 °C .....	72
FIGURA 4.3- (A)DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA A15, CALCINADA A 1500°C; (B) DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA A16, CALCINADA A 1600°C. ....	73
FIGURA 4.4-DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA Ti3,5 DOPADA COM TITÂNIO E CALCINADA A 1600 °C.....	74
FIGURA 4.5- DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA Tb2,5, DOPADA COM CLORETO DE TÉRPIO E TRATADA TERMICAMENTE A 1600°C.....	75
FIGURA 4.6- (A,B)AMOSTRAS A12 CALCINADAS A 1200 °C EM ESCALAS DE 30 µM E 500 µM, (C) DISTRIBUIÇÃO DOS TAMANHOS DE GRÃOS ENTRE 40 µM E 60 µM,(D,E) AMOSTRAS A13 CALCINADAS A 1300 °C EM ESCALAS DE 40 µM E 500 µM, (F) DISTRIBUIÇÃO DOS TAMANHOS DE GRÃOS ENTRE 50 µM E 70 µM. ....	77
FIGURA 4.7- (A,B) AMOSTRA A14 CALCINADA A 1400 °C EM ESCALAS DE 60 µM E 500 µM, (C) DISTRIBUIÇÃO DAS DIMENSÕES DOS GRÃOS E FAIXA ESTIMADA ENTRE 60 µM E 80 µM. (D,E) AMOSTRA A15 CALCINADA A 1500 °C EM ESCALAS DE 200 µM E 500 µM, (F) DISTRIBUIÇÃO DOS GRÃOS DA AMOSTRAS A15 E FAIXA ESTIMADA ENTRE 80 µM E 100 µM. ....	78
FIGURA 4.8- (A,B) AMOSTRAS A16 CALCINADA A 1600 °C APRENSETADA EM ESCALA DE 200 µM E 500 µM, (C) DISTRIBUIÇÃO DA DIMENSÃO DOS GRÃOS AMOSTRAS A16, FAIXA ESTIMADA ENTRE 90 µM E 110 µM.....	79
FIGURA 4.9- (A,B,C) AMOSTRAS DOPADA COM TITÂNIO(Ti3,5MOL%) SINTETIZADA NESTE PROJETO EM ESCALAS DE 30 µM , 10 µM E 4 µM;(D) IMAGEN DE MEV DO COMPOSTO AL2O3-AL2TiO5 ORIGINADO DE UM SISTEMA AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> OBTIDA POR WOIGNIER, ET.AL. EM 1988. ....	80
FIGURA 4.10- (A,B,C) IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA Tb2,5MOL% DOPADA COM TÉRPIO EM ESCALAS DE 100 µM , 30 µM E 10 µM. ....	81
4.11-(A,B,C)IMAGENS REFERENTES À ALUMINA PURA, (D,E,F) IMAGENS REFERENTES A ALUMINA DOPADA COM TITÂNIO Ti3,5MOL% E (G,H,I) IMAGENS REFERENTES À ALUMINA DOPADA COM TÉRPIO Tb2,5MOL%, ONDE (A,D,G) MICROGRAFIAS EM ESCALAS DE 200 NM E 100 NM, (B,E,H) DIFRAÇÕES DE ELÉTRONS NOS FOCOS INDICADOS E CÁLCULO DOS PARÂMETROS DE REDE E (C,F,I) LINHAS DE ENERGIA DOS ELEMENTOS PRESENTES NO FOCO DO FEIXE, AS LINHAS DE CU PERTENCEM AO PORTA AMOSTRA UTILIZADO. ....	83

FIGURA 4.12- EXEMPLO DE RAMPAS DE AQUECIMENTO (LARANJA) PERMANÊNCIA EM PATAMARES (VERMELHO) E RAMPAS DE RESFRIAMENTO (AZUL), EFEITOS ESTUDADOS NESTE PROJETO.....	86
FIGURA 4.13- TL DAS ALUMINAS PURAS TRATADAS TERMICAMENTE EM 1200 °C (A12), 1300 °C (A13), 1400 °C (A14), 1500 °C (A15) E 1600 °C (A16) DETECTADA NA REGIÃO DO UV.....	87
FIGURA 4.14- TL DAS ALUMINAS PURAS TRATADAS TERMICAMENTE EM 1200(A12), 1300(A13), 1400(A14), 1500(A15) E 1600°C(A16) DETECTADA NA REGIÃO DO UV.	89
FIGURA 4.15-LOE DAS AMOSTRAS PURAS TRATADAS TERMICAMENTE EM 1200 °C (A12), 1300 °C (A13), 1400 °C (A14), 1500 °C (A15) E 1600 °C (A16) DETECTADA NA REGIÃO DO UV. ....	90
FIGURA 4.16-AMOSTRAS PURAS CALCINADAS A 1600 °C EM DIFERENTE RAMPAS DE AQUECIMENTO E SUA INFLUENCIA NO PICO DE 190 °C, TL DETECTADA NO UV. ....	92
FIGURA 4.17-AMOSTRAS PURAS CALCINADAS EM 1600 °C COM DIFERENTE RAMPAS DE AQUECIMENTO, TL DETECTADA NO VISÍVEL. ....	93
FIGURA 4.18-AMOSTRAS PURAS CALCINADAS EM 1600 °C, COM RAMPA DE AQUECIMENTO DE 3 °C/MIN EM DIFERENTES TEMPOS DE PERMANÊNCIA EM PATAMAR, TL DETECTADA NO UV. ....	94
FIGURA 4.19-AMOSTRAS PURAS CALCINADAS EM 1600 °C COM RAMPA DE AQUECIMENTO DE 3 °C/MIN EM DIFERENTES TEMPOS DE PERMANÊNCIA EM PATAMAR, TL DETECTADA NO VISÍVEL. ....	95
FIGURA 4.20-AMOSTRAS PURAS CALCINADAS EM 1600 °C COM RAMPA DE AQUECIMENTO DE 3 °C/MIN, PATAMAR POR 240 MIN EM DIFERENTES TEMPOS RAMPAS DE RESFRIAMENTOS, TL DETECTADA NO UV. ....	96
Figura 4.11-Amostras puras calcinadas em 1600 °C com rampa de aquecimento de 3 °C/min, patamar por 240 min em diferentes tempos rampas de resfriamentos, TL detectada no Visível.....	97
FIGURA 4.22-(A,B) FAIXA DE INTENSIDADE DO PICO DE 190 °C PARA TRATAMENTOS TÉRMICOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS DE PATAMARES, (C) INTENSIDADE LOE PARA DIFERENTES TEMPERATURAS DE PATAMARES, (D,E)INTENSIDADE DO PICO DE 190 °C PARA DIFERENTES RAMPAS DE AQUECIMENTO E TEMPERATURA DE PATAMAR EM 1600 °C. ....	98
FIGURA 4.23-(A,B) INTENSIDADE DO PICO DE 190 °C PARA AMOSTRAS AQUECIDAS A 3 °C/MIN CALCINADAS A 1600 °C E EM DIFERENTES TEMPOS DE PERMANÊNCIA DE	

PATAMAR, (C,D)INTENSIDADE DO PICO DE 190 °C PARA AMOSTRAS AQUECIDAS A 3 °C/MIN EM PATAMAR DE 1600 °C POR 240 MINUTOS E DIFERENTES TEMPOS DE RESFRIAMENTO.....	99
FIGURA 4.24-CURVAS DE EMISSÃO TL-UV DE AMOSTRAS DOPADAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE TÉRBIO.....	100
FIGURA 4.25-AMOSTRAS DOPADAS COM TÉRBIO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES, TL-Visível.....	101
FIGURA 4.26- LOE DAS AMOSTRAS DOPADAS COM TÉRBIO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES COMPARADAS À AMOSTRA PURA.....	102
FIGURA 4.27- INTENSIDADE LUMINESCENTE DAS AMOSTRAS DOPADAS COM CLORETO DE TÉRBIO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DOPANTE UTILIZADA,(A) TL-UV , (B) TL-Visível, (c) LOE.....	103
FIGURA 4.28 –AMOSTRAS DOPADAS COM TITÂNIO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES, TL-UV.....	105
FIGURA 4.29-AMOSTRAS DOPADAS COM TITÂNIO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES, DETECÇÃO DE TL-Visível.....	106
FIGURA 4.30-LOE DAS AMOSTRAS DOPADAS COM TITÂNIO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E COMPARADAS À ALUMINA PURA.....	108
FIGURA 4.31-INTENSIDADE LUMINESCENTE DAS AMOSTRAS DOPADAS COM ÓXIDO DE TITÂNIO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DOPANTE UTILIZADA,(A) TL-UV , (B) TL-Visível, (c) LOE.....	109
FIGURA 4.32-SINAL TL-UV NORMALIZADO DA ALUMINA PURA PARA DOSE B DE 1 GY E DIVERSAS PRÉ-DOSES DE RADIAÇÃO $\Gamma$ , TRATAMENTO TÉRMICO EM 600 °C POR 20 MINUTOS.....	111
FIGURA 4.33- SINAL TL-UV NORMALIZADO DA AMOSTRA Tb2,5MOL% PARA DOSE B DE 1 GY E DIVERSAS PRÉ-DOSES DE RADIAÇÃO $\Gamma$ , TRATAMENTO TÉRMICO EM 600 °C POR 20 MINUTOS.....	112
FIGURA 4.34- SINAL TL-UV NORMALIZADO DA AMOSTRA Ti3,5MOL% PARA DOSE B DE 1 GY E DIVERSAS PRÉ-DOSES DE RADIAÇÃO $\Gamma$ , TRATAMENTO TÉRMICO EM 600 °C POR 20 MINUTOS.....	113
FIGURA 4.35- SINAL TL-Visível NORMALIZADO DA AMOSTRA PURA PARA DOSE B DE 1 GY E DIVERSAS PRÉ-DOSES DE RADIAÇÃO $\Gamma$ , TRATAMENTO TÉRMICO EM 600 °C POR 20 MINUTOS.....	114

FIGURA 4.36- SINAL TL-VISÍVEL NORMALIZADO DA AMOSTRA DOPADA COM TÉRBIO PARA DOSE B DE 1 GY E DIVERSAS PRÉ-DOSES DE RADIAÇÃO $\Gamma$ , TRATAMENTO TÉRMICO EM 600 °C POR 20 MINUTOS.....	115
FIGURA 4.37- SINAL TL-VISÍVEL NORMALIZADO DA AMOSTRA DOPADA COM TITÂNIO PARA DOSE B DE 1 GY E DIVERSAS PRÉ-DOSES DE RADIAÇÃO $\Gamma$ , TRATAMENTO TÉRMICO EM 600 °C POR 20 MINUTOS.....	115
FIGURA 4.38- INTENSIDADE TL DE CADA PICO DAS AMOSTRAS EM ESTUDO EM FUNÇÃO DA PRÉ-DOSE DE SENSIBILIZAÇÃO,(A,B)ALUMINA PURA DETECTADO NO UV E VISÍVEL, (C,D)AMOSTRA DOPADA COM TÉRBIO DETECTADA NO UV E VISÍVEL, (E,F) AMOSTRA DOPADA COM TITÂNIO DETECTADO NO UV E VISÍVEL.....	116
4.39-MODELO DE COMPETIÇÃO ARMADILHAS NO DIAGRAMA DE BANDA, REPRESENTADO PELO PICO DOSIMÉTRICO PRINCIPAL(MDT), ARMADILHAS PROFUNDAS DE ELÉTRONS(DET), ARMADILHAS PROFUNDAS DE LACUNAS(DHT), CENTRO F E CENTRO F+. EM (1) É RETRATADO A CRIAÇÃO DOS PARES ELÉTRONS-LACUNAS DURANTE O PROCESSO DE IRRADIAÇÃO, EM (2) UM ELÉTRON É CAPTURADA POR MDT, EM (3) UM ELÉTRON É CAPTURADO POR DET, EM (4) A RECOMBINAÇÃO DE ELÉTRONS E LACUNAS NO CENTRO F+, EM (5) UMA LACUNA CAPTURADA PELO CENTRO F, EM (6) UMA LACUNA CAPTURADA PELO DTH E EM (7) A RECOMBINAÇÃO ELÉTRONS LACUNA EM DTH.ADAPTADO DE YUKIHARA, ET.AL. 2003.....	118
FIGURA 4.40- FADINGS OBTIDOS PARA TL-UV(A) , TL-VISÍVEL(B) E LOE (C) DO DOSÍMETRO $Al_2O_3$ , E FADINGS OBTIDOS PARA TL-UV(D), TL-VISÍVEL(E) E LOE (F) DO DOSÍMETRO $Al_2O_3-Tb_3Al_5O_{12}$ .....	121
FIGURA 4.41- FADINGS OBTIDOS PARA O DOSÍMETRO $Al_2O_3-Al_2TiO_5$ EM (A) TL-UV, (B) TL-VISÍVEL E (C) LOE.....	122
FIGURA 4.42-MDD'S OBTIDAS PARA ALUMINA PURA DETECTADAS PARA (A) TL-UV,(B) TL-VISÍVEL E (C) LOE.....	125
FIGURA 4.43-MDD'S OBTIDAS PARA DETECÇÕES EM (A)TL-UV,(C) VISÍVEL E (E) LOE DOS DOSÍMETROS $Al_2O_3-Tb_3Al_5O_{12}$ E (B)TL-UV,(D) VISÍVEL E (F) LOE DOS DOSÍMETROS $Al_2O_3-Al_2TiO_5$ .....	126
FIGURA 4.44-DEPENDÊNCIA ENERGÉTICA DA ALUMINA PURA EM FUNÇÃO DA ENERGIA DO RAIÓ-X, (A,B)TL-UV,(C,D)TL-VISÍVEL, (E,F) LOE.....	129
FIGURA 4.45- DEPENDÊNCIA ENERGÉTICA DO $Al_2O_3-Tb_3Al_5O_{12}$ EM FUNÇÃO DA ENERGIA DO RAIÓ-X, (A,B)TL-UV, (B,C)TLVISÍVEL, (E,F)LOE.....	130

FIGURA 4.46-DEPENDÊNCIA ENERGÉTICA DO $Al_2O_3-Al_2TiO_5$ EM FUNÇÃO DA ENERGIA DO RAIÓ-X, (A,B)TL-UV, (C,D) TL-VISÍVEL, (E,F) LOE.....	131
FIGURA 4.47-(A)FILTROS UTILIZADOS NESTE TRABALHO, FILTRO U340, BANDA DE TRANSMITÂNCIA ENTRE 259 E 390 NM, (B) KOPP+BG BANDA ENTRE 329 E 490 NM..	134
FIGURA 4.48-(A) ESPECTRO 3D TERMOLUMINESCENTE DO DOSÍMETRO $Al_2O_3$ , (B) ESPECTRO DE SUPERFÍCIES DE COR.....	135
FIGURA 4.49- (A) ESPECTRO 3D TERMOLUMINESCENTE DO DOSÍMETRO $Al_2O_3-Tb_3Al_5O_{12}$ , (B) ESPECTRO DE SUPERFÍCIES DE COR.....	137
FIGURA 4.50- A) ESPECTRO 3D TERMOLUMINESCENTE DO DOSÍMETRO $Al_2O_3-Al_2TiO_5$ , (B) ESPECTRO DE SUPERFÍCIES DE COR.....	139

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1- CARACTERÍSTICAS BÁSICAS EXIGIDAS PARA QUALQUER DISPOSITIVO DE DETECÇÃO. ....	26
TABELA 1.2- ETAPAS, VARIÁVEIS E EFEITOS DA QUÍMICA SOL-GEL.....	49
TABELA 2.1- MEV-INTERAÇÃO ELÉTRONS/AMO .....	53
Tabela 3.1- Amostras e Variáveis Investigadas.....	58
TABELA 4.1- REDUÇÃO DE MASSA APÓS DIFERENTES TEMPERATURAS DE CALCINAÇÃO. ....	71
TABELA 4.2-DIMENSÕES DOS GRÃOS DE ALUMINA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA FINAL DE CALCINAÇÃO.....	79
TABELA 4.3- TABELA DE CRESCIMENTO DO SINAL EM % RELATIVAS AO SINAL REFERENCIAL DA ALUMINA PURA E DE ACORDO COM CADA CONCENTRAÇÃO DE DOPANTE, SEMPRE ANALISÁ-LO DA ESQUERDA PARA DIREITA. ....	110
Tabela 4.4-Fadins do Sinal referente aos picos de 190 °C e da LOE dos dosímetros estudados.....	122
TABELA 4.5-TABELA RESUMO DAS MDD'S DOS DOSÍMETROS $AL_2O_3$ , $AL_2O_3-Tb_3Al_5O_{12}$ E $AL_2O_3-AL_2TiO_5$ .....	127
TABELA 4.6-ESTIMATIVA DE ZEF OBTIDO PARA AS AMOSTRAS DESTE PROJETO.....	133

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>RBE</b>	Sigla para Eficácia Biológica Relativa, utilizada na determinação de <b>Q</b>
<b>TL</b>	Termoluminescência
<b>LOE</b>	Luminescência Opticamente Estimulada
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>TL-UV</b>	Termoluminescência detectada no ultravioleta limitada 259 a 390nm.
<b>TL-Visível</b>	Termoluminescência detectada no visível limitada em 329 a 490nm.
<b>Zef</b>	Número Atômico Efetivo



## LISTA DE SÍMBOLOS

- C** Coulomb Unidade de Medida de carga elétrica
- kg** Kilograma, unidade de medida de massa correspondente a 1000 gramas
- J** Joule, unidade de medida de trabalho realizado
- R** Röntgen, unidade alternativa ao J/kg ou ao C/kg, unidades de energia absorvida no ar
- Gy** Gray, unidade oficial de dose absorvida
- D** Símbolo oficial de dose absorvida
- Q** Fator de qualidade utilizado para os cálculos de H
- H** Sigla Oficial de Dose Equivalente
- Sv** Siervet, unidade oficial de dose equivalente
- Eg** Energia de gap da banda proibida
- Ef** Nível de Fermi
- T** Nível de energia situado abaixo da banda de condução
- R** Nível de energia situado acima da banda de valência
- hν** Relação de Plank onde  $h= 6,626 \times 10^{-34} J$  e  $\nu$  é a frequência da radiação
- p** Probabilidade de um elétrons desarmadilhar

**$k$**  Constante de Boltzmann equivalente a  $8,617 \times 10^{-5}$  eV/K

**$T_0$**  Temperatura de Irradiação

**$E$**  Energia de Ativação

**$s$**  Fator de Frequência

**$I(t)$**  Intensidade TL

**$dm/dt$**  Taxa de recombinação de elétrons

**$n_c$**  Concentração Instantânea de Elétrons na BC dado por  $\text{cm}^{-3}$

**$m$**  Concentração inicial de centros de recombinação dado em  $\text{cm}^{-3}$

**$N$**  Concentração de elétrons armadilhados

**$A_r$**  Probabilidade de rearmadilhamento dado em  $\text{m}^3/\text{s}$

**$dn/dt$**  Taxa de rearmadilhamento de elétrons

**$I_0$**  Momento Inicial da Intensidade LOE

**$I_{LOE}$**  Intensidade LOE

**$\Phi$**  Intensidade de Estimulação

**$\sigma$**  Seção de Choque

**$n_{01}$**  Elétrons armadilhados na LOE

**C** Constante característica que representa a redução de  $I_{LOE}$  devido às armadilhas competidoras

**$m_1$  e  $m_2$**  Centros de recombinação LOE não radioativos

**Al** Átomos de Alumínio

**O** Átomos de Oxigênio

**F** Centro F

**F\*** Centro F no estado excitado

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	22
1.1	INTRODUÇÃO À DOSIMETRIA.....	22
1.2	TIPOS DE RADIAÇÕES NUCLEARES .....	23
1.3	GRANDEZAS E UNIDADES.....	24
1.4	DETECTORES DE RADIAÇÃO.....	25
1.5	TERMOLUMINESCÊNCIA.....	26
1.5.1	<i>Modelo de Randall-Wilkins</i> .....	28
1.5.2	<i>Modelos de Cinética de Primeira e Segunda Ordem</i> .....	31
1.5.3	<i>Número Atômico Efetivo - Z<sub>ef</sub></i> .....	33
1.6	LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA – LOE .....	34
1.6.1	<i>LOE de Intensidade Contínua</i> .....	35
1.7	ÓXIDO DE ALUMÍNIO - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	39
1.7.1	<i>Principais Características Químicas e Físicas</i> .....	39
1.8	ÓXIDO DE ALUMÍNIO PARA DOSIMETRIA.....	40
1.9	TÉRBIO E TITÂNIO .....	42
1.10	A TÉCNICA SOL-GEL.....	46
1.10.1	<i>Sol-Gel: Histórico e Desenvolvimento</i> .....	46
1.11	OBJETIVOS.....	51
2	INTRODUÇÃO ÀS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICAS ....	52
2.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	52
2.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA: VARREDURA (MEV) E TRANSMISSÃO (TEM).....	53
3	MÉTODOS E MATERIAIS .....	55
3.1	SÍNTESE DAS AMOSTRAS .....	56
3.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X - DRX.....	59
3.3	MICROSCOPIAS.....	60
3.3.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura- MEV</i> .....	60
3.3.2	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão - TEM</i> .....	61
3.4	IRRADIAÇÃO DA AMOSTRAS.....	62
3.5	CARACTERIZAÇÕES LUMINESCENTES DAS AMOSTRAS .....	63
3.6	ESPECTROS TERMOLUMINESCENTES.....	67

3.7	CÁLCULO DO ZEF .....	68
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	69
4.1	OBSERVAÇÕES DE PROCESSO E ASPECTOS MORFOLÓGICOS DAS AMOSTRAS .....	69
4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	71
4.3	IMAGENS DE MEV - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	75
4.3.1	<i>Micrografias e Distribuição das dimensões dos grãos – Amostras Puras</i>	76
4.3.2	<i>Micrografias de MEV das amostras dopadas</i> .....	80
4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO - TEM .....	82
4.5	CARACTERIZAÇÃO LUMINESCENTE .....	85
4.5.1	<i>Caracterização Luminescente das Aluminas puras tratadas termicamente em 1200 °C (A12), 1300 °C (A13), 1400 °C (A14), 1500 °C (A15) e 1600 °C (A16).</i>	87
4.5.2	<i>Estudo do efeito da rampa de aquecimento no tratamento térmico das amostras.</i> .....	91
4.5.3	<i>Estudo do efeito da permanência em patamar no tratamento térmico das amostras.</i> .....	93
4.5.4	<i>Estudo do efeito da rampa de resfriamento no tratamento térmico das amostras</i> .....	96
4.5.5	<i>Resumo dos principais resultados obtidos para o pico de 190 °C.</i> .....	97
4.6	AMOSTRAS DOPADAS COM CLORETO DE TÉRBIO .....	100
4.7	AMOSTRAS DOPADAS COM ÓXIDO DE TITÂNIO .....	105
4.8	ESTUDO DA SENSIBILIZAÇÃO DAS AMOSTRAS UTILIZANDO ALTAS DOSES DE RADIAÇÃO	111
4.8.1	<i>Sensibilização detectada no UV</i> .....	111
4.8.2	<i>Sensibilização detectada no Visível</i> .....	113
4.9	ESTUDO DO DECAIMENTO NATURAL .....	120
4.10	MÍNIMA DOSE DETECTÁVEL (MDD) .....	125
4.11	ESTUDO DA DEPENDÊNCIA ENERGÉTICA .....	127
4.12	ESTIMATIVAS DOS NÚMEROS ATÔMICOS EFETIVOS DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS.	132
4.13	ESPECTROS TERMOLUMINESCENTES .....	134
5	CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	140
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	143

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100

## 1 . Introdução e Revisão Bibliográfica

### 1.1 Introdução à Dosimetria

Os efeitos deletérios das radiações ionizantes transcenderam gerações e gerações sem que nada pudesse ser associado às mortes e doenças que infelizmente acometeram milhares de vítimas expostas às altas ou constantes doses de radiação.

Embora os primeiros relatos que estabelecem uma relação de causalidade direta aos perigos iminentes das radiações datem de aproximadamente 100 anos (STEVENS, 1896), onde foram observados inchaços e queimaduras em diversas partes do corpo de um homem que trabalhara constantemente com raios-x recém descobertos, há um contexto histórico, datado do século XV, na região de Erze Birge, Alemanha, onde foram registradas centenas de mortes de mineradores em função da inalação de prata, contudo, além da prata, hoje sabe-se que a mesma região em que era feita a mineração também é rica em urânio, material extremamente radioativo. Contextos como este, simplesmente nos fornecem uma ideia da contínua e descontrolada interação do homem com o desconhecido (radiações) e seus efeitos na história da humanidade.

Em contrapartida, foram em "curtos" 30 anos, com a descoberta dos Raios-X por Roentgen (1895), seguida pelos estudos da Radioatividade realizados por Becquerel (1903), do Polônio e do Rádio por Marie e Pierre Curie (1911), dos modelos atômicos elaborados por Rutherford e Bohr (1911-1913), dos trabalhos de Enrico Fermi(1926-1933) e Albert Einstein (1905-1911), que a concepção de muitas leis da Física mudaram completamente, direcionando o foco destas novas tecnologias em prol de um bem comum, o que proporcionou avanços clínicos em todo o âmbito da saúde.

No entanto, interesses bélicos fomentados pela II Guerra Mundial, embora tenham representado grandes investimentos financeiros nas pesquisas nucleares e avanços técnicos, revelou mais um dos grandes paradoxos que envolvem o conhecimento e quem o possuem; da cura de leves enfermidades a carcinomas

mortais, ou infelizmente, da dizimação de populações quando utilizado como arma de combate.

Independente das intenções de quem a utiliza, nota-se a grande necessidade de mensurar doses e de se estabelecer limites seguros à exposição de pessoas e outros seres vivos às radiações.

## 1.2 Tipos de Radiações Nucleares

Toda partícula ou onda eletromagnética emitida pelo núcleo de um átomo durante um processo de estabilização é chamada de radiação nuclear. Devido à alta intensidade das forças atuantes dentro dos núcleos, estas radiações são altamente energéticas, e por depositarem energia, causam modificações relevantes com a matéria (KNOLL, 1989).

Dentre as radiações nucleares, as partículas "α" são as menos nocivas quando agem em um corpo externamente. Por possuírem maior carga e serem mais pesadas, estas partículas tem menor poder de penetração comparada às radiações "β", "x" e "γ". Embora as partículas "α" não ultrapassem sequer a camada de pele morta do corpo humano, podem se tornar perigosas quando se encontram no interior do corpo e depositam grandes quantidades de energia em uma pequena área.

As partículas "β" são menores e mais leves que as partículas "α" uma vez que possuem a mesma massa e carga do elétron, tornando-as mais rápidas e com maior poder de penetração, inclusive na pele, mas não suficiente para alcançar os órgãos (com exceção dos olhos), no entanto, do mesmo modo que partícula "α", se a partícula "β" agir diretamente do interior de um corpo pode causar muitos danos ao portador.

Diferente das duas radiações citadas, os raios "γ", por não possuírem massa nem carga tem um poder de penetração que só é barrado por paredes de concreto, (espessura de aproximadamente 30 cm) além disso, por ser uma radiação eletromagnética originária do núcleo do átomo, esta possui pequeno comprimento de onda ( $\sim 10^{-10}$  a  $10^{-16}$  m) e alta frequência ( $\sim 10^{18}$  a  $10^{24}$  Hz) o que a torna extremamente nociva.



Os raios "x", semelhantemente aos raios "γ" possuem pequeno comprimento de onda ( $\sim 10^{-8}$  a  $10^{-10}$ ) e alta frequência ( $10^{17}$  a  $10^{20}$  Hz), no entanto, podem ser originados na eletrosfera (raios-x característicos) ou pelo freamento de elétrons (raios-x artificial), em geral os raios-x possuem um poder de penetração menor do que os raios "γ", podendo ser barrados por barras de chumbo.

Ao contrário das demais interações, a única com potencial de desequilibrar o núcleo de materiais em equilíbrio é a interação com os nêutrons. Por não possuírem massa, não interagem com a matéria pelo efeito coulombiano e podem ser facilmente absorvidos pelo núcleo de um átomo, deixando-o num estado excitado e de decaimento de radiação, ou seja, tornando-o radioativo.

### 1.3 Grandezas e Unidades

Partículas e radiações de alta energia têm a capacidade de penetrar na matéria e quebrar as ligações químicas que envolvem os átomos, desequilibrando o meio e ocasionando um estado peculiar chamado de *ionização* (ICRP, 1991). As *radiações ionizantes* (qualquer radiação cuja energia é capaz de produzir íons, radicais ou elétrons livres na matéria que sofre a interação) não podem ser mensuradas diretamente, portanto, é comum utilizar a interação entre matéria e a radiação para a detecção final da mesma. Quanto maior a sensibilidade do meio envolvido, maior a capacidade de detectar baixas exposições a radiações (BRIAN L. et.al., 1999).

A unidade oficial de exposição é o **C/kg** (*Coulomb por quilograma*), que pode ser definida como a quantidade de *radiação-x* ou *gama* ( $\gamma$ ) que produz íons correspondentes a **1 C** (*Coulomb*) de carga elétrica em 1 kg de ar. Também é comum expressar essa unidade em **J/kg** (*Joule por quilograma*) ou **R** (*Röntgen*) onde **1 R** equivale a  $8,8 \times 10^{-3}$  J/kg. Como a energia depositada por uma determinada quantidade de radiação em diferentes materiais sempre varia, é necessário o conceito de *dose absorvida*, onde **1 Gray** (**Gy**, unidade oficial de dose absorvida) é a quantidade de radiação que deposita uma energia de **1 J** por quilograma de massa do material absorvedor (ICRU, 2007).

## 1.4 Detectores de Radiação

Mensurar radiações requer a interação da radiação com um meio sensível (meio detector), no entanto, a tecnologia envolvida para cada detector não representa um modelo genérico capaz de quantificar todos os tipos de radiações ou sequer todas as grandezas associadas àquela radiação, desta forma é imprescindível a diversidade de detectores e de processos de detecção que permitam apoio total aos procedimentos envolvendo radiações. Para que um dispositivo possa ser classificado como detector é necessário que este atenda a determinadas características como denotadas na tabela 1.

A escolha do detector de radiação adequado dependerá de fatores como: Tipo de Radiação, Intervalo de Tempo de Interesse, condições de trabalho de detector e distinção da informação desejada (contagens, dose absorvida, distribuição de energia, etc.).

Portanto, a opção pelo medidor mais apropriado está diretamente relacionada com o tipo de dosimetria que se pratica, onde se pode distinguir: Dosimetria de altas doses: o monitoramento é realizado dentro de reatores nucleares; Dosimetria clínica: o monitoramento é realizado em pacientes que são submetidos a exames ou terapias; Dosimetria Ambiental: cujo objetivo é monitorar o impacto de doses no meio-ambiente devido à operação de usinas nucleares ou fontes nucleares próximas à região e a Dosimetria Pessoal, onde o monitoramento é realizado em pessoas que trabalham diariamente ou periodicamente com radiações.

Detalhes específicos da alumina como detector de radiação serão abordados no tópico 1.9 após revisão das teorias de TL e LOE.

Tabela 1.1- Características Básicas Exigidas para qualquer dispositivo de detecção.

<b>Característica</b>	<b>Descritivo</b>
<b>Reprodutibilidade</b>	Compreendida como o grau de concordância dos resultados em diferentes condições de manipulação.
<b>Exatidão</b>	Proximidade dos valores lidos no detector com um valor verdadeiro adotado ou referenciado.
<b>Estabilidade</b>	Parâmetro que avalia o desempenho do instrumento ao longo de sua vida útil.
<b>Precisão</b>	Grau de concordância das leituras entre si, ou parâmetro manipulado através de ferramentas estatísticas, geralmente é utilizado o desvio padrão em relação à média dos valores.
<b>Sensibilidade</b>	Razão entre a variação da resposta de um detector e a variação do estímulo.
<b>Eficiência</b>	Capacidade de otimizar a conversão dos estímulos (realizados pela radiação) em sinais de medição.

## 1.5 Termoluminescência

Neste tópico serão apresentados os principais fundamentos da TL e dos fenômenos relacionados à sua utilização com fins dosimétricos.

O fenômeno da luminescência ocorre quando há emissão de luz de um material que absorveu energia ou radiação ionizante. A distinção do fenômeno, comumente classificado como fluorescente ou fosforescente se dá principalmente pelo tempo decorrido entre a estimulação e a resposta luminescente do material. Intervalos de tempo maiores que  $10^{-8}$  s são classificados como fosforescência enquanto que intervalos menores são classificados como fluorescência (CHEN e MCKEEVER, 1997).

A TL é o fenômeno da luminescência de um isolante ou semicondutor o qual pode ser observado quando um material é estimulado termicamente. É importante salientar que a TL não deve ser confundida com a radiação de corpo negro ou radiação vermelha emitida por sólidos quando estes são aquecidos a

aproximadamente 200 °C. Esta radiação vermelha costuma ter sua intensidade incrementada conforme aumento da temperatura. A TL por sua vez ocorre mediante uma estimulação térmica do material previamente irradiado. Desta forma é possível citar três características essenciais deste fenômeno: O material deve ser um isolante ou semicondutor, metais não exibem este tipo de propriedade. O material deve ser exposto durante algum tempo a algum tipo de radiação ionizante e a emissão luminescente deve ser desencadeada somente após a estimulação térmica do material .

É importante ressaltar que após a leitura TL, um simples reaquecimento não desencadeará o fenômeno sem que antes o material tenha sido novamente exposto a algum tipo de radiação ionizante (MCKEEVER, 1985).

A primeira aplicação deste fenômeno com propósitos dosimétricos foi realizada por Farrington Daniels e colaboradores da Universidade de Wisconsin, USA na década de 50 (DANIELS, 1950). Contudo, sua aplicação teve início em 1953, usando-se pioneiramente o dosímetro de fluoreto de lítio (LiF) para medir a radiação liberada nos testes de armas atômicas nos Estados Unidos (DANIELS, 1953). Desde então muitas pesquisas têm sido realizadas para melhor entendimento e desenvolvimento das características dos materiais termoluminescentes, que atualmente são pioneiros nas áreas da dosimetria pessoal, ambiental e clínica.

Acredita-se que o principal fundamento de toda a teoria termoluminescente esteja relacionado à criação de níveis de energia localizados dentro da Banda Proibida (BP) do material, que está entre a Banda de Condução (BC) e a Banda de Valência (BV). A presença de determinadas impurezas ou a criação de níveis específicos de energia dentro do *gap* da banda proibida tornam os materiais TL's extremamente sensíveis às radiações ionizantes. Portanto, será abordado no próximo tópico os principais modelos aceitos para explicação detalhada do fenômeno.

### 1.5.1 Modelo de Randall-Wilkins

Para explicação dos fenômenos termoluminescentes que envolvem determinados materiais, recorre-se à teoria de bandas de energia dos sólidos. O modelo de Randall-Wilkins é o modelo mais simples adotado para explanação dos mecanismos termoluminescentes (RANDALL e WILKINS, 1945).

O modelo assume que para cristais, materiais semicondutores e isolantes, a maioria dos elétrons estão concentrados na banda de valência, desta forma entre a banda de valência e a banda de condução há um nível de energia proibido conhecido como energia de "gap" e indicado por  $E_g$ . Quando estes materiais apresentam defeitos pontuais ou impurezas em sua rede cristalina, níveis discretos de energia podem ser criados dentro da banda proibida que servirão de armadilhas para elétrons ou lacunas. Neste modelo são assumidos dois níveis de energia (T e R) como ilustra a figura 1.1.

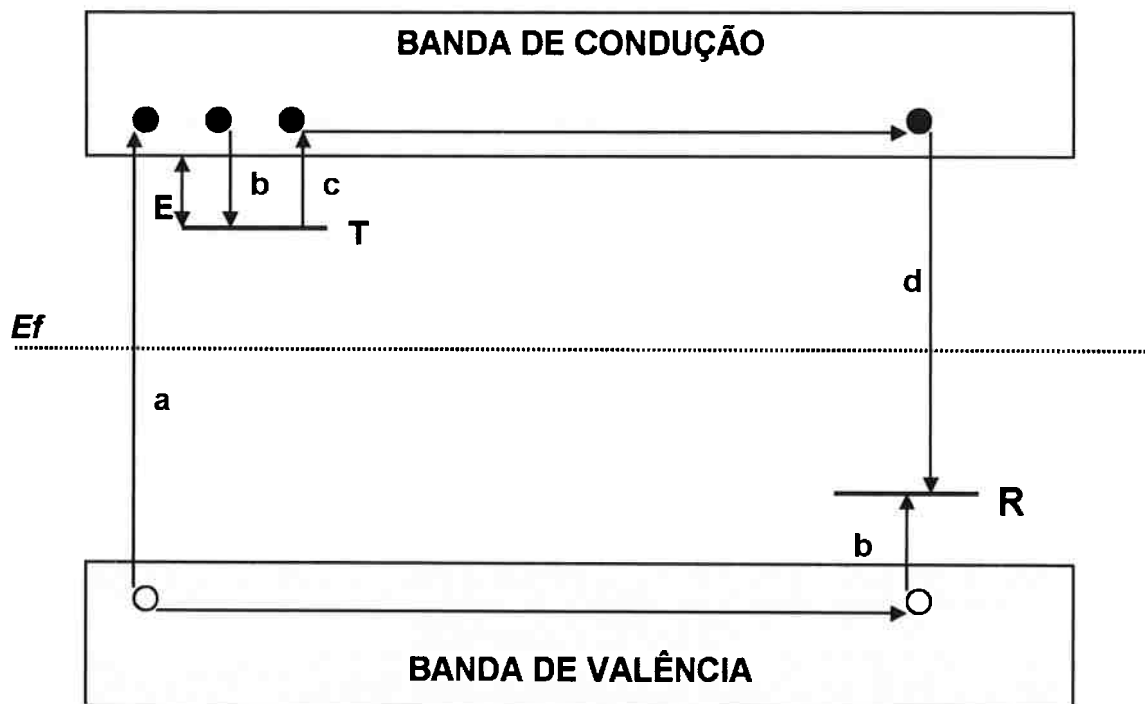


Figura 1.1- Modelo Randall-Wilkins adaptado de A.J.J. Bos - 2001, onde  $E_f$  é o nível de Fermi, T e R representam armadilhas de elétrons e centros de recombinação respectivamente. Em (a) ocorre a geração de elétrons e lacunas em (b) o armadilhamento dos mesmos em (c) liberação do elétron devido à estimulação térmica e em (d) a recombinação dos mesmos. Os círculos pretos representam os elétrons e os brancos as lacunas.

Como ilustra a figura 1.1, o nível (T) se situa logo abaixo da banda de condução e o outro logo acima da banda de valência (R). O nível T antes da exposição à radiação (ou seja, totalmente vazio) e por estar localizado acima de  $E_f$  e abaixo da banda de condução é considerado uma armadilha de elétrons e o nível R uma armadilha de lacunas ou um possível centro de recombinação. Quando há absorção de energia ionizante, ocorre ionização dos átomos e a produção de elétrons e lacunas em estados excitados que após decaírem produzem elétrons livres na banda de condução e lacunas livres na banda de valência (transição "a" da figura 1.1).

Estas cargas passam a ser consideradas cargas livres que podem ou não ser recombinadas ou aprisionadas novamente por uma armadilha (MCKEEVER e CHEN, 1997).

No caso da recombinação direta, uma quantidade de energia pode ser liberada e excitar um centro luminescente, o qual pode coincidir com um centro de recombinação. Este centro luminescente relaxa, ou seja, retorna ao seu estado fundamental após a emissão de luz. Este fenômeno de recombinação direta de elétrons e lacunas livres também é chamado de radioluminescência (BOS, 2001).

Entretanto, na maioria dos materiais uma porcentagem pequena dos elétrons e lacunas são aprisionadas nos níveis T e R respectivamente (transição "b" da figura 1). A probabilidade  $p$  por unidade de tempo de um elétron escapar da armadilha é dada pela equação de Arrhenius, eq. 1:

$$p = s \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \quad (1)$$

Onde "s" é o fator de frequência que neste modelo não depende da temperatura e tem um valor que geralmente varia entre  $10^{12}$  a  $10^{14} \text{ s}^{-1}$  e está relacionado com o número de vezes por segundo em que o elétron interage com a rede cristalina, "E" é a energia de ativação, "k" é a constante de Boltzmann =  $8,617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$  e  $T$  é a temperatura absoluta.

Se a profundidade da armadilha for  $E \gg kT_0$  onde  $T_0$  é a temperatura de irradiação, qualquer elétron preso pode permanecer assim por um longo período de tempo, de modo que, mesmo após a exposição à radiação pode existir uma

população considerável de elétrons armadilhados e como os elétrons e as lacunas livres são criados e aniquilados aos pares é muito provável que exista uma população igualmente considerável de lacunas aprisionadas no nível R. Este estado de elétrons e lacunas aprisionados é chamado de estado metaestável ou de não equilíbrio.

Embora seja sempre possível os mecanismos de reação se equilibrarem normalmente, a taxa de relaxação determinada pela eq. 1 costuma ser bem lenta, uma vez que a perturbação da rede pela radiação ionizante se der a baixa temperatura quando comparada a  $E/k$ . Portanto, este estado metaestável pode existir por um longo período de tempo, mas será sempre determinado pelos parâmetros "E" e "s".

O retorno ao estado de equilíbrio pode ser acelerado se houver um aumento da temperatura do material acima de  $T_0$ , o que aumentará a probabilidade dos elétrons saírem de uma armadilha e passarem para a banda de condução, logo ocorre a migração destas cargas livres através da banda de condução do cristal até que elas sejam recombinadas com um centro R.

Neste modelo, este centro de recombinação é o próprio centro luminescente, que após recombinação de elétrons e lacunas fica num estado excitado e ao retornar ao seu estado natural há emissão de luz TL. A intensidade TL  $I(t)$  de fótons por segundo para qualquer tempo  $t$  durante o aquecimento é proporcional a taxa de recombinação de elétrons e lacunas em R. Se  $m$  ( $m^{-3}$ ) é a concentração de lacunas aprisionadas em R, a intensidade TL pode escrita pela eq. 2:

$$I(t) = -\frac{dm}{dt} \quad (2)$$

Considerando então que a taxa de recombinação é proporcional à quantidade de elétrons livres ( $n_c$ ) na banda de condução, sendo 'm' a quantidade de lacunas, 'A' a probabilidade de recombinação expressa por volume por unidade de tempo, sendo  $N$  a concentração de elétrons armadilhados e  $A_r$  a probabilidade de rearmadilhamento ( $m^3/s$ ), escreve-se a eq. 3. Esta equação descreve a cinética das cargas livres quando há recombinação de um elétron aprisionado com um centro, onde a taxa de concentração de elétrons livres é igual à taxa térmica menos a taxa de rearmadilhamento e a taxa de recombinação:

$$\frac{dnc}{dt} = np - nc(N - n)Ar - nc mA \quad (3)$$

Para desenvolvimento de uma expressão analítica e simplificação do modelo, Chen e McKeever assumem uma importante condição, chamada de "quase-equilíbrio" onde a variação da concentração de elétrons na banda de condução é em qualquer instante muito inferior à concentração da variação de elétrons aprisionados, logo:

$$\left| \frac{dnc}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right| \quad (4)$$

$$\text{Como,} \quad nc + n = m \quad (5)$$

Sendo  $nc \approx 0$ , e  $n \approx m$ , escreve-se:

$$I(t) = -\frac{dm}{dt} \approx -\frac{dn}{dt} \quad (6)$$

Como,  $dnc/dt \approx 0$ , a equação final para emissão TL é:

$$I(t) = \frac{m.A.n.s.e^{\frac{E}{kt}}}{(N - n)Ar + mA} \quad (7)$$

### 1.5.2 Modelos de Cinética de Primeira e Segunda Ordem

A eq. 7 é de extrema significância para os modelos que serão descritos a seguir, onde (RANDALL e WILKINS, 1945) (RANDALL e WILKINS, 1945) é assumido que o rearmadilhamento durante o estado de aquecimento é insignificante, portanto  $mA \gg (N - n)Ar$ , escreve-se:



$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = sn \cdot e^{-\frac{E}{kt}} \quad (8)$$

A eq. 8 descreve a cinética de cargas num processo de primeira ordem, portanto o pico luminescente modelado por esta equação é denominado pico de primeira ordem. Resolvendo a derivada e considerando  $T(t) = T_0 + \beta t$  onde  $\beta$  é a taxa de aquecimento e  $T_0$  é a temperatura quando  $t=0$ , obtém-se a eq. 9 conhecida como equação da cinética de primeira ordem.

$$I(t) = n_0 \frac{s}{\beta} \cdot \exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\} \cdot \exp\left\{-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left\{-\frac{E}{kT'}\right\} dT'\right\} \quad (9)$$

No modelo da cinética de segunda ordem (GARLICK e GIBSON, 1948) é considerada também a probabilidade de rearmadilhamento ser maior que a probabilidade de recombinação, logo:  $mA \ll (N-n)Ar$ , ainda com  $N \gg n$  e  $n=m$ , escreve-se:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = s \frac{A}{NAr} n^2 \cdot e^{-\frac{E}{kt}} \quad (10)$$

Como  $dn/dt$  é proporcional a  $n^2$  que é reação de segunda ordem, é possível assumir que a probabilidade de recombinação é igual à de rearmadilhamento,  $A=Ar$ , portanto integrando a eq. 10, tem-se a eq. 11 que é a cinética de segunda ordem.

$$I(t) = \frac{n_0^2 s}{N \beta} \cdot \exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\} \cdot \left[1 + \frac{n_0 s}{N \beta} \int_{T_0}^T \exp\left\{-\frac{E}{kT'}\right\} dT'\right]^{-2} \quad (11)$$

A figura 2, adaptada de S.W.S.McKeever e Chen, (1997) ilustra os picos de 1º e 2º ordem modelados matematicamente acima.

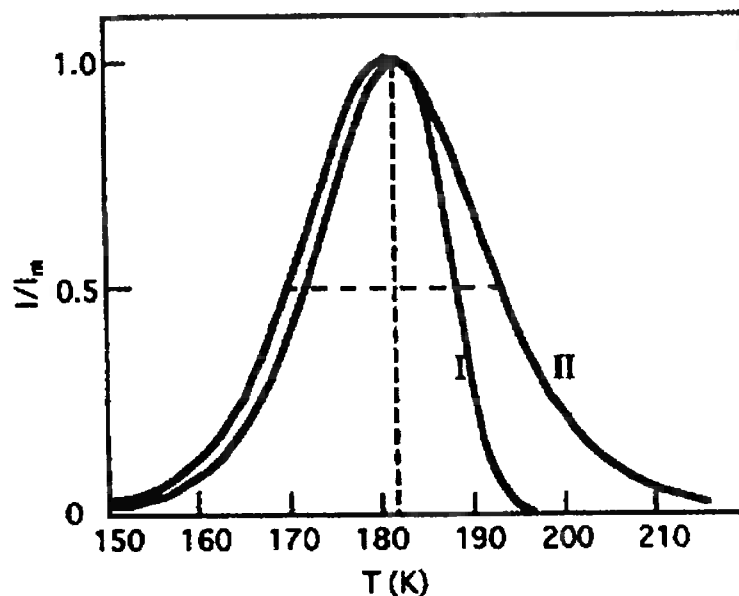


Figura 1.2- A curva I mostra um exemplo de pico de 1º ordem ajustado por Randall e Wilkins, já a curva II mostra o exemplo de pico de 2º ordem ajustado por Garlick e Gibson. Ambas as curvas foram simuladas com  $E=0,4$  eV com fatores de frequência de  $1 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$  e  $1 \text{ m}^{-3}$ . Adaptado de S.W.SMcKeever and Chen, 1997.

### 1.5.3 Número Atômico Efetivo - Z<sub>ef</sub>

Quando a radiação eletromagnética encontra a matéria, os fótons interagem com os átomos do material e dependendo da energia incidente e do número atômico efetivo (Z<sub>ef</sub>) do material em questão há probabilidade do fóton experimentar um tipo específico de interação, dentre estas: efeito Fotoelétrico, efeito Compton e criação de pares elétrons-lacunas (HENRIKSEN e BAARLI, 1957).

Para energias baixas e alto Z<sub>ef</sub> há maior predominância do efeito fotoelétrico, onde o fóton é absorvido pelo material e tem sua energia depositada no mesmo.

O efeito Compton se dá pela interação do fóton com elétron livre e estacionário. Neste efeito o fóton tem sua energia parcialmente absorvida pelo material e posteriormente sofre espalhamento, e quando o fóton interage com o campo eletromagnético do material ou com o campo de qualquer partícula carregada cria-se um par elétron-lacuna (MANOHORA, HANAGODIMATH, *et al.*, 2009).

Na dosimetria, materiais que apresentam Z<sub>ef</sub> próximos ao tecido humano (7,6) necessitam de pouca ou nenhuma correção nas doses mensuradas enquanto que materiais que apresentam número atômico efetivo alto necessitam de cálculos de correção para doses além de apresentarem maior dependência energética.

Dosímetros como o LiF:Mg, Ti apresentam  $Z_{ef} = 8,2$  enquanto que a alumina apresenta  $Z_{ef} = 11,3$  (LEE e LEE, 2001) e (KRON, 1998).

Há diversas formas de se obter os valores de  $Z_{ef}$ . Além dos modelos teóricos (KALIMANM, ORLIC e JELOVICA, 2007), atualmente podemos obtê-los através de softwares disponibilizados virtualmente e gratuitamente como é o exemplo do software Xmutat da Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA). A utilização de mais de um método pode ser interessante para aferição de cálculos e análise das divergências entre modelos.

### 1.6 Luminescência Opticamente Estimulada – LOE

A luminescência opticamente estimulada foi usada pioneiramente para determinar doses de radiação ambiental recebidas por amostras geológicas para o uso na datação de sedimentos (HUNTLEY, 1985). No entanto, a ideia do uso da LOE na dosimetria é de muitos anos atrás quando a técnica foi sugerida pela primeira vez por Anatov Romanovskii (ANTONOV-ROMANOVSKII, KCIUM-MARCUS, *et al.*, 1956). Seu uso do ponto de vista experimental veio anos depois, (BRAUNLINCH, SCHAFFER e SCHARMANN, 1967), (SANBORN e BEARD, 1967), usando fósforos de MgS, CaS, SrS e SrSe dopados com diferentes terras-raras.

Nos últimos anos a LOE tem ganhado grande notoriedade como procedimento para determinação de doses de radiação absorvida em materiais de sítios arqueológicos e geológicos.

Os princípios básicos são parecidos com os da TL, ou seja, primeiramente é necessária a exposição do material a algum tipo de radiação ionizante, o que ocasiona a excitação dos elétrons da camada de valência e criação dos pares elétrons-lacunas.

Como no caso anterior há presença de defeitos ou impurezas que formam níveis discretos dentro da banda proibida do cristal ou do semicondutor, haverá probabilidade dos elétrons ou lacunas livres se armadilharem e posteriormente se recombinarem em estados metaestáveis. O sinal armazenado é então lido quando o material é exposto a comprimentos de onda específicos.

Geralmente a detecção do sinal luminescente emitido pelo material é realizada em faixas de comprimentos de onda diferentes ao da excitação. Este método também se caracteriza por usar a emissão anti-Stokes, ou seja, é detectado

um comprimento de onda de menor energia comparado ao da estimulação, como por exemplo, estimulação na região do visível e detecção no UV.

O modelo mais comum de LOE e o que será utilizado neste trabalho é o modelo de LOE contínua, conhecido como CW-OSL, de Continuous Wave- Optically Stimulated Luminescence, entretanto, é importante citar que há outros tipos de LOE, que vem ganhando notoriedade, como a de Modulação Linear e a Pulsada (MCKEEVER e CHEN, 1997) , (MCKEEVER, 2001).

### 1.6.1 LOE de Intensidade Contínua

A LOE de onda contínua é o modelo mais tradicional e simples de LOE, onde a amostra é iluminada por uma fonte de luz de comprimento de onda e intensidade constantes e tem sua emissão monitorada concomitantemente em outro comprimento de onda, durante um intervalo de tempo determinado. Geralmente as fontes utilizadas são lasers, lâmpadas de “néon” com monocromadores ou “leds” associados a filtros para selecionar o comprimento de onda de estimulação adequado.

O sinal luminescente emitido pelas amostras é continuamente monitorado e diversos filtros podem ser utilizados para discriminar a luz de estimulação e de emissão além de evitar a saturação do sensor fotomultiplicador.

O sinal monitorado de emissão das amostras em função do tempo tem a “forma” de um decaimento do tipo exponencial que ocorre até que todas as armadilhas se esvaziem e a luminescência da amostra cesse. A integral desta emissão, ou seja, a área abaixo da curva é utilizada para determinar a dose absorvida pelo material.

Necessariamente a forma deste decaimento depende do tipo de amostra, do comprimento de onda, da intensidade da estimulação, da dose absorvida e da temperatura da amostra. A figura 1.3, adaptada de S.W.S.McKeever, 2001, mostra diferentes decaimentos dos dosímetros de  $Al_2O_3:C$  para LOE contínua.

Na figura é possível observar o decaimento LOE do dosímetro que foi submetido a medições em diferentes temperaturas.

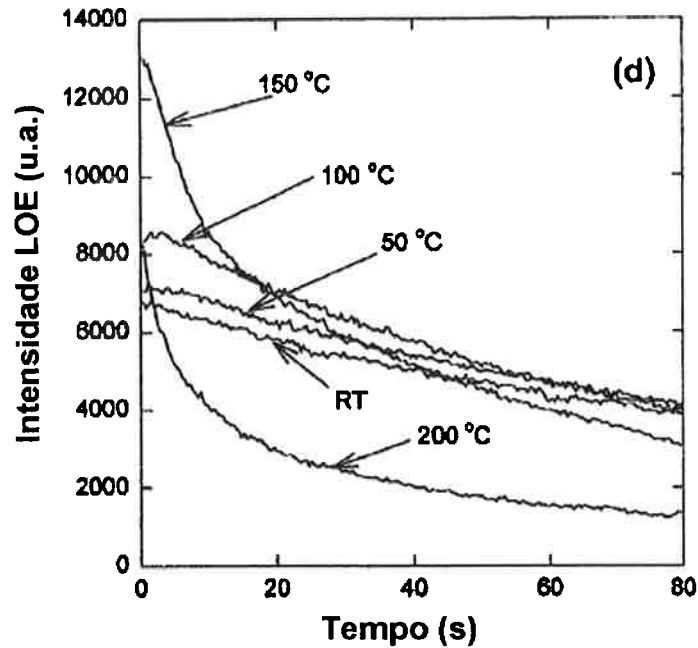


Figura 1.3- Dosímetro de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  em decaimentos LOE para amostras com temperaturas diferentes. Adaptado de S.W.S. McKeever, 2001.

Para uma descrição matemática de LOE de onda contínua assume-se que a luz estimula os elétrons armadilhados, descritos em concentração por  $n$ , dentro da banda de condução a uma taxa  $f$ , seguido pela recombinação das lacunas armadilhadas, descritas em concentração por  $m$  o que produz a intensidade LOE. Portanto escreve-se a eq. 12:

$$\frac{dnc}{dt} = -\frac{dn}{dt} + \frac{dm}{dt} \quad (12)$$

Da condição de neutralidade de carga, onde  $nc + n = m$ , assumindo o 'quase-equilíbrio' mencionado na equação 5, escreve-se a eq. 13a e sua solução na 13b.

$$I_{\text{LOE}} = -\frac{dm}{dt} = -\frac{dn}{dt} = nf \quad (13a)$$

$$I_{\text{LOE}} = n_0 f \exp\{-t/\tau\} = I_0 \exp\left\{\frac{-t}{\tau}\right\} \quad (13b)$$

Onde  $I_0$  é a intensidade inicial da LOE contínua em  $t=0$  e  $\tau = 1/f$  é a constante de decaimento.

Com a eq.13b e considerando:

- $I_0$  sendo diretamente proporcional à intensidade de estimulação ( $\Phi$ );
- fotoionização dependente da seção de choque ( $\sigma$ ) onde  $f = \Phi\sigma$ ,
- A constante de decaimento proporcional a  $1/\sigma\Phi$ ,
- e chamando ' $p$ ' de armadilhas ópticas ativas, com concentração descrita por  $n_i$ , com  $i=1\dots p$ ,

descreve-se a solução de  $I_{LOE}$  pela eq. 14 como a soma de múltiplas exponenciais:

$$I_{LOE} = \sum_{i=1}^p I_{i0} \exp\left\{\frac{-t}{\tau_i}\right\} \quad (14)$$

Para aprimorar o modelo, levam-se em consideração as armadilhas adicionais que competem entre si, portanto da eq. 13b, obtém-se:

$$I_{LOE} = n_{o1} f \exp\{-tf\} - \frac{dn_2}{dt} \quad (15)$$

Onde  $n_{o1}$  é a concentração de elétrons armadilhados e  $n_2$  é a concentração de elétrons referentes às armadilhas competidoras. Portanto, se não houver esvaziamento total mediante estimulação óptica, o que geralmente ocorre devido à presença de armadilhas profundas, é necessário considerar:

$$\frac{dn_2}{dt} = nc(N_2 - n_2)A_2 \quad (16)$$

Sendo  $N_2 \gg n_2$ , temos que  $dn_2/dt \approx C$ , onde  $C$  é uma constante e observa-se a redução da intensidade de LOE de onda contínua, o que se deve a competição dada pelas armadilhas profundas. Com  $t \rightarrow \infty$  e  $n_c \rightarrow 0$ ,  $C \rightarrow 0$ , percebe-se que esta é uma função que varia lentamente com o tempo.

Ainda, se considerarmos a competição das armadilhas rasas, que são termicamente instáveis, podemos reescrever a eq. 16:

$$\frac{dn_2}{dt} = nc(N_2 - n_2)A_2 - n_2p \quad (17)$$

Onde 'p' foi anteriormente descrita pela eq. 1, e escreve-se  $I_{LOE}$ :

$$I_{LOE} = n_{o1}f \exp\{-tf\} - n_c(N_2 - n_2)A_2 + n_2p \quad (18)$$

Este modelo contempla também a dependência de uma armadilha com dois centros de recombinação não radioativos, descritos aqui como  $m_1$  e  $m_2$ . Portanto:

$$I_{LOE} = n_o f \exp\{-tf\} - \frac{dm_2}{dt} \quad (19)$$

Novamente é possível notar que a intensidade LOE sofre outra redução, assume-se então:

$$\frac{m_1}{m_2} \approx \frac{m_{10}}{m_{20}} \exp\{-tn_c[A_{m1} - A_{m2}]\} \quad (20)$$

Com  $A_{m1} \approx A_{m2}$  escreve-se pela eq. 21 a  $I_{LOE}$ , onde  $k=(m_1+m_2)/m_1$ :

$$I_{LOE} = \frac{1}{k} n_o f \exp\{-tf\} \quad (21)$$

## 1.7 Óxido de Alumínio - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Neste tópico serão abordadas as principais características e formas de obtenção do Óxido de Alumínio, matéria-prima utilizada como dosímetro neste trabalho.

### 1.7.1 Principais Características Químicas e Físicas

A alumina é um produto inorgânico, uma cerâmica, composta em sua essência de átomos de alumínio (Al) e oxigênio (O) dispostos num arranjo atômico de octaedro distorcido e hexagonal compacto, como mostra a figura 1.4.

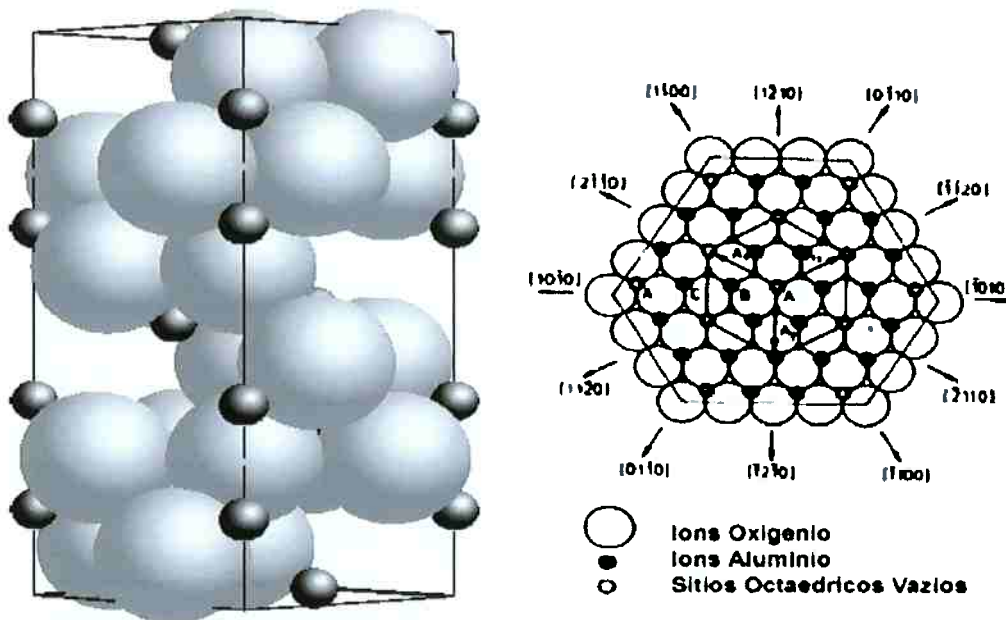


Figura 1.4- Estrutura do  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , onde os átomos de alumínio (esferas pequenas) estão rodeados por átomos de oxigênio (esferas grandes). Em detalhe, cada átomo de alumínio rodeado por seis átomos de oxigênio. Adaptada (HOSSEINI, 2005).

A estrutura hexagonal compacta permite o empilhamento dos planos, figura 1.4, o que ocasiona um fator de empacotamento de 74% de ocupação da célula, o que torna a alumina um material extremamente denso, aproximadamente  $4,0 \text{ g/cm}^3$ , mesmo sendo formado por átomos leves.

O crescente interesse pelo óxido de alumínio pode ser diretamente relacionado à versatilidade de aplicações proporcionadas pelas diversas



características intrínsecas do mesmo. Em sua forma cristalográfica termodinamicamente mais estável, o  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (corundum), completamente anidro, apresenta alto ponto de fusão ( $>2050^\circ\text{C}$ ), elevada dureza, alta resistência à abrasão e corrosão( com exceção de ácido fluorídrico e bisulfato de potássio), baixa condutividade térmica e elétrica( $>10^{14} \Omega\cdot\text{cm}$ ) e alta resistência mecânica à compressão.

Além de suas ótimas propriedades óticas que serão citadas no próximo tópico, as estabilidades química e física da fase corundum a tornam a fase de interesse da alumina na interação com radiações ionizantes, esta é a fase que será utilizada neste projeto para a produção dos dosímetros.

## 1.8 Óxido de Alumínio para Dosimetria

Como mencionado no tópico 1.6 a dosimetria da radiação ionizante por TL vem sendo observada e utilizada desde 1957 quando Rieke e Daniels buscavam compreender os fatores que poderiam estar associados à Termoluminescência nos cristais. Rieke e Daniels também observaram importantes relações dos picos termoluminescentes relacionados às diversas fases da alumina e à sua desidratação, além de relatarem o pico de  $236^\circ\text{C}$  com emissão em aproximadamente  $455\text{nm}$  proporcional à quantidade de sódio contida nas amostras (RIEKE e DANIELS, 1957).

Com os avanços nos processos de obtenção e por se apresentar quimicamente inerte, o Óxido de Alumínio continuou ganhando campo nas pesquisas como Fósforo Termoluminescente sensível às radiações ionizantes. Em 1967, embora as pesquisas com  $\text{LiF:Mg}$  o despontassem como principal candidato à dosimetria, Philbrick, Buckman e Underwood reportaram emissões do rubi ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ ) na região do vermelho. Infelizmente, devido às interferências e aos ruídos oriundos dos sistemas de aquecimento coincidirem exatamente com região luminescente de interesse (vermelho) o rubi não foi considerado confiável para utilizações dosimétricas (PHILBRICK, BUCKMAN e UNDERWOOD, 1967).

Ainda em 1967, Schulman relata emissões termoluminescentes do fósforo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , com picos em aproximadamente  $236^\circ\text{C}$  na região do azul ( $455\text{nm}$ ), outrora detectado por Rieke e Daniels(1957), no entanto, desta vez, a emissão foi

considerada pobre e inadequada à dosimetria. Somente em 1975 Mehta e Sengupta também relatam emissão no azul, desta vez, 5 vezes mais sensíveis que LiF:Mg o que despertava a alumina novamente como material de grande interesse dosimétrico (MEHTA e SENGUPTAS, 1975).

Embora as pesquisas com o óxido de alumínio continuassem, a busca por dosímetros cada vez mais sensíveis revelou outros materiais que também foram ganhando campo e a atenção dos pesquisadores, dentre eles: LiF:Mg,Ti, CaSO<sub>4</sub>:Dy, CaF<sub>2</sub>, MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Somente em 1993, Akselrod M.S. et al. relataram a preparação de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C com uma resposta de 40 a 60 vezes mais sensível que o dosímetro de LiF:Mg,Ti (utilizado como parâmetro de comparação), tornando possível medidas com doses de radiação de 300 nGy, no entanto, problemas como “efeito quenching” e decaimento espontâneo associados à TL foram observados (AKSELROD, KORTOV e GORELOVA, 1993) (AKSELROD, KORTOV e GORELOVA, 1993).

Alguns anos antes, em 1985, Huntley et. al. acabara de sugerir um novo método de estimulação, usando Luminescência Opticamente Estimulada (LOE) dos cristais aplicada à datação de sedimentos de quartzo, comentado no tópico 1.7.

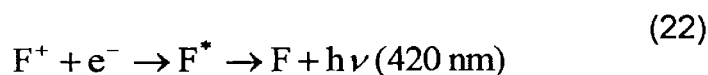
A nova técnica LOE e a alumina atuando como cristal altamente sensível, combinaram os novos dosímetros relatados atualmente em 2004, os quais obtiveram os monocristais de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C e  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C,Mg crescidos em atmosfera altamente redutora, pela técnica Czochralski (YUKIHARA, MCKEEVER e AKSEROLD, 2004).

A LOE destes cristais é a emissão de luz que ocorre da estimulação da amostra com outra fonte de luz, no caso dos cristais de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C, é usado um laser que emite luz verde (532nm/20mW) e são observadas bandas de emissão no UV proporcionais à dose acumulada no cristal. A vantagem da utilização LOE é a possibilidade de se realizar medidas em tempo real (dosimetria em tempo real), quando o dosímetro é acoplado a um sensor como o detector de GaN (CHEN, 2006).

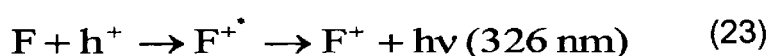
A síntese da  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C é feita em uma atmosfera extremamente redutora e causa a produção de centros de vacâncias de oxigênio. Quando esses centros são ocupados por dois elétrons temos a formação do centro-F neutro, quando a vacância tem só um elétron teremos a formação do F<sup>+</sup>. Este centro F<sup>+</sup> requer a presença de uma carga negativa compensadora que pode ser uma impureza C<sup>2+</sup> que substitui o

$\text{Al}^{3+}$ , a distância mais curta entre os íons vizinhos  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{O}^{2-}$  é de **1,86 Å** e a mais longa é de **1,97 Å**.

Foram observados TL em dois comprimentos de onda um em 326nm e outro em 420nm, acredita-se que as emissões ocorrem da seguinte maneira:



Onde " $\text{e}^-$ " é um elétron e  $\text{F}^*$  é um centro F no estado excitado que decai do estado  $^3\text{p}$  para o estado fundamental  $^3\text{s}$  com a emissão de um fóton em 420nm.



Neste caso  $\text{h}^+$  é uma vacância e  $\text{F}^{*+}$  é o centro  $\text{F}^+$  no estado excitado que decai seguindo a transição  $2\text{P} \rightarrow 1\text{S}^*$ . Os centros F e  $\text{F}^+$  são responsáveis pelo aumento da emissão de TL e também de LOE.

## 1.9 Tértbio e Titânio

Neste trabalho a escolha dos dopantes Tértbio (Tb) e Titânio (Ti) se deu principalmente pelas aplicações ópticas que estes elementos proporcionam quando inseridos em diferentes matrizes vítreas ou cristalinas.

O Tb compõe o grupo dos Terras-Raras e em sua forma  $\text{Tb}^{3+}$  vêm atraindo elevado interesse em diversas aplicações ópticas quando inserido em matrizes vítreas ou cristalinas, como no desenvolvimento fibras amplificadores e dispositivos ópticos-eletrônicos, OLED's (CHEN, 2009), termômetros fluorescentes (AIZAWA, KATSUMATA, *et al.*, 2005), etc. .

A figura 1.5 apresenta o esquema de níveis energéticos envolvendo íons de  $\text{Tb}^{3+}$ .

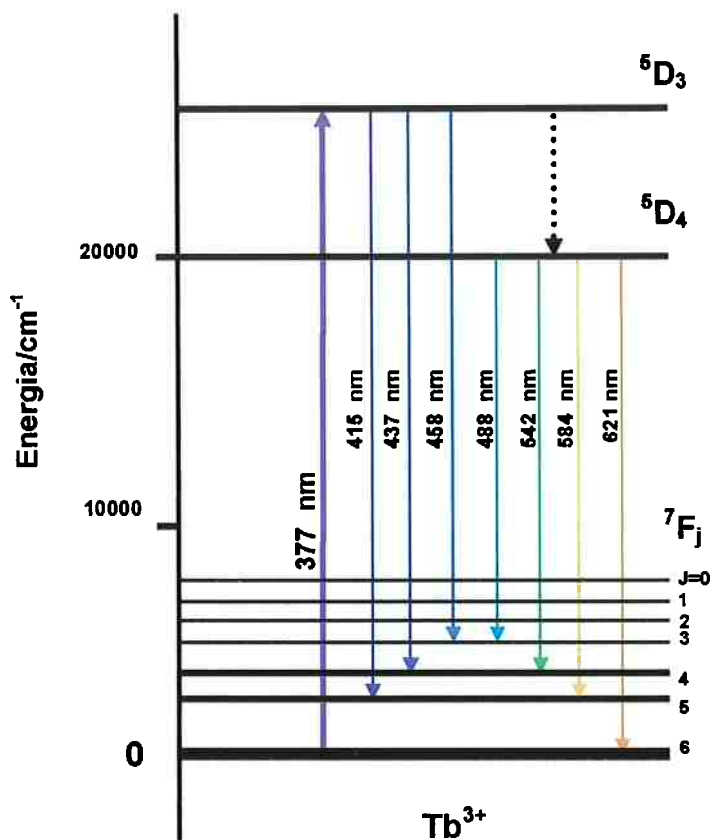


Figura 1.5-Mecanismo de Transferência Energética e Emissão para o Tb<sup>3+</sup>. Setas sólidas representam transições radioativas e a seta pontilhada representa transições não-radioativas de energia. Adaptado de (ZHANG, ZHONGZI, *et al.*, 2007) (ZHANG, ZHONGZI, *et al.*, 2007) e (GÓMEZ-HENS e AGUILAR-CABALLOS, 2002).

A figura 1.5 representa um diagrama de energia e as transições que ocorrem no espectro de emissão de íons de Tb<sup>3+</sup> considerando a excitação em 377 nm. Como na maioria dos terras-raras, no Tb<sup>3+</sup> as transições eletrônicas se dão nas camadas *4f-4f* e após absorção da energia de excitação. Embora o diagrama apresente transições do nível <sup>5</sup>D<sub>3</sub>, deve-se considerar que estas emissões são aproximadamente 100 vezes menores que o nível <sup>5</sup>D<sub>4</sub> (ZORENKO, GORBENKO, *et al.*, 2008) e (ZHANG, ZHONGZI, *et al.*, 2007). Este por sua vez após relaxar apresenta forte bandas de emissões em <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>3</sub> (488 nm), <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub>(542 nm), <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub>(584 nm) e <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>6</sub>(621 nm). (ZHANG, ZHONGZI, *et al.*, 2007)

A escolha do titânio justifica-se por estudos já realizados com aplicações ópticas deste metal na estrutura da alumina, formando o composto Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no qual observa-se características de lasers (MOULTON, 1985). Além disso, O Ti é usado na composição do famoso dosímetro TL LiF:Ti,Mg (ROSSITER, REES-EVANS e ELLIS, 1970, 1971).

Estudo realizados com diversos tipos de plasma de  $\text{TiO}_2$ (Ti(II)) e  $\text{TiO}$  (Ti(I)) também revelam emissões deste compostos em 436-446 nm e 498-508 nm, conforme ilustrado na figura 1.6.

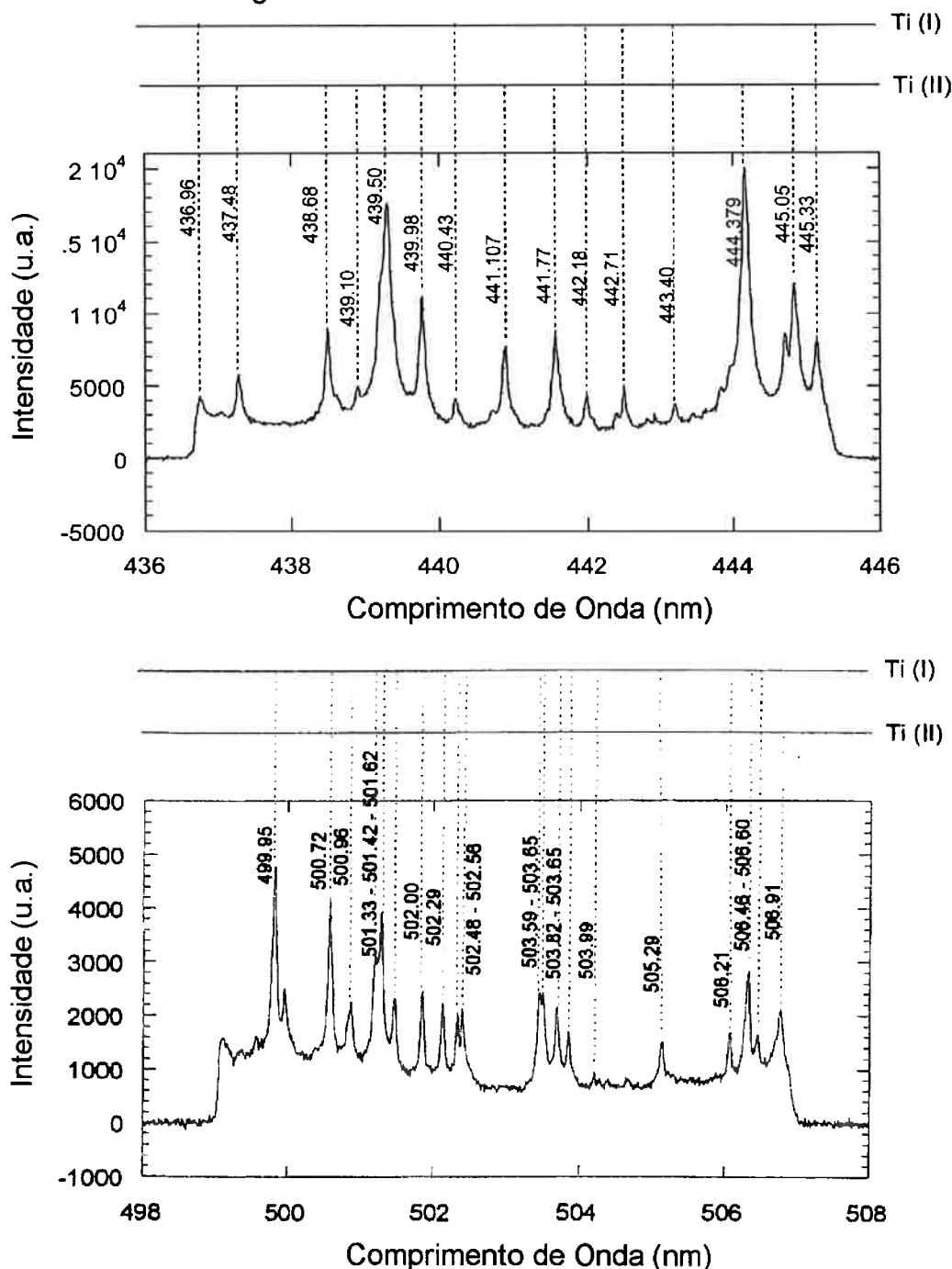


Figura 1.6- Espectro de Emissão Típico obtido plasma de  $\text{TiO}_2$  utilizando laser-KrF. Adaptado de (GIACOMO, SHAKHATOV e PASCALE, 2001).

Fortes emissões em 420, 470 e ~750 nm também são frequentemente relatadas na literatura como mostra a figura 1.7, cujos espectros de emissão foram

obtidos de nanopós de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{Ti-Al}_2\text{O}_3$  utilizado como laser de estado sólido e conhecido por laser Ti:Safira.

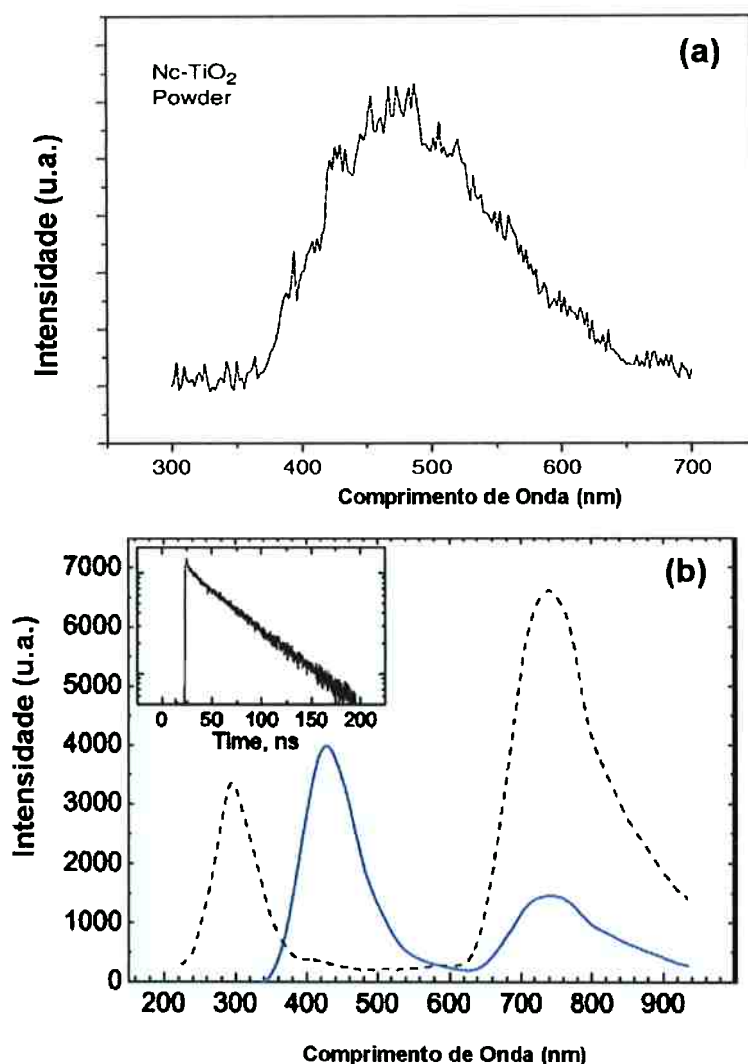


Figura 1.7- Catodo luminescência de (a) nanopós de  $\text{TiO}_2$  e (b)  $\text{Ti-Al}_2\text{O}_3$ , linha pontilhada representa excitação em a 174 nm e linha sólida em 210 nm, em detalhe o tempo de decaimento da banda de 290 nm. Adaptado de (a) (PLUGARU, 2008) e (b) (MIKHAILIK, KRAUS e WAHL, 2005).

A emissões da banda de  $\sim 470$  nm e 540 nm são típicas dos íons  $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  e consistem nas transições  ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$  (MOULTON, 1985). Diversos estudos realizados com laser de Ti-Safira associam a emissão em 420 nm às características dos íons  $\text{Ti}^{4+}$  os quais podem ser excitados através das transferências de cargas entre  $2p\text{O}^{2-} \rightarrow 3d\text{Ti}^{4+}$  (WONG, MCCLURE, *et al.*, 1995), entretanto estudos recentes sugerem que esta emissão e a observada em 290 nm também podem ter origem nos centros F, muito estudados dos dosímetros  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  (MCKEEVER e CHEN, 1997). Aparentemente a natureza das emissões no infravermelho é oriunda das transições  ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$  enquanto que a banda UV pode ter origem em íons  $\text{Ti}^{4+}$  que capturam um  $e^-$ , ou seja,  $\text{Ti}^{4+} + e^-$  (MIKHAILIK, KRAUS e WAHL, 2005).

## 1.10 A Técnica Sol-Gel

Neste tópico será abordado o processo Sol-Gel, que é a forma de obtenção da alumina dosimétrica utilizada neste projeto. A química sol-gel, características de processos e obtenção final de alumina serão detalhados a seguir.

### 1.10.1 Sol-Gel: Histórico e Desenvolvimento

O sol-gel é conhecido desde 1845, quando Ebelmen relatou o preparo de tetra-óxido de silício ( $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ ) (EBELMEN, 1845) a partir de  $\text{SiCl}_4$  e álcool, constatando a gelação deste composto quando exposto à atmosfera e seguinte formação de um sólido transparente. Esta descoberta foi inesperada e inaudita, e não resultado de uma pesquisa elaborada e sistemática, o que mostra que o nascimento do sol-gel resultou principalmente de natureza mais prática que teórica.

Entretanto, o método sol-gel teve seu grande destaque na indústria "*Schott Glass Company*" em 1939, quando Geffcken e Berger utilizaram-no para recobrimento de vidros com filmes finos, uma vez que se mostrava o método mais eficiente em custos operacionais (GEFFCKEN, 1939).

Aproximadamente 40 anos depois, o método sol-gel passou a interessar a indústria cerâmica quando alterações no processo revelaram a possibilidade de controle de taxas de hidrólise e condensação de alcóxidos durante a transição da dispersão coloidal 'sol' para a dispersão 'gel' (LEVENE, 1972).

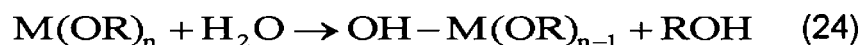
A real expansão da utilização do sol-gel para diversas áreas do conhecimento como no desenvolvimento de sensores, adsorventes, catalisadores e cerâmicas avançadas veio em 1977, quando Yoldas conseguiu pela primeira vez produzir monólitos pela simples secagem do gel (YOLDAS, 1977).

A química do sol-gel se dá através da criação de uma rede inorgânica polimérica, pelas etapas de hidrólise, condensação, gelação e secagem, descritas detalhadamente na tabela 1.2, há transição da dispersão coloidal 'sol' para dispersão coloidal 'gel' termos que dão nome à técnica.

Além de possibilitar sínteses de materiais em baixas temperaturas, reduzindo desta forma a perda de componentes mais voláteis, a técnica reduz riscos de contaminações externas no processo, possibilita controle de tamanhos de grãos, dimensões de poros e fácil inserção de dopantes na matriz envolvida.

Vários compostos podem ser utilizados como precursores do sol-gel, bastando para isso que o mesmo seja solúvel no meio reacional( água ou álcool), e seja reativo o suficiente para iniciar a criação da rede inorgânica. Além de sais inorgânicos, carboxilas, óxidos e hidróxidos, pode-se utilizar alcóxidos metálicos como precursores das reações, como é o caso específico deste trabalho.

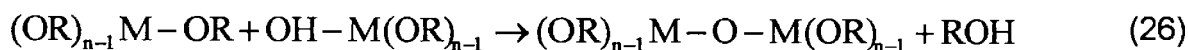
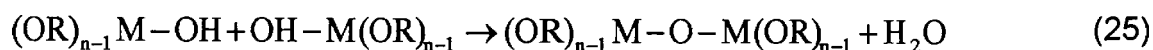
Compostos que têm um alcoolato ligado a um metal ou metalóide, por exemplo  $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ , são conhecidos por alcóxidos. A hidroxila se liga rapidamente ao átomo metálico, dando origem a um processo imediato de hidrólise, como mostra a eq. 24:



Onde R representa um próton ou grupo alquila (radical orgânico monovalente de fórmula geral  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ) e M corresponde ao metal ou metalóide.

Dois tipos de hidrólises são os mais comuns: Hidrólise Parcial gerando espécies do tipo  $\text{M}(\text{OR})_{n-m}(\text{OH})_m$  e Hidrólise Total em que todos os grupos OR são substituídos por OH. O tipo de hidrólise que ocorrerá no processo estará diretamente ligado a quantidade de água e do catalisador presente.

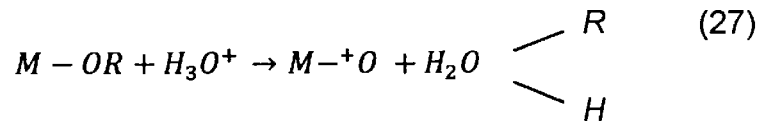
A condensação de duas espécies parcialmente hidrolisadas leva à formação progressiva da rede do óxido metálico, como mostram as equações 25 e 26:



Por definição, a condensação libera uma molécula pequena, como água ou álcool.

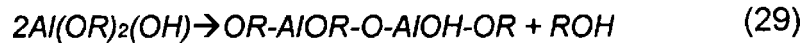
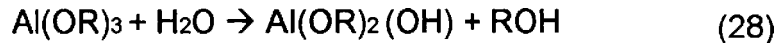
Ácidos "protonam" os alcóxidos o que aumenta a velocidade de reação e desencadeia a reação da eq. 27 :



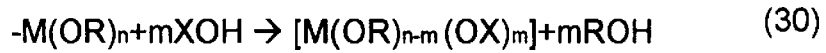


O resultado da condensação é a criação da ligação metal–oxigênio-metal (*M-O-M*). Estas ligações podem continuar dando origem à chamada de polimerização.

No caso particular da síntese de alumina (CESQUINI, 2002) utilizando um alcóxido  $[M(OR)_n]$  é descrito através das reações de hidrólise (eq. 28) e condensação (eq. 29) onde *M* é o metal e *R* o radical alquil como descrito anteriormente (MÁCEDO, 1999) , (RINALDO, 2006):



As reações envolvendo grupo de hidróxido podem ocorrer através de substituição nucleofílica, conforme eq. 30:



A polimerização ocorre com a formação de cadeias/ramificações aleatórias, as quais podem continuar se agregando formando aglomerados fractais. Para controlar ou limitar o crescimento destas partículas, surfactantes são frequentemente utilizados.

O crescimento das partículas pode ser controlado pela presença de surfactantes que criam micro cavidades dando início a um efeito ‘tipo gaiola’, evitando aglomeração das partículas e formação de outras maiores.

Apresentam duas regiões bem definidas: uma é insolúvel em água (lipofílica, oleofílica ou hidrofóbica) e a outra parte é solúvel em água (hidrofílica). À parte hidrofóbica é não-polar, e a parte hidrofílica consiste de grupos polares (principalmente hidroxila, carboxila e grupos iônicos) que podem interagir fortemente com a água.

A Tabela 1.2 traz resumidamente as etapas e características associada às variáveis que são controladas no processo Sol-Gel citadas neste tópico.

Tabela 1.2- Etapas, variáveis e Efeitos da química Sol-Gel.

<b>Etapa</b>	<b>Variável</b>	<b>Efeito</b>
Formação do Sol	Tipo de precursor	A estabilidade Hidrolítica dos alcóxidos é influenciada por efeitos estéricos dos grupos alcóxidos e por efeitos indutivos de grupos substituintes ligados ao metal.
	Razão H <sub>2</sub> O:M	A quantidade de água presente no meio tem forte influência no material, pois na hidrólise, a água é um reagente, logo seu excesso desloca o equilíbrio para os produtos, já na condensação a água é um produto e seu excesso desloca o equilíbrio para os reagentes que pode dificultar as reações.
	Tipo de Solvente	O solvente além de homogeneizar a mistura influência com sua polaridade, caráter prótico ou aprótico, momento de dipolo e viscosidade nas velocidades de reações alterando completamente a morfologia final das amostras.
	Temperatura	Influencia diretamente as velocidades e reações da hidrólise e condensação.
	Tipo de Catalisador	A hidrólise e a condensação dos alcóxidos podem ser catalisadas por ácidos ou bases. O pH ácido aumenta a velocidade de hidrólise o que geralmente resulta em pós-finos, já pH básico aumenta a velocidade de condensação o que resulta em aglomerados maiores.

Continua

Continuação da Tabela 1.2- Etapas, variáveis e Efeitos da química Sol-Gel.

Geleificação	pH	As cargas presentes no meio podem gerar repulsão estática entre partículas estabilizando os sóis e dificultando a formação de aglomerados em géis.
	Surfactantes	Os surfactantes criam uma monocamada nas superfícies das partículas do gel o que gera uma barreira estérica, esta barreira estabiliza a dispersão das partículas mesmo na ausência de uma barreira elétrica .
Secagem	Solventes	A secagem do gel provoca sua contração e pode colapsar o sistema poroso, este colapso é ocasionado por forças capilares devido ao preenchimento dos poros pelo solvente.
Calcinação	Taxa de Aquecimento e Temperatura	Taxas de aquecimento elevadas podem resultar em má distribuição da temperatura no sólido o que pode favorecer a saída rápida dos voláteis e ainda colapsar o sistema poroso. A temperatura final do processo de calcinação determina diretamente a fase da alumina.

Adaptada de (WARD, 1995) e (RINALDO, 2006)

Neste projeto foi produzida  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante diferentes tratamentos térmicos na faixa de 1200 a 1600 °C. As influências da temperatura e da incorporação dos dopantes Titânio e Térbio na luminescência final dos cristais foi estudada.

## 1.11 Objetivos

Dada a Revisão Bibliográfica podemos discorrer sobre os principais pontos de interesse e objetivos deste projeto.

Resultados recentes de trabalhos realizados pelo grupo, (VENTIERI, 2009) (GONÇALVEZ, 2010), revelaram a síntese de amostras de óxido de alumínio com via Sol-Gel com excelentes características dosimétricas tanto para Termoluminescência (TL) quanto para Luminescência Opticamente Estimulada (LOE). A obtenção de amostras sensíveis à estimulação óptica e térmica e o incremento da resposta luminescente dos cristais mediante a incorporação de dopantes, motivaram a continuação dos estudos com alumina produzida por Sol-Gel neste projeto.

Este projeto tem como principal objetivo a produção e caracterização de dosímetros policristalinos de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  dopada com Titânio e Térbio através da química Sol-Gel e sua utilização como dosímetro de radiação ionizante.

No escopo deste trabalho é apresentado:

- A obtenção de amostras de alumina pura através da técnica sol-gel e estudo da influência da temperatura final de calcinação na luminescência dos cristais;
- A síntese de amostras de alumina dopada em função dos melhores parâmetros de confecção utilizados na rota sol-gel e estudo da influência das concentrações de dopantes na matriz da alumina;
- A caracterização morfológica e cristalográfica das amostras através das técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM);
- A caracterização luminescente dos dosímetros através das técnicas de Espectros TL, TL e LOE.

## 2 Introdução às técnicas de caracterização morfológicas

### 2.1 Difração de Raios-X

A utilização da difratometria de raios-X corresponde a uma das principais técnicas utilizadas na caracterização dos materiais. Através dela é possível determinar e qualificar fases cristalinas, parâmetros de célula unitária, orientação e tamanho de cristalitos e tensão residual.

As análises são possíveis devido ao espalhamento (disperso ou coerente) dos raios-x que ocorre após incidirem no material, ou seja, o fóton de raios-x muda sua trajetória após interagir com o elétron, quando os átomos do material em que os raios-x incidem estão arranjados periódica e sistematicamente, ou seja, quando o material em questão apresenta cristalinidade, é possível verificar as relações de fases entre os espalhamentos.

Considerando dois planos de um cristal a condição para que ocorra a difração de raios-X é regida pela lei de Bragg, eq. 32, onde "n" é a ordem da difração, 'd' a distância interplanar para o conjunto de planos em relação ao plano de Müller da estrutura cristalina, 'θ' é o ângulo incidente entre os raios-x e o plano cristalino e 'λ' é o comprimento de onda da radiação incidente (BISH e RENOLDS, 1989).

A figura 2.1 representa a difração entre planos.

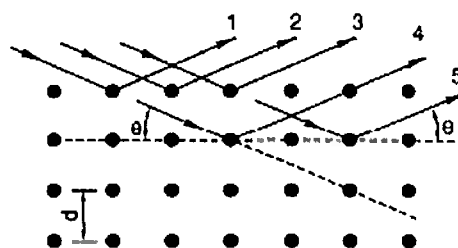


Figura 2.1- Difração de Raios-X ocorrendo entre planos pela interferência construtiva.

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (31)$$

A intensidade difratada é dependente do número de elétrons no átomo e devido à diferente densidade de átomos e elétrons nos planos, a intensidade será distinta diferente para cada plano cristalino (CULLITY, 1978).

## 2.2 Microscopia Eletrônica: Varredura (MEV) e Transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica é extremamente difundida e utilizada na engenharia dos materiais pois, além de possibilitar a estimativa dimensões de grãos e poros, permite analisar morfologias, texturas, quantificar fases, composição química e até calcular parâmetros de rede .

A técnica é realizada através de um microscópio eletrônico que é constituído em sua essência por uma coluna que trabalha em vácuo, lentes magnéticas e um canhão de elétrons que forma um feixe incidente sobre as amostras.

Da interação dos elétrons com a amostra tem-se os espalhamentos elásticos e não elásticos. Devido à alta energia dos elétrons, estes são facilmente detectados e formam os contrastes nas imagens de MEV. A Tabela 2.1 traz resumidamente os processos de interação dos elétrons com a amostra.

Tabela 2.1- MEV-Interação elétrons/amo

Espalhamento	Geração	Deteção e Influência
<b>Elástico</b> -Há mudança de trajetória sem alterar a energia cinética dos elétrons.	Elétrons Retroespalhados(BSE)	<b>Detector</b> -Estado Sólido. Estes elétrons são desviados em mais de 90° do feixe incidente, dependência com número atômico e energia, permitem individualizar as fases através do contraste.
<b>Não elástico</b> -Há perda de energia cinética dos elétrons para os átomos das amostras.	Elétrons Secundários (SE)	<b>Detector</b> -Gaiola de Faraday. Elétrons com energia inferior a 50eV.Possibilitam o contraste da topografia da amostras com alta profundidade de foco.
	Raios-X contínuo e característico	<b>Detectores</b> -Espectômetros de comprimento de onda(WDS) e de Energia(EDS). Espectro característico permite identificar e quantificar os elementos presentes e o contínuo é o responsável pelo 'background' em todos os níveis de energia.
	Elétrons Auger (AE)	Deteção realizada pela técnica Harris.Elétrons que surge quando um átomo excitado volta ao seu estado normal.Elétrons característicos de cada elemento.
	Catodoluminescência	Deteção realizada por fotomultiplicadores acopladas a filtros. Fótons com comprimentos de onda elevados que são gerados devido ao bombardeamento de elétrons.

Adaptado de (GOLSTEIN, 1992).

Entretanto o MEV tende a ser utilizado para análises mais superficiais e que não requerem alta resolução e faixa útil de aumento maiores que 50000x, quando estas características não conferem com a amostras em análise recorre-se ao TEM.

No TEM a faixa de aumento se situa geralmente entre 1.000 e 300.000x e obtém-se ótimas resoluções, praticamente sem aberrações em até 3 Å .Sendo a energia do feixe primário extremamente alta e capaz de transmitir elétrons através do material, estes são desacelerados pelo campo elétrico dos próprios elétrons da amostra e contrastados com o filme fotográfico de acordo com sua energia incidente final.

Através da difração pelos feixes de elétrons gerados durante a análise é possível determinar com confiança a composição das amostras estudadas, como foi realizado neste projeto (PENNYCOOK, 2003).

### 3 Métodos e Materiais

Para melhor compreensão dos métodos adotados no desenvolvimento deste projeto a figura 3.1 mostra um fluxograma que representa as etapas lógicas e experimentais e as análises realizadas em duas fases do projeto. Cada etapa será detalhada e ilustrada nos tópicos seguintes.

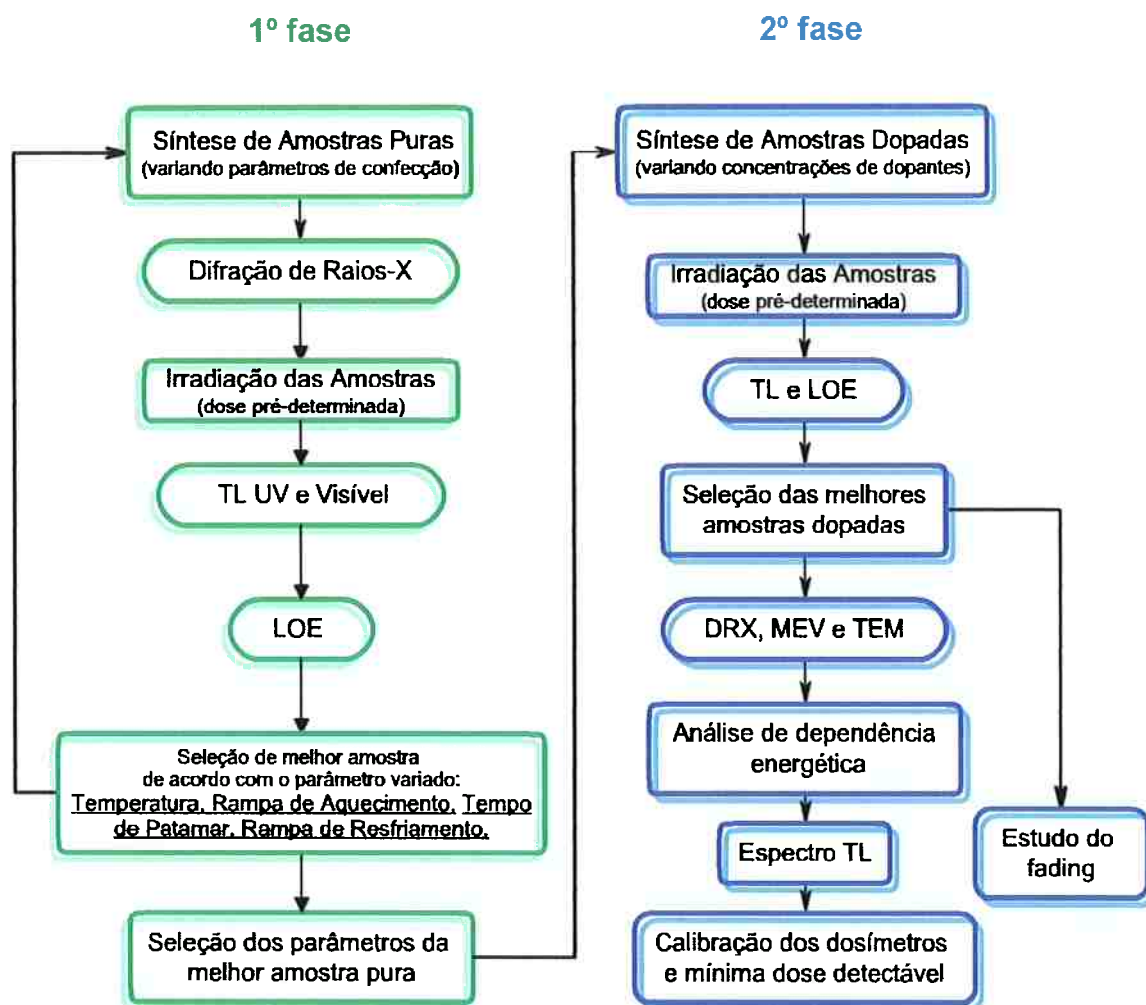


Figura 3.1- Fluxograma de Processos utilizados na 1ª fase do projeto.

Como pode ser notado na figura 3.1, o desenvolvimento do projeto se deu em duas fases.

A 1ª fase foi constituída pela determinação dos parâmetros de síntese mais adequados em função do melhor sinal luminescente.

Também foram realizadas difrações de raios-X a cada mudança na temperatura final de calcinação para confirmação da obtenção do óxido de alumínio na fase alfa puro e policristalino.



Determinada a melhor amostra pura, os mesmos parâmetros de síntese desta, foram utilizados para confecção das amostras com diferentes concentrações de titânio e térbio. As análises com dopagens em diferentes concentrações constituem o núcleo da 2ª fase.

Além disso, na 2ª fase, após determinada a melhor amostra dopada com Ti e a melhor amostra dopada com térbio, foram realizadas análises morfológicas utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão, sendo esta última associada à espectroscopia de energia dispersiva por Raios-X (EDS).

O intuito das análises morfológicas foi visualizar o aspecto e tamanho dos grãos e a possível incorporação dos dopantes na matriz da alumina.

A 2ª fase se encerra com análises em espectro TL e com as calibrações dos três dosímetros obtidos paralelamente ao estudo de fading, já que este estudo demanda aproximadamente três meses para sua finalização.

### 3.1 Síntese das Amostras

Para a síntese de alumina por Sol-Gel os reagentes foram utilizados sem tratamento prévio.

Como precursor foram utilizados o Sec-butóxido(ASB) de Alumínio (Fluka 95%), água destilada( $H_2O$ ) e álcool Iso-Propílico(F.Maia) foram os solventes, ácido clorídrico (Dinâmica, 37%) o catalisador e Cloreto de Térbio ( $TbCl_3$  - Idrich, 99,99%) e Óxido de Titânio( $TiO_2$ - Aldrich, 99,99%) os dopantes (PATRA, TALLMAN e WEINSTEINS, 2004).

É importante salientar que todo o processo foi manipulado com extremo cuidado e precauções referentes a contaminações, já que estas podem decisivamente invalidar qualquer etapa do procedimento, assim, cada vidraria foi separada para sua função específica e limpada (aparelho ultra-sônico) antes de cada síntese.

A técnica Sol-Gel requer um controle muito severo de todas as variáveis utilizadas, como pôde ser observado na Tabela 1.3 do tópico 1.10.1, qualquer parâmetro alterado pode e irá ocasionar mudanças na estrutura final da alumina.

A variável "tratamento térmico" em temperaturas de 1200 a 1600 °C foi estudada em foco nesse projeto, uma vez que nossos estudos recentes (Ventieri, 2009) apontaram grande influência da temperatura de calcinação no pico dosimétrico da alumina. Fato interessante e pouquíssimo abordado na literatura da alumina, a não ser por algumas observações realizadas em 1976 (MEHTA e SENGUPTA, 1976), onde foi avaliada a relação da pureza da alumina com sua sensibilidade TL. Talvez a predominância da produção de alumina por métodos de crescimento de cristais que utilizam como etapa comum de produção, faixas de temperatura acima de 2000 °C, tenha ofuscado estas relações e direcionado os estudos e esforços para outros aspectos da alumina. As amostras e as variáveis alteradas no processo de calcinação estão detalhadas na tabela 3.1.

Como citado, a rota utilizada para síntese de amostras via sol-gel está detalhada na figura 3.2 que mostra um fluxograma de todo processo adotado neste projeto.

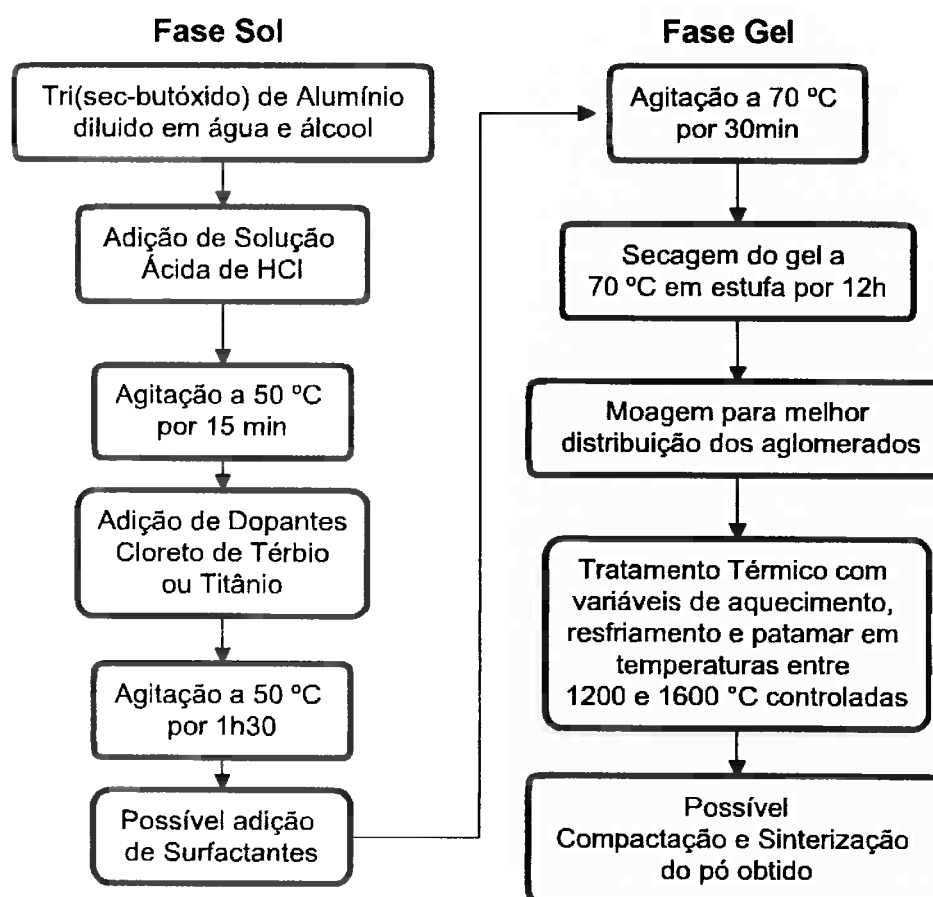


Figura 3.2 - Fluxograma de Produção de Amostras.

A Tabela 3.1 detalha as amostras produzidas, variáveis e as concentrações de dopantes estudadas.

Tabela 3.1- Amostras e Variáveis Investigadas.

Amostra	Temperatura de Calcinação (°C)	Rampa de Aquecimento (°C/min)	Permanência em Patamar (min)	Rampa de Resfriamento (°C/min)	Dopagem (mol%)
A12	1200	3	60	—	—
A13	1300	3	60	—	—
A14	1400	3	60	—	—
A15	1500	3	60	—	—
A16=R3=P60	1600	3	60	—	—
R6	1600	6	60	—	—
R12	1600	12	60	—	—
R24	1600	24	60	—	—
Rchoque	1600	Choque térmico	60	—	—
P30	1200	3	30	—	—
P120	1200	3	120	—	—
P240	1200	3	240	—	—
P480	1200	3	480	—	—
RR3	1200	3	60	3	—
RR7	1200	3	60	7	—
RR15	1200	3	60	15	—

Continua

Continuação da tabela 3.1- Amostras e Variáveis Investigadas.

Ti1,5mol%	1600	3	240	3	1,5
Ti2,5mol%	1600	3	240	3	2,5
Ti3,5mol%	1600	3	240	3	3,5
Ti4,5mol%	1600	3	240	3	4,5
Ti5,5mol%	1600	3	240	3	5,5
Tb1,5mol%	1600	3	240	3	1,5
Tb2,5mol%	1600	3	240	3	2,5
Tb3,5mol%	1600	3	240	3	3,5
Tb4,5mol%	1600	3	240	3	4,5
Tb5,5mol%	1600	3	240	3	5,5

Como pôde ser visualizada na Tabela 3.1, a evolução do trabalho se deu de acordo com a escolha dos melhores parâmetros de síntese de cada série de amostras estudadas.

No entanto, foi necessário estabelecer os parâmetros iniciais para a produção das séries. Estes parâmetros iniciais foram estipulados dentro dos melhores resultados obtidos pelo grupo em trabalhos publicados anteriormente, (VENTIERI, 2009), (BITENCOURT, VENTIERI, *et al.*, 2010) e (GONÇALVEZ, 2010).

### 3.2 Difração de Raios-X - DRX

O DRX foi utilizado para estudar a cristalografia das amostras, determinando a fase das amostras produzidas e a forma como os dopantes se agregaram .

Foram obtidos difratogramas das aluminas em pó à temperatura ambiente. O difratômetro utilizado foi o Rigaku Miniflex da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC-SP), figura 3.3 .

As medidas foram efetuadas com os seguintes parâmetros: radiação de Linha de Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1,54060 \text{ \AA}$ ), escala de varredura (em  $2\theta$ ) de 3-120°, tamanho de passo de 0,1 e tempo de medida de 5s para cada ponto.



Figura 3.3- Difratômetro utilizado nas análises- Imagem Adaptada do Catálogo Comercial da Rigaku® e Dairix®.

### 3.3 Microscopias

Neste tópico serão descritos os procedimentos adotados para o preparo das amostras nas análises microscópicas utilizadas.

#### 3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura- MEV

O MEV foi utilizado para avaliação dos aspectos morfológicos, textura e determinação aproximada da faixa dos tamanhos de grãos obtidos para diferentes amostras.

O microscópio utilizado foi um NanoSem 400 FEI Company do Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos da Escola Politécnica da USP. A Figura 3.4 "a" e "b" mostra, respectivamente, o microscópio e o posicionamento das amostras distribuídas numa fita de carbono para possibilitar a condução do feixe de elétrons.



Figura 3.4- (a) Microscópio Eletrônico de Varredura (EPUSP); (b) Posicionamento das Amostras em fita de carbono.

### 3.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão - TEM

As análises de TEM foram realizadas no Microscópio Philips CM200 equipado com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) por Raios-X 160 kV de tensão de aceleração do Instituto de Física da USP.

As amostras foram preparadas pelo método da suspensão.

Neste método alguns miligramas de amostras são adicionadas em água destilada e após alguns minutos recolhida a porção suspensa, de modo a preservar as partículas menores e descartar as maiores.

Com auxílio de uma seringa as partículas menores são colocadas no porta-amostras de cobre e levadas ao microscópio. Para a digitalização das imagens é necessário antes revelá-las com filme fotográfico especial condicionado em temperaturas menores que a ambiente.

A figura 3.5 mostra o Microscópio e detalhes de sua estrutura.

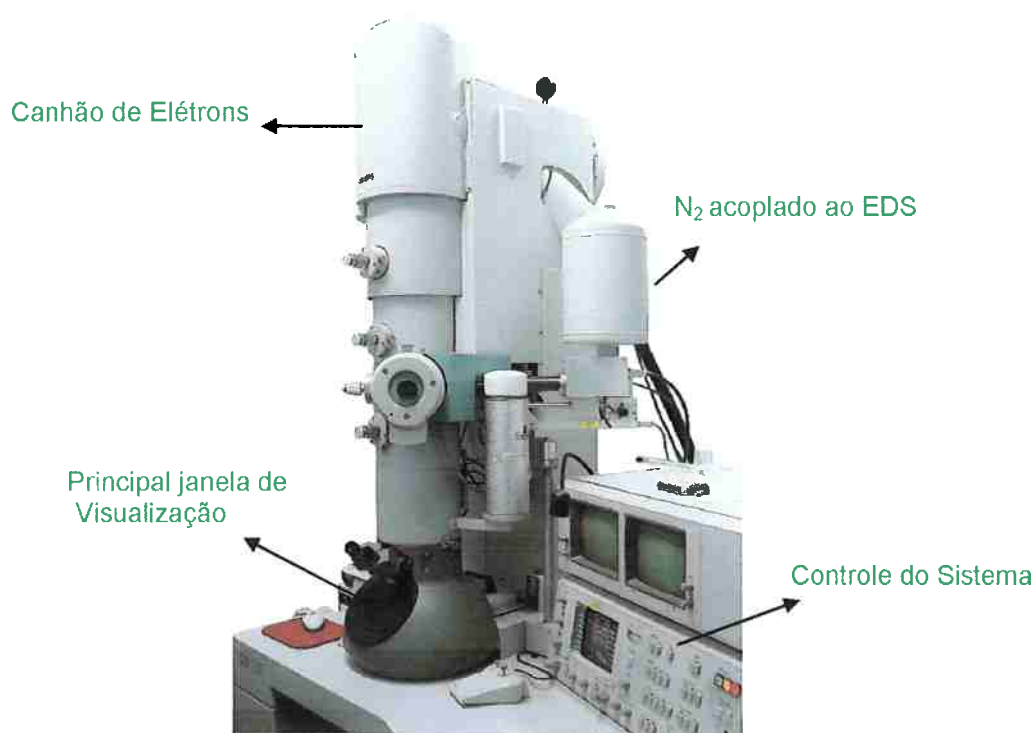


Figura 3.5- Microscópio Eletrônico de Transmissão Philips CM200. Imagem adaptada do manual de operações do equipamento.

### 3.4 Irradiação das Amostras

Para as medições iniciais (1<sup>o</sup> fase do projeto) de TL e LOE as amostras foram irradiadas com doses pré-determinadas de radiação- $\gamma$  utilizando Irradiador de  $^{60}\text{Co}$  do tipo panorâmica, categoria II controlada do CNEN-IPEN-SP-CTR.

A fonte é composta por apenas um lápis de  $^{60}\text{Co}$  com 20cm de comprimento e 1cm de diâmetro, com atividade de  $1504,1 \times 10^{10}$  Bq (setembro de 2010).

A distância de irradiação do material até a fonte pode variar de 10 a 60 cm (40cm neste trabalho).

Durante e após a irradiação, as amostras não podiam ser expostas à luz, caso contrário perderiam seu sinal luminescente, portanto, um procedimento especial foi adotado: as amostras eram colocadas em mini-pacotes de papel de sulfite, e em seguida lacradas dentro de uma placa de polimetil metacrilato(Lucite)

de 3 mm de espessura envolvida com material opaco preto, como mostra a figura 3.6.

Este procedimento evita qualquer forma de exposição à luz externa incidente nos trâmites do processo. Além disso, as placas garantem o 'equilíbrio eletrônico' das cargas nas amostras irradiadas.

A sala utilizada para manipulação das amostras e nas medições é iluminada com luz vermelha (625-740nm), que não apresenta energia suficiente para estimular opticamente as amostras. As figuras 3.6 e 3.7 mostram a fonte irradiadora e a placa de polimetil metacrilato , respectivamente .



Figura 3.6- Irradiador Panorâmico, categoria II, CTR-CENEN-IPEN. Adaptado de (BITENCOURT, 2008).



Figura 3.7- Placa de Polimetilmetacrilato utilizada para transporte das amostras.

As irradiações da 2ª fase do projeto foram realizadas na Riso TL/OSL Reader DA 20 utilizando fonte  $\beta$  de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  com atividade de  $1,48 \times 10^9$  Bq em fevereiro de 2011 e as irradiações para estudo de dependência energética foram realizadas no Centro de Metrologia das Radiações(IPEN) utilizando uma fonte de raios-X com feixe de energia variável.

### 3.5 Caracterizações Luminescentes das Amostras

A resposta luminescente das amostras, estimuladas termicamente e opticamente, foi obtida através da leitora Riso TL/OSL Reader, modelo DA-20, mostrada na figura 3.8.



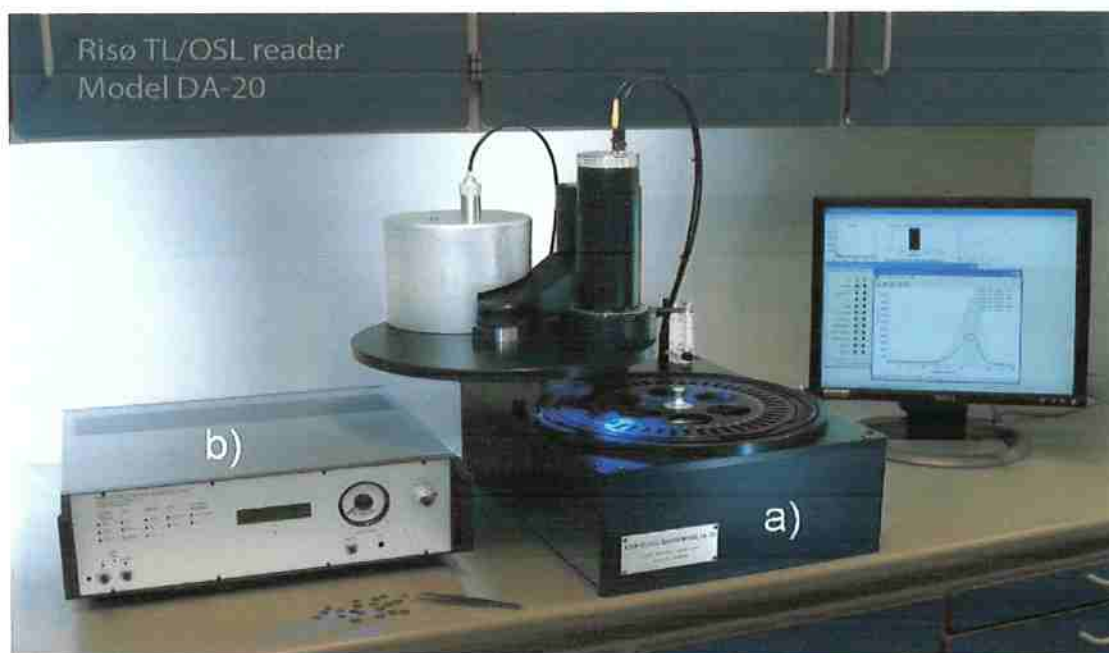


Figura 3.8- Leitora Riso TL/OSL Reader DA-20 (FATEC-SP)- (a) Hardware do equipamento;(b) Controle eletrônico do equipamento e Pré-amplificador;(c) fotomultiplicadora Bialkali EMI 9235QB PMT;(d) Fonte  $\beta$  de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ;(e) porta amostras 'carrossel' com capacidade para 48 discos. Adaptado do Manual de Operações Riso TL/OSL, modelo DA20.

As medições de TL foram realizadas a uma taxa de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C/s}$  até  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  e posteriormente resfriadas até à temperatura ambiente com gás de  $\text{N}_2$ . As medições de LOE foram realizadas a temperatura ambiente com LED's de  $470\text{ nm}$  (azul) durante  $100\text{ s}$ .

O sistema automatizado da Riso permite carregá-la com 48 alíquotas de amostras em pastilha ou pó, como mostra a figura 3.9. A amostra deve ser espalhada homogeneamente em um disco de alumínio de aproximadamente  $1\text{ cm}$  de diâmetro. Neste trabalho foi utilizado pó em alíquotas de aproximadamente  $3\text{ mg}$ .

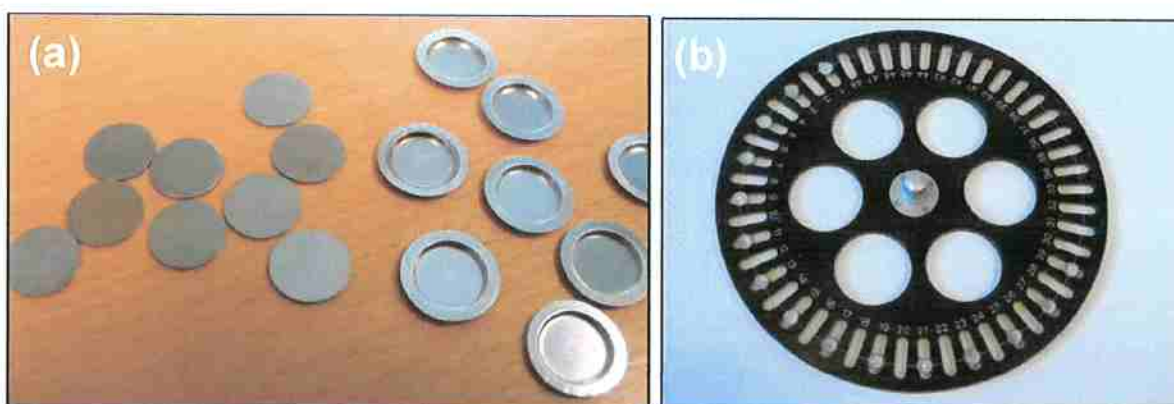


Figura 3.9-(a) Discos de alumínio onde a alíquota de pó é espalhada;(b) Carrossel da Riso com capacidade para 48 alíquotas.

O sistema da Riso permite irradiar e realizar leituras TL/OSL continuamente sem a necessidade reprogramar ou trocar as alíquotas de amostras, a figura 3.10 mostra um esquema de operação que o equipamento utiliza.

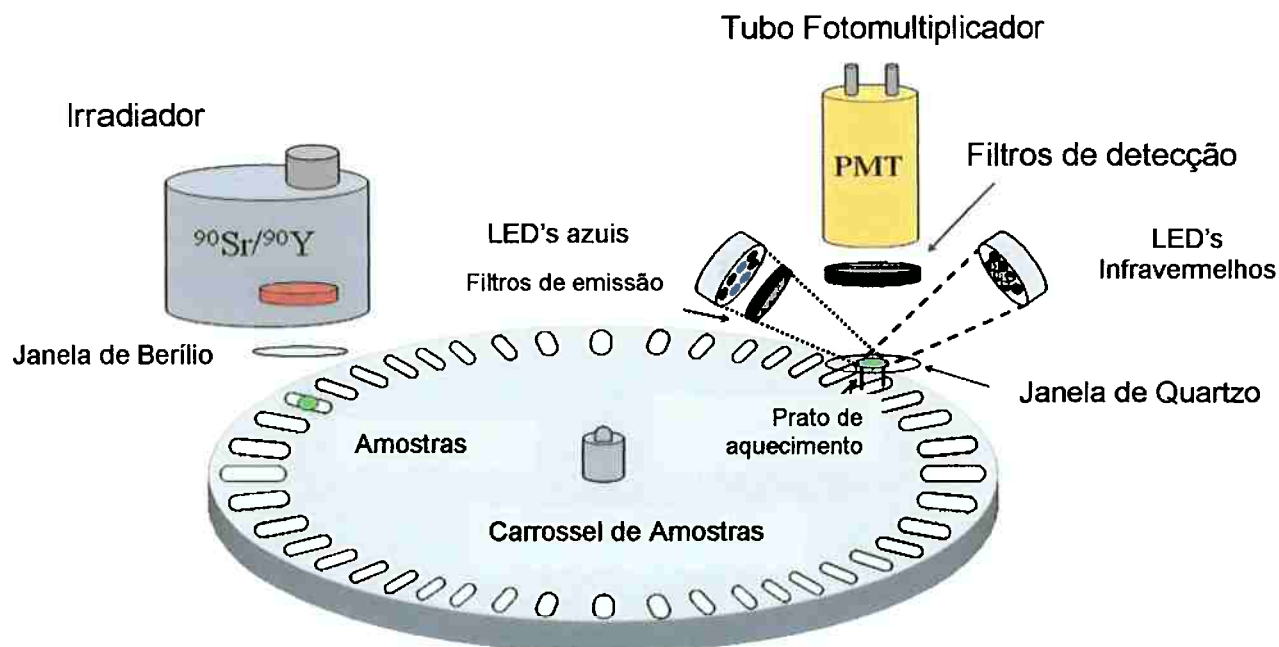


Figura 3.10- Esquema de operação utilizado pelo equipamento. Adaptado do Manual de Operações Riso TL/OSL DA20.

Para a seleção dos comprimentos de onda emitidos pelas amostras na TL e para separação do comprimento de onda de excitação e detecção na emissão LOE, foram utilizados filtros ópticos (figura 3.11) Schott U340, 259 a 390 nm (TL e LOE), e a combinação de Schott Kopp(293nm a 493nm) e Schott BG39(325nm a 635nm) para TL. As Figuras 3.12 e 3.13 apresentam as bandas passantes dos filtros U340 e BG39 + Kopp, respectivamente.



Figura 3.11-Filtros utilizados nas medidas de TL e LOE.

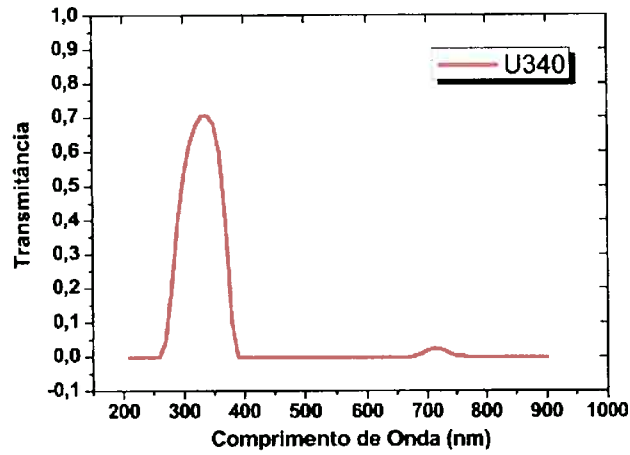


Figura 3.12- Banda passante do U340 em 259 a 390 nm.

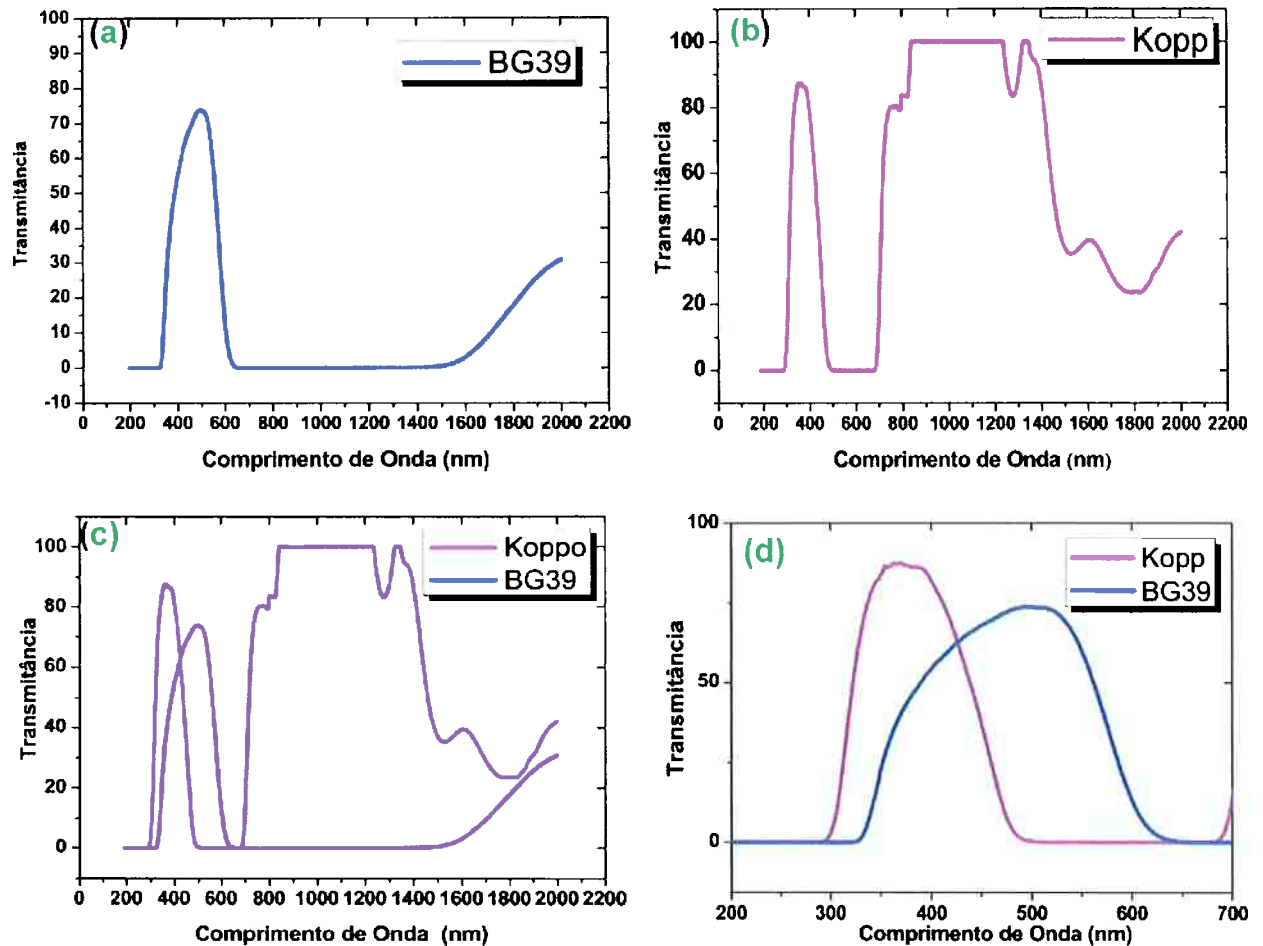


Figura 3.13-(a) Transmittância do Filtro BG39 (325 a 635nm); (b)Transmittância do Filtro Kopp (293 a 493nm); (c)Transmittância da união BG39+Kopp (329 a 490 nm);(d) Detalhe da união BG39+Kopp(329 a 490 nm).

### 3.6 Espectros Termoluminescentes

Os espectros termoluminescentes foram obtidos através da adaptação realizada entre o sistema de aquecimento da leitora TL Daybreak Nuclear System® (figura 3.14) e o Fluorímetro Cary Eclipse® (Varian), figura 3,15 através de um acoplamento com fibra óptica.



Figura 3.14-Sistema de aquecimento da DayBreak utilizado para obtenção do espectro TL.

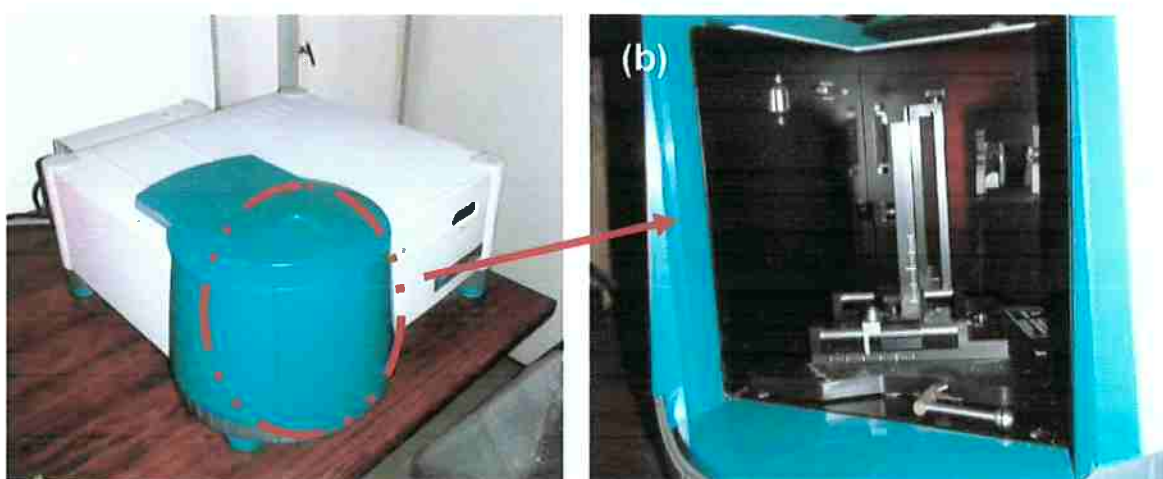


Figura 3.15-(a)Fluorímetro Cary Eclipse® utilizado para obtenção dos espectros-TL, (b) Sistema de alinhamento onde a fibra óptica foi posicionada.

A DayBreak foi utilizada para o aquecimento controlado das amostras e o Fluorímetro para leitura dos comprimentos de onda emitido pelas mesmas.

### 3.7 Cálculo do Zef

Para cálculo do Zef efetivo das amostras sintetizadas neste trabalho neste projeto foram utilizadas as equações 32 e 33 (HENRIKSEN e BAARLI, 1957).

$$Z_{ef} = \sqrt[m]{a_1 * z_1^m + a_2 * z_2^m + \dots} \quad (32)$$

$$a_1 = w_i * \frac{\frac{z_i}{a_i}}{\sum w_i * \frac{z_i}{A_i}} \quad (33)$$

Nas equações citadas:

Zef é o número atômico efetivo;

$m$  fator que depende da energia do fóton,

$a_1$  fração de elétrons de determinado elemento  $i$  na fração do composto total;

$Z_i$  é o número atômico de determinado elemento  $i$ ;

$w_i$  é a peso de fração relativa total para determinado elemento  $i$ ;

$A_i$  é a massa de determinado elemento  $i$ ;

Para facilitar os cálculos e a apresentação dos dados, foi utilizado o Microsoft Excel 2007 ® como ferramenta de cálculo. Para tanto, inicialmente uma tabela foi agrupada com os elementos principais (Al, O, Tb, Ti e Cl) e a formação dos compostos iniciais, como  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $TbCl_3$ . Posteriormente foram agrupadas as frações utilizadas de dopantes e alumina e foram obtidas as estimativas de número atômico efetivo.

## 4 Resultados e Discussões

### 4.1 Observações de Processo e Aspectos Morfológicos das Amostras

A figura 4.1 mostra os produtos finais das principais etapas do processo de confecção do dosímetro via sol-gel.

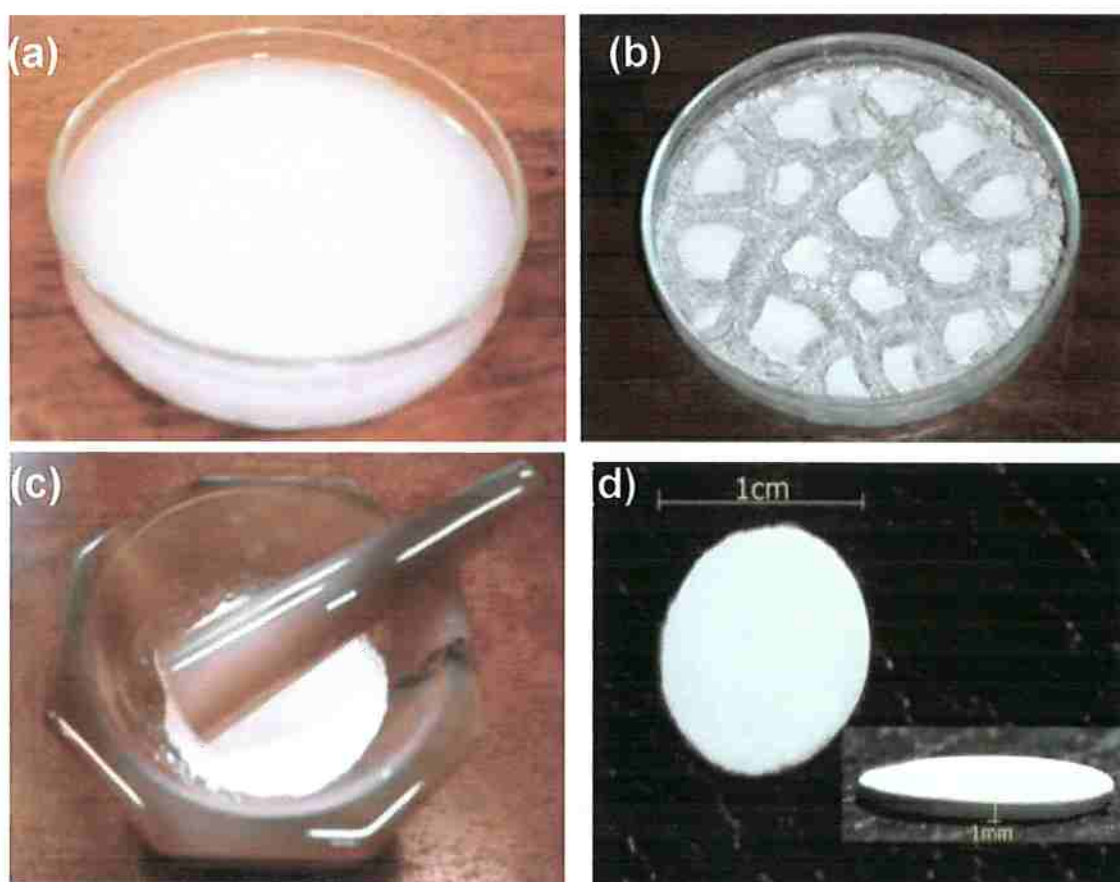


Figura 4.1--(a) Gel formado após refluxo à temperatura de 70 °C; (b) Aglomerados de Hidróxidos de alumínio formados após secagem por 12 h à temperatura de 70 °C;(c) Moagem em almofariz de ágata para distribuição dos aglomerados; (d) Etapa de compactação e sinterização para formação de pastilhas (20 mg).

A figura 4.1 mostra o gel formado após a agitação, esta etapa do processo garante que todos os reagentes sejam solubilizados de forma homogênea. A temperatura envolvida nesta fase faz com que ocorra o crescimento das partículas através das reações de condensação das espécies dissolvidas, o aumento da temperatura pode gerar um aumento no tamanho das partículas e em alguns casos é necessário utilizar surfactantes para parar o crescimento das partículas.

Neste trabalho optou-se por não utilizar qualquer surfactante ou reagente adicional que pudesse contaminar o dosímetro com a presença de impurezas indesejadas que possivelmente interfeririam no sistema luminescente das amostras ou bem como no grau de cristalinidade da alumina.

Rieke e Daniels em 1957 já notavam que o pico TL em 236 °C da alumina tinha forte dependência com a quantidade de Sódio, sendo este prejudicial ao sistema luminescente das amostras. Mehta e Sengputa, 1976 e 1977, também notaram fortes dependências dos picos TL com impurezas como Silício e Titânio.

Portanto, evitou-se ao máximo contaminar a matriz da alumina com impurezas diferentes das previstas (Dopantes Térbio e Titânio) em nosso projeto.

Após agitação a fase gel com aspecto branco, translúcido e viscoso havia sido formada e amostra foi submetida à secagem.

A secagem é uma etapa de processo fundamental para o sucesso da síntese da alumina. É nesta fase que a água adsorvida fisicamente na superfície das partículas é retirada.

Após a secagem foi possível observar a formação de um filme fino na superfície das amostras após secagem (figura 4.1b) de aproximadamente 715,5 nm que pôde ser mensurado através de MEV e facilmente dissociado na moagem (figura 4.1c).

A etapa final para confecção de um dosímetro é a compactação e sinterização para a formação de pastilhas como mostra a figura 4.1d. Entretanto, neste projeto optou-se por utilizar as amostras em pó, devido à economia e praticidade obtida, já que para realização das medições em alíquotas de pó foi necessário apenas 3 mg de amostras, enquanto que para as pastilhas foi necessário aproximadamente 20 mg para que estas pudessem adquirir resistência mecânica e ser manipuladas com segurança.

Vale ressaltar que embora tenha sido utilizado pó para as alíquotas deste projeto é mostrado o procedimento completo para a produção do dosímetro comercial, ou seja, até a etapa de compactação e sinterização da amostra.

A Tabela 4.1 mostra o estudo realizado da redução de massa após a calcinação em função da temperatura final. É possível notar que a maior redução de massa ocorreu entre 1300 e 1500 °C (16 % e 24 %, respectivamente).

Tabela 4.1- Redução de massa após diferentes temperaturas de calcinação.

Amostra	Temperatura de Calcinação (°C)	Peso(g) Antes da calcinação	Peso(g) Depois da calcinação	Redução(%)
A12	1200	2,5	2,10	16%
A13	1300	2,5	2,10	16%
A14	1400	2,5	2,0	20%
A15	1500	2,5	1,90	24%
A16	1600	2,5	1,90	24%

Para as outras amostras confeccionadas em 1600°C, variando os parâmetros de controle da calcinação não foi observada redução considerável, mantendo a média apresentada para amostra A16, em aproximadamente 24%.

## 4.2 Difração de Raios-X

Para análise dos difratogramas foi utilizado o programa Match! v.1.10 da Crystal Impact® e a base de dados para comparação das cartas foi a PDF-2 do International Centre for Diffraction Data – ICDD.

As figuras 4.2 e 4.3 apresentam os difratogramas obtidos para as aluminas puras calcinadas em 1200 , 1300 , 1400 e 1500 , 1600°C respectivamente.



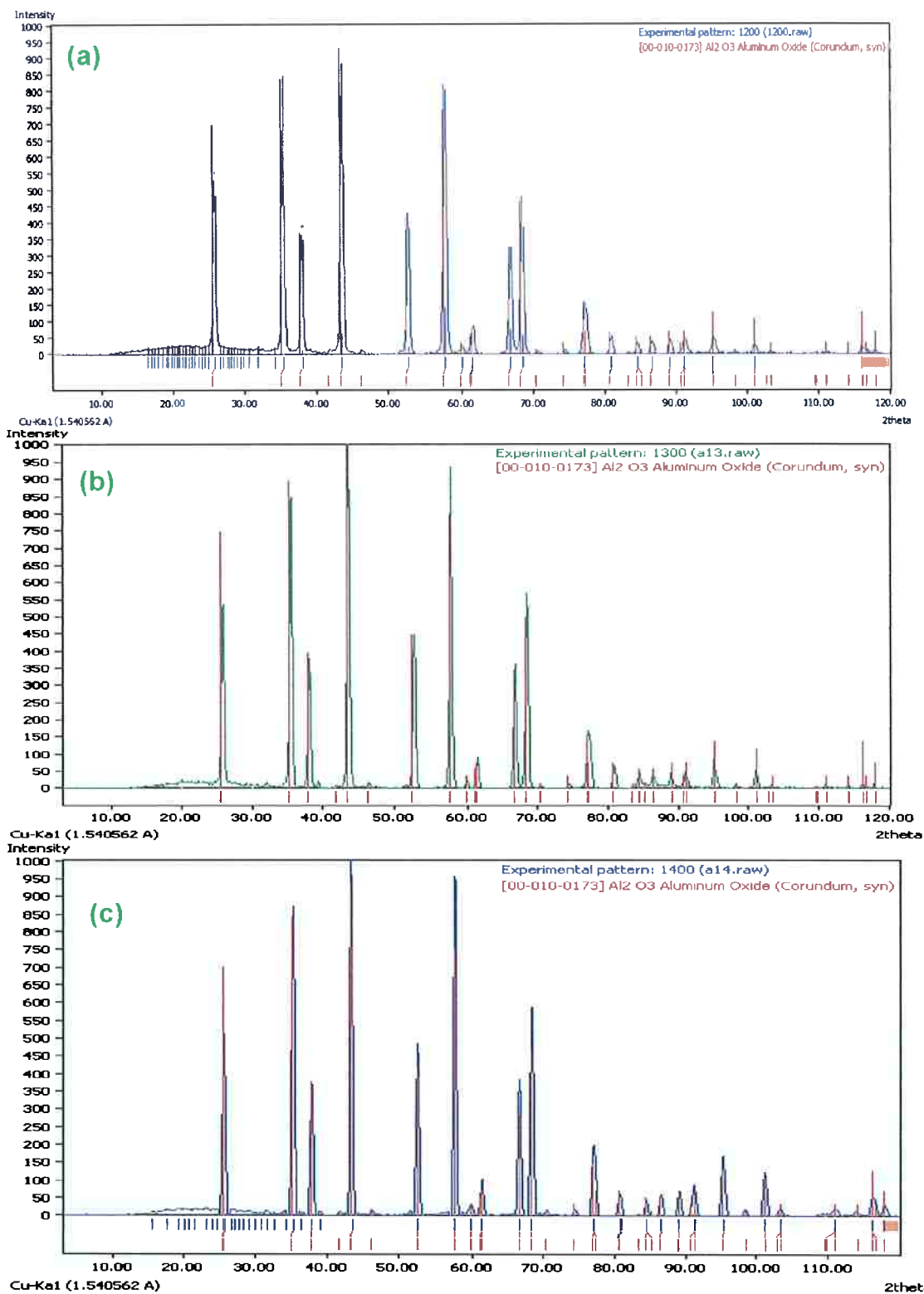


Figura 4.2- (a) Difratoograma da amostra A12, calcinada a 1200 °C; (b) difratoograma da amostra A13, calcinada a 1300 °C; (c) Difratoograma da amostra A14, calcinada a 1400 °C

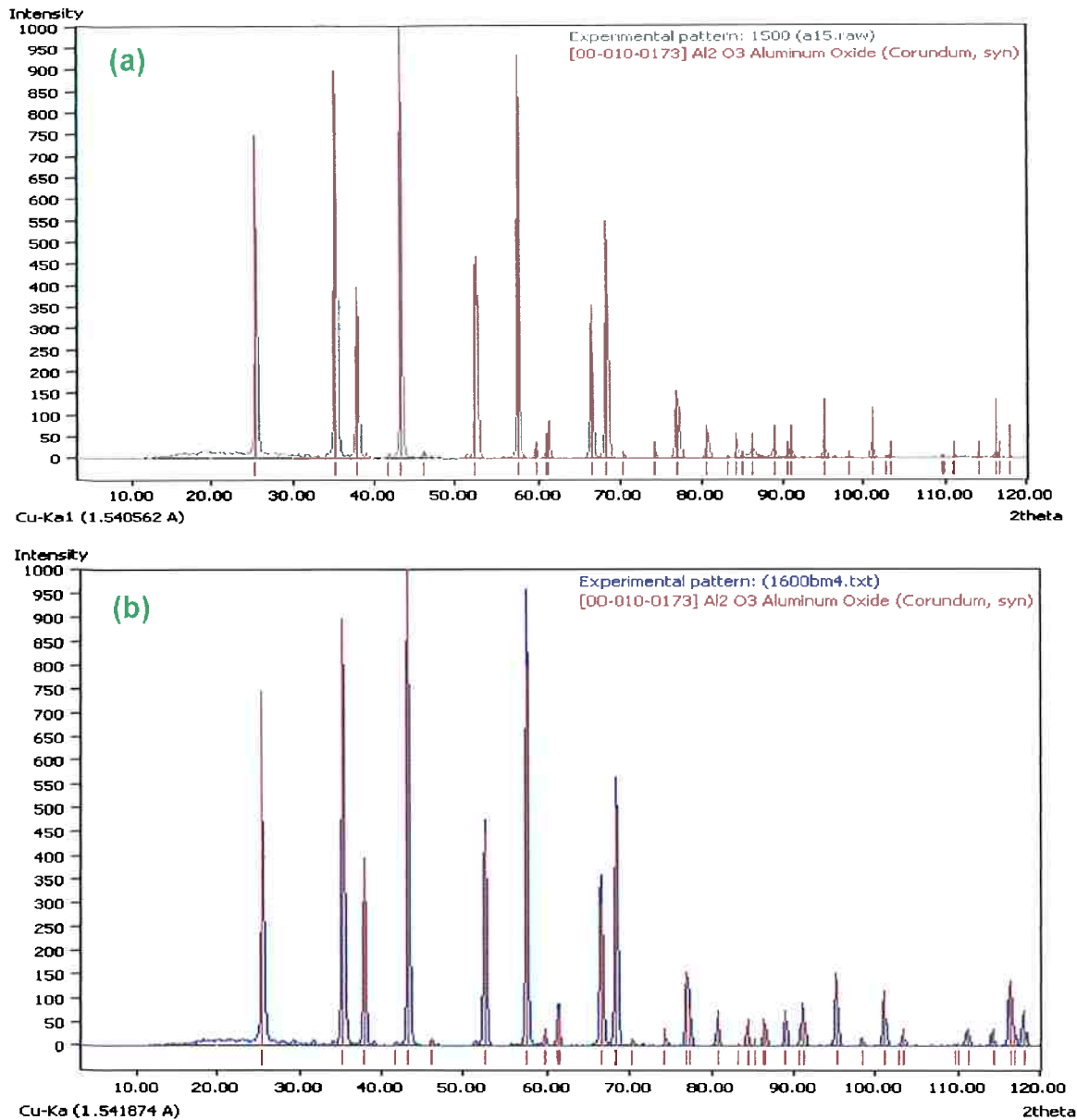


Figura 4.3- (a) Difratoograma da amostra A15, calcinada a 1500°C; (b) Difratoograma da amostra A16, calcinada a 1600°C.

Como pode ser observado, nas figuras 4.2 e 4.3, as curvas experimentais das amostras foram comparadas com a carta padrão (vermelho) da alumina corundum e, embora haja divergência na intensidade (unidade arbitrária) dos difratogramas, é possível observar que picos altamente definidos são correspondentes aos da carta padrão teórica utilizada.

Também é possível notar que não há alteração na fase dos compostos com aumento da temperatura de calcinação, ou seja, dentro da faixa de 1200 °C a 1600 °C a fase das amostras é sempre a  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Na figura 4.4 é apresentado o difratograma da amostra Ti(3,5mol%) (azul escuro), dopada com Óxido de Titânio.

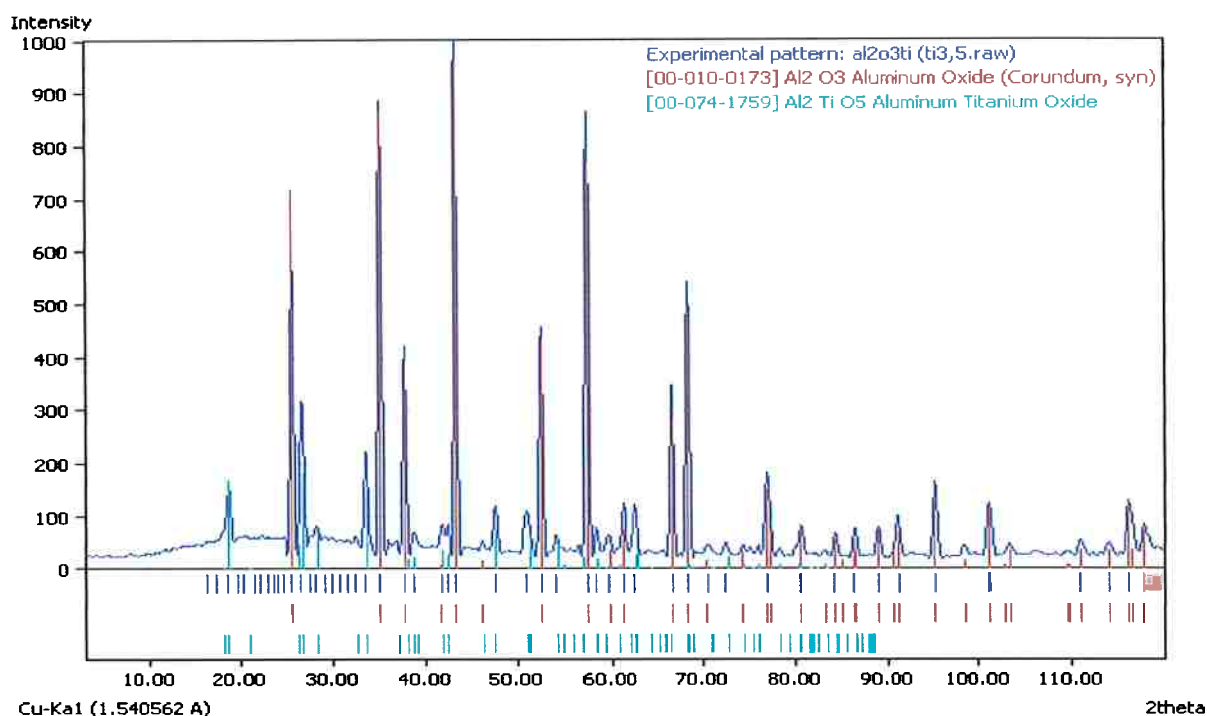


Figura 4.4-Difratograma da Amostra Ti3,5 dopada com titânio e calcinada a 1600 °C.

No difratograma apresentado na figura 4.4, além da correspondência com a carta padrão da alumina corundum (vermelho), é possível notar a presença de novos picos definidos que foram associados à carta padrão do  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  (azul claro), titanato de alumínio, ou seja, esta amostra provavelmente contém partículas de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  ligadas ao  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e que constituem o sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ . Conforme observado na literatura por Woignier, T.et.al., o titanato de alumínio sintetizado por sol-gel tem sua formação, proveniente de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , catalisada por temperaturas superiores a 1300 °C (WOIGNIER, 1988), procedimento muito similar ao utilizado neste projeto, uma vez que, além de utilizarmos óxido de titânio para dopagem, as amostras foram calcinadas a 1600 °C.

A figura 4.5 mostra o difratograma da amostra Tb2,5mol% dopada com Cloreto de Térbio.

Como pode ser observado, a curva experimental desta amostra (azul escuro) também corresponde à fase corundum da alumina (vermelho) conforme as curvas obtidas anteriormente e apresenta picos relacionados ao dopante Térbio, que formou o composto correspondente ao  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  também conhecido como

TbAG(cartá verde). Esta liga de T6rbio e Alumina 6 muito utilizada em aplica66es com lasers e filtros 6pticos (CHANI, YOSHIKAWA, *et al.*, 2000).

As setas pretas no difratograma indicam a forma66o de picos correspondentes ao  $TbCl_3$  utilizado na dopagem, entretanto, n6o houve correspond6encia absoluta de cartá de cloreto de t6rbio, com exce66o para os picos especificados, o que provavelmente sugere vest6gios de cloro nas amostras mesmo ap6s tratamento em 1600 6C.

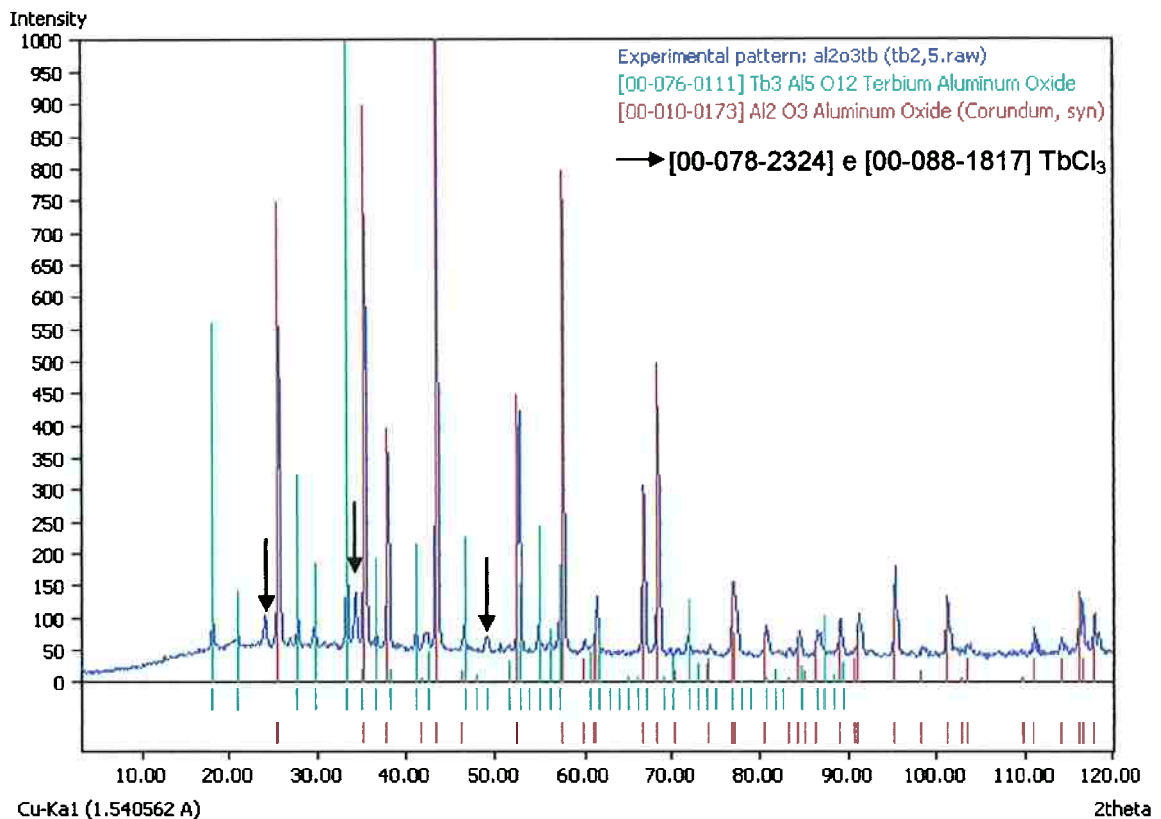


Figura 4.5- Difratograma da amostra Tb<sub>2,5</sub>, dopada com Cloreto de T6rbio e tratada termicamente a 16006C.

### 4.3 Imagens de MEV - Microscopia Eletr6nica de Varredura

Como mencionado, o MEV foi utilizado para analisar a morfologia e as distribu66es das part6culas das amostras sintetizadas.

Buscou-se com o MEV avaliar os aspectos da microestrutura e a poss6vel incorpora66o dos dopantes na matriz da alumina.

Embora algumas micrografias permitam visualizar o sistema poroso das amostras, não foi possível estimá-los dentro de uma faixa de confiança devido às dificuldades de ajuste de foco e contraste dentro da matriz alumina produzida neste projeto.

É importante ressaltar que nem todas as imagens coletadas nas medições serão apresentadas devido às qualidades das mesmas, que para alguns aumentos não apresentaram condições adequadas para divulgação, entretanto, tais imagens foram utilizadas para estimar os tamanhos de grãos através de uma amostragem de 50 grãos em diferentes regiões observadas.

#### 4.3.1 Micrografias e Distribuição das dimensões dos grãos – Amostras Puras

A figura 4.6 mostra as imagens de MEV obtidas para as amostras A12 e A13, tratadas respectivamente a 1200 °C e 1300 °C.

Pode ser observado que com o aumento da temperatura de calcinação há aumento no tamanho de 10  $\mu\text{m}$  nas dimensões dos grãos estimados, ou seja, a amostra A12 apresentou grãos majoritariamente na entre 40 e 60  $\mu\text{m}$  e a A13 entre 50 e 70  $\mu\text{m}$ .

Este efeito também foi observado entre as amostras A14 (1400 °C) e A15 (1500 °C). A amostra A14 apresentou grãos majoritariamente entre de 60 a 80  $\mu\text{m}$  enquanto a amostra A15 apresentou grãos entre de 80 a 100  $\mu\text{m}$ . Nota-se portanto que com o incremento da temperatura acima de 1400 °C os grãos apresentaram aumento de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  entre as faixas estimadas.

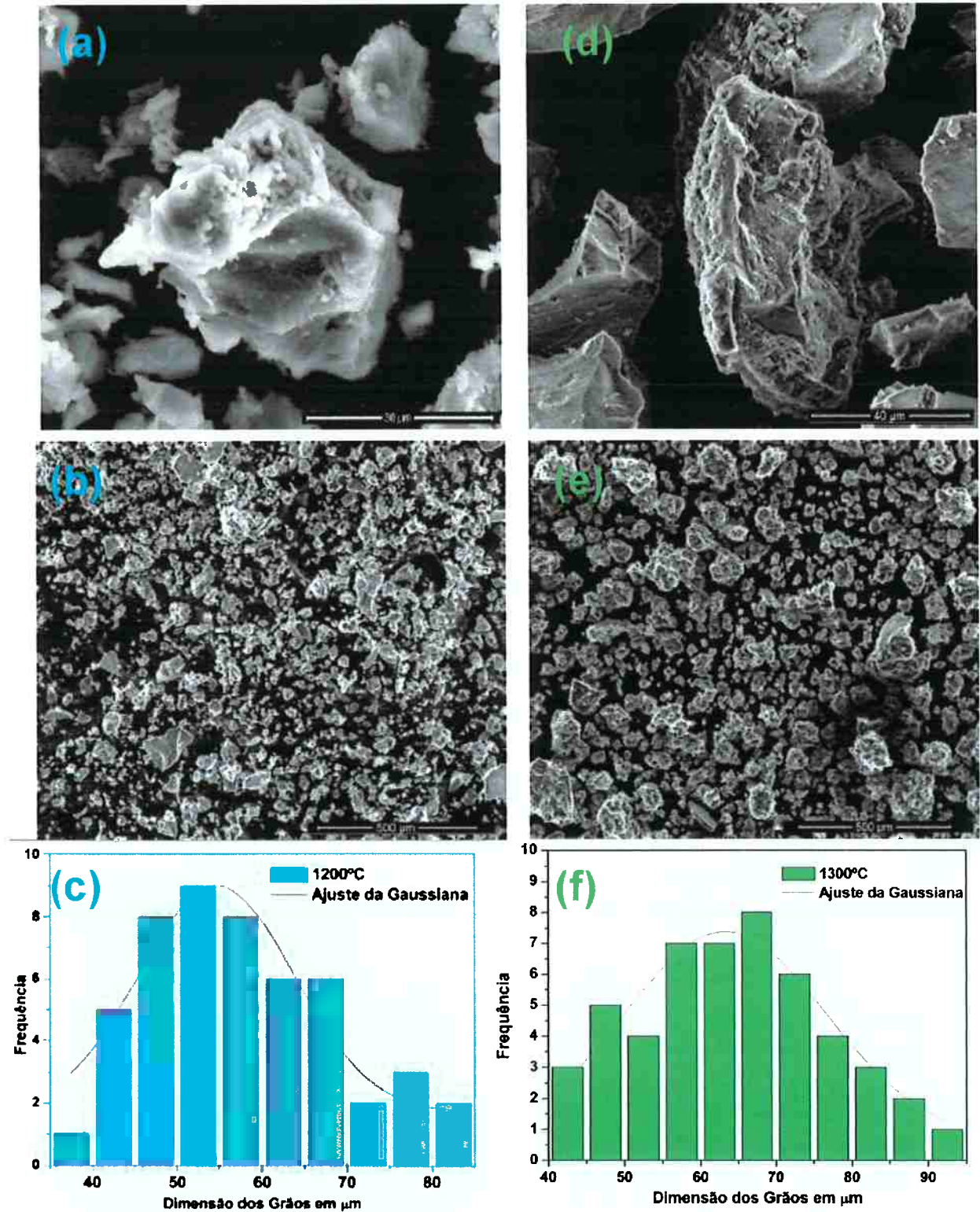


Figura 4.6- (a,b) Amostras A12 calcinadas a 1200 °C em escalas de 30  $\mu\text{m}$  e 500  $\mu\text{m}$ , (c) distribuição dos tamanhos de grãos entre 40  $\mu\text{m}$  e 60  $\mu\text{m}$ , (d,e) Amostras A13 calcinadas a 1300 °C em escalas de 40  $\mu\text{m}$  e 500  $\mu\text{m}$ , (f) distribuição dos tamanhos de grãos entre 50  $\mu\text{m}$  e 70  $\mu\text{m}$ .

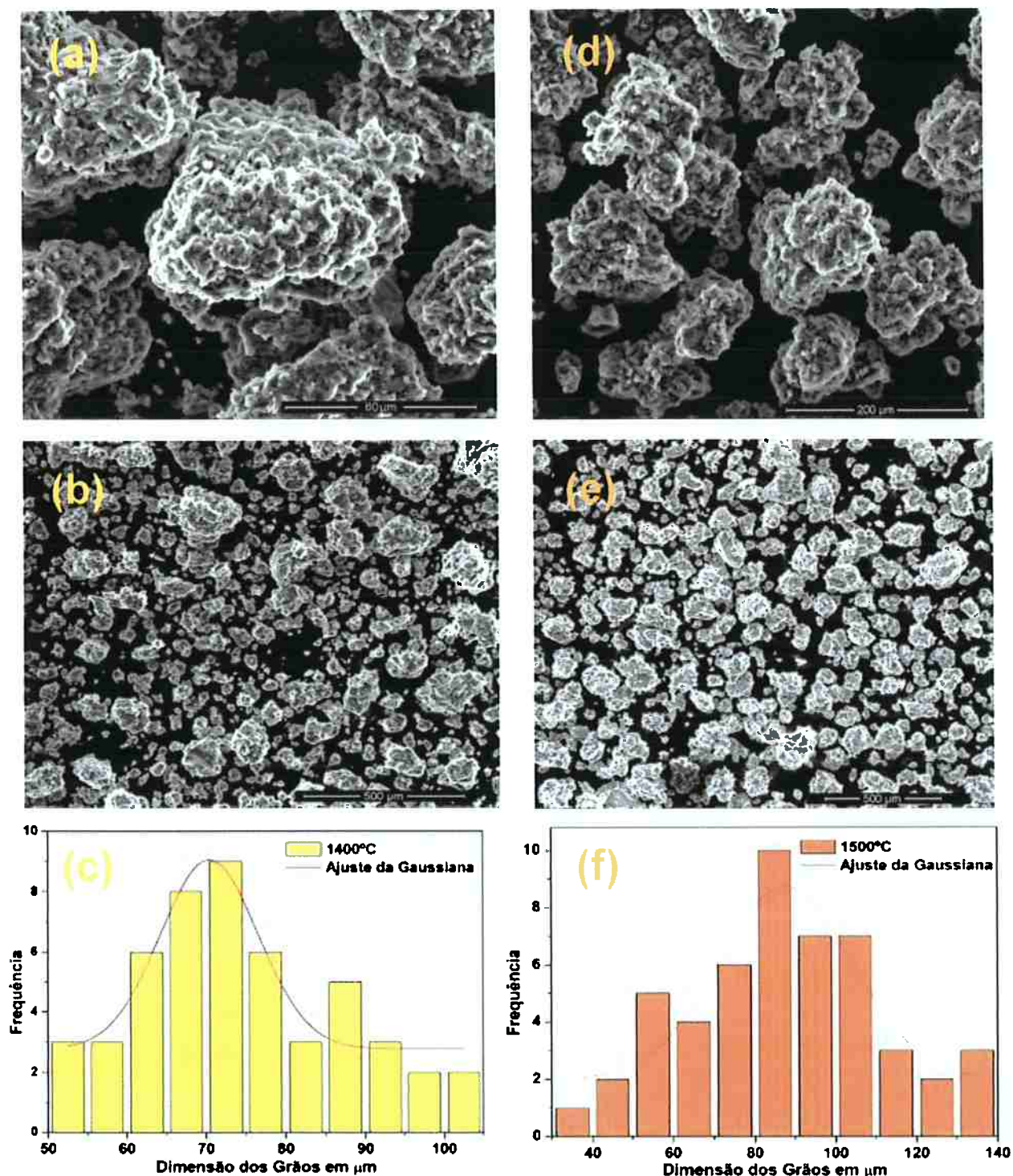


Figura 4.7- (a,b) Amostra A14 calcinada a 1400 °C em escalas de 60 μm e 500 μm, (c) distribuição das dimensões dos grãos e faixa estimada entre 60 μm e 80 μm. (d,e) Amostra A15 calcinada a 1500 °C em escalas de 200 μm e 500 μm, (f) distribuição dos grãos da amostras A15 e faixa estimada entre 80 μm e 100 μm.

A figura 4.8 mostra as imagens da amostra calcinada a 1600 °C, onde houve incremento de 10 μm em relação à amostra A15 na faixa de grãos estimadas, sendo esta entre 90 μm e 110 μm.

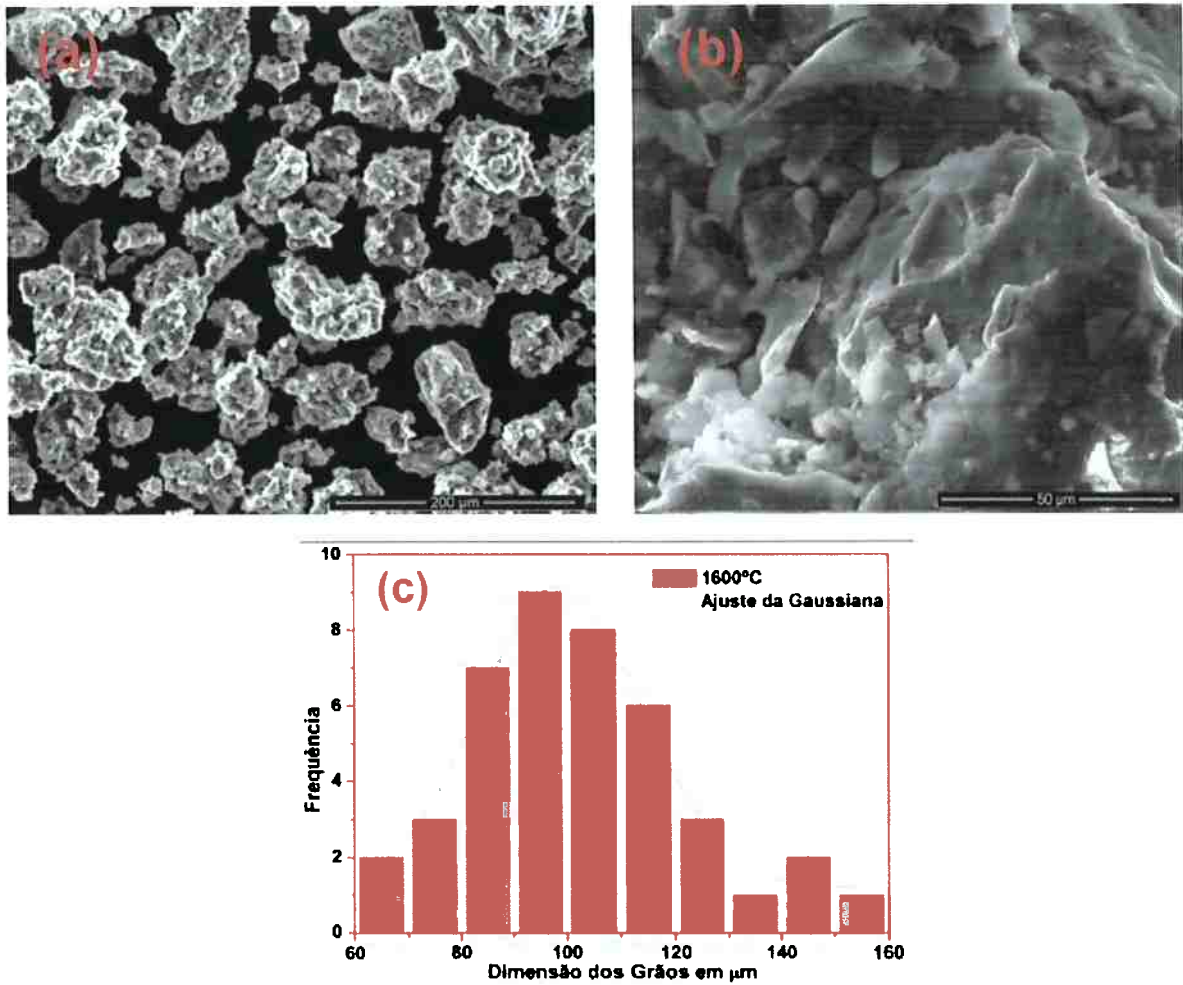


Figura 4.8- (a,b) Amostras A16 calcinada a 1600 °C aprensada em escala de 200 μm e 50 μm, (c) distribuição da dimensão dos grãos amostras A16, faixa estimada entre 90 μm e 110 μm.

A tabela 4.2 resume as faixas de dimensões mensuradas em função da temperatura de calcinação.

Tabela 4.2-Dimensões dos grãos de alumina em função da temperatura final de calcinação.

Temperatura de Calcinação em °C	Dimensão dos grãos em μm Faixa estimada
1200	40 - 60
1300	50 - 70
1400	60 - 80
1500	80 - 100
1600	90 - 110



#### 4.3.2 Micrografias de MEV das amostras dopadas

A figura 4.9 mostra as imagens de MEV das amostras Ti3,5mol% dopada com Ti.

A distribuição de grãos se manteve fiel à faixa obtida para a amostra A16 (90-110  $\mu\text{m}$ ) o que provavelmente está associado à temperatura de calcinação uma vez que ambas foram sinterizadas a 1600  $^{\circ}\text{C}$ .

É interessante notar a incorporação do dopante na estrutura da alumina. O aspecto peculiar e o padrão da textura da amostra, bem como a forma com a qual o dopante se situou na matriz foram encontrados na literatura em trabalhos que avaliaram a reação de compostos do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  (WOIGNIER, 1988).

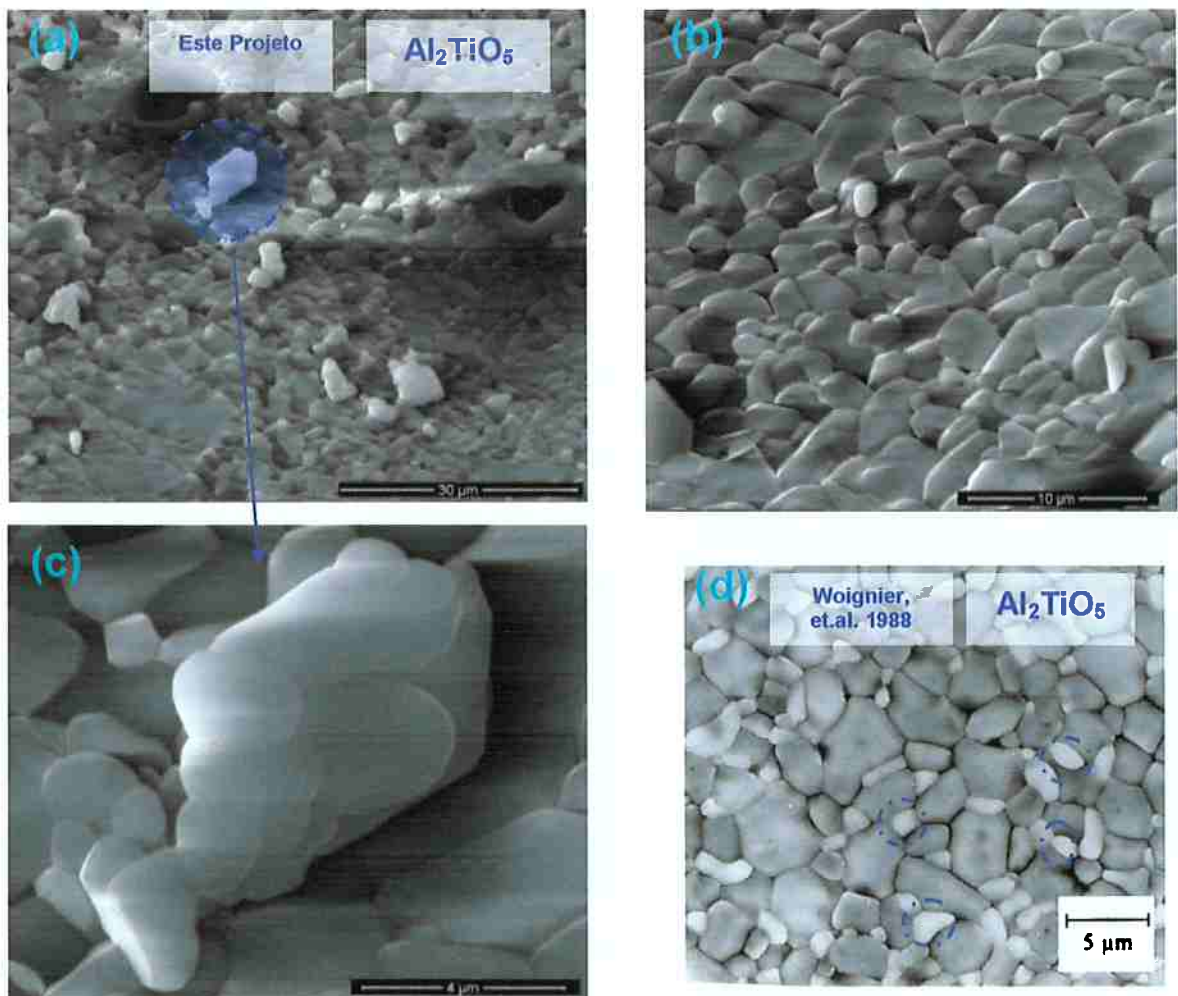


Figura 4.9- (a,b,c) Amostras dopadas com Titânio, Ti(3,5mol%) sintetizadas neste projeto em escalas de 30  $\mu\text{m}$  , 10  $\mu\text{m}$  e 4  $\mu\text{m}$ ;(d) Imagen de MEV do composto  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$  originado de um sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  obtida por Woignier, et.al. em 1988.

A figura 4.10 apresenta as imagens de MEV da amostra Tb2,5mol% dopada com Térbio.

Calcinaada a 1600 °C a distribuição dos grãos teve dimensões entre 90  $\mu\text{m}$  e 110  $\mu\text{m}$  mantendo um padrão para todas as amostras deste projeto sinterizadas a 1600 °C .

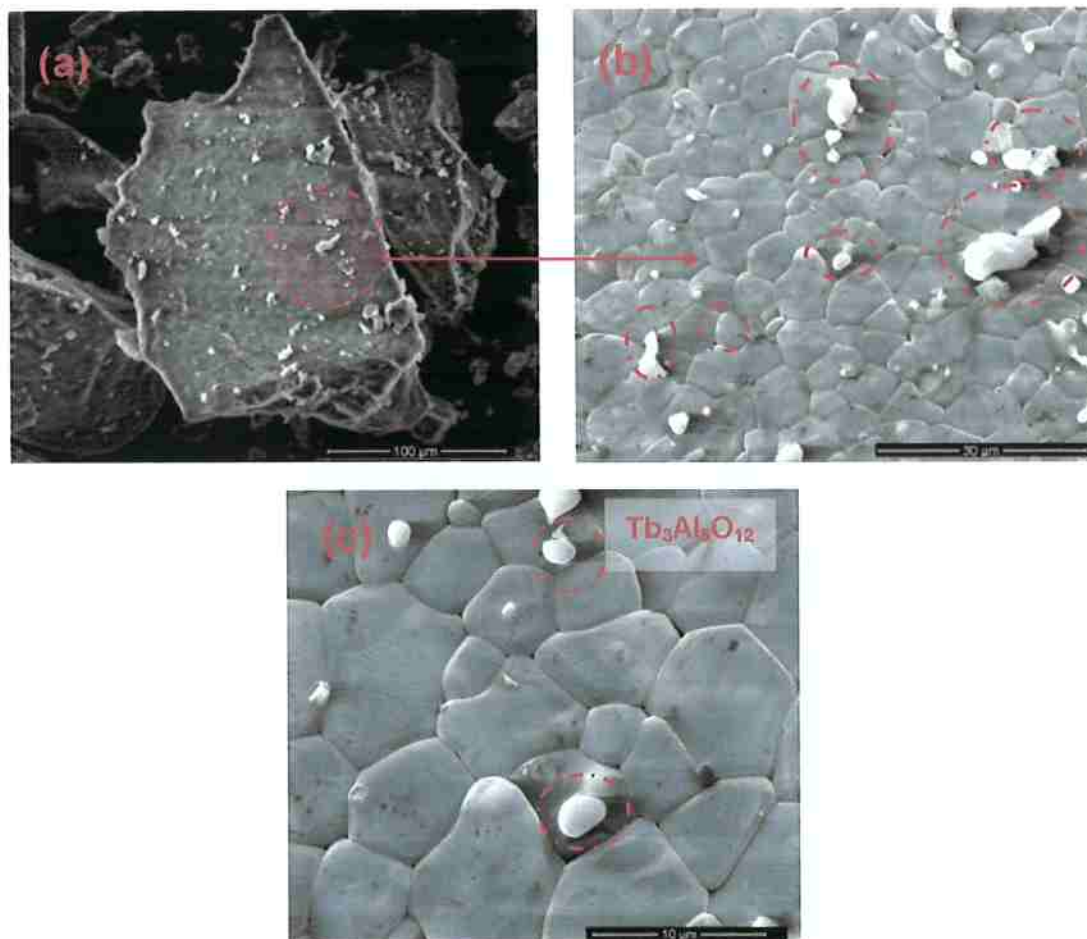


Figura 4.10- (a,b,c) Imagens de MEV da amostra Tb2,5mol% dopada com Térbio em escalas de 100  $\mu\text{m}$  , 30  $\mu\text{m}$  e 10  $\mu\text{m}$ .

É possível notar os dopantes de Tb na estrutura da alumina mediante a presença de partículas de alta refletividade que se destacam da matriz, o que condiz com os difratogramas obtidos e sugere a formação de um novo composto, neste caso o sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

#### 4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão - TEM

As análises de TEM foram utilizadas como técnica complementar para identificar os compostos observados nos resultados de DRX e MEV.

Associado ao EDS, espectroscopia de energia dispersiva por Raios-X, foi possível realizar a Difração de elétrons e determinar com maior certeza o composto outrora encontrado nas amostras Ti<sub>3,5</sub>mol% e Tb<sub>2,5</sub>mol%.

Para comparações foi realizado também TEM da melhor amostra pura.

Através de um acoplamento de lentes magnéticas, o feixe de elétrons se torna fino e um padrão de difração pode ser detectado atrás das amostras analisadas e parâmetros de redes e fases podem ser comparados aos de composições conhecidas ou próximas ao obtido nas imagens de Microscopia.

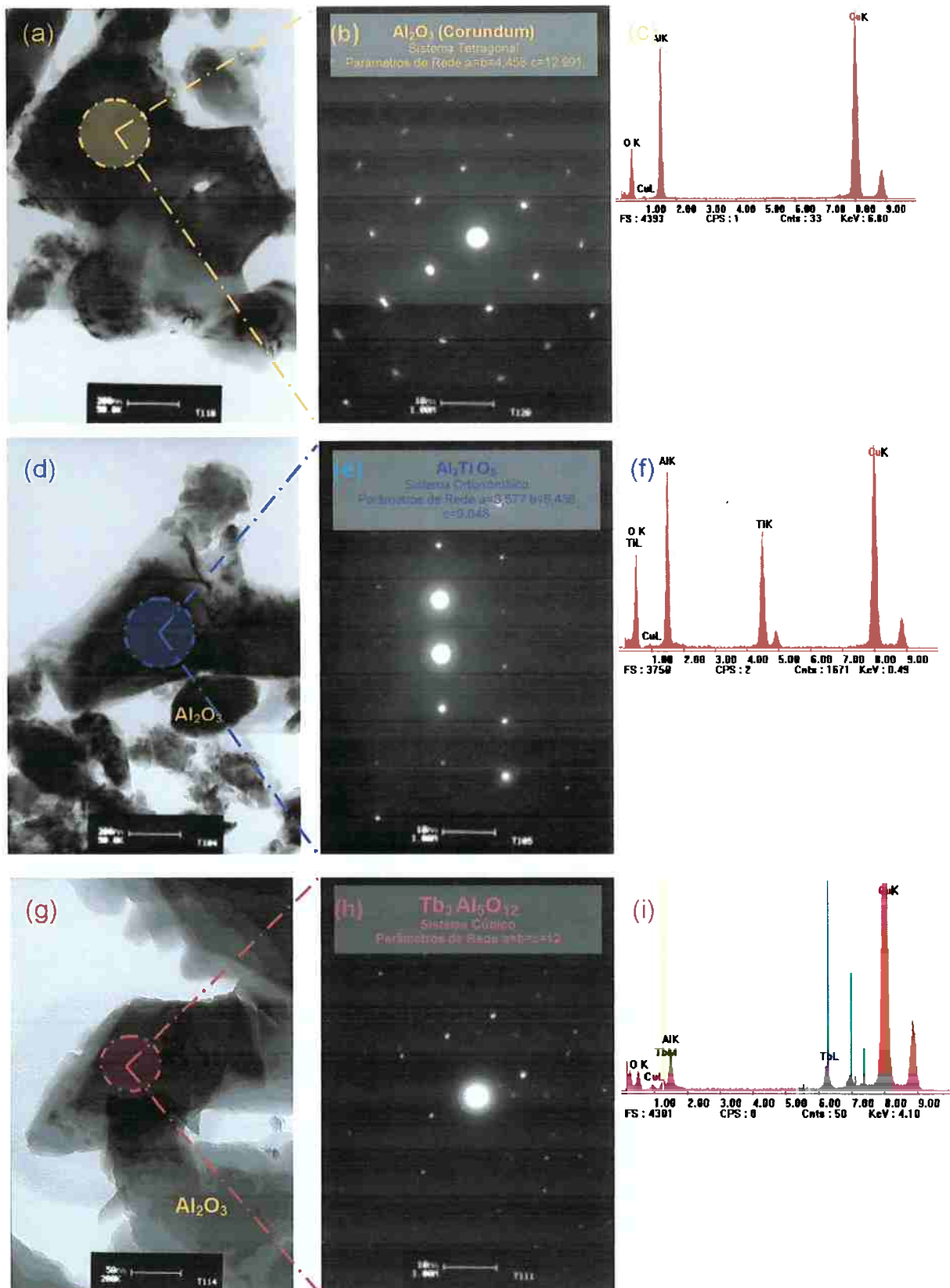
Neste projeto foram analisados vários pontos de diferentes amostras e seus respectivos padrões de difrações.

Estas difrações de elétrons posteriormente foram comparadas aos parâmetros obtidos nas análises de DRX e são apresentados neste tópico.

Para cada micrografia também são apresentadas as linhas de energia correspondentes aos elementos detectados no foco do feixe de elétrons, assim também é possível notar a presença de impurezas indesejadas no sistema e evitar o erro no cálculo das difrações.

As linhas de Cu serão observadas em cada EDS, pois se trata do porta amostras utilizado no Microscópio.

A figura 4.11 apresenta em detalhes as imagens de TEM, as difrações e as linhas de energia para cada tipo de amostra sintetizada neste projeto.



4.11-(a,b,c)Imagens referentes à alumina pura, (d,e,f) imagens referentes a alumina dopada com Titânio Ti3,5mol% e (g,h,i) imagens referentes à alumina dopada com Têrbio Tb2,5mol%, onde (a,d,g) micrografias em escalas de 200 nm e 100 nm, (b,e,h) difrações de elétrons nos focos indicados e cálculo dos parâmetros de rede e (c,f,i) linhas de energia dos elementos presentes no foco do feixe, as linhas de Cu pertencem ao porta amostra utilizado.

Como pôde ser observado na figura 4.11, a dopagem com titânio e térbio formaram novos compostos dentro do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}$  onde 'Y' representa o Titanato de Alumínio ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ) ou o Aluminato de Térbio, também conhecido como TbAG ( $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ).

Conforme mostra a literatura, ambos compostos podem se formar de sistemas provenientes de alumina e óxidos ou cloretos de térbio e titânio, ou seja, o dopante foi incorporado à matriz da alumina e formou nova fase se ligando aos átomos de alumínio e oxigênio.

As imagens de MEV permitiram visualizar com clareza as partículas de diferentes refletividades sinterizadas à superfície das aluminas dopadas, o que não foi notado na superfície da alumina pura.

Diferentemente de trabalhos conhecidos da literatura onde a dopagem assume somente um papel de 'impureza' e cria defeitos na rede cristalina da alumina que podem se tornar centros luminescentes (AYPAR, 1986), (RAO, 2008) ou mesmo em trabalhos de dosímetros conhecidos de outras matrizes como é o caso do  $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ , não se nota a presença de outras fases a não ser pela formação de óxido ou cloreto do própria elemento em questão (LAKSHMANAN e MADHUSOODANAN, 1998).

## 4.5 Caracterização Luminescente

Na caracterização luminescente inicial todas as amostras foram irradiadas com radiação- $\gamma$  com doses de 10 Gy para comparação e seleção das mesmas em função dos melhores sinais luminescentes.

Para tanto, dois critérios foram utilizados qualificando os sinais luminescentes: maior luminescência e posicionamento dos picos em relação à temperatura de estimulação da TL, sendo a faixa entre 180 °C e 300 °C preferencial.

Amostras que apresentam picos TL em alta temperatura (>300 °C) podem ter ótimas qualidades para um dosímetro TL, mas por requisitarem alta energia de estimulação para leitura destes picos, formados por armadilhas profundas, dificilmente apresentaram sinal luminescente quando estimuladas opticamente (LOE).

Por outro lado, amostras que apresentam picos TL inferiores a 180 °C também são inviáveis, tanto para TL quanto para LOE, uma vez que o sistema luminescente destas amostras é formado por armadilhas rasas e instáveis mesmo em temperatura ambiente (AKSELROD, 1998).

É importante ressaltar que as amostras que foram comparadas entre si, foram medidas no mesmo dia e com as mesmas condições de estimulação, levando-se em consideração principalmente a intensidade relativa entre elas e não absoluta entre medições diferentes, o que minimiza a ocorrência de erros nos resultados analisados.

Como o núcleo da primeira fase do projeto foi estudar a influência dos parâmetros de calcinação na luminescência das amostras, é importante deixar bem claro a metodologia adotada para tal.

As variáveis relacionadas à temperatura, que ocorrem dentro do forno como rampas de aquecimento, patamares e rampas de resfriamento estão exemplificadas na figura 4.12.

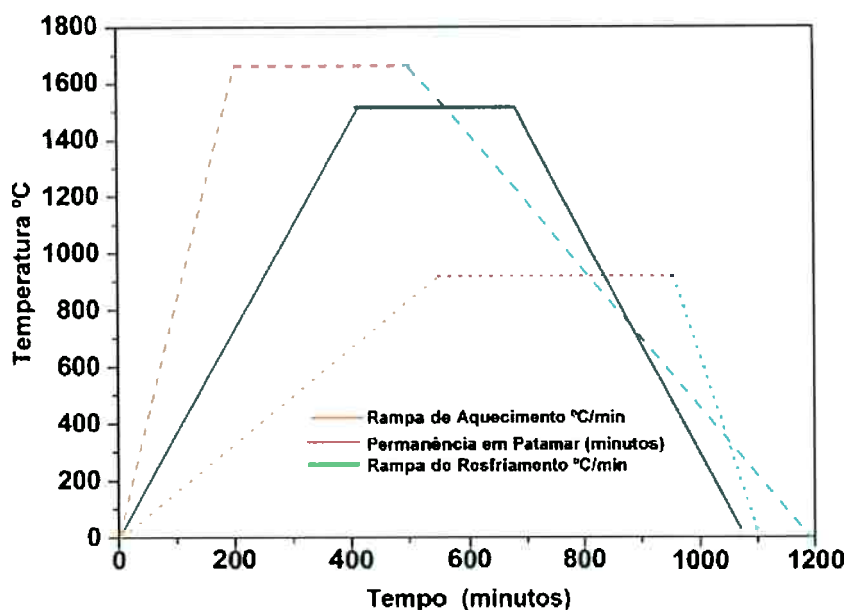


Figura 4.12- Exemplos de rampas de aquecimento (laranja) permanência em patamares (vermelho) e rampas de resfriamento (azul), efeitos estudados neste projeto.

Na figura 4.12 são exemplificadas diferentes rampas de aquecimento (laranja) programadas nos fornos em °C/min, tempos e temperaturas de patamares dados em 'minutos' e °C respectivamente e rampas de resfriamento também ajustadas em °C/min.

O primeiro parâmetro estudado neste projeto e tema do próximo tópico foi a temperatura final de calcinação (patamar) e sua influência no sinal das amostras puras.

Foram utilizadas cinco temperaturas diferentes: 1200 , 1300 , 1400 , 1500 e 1600 °C.

Entretanto, para manter um padrão nas análises deste parâmetro foi necessário fixar as outras variáveis envolvidas.

Para tanto, utilizamos referências de resultados anteriores realizados pelo grupo (VENTIERI, 2009), (BITENCOURT, VENTIERI, *et al.*, 2010) e (GONÇALVEZ, 2010) .

As alterações em detalhes de cada amostra produzida pode ser analisada em detalhes na tabela 3.1 do tópico 3.1 .

#### 4.5.1 Caracterização Luminescente das Aluminas puras tratadas termicamente em 1200 °C (A12), 1300 °C (A13), 1400 °C (A14), 1500 °C (A15) e 1600 °C (A16).

A figura 4.13 mostra a TL no UV das aluminas puras tratadas termicamente em 1200, 1300, 1400, 1500 e 1600 °C. Como comentado anteriormente os melhores parâmetros de produção foram obtidos com as aluminas puras, para posteriormente realizar as dopagens.

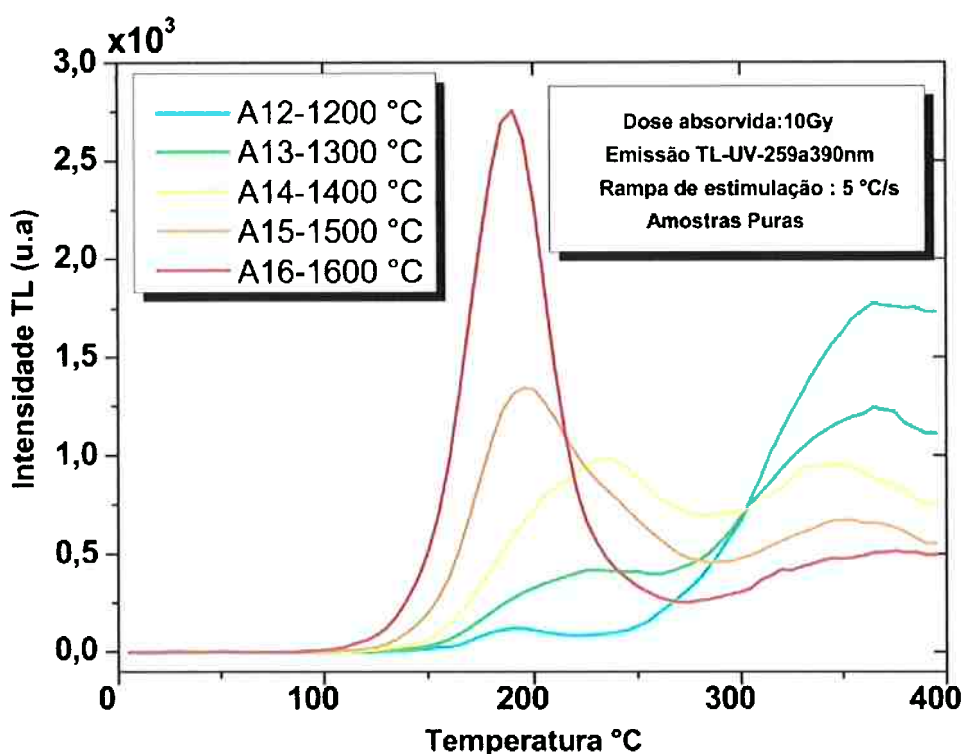


Figura 4.13- TL das aluminas puras tratadas termicamente em 1200 °C (A12), 1300 °C (A13), 1400 °C (A14), 1500 °C (A15) e 1600 °C (A16) detectada na região do UV.

Como pode ser observado, a amostra calcinada em 1200 °C (A12) apresenta picos em 190 °C e 360 °C sendo este último de maior intensidade luminescente.

Com o incremento da temperatura de calcinação para 1300 °C (A13), além dos picos de 190 °C e 360 °C observamos a formação de um novo pico luminescente situados em 230 °C sendo a intensidade luminescente crescente de acordo com a temperatura de estimulação TL.

O pico de 190 °C desta amostra é de difícil identificação por apresentar intensidade luminescente muito próxima ao pico de 230 °C, no entanto, ao observamos com cuidado o aspecto da curva, percebemos uma leve saliência ao



lado esquerdo do pico de 230 °C, este “cotovelo” também pode ser visualizado na amostra calcinada a 1400 °C(A14).

A amostra A14 apresenta picos em 190 °C, 230 °C e um recuo de 10 °C para a temperatura do último pico em 350 °C, os quais apresentam intensidades luminescentes praticamente idênticas entre si e ligeiramente superiores ao pico de 190 °C o qual também foi incrementado em relação a amostra A13 calcinada em 1300 °C.

Na amostra calcinada a 1500 °C (A15) ocorre uma inversão de comportamento, onde o pico de 190 °C passa a ser o de maior intensidade luminescente quando comparado aos picos de 230 °C e 350 °C.

A amostra calcinada em 1600 °C apresenta somente dois picos, situados em 190 °C, extremamente definido e intenso, e o pico de 350 °C largo e de baixa intensidade .

O pico de 190 °C é conhecido como o pico dosimétrico do  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ .

Como comentado anteriormente, o fato de apresentar temperatura média (~200 °C) e alta intensidade luminescente o torna bastante favorável para LOE, já que sua estimulação óptica é possível e a leitura do dosímetro se torna mais simples quando comparada aos picos de alta temperatura (AKSELROD, 1998).

Portanto, este pico é muito interessante para este projeto.

Com a análise da figura 4.13 percebe-se que o aumento da temperatura de calcinação faz com que o pico de 190 °C tenha sua intensidade luminescente incrementada e o pico de alta temperatura tenha sua intensidade luminescente decrementada, o que provavelmente se explica pelo aumento dos centros luminescentes responsáveis pelo pico dosimétrico e aniquilação das armadilhas profundas responsáveis pelo pico de alta temperatura.

A figura 4.14 mostra a TL na região do Visível das amostras tratadas termicamente em 1200 , 1300 , 1400 , 1500 e 1600 °C.

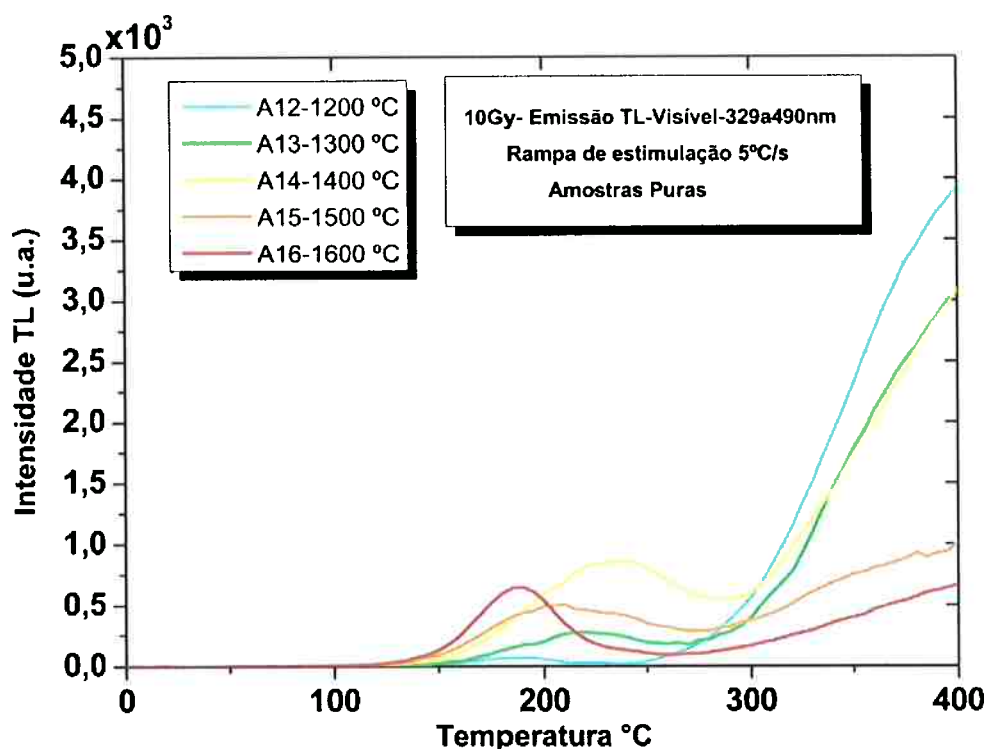


Figura 4.14- TL das aluminas puras tratadas termicamente em 1200(A12), 1300(A13), 1400(A14), 1500(A15) e 1600°C(A16) detectada na região do UV.

Como pode ser notada na figura 4.14, as amostras apresentam pico em 190 °C incrementado de acordo com a temperatura de calcinação, no entanto, de menor intensidade luminescente quando comparados a TL-UV.

A emissão da TL-visível revelou que os picos de alta temperatura, assim como na TL-UV sofrem decréscimo de sua intensidade conforme o aumento da temperatura de calcinação .

Como na TL-UV, a partir de 1300 °C (A13) surge um pico em ~230 °C que tem sua intensidade incrementada e sofre leve deslocamento para ~240 °C com o tratamento térmico a 1400 °C (A14).

Na amostra A15 este pico novamente sofre decréscimo de sua intensidade.

É interessante notar que o mesmo efeito ocorreu para emissão no Visível em relação ao pico de alta temperatura, ou seja, a amostra tratada a 1600 °C foi a que apresentou menor intensidade no pico de alta temperatura e maior intensidade no pico de 190 °C.

A figura 4.15 mostra os resultados de LOE para as aluminas puras tratadas entre 1200 e 1600 °C.

Na LOE, a amostra não é aquecida, mas estimulada continuamente com LED's azuis (470 nm) durante a detecção que é realizada utilizando dois filtros U340 (emissão UV) para evitar que a luz da estimulação influencie na detecção.

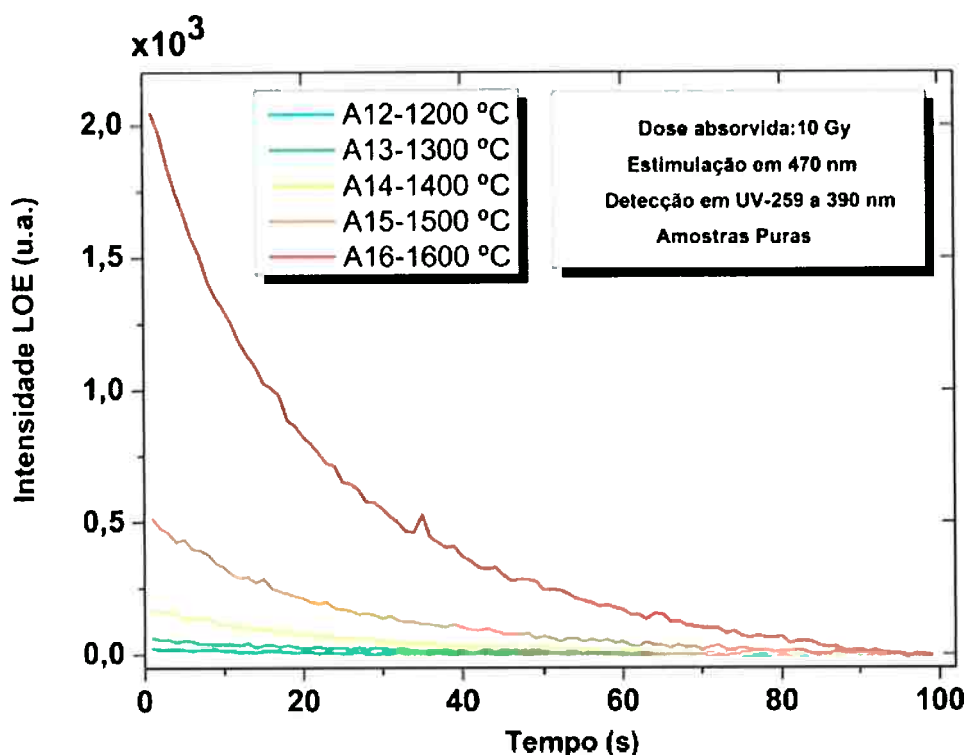


Figura 4.15-LOE das amostras puras tratadas termicamente em 1200 °C (A12), 1300 °C (A13), 1400 °C (A14), 1500 °C (A15) e 1600 °C (A16) detectada na região do UV.

Como pode ser observado, as amostras tratadas termicamente entre 1200 °C e 1400 °C praticamente não apresentam sinal luminescente, o que está associado à energia de ativação necessária para estimular as armadilhas profundas responsáveis pelos intensos picos de alta temperatura visualizados na TL e que não têm contribuição para a LOE.

No entanto, a partir de 1400 °C o sinal luminescente incrementa consideravelmente quando comparado às amostras tratadas termicamente a temperatura inferiores (1300 e 1200 °C).

Este sinal LOE está associado ao pico de 190 °C que na TL-UV destas mesmas amostras também apresentou maior luminescência (figura 4.13).

Comparando os resultados obtidos para as amostras puras e calcinadas a 1600 °C com os modelos existentes para a alumina, percebe-se que a emissão UV obtida para o pico de 190 °C provavelmente se deu pelo aumento dos centros  $F^+$ ,

responsáveis pelas emissões em 326 nm. O incremento da temperatura facilitou a remoção de íons de  $O^{2-}$  da rede cristalina que são compensados pelo aprisionamento de elétrons (LEE e CRAWFORD, 1976).

Se dois elétrons são aprisionados, há formação do centro F e caso somente um elétron seja aprisionado, há formação do centro  $F^+$  que ao capturar outro elétron será responsável pela emissão em 420 nm e ao capturar uma lacuna pela emissão em 325 nm, semelhante àquela observada em nossos resultados de TL-UV.

Observando o padrão de curva das amostras, deste ponto em diante o projeto foi focado na amostra tratada termicamente a 1600 °C e esta variável foi fixada para estudo das demais.

Como o sinal LOE está diretamente associado ao sinal TL-UV (AKSELROD e AKSELROD, 2002) (AKSELROD e AKSELROD, 2002) do pico de 190 °C, ou seja, há correspondência de efeitos, esses estudos foram focados somente na TL.

#### 4.5.2 Estudo do efeito da rampa de aquecimento no tratamento térmico das amostras.

O estudo mostrado a seguir trabalhou a amostra calcinada a 1600 °C em diferentes rampas de aquecimento durante o tratamento térmico e analisou sua influência no sinal TL.

A variável 'patamar' foi fixada em 1600 °C e as velocidades de aquecimento foram alteradas entre os limites recomendados pelo fabricante do forno, que variaram de 3 °C/min (rampa mínima) a 24 °C/min (rampa máxima).

Para ampliar a faixa de estudo realizou-se o choque térmico na amostra o qual obteve-se inserindo o cadinho de alta alumina no forno pré-aquecido a 1600 °C. Para não trincar o cadinho, o mesmo também foi pré-aquecido em 900 °C antes de ser carregado com alumina e submetido ao choque-térmico.

A figura 4.16 mostra a emissão TL-UV das amostras.

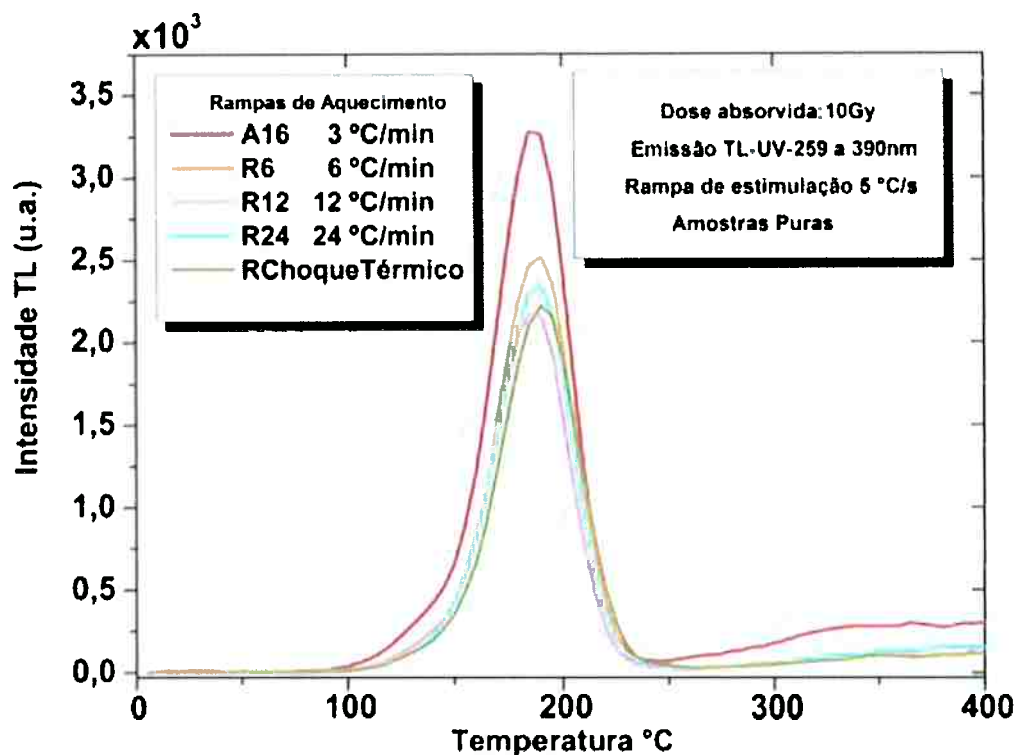


Figura 4.16-Amostras puras calcinadas a 1600 °C em diferente rampas de aquecimento e sua influencia no pico de 190 °C, TL detectada no UV.

A amostra com rampa de aquecimento de 3 °C/min é a própria amostra A16, conforme legenda interna da figura, uma vez que esta foi uma das variáveis adotadas inicialmente neste projeto.

Como pode ser observado na figura 4.16, as menores taxas de aquecimento favorecem a intensidade luminescente do pico de 190 °C, sendo a amostra A16, aquecida a 3 °C/min, cerca de 25% mais intensa que as demais.

Entretanto, nota-se um efeito interessante para as amostras R24 (24 °C/min) e Rchoque. Embora as luminescências continuem inferiores às amostras aquecidas lentamente (A16 e R6), a intensidade luminescente do pico volta a ser incrementada, o que provavelmente está associado à criação de defeitos nos cristais e centros luminescente devido à alta taxa de aquecimento.

Este mesmo estudo foi realizado para a TL detectado no visível e é mostrado na figura 4.17.

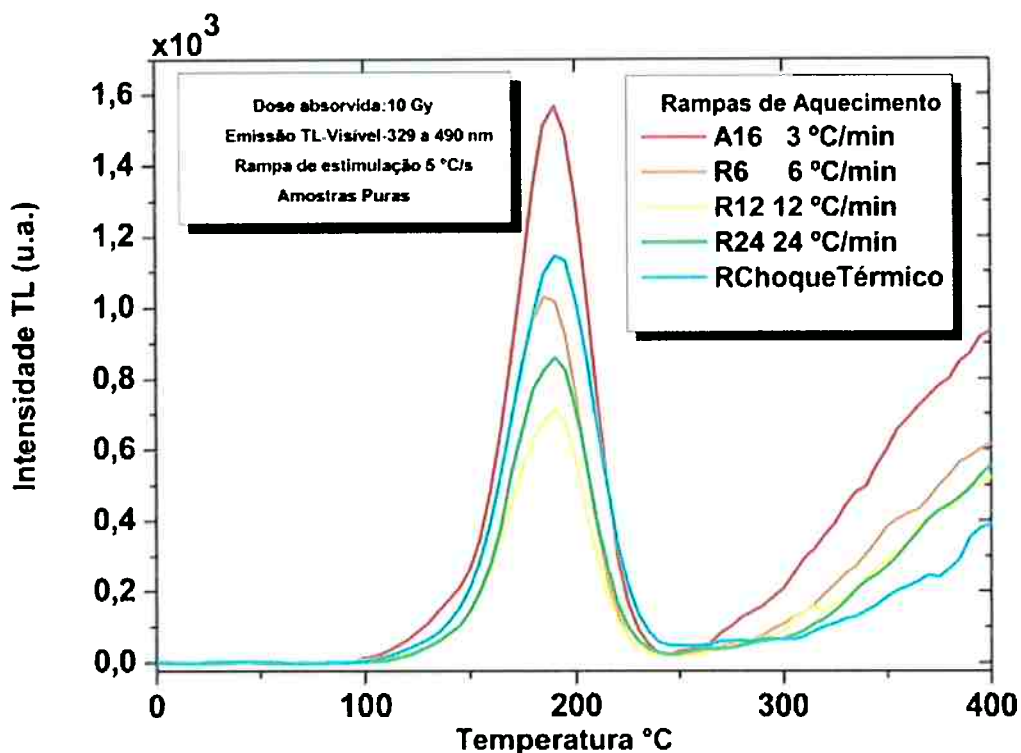


Figura 4.17-Amostras puras calcinadas em 1600 °C com diferente rampas de aquecimento, TL detectada no Visível.

Nota-se o mesmo efeito discutido na figura 4.16, entretanto há maior contribuição no sinal luminescente dos defeitos originados pela alta taxa de aquecimento na amostra que sofre choque térmico, quando comparada ao sinal UV.

Deste ponto do estudo duas variáveis foram fixadas: temperatura de patamar em 1600 °C e rampa de aquecimento em 3 °C/min.

#### 4.5.3 Estudo do efeito da permanência em patamar no tratamento térmico das amostras.

O estudo mostrado a seguir usou a amostra calcinada em 1600 °C e com rampa de 3 °C/min e investigou a influência dos diferentes tempos de permanência em patamar na resposta TL das amostras.

A figura 4.18 mostra a TL-UV das amostras calcinadas em diferentes tempos de permanência nos patamares.

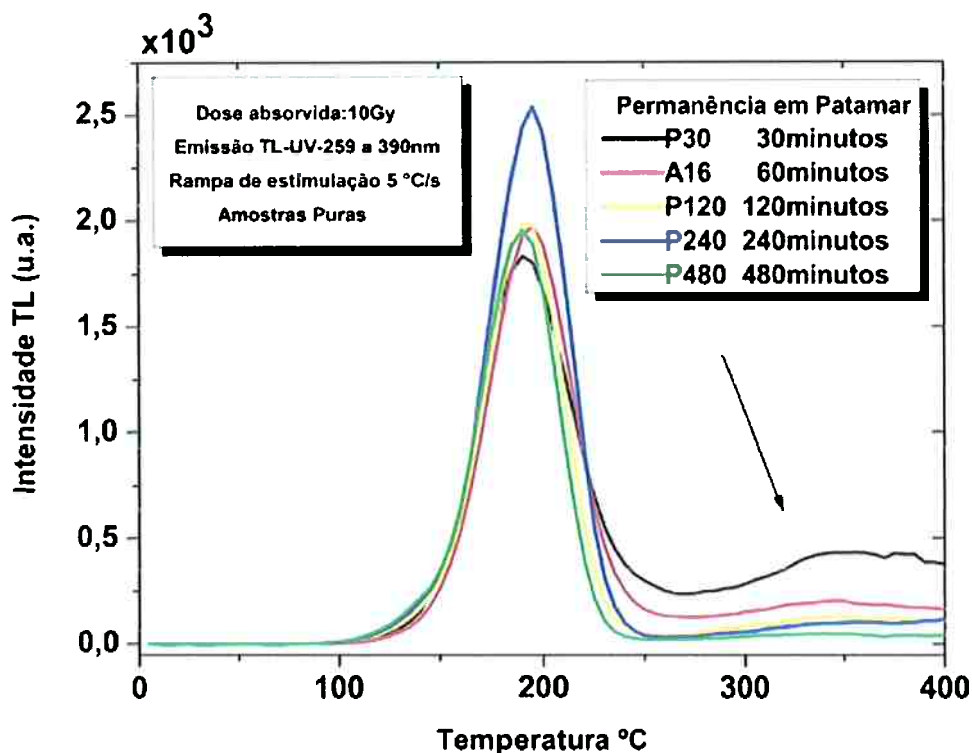


Figura 4.18-Amostras puras calcinadas em 1600 °C, com rampa de aquecimento de 3 °C/min em diferentes tempos de permanência em patamar, TL detectada no UV.

Como pode ser observado na figura 4.18 há um ponto ótimo para a permanência em patamar dentro do forno, que é de 240 minutos.

Tempos superiores a este também prejudicam a intensidade do sinal da amostra, o que provavelmente está ligado à aniquilação dos centros luminescentes responsáveis pelo pico de 190 °C.

Outro efeito interessante que pode ser notado com o incremento do tempo de permanência é a redução praticamente total do pico de 350 °C para amostras em permanências maiores que 120 minutos.

O mesmo estudo foi realizado com a TL sendo detectada no Visível e é apresentado na figura 4.19.

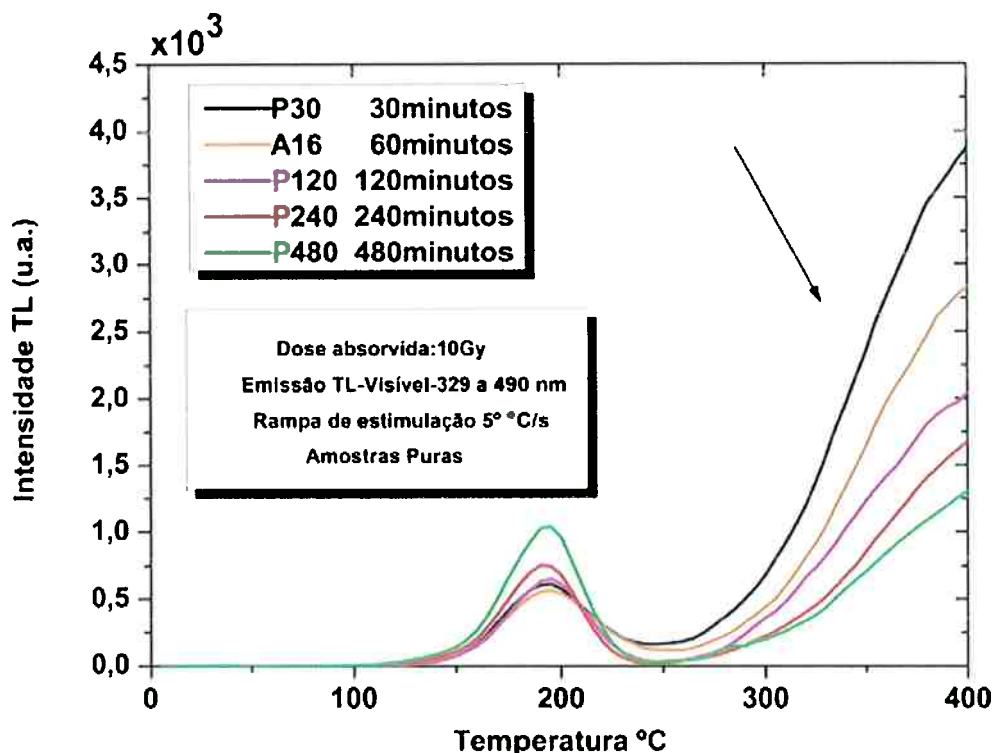


Figura 4.19-Amostras puras calcinadas em 1600 °C com rampa de aquecimento de 3 °C/min em diferentes tempos de permanência em patamar, TL detectada no Visível.

A influência do tempo em patamar foi menor para emissão visível do pico de 190 °C quando comparada ao UV, sendo o tempo de 480 minutos o mais favorável para a intensidade do sinal.

Neste resultado pode-se visualizar com clareza o efeito comentado na figura 4.18 para o pico de alta temperatura, sendo que este tem sua luminescência fortemente decrementada com o aumento do tempo de permanência, como indica a seta em detalhe na figura 4.19.

Dentro dos efeitos observados e dos desejados, optou-se em dar continuidade calcinando as amostras em tempo de permanência de 240 minutos, já que este foi o tempo ótimo para a emissão da TL-UV, bem próximo ao pico de maior luminescência na TL-Visível e reduz consideravelmente o pico de alta temperatura, quando comparado aos outros tempos executados neste estudo.

Portanto deste ponto em diante três variáveis passam a ser fixadas: rampa de aquecimento em 3 °C/min, temperatura de patamar em 1600 °C e tempo de patamar de 240 minutos.



#### 4.5.4 Estudo do efeito da rampa de resfriamento no tratamento térmico das amostras

O estudo mostrado a seguir foi realizado em três diferentes velocidades de resfriamentos controlados pelo forno: 3 °C/min, 6 °C/min e 15 °C/min.

Não foram adotados outros valores de velocidades de resfriamento dentro desta faixa, pois estavam sujeitos ao erro de variação do próprio equipamento, e valores acima de 15 °C/min podem danificar e trincar as resistências do forno.

A figura 4.20 mostra a TL-UV das amostras resfriadas em rampas diferentes.

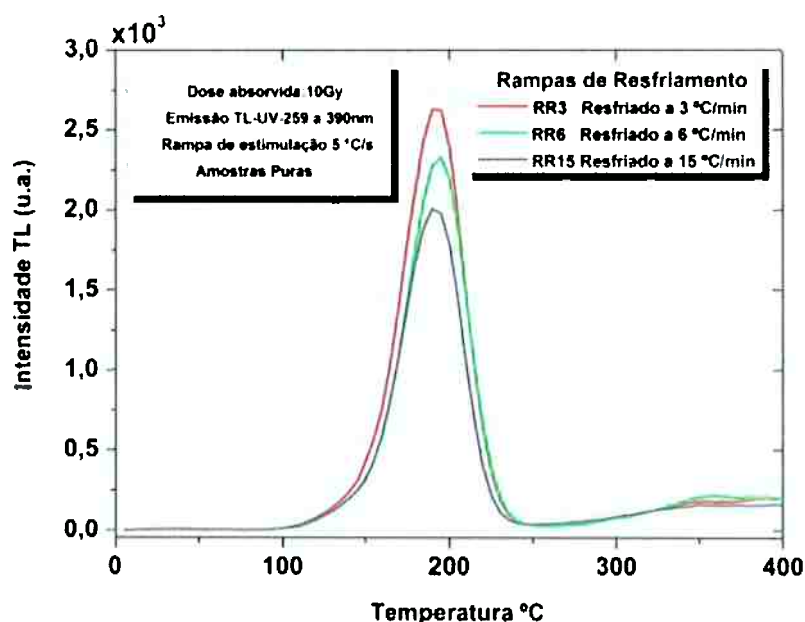


Figura 4.20-Amostras puras calcinadas em 1600 °C com rampa de aquecimento de 3 °C/min, patamar por 240 min em diferentes tempos rampas de resfriamentos, TL detectada no UV.

Como pode ser notado na figura 4.20, a amostra RR3 resfriada a 3 °C/min apresentou pico de maior intensidade luminescente, quando comparada às resfriadas a 6 e 15 °C/min, fato também observado na TL-visível que pode ser visualizada na figura 4.21.

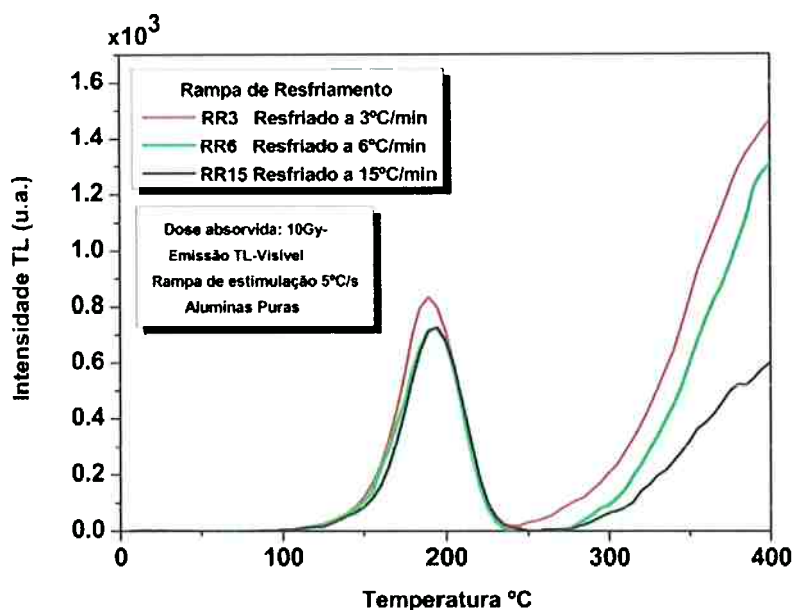


Figura 4.21-Amostras puras calcinadas em 1600 °C com rampa de aquecimento de 3 °C/min, patamar por 240 min em diferentes tempos rampas de resfriamentos, TL detectada no Visível.

Embora sejam necessárias outras análises para total compreensão destes efeitos, notamos que há influências da velocidade de aquecimento e resfriamento na intensidade luminescente das amostras. Processos lentos aparentemente estabilizam os centros luminescentes responsáveis pelo pico principal, o que ocasiona o aumento da intensidade do sinal. Por outro lado, processos rápidos, prejudicam o equilíbrio dos centros, possivelmente dificultando a difusão de O na rede cristalina e impossibilitando a formação dos centros de recombinação (HEUER, 2008).

#### 4.5.5 Resumo dos principais resultados obtidos para o pico de 190 °C.

A seguir é apresentado um resumo dos principais resultados obtidos levando-se em conta somente a intensidade luminescente do pico de 190 °C, pico de interesse de nosso projeto.

Como comentado no início, o pico de alta temperatura, além de possuir menor luminescência, não é sensível à estimulação óptica. As figuras 4.22 e 4.23 permitem visualizar os pontos ótimos das alterações das variáveis estudadas e sua influência na luminescência dos cristais de alumina pura.

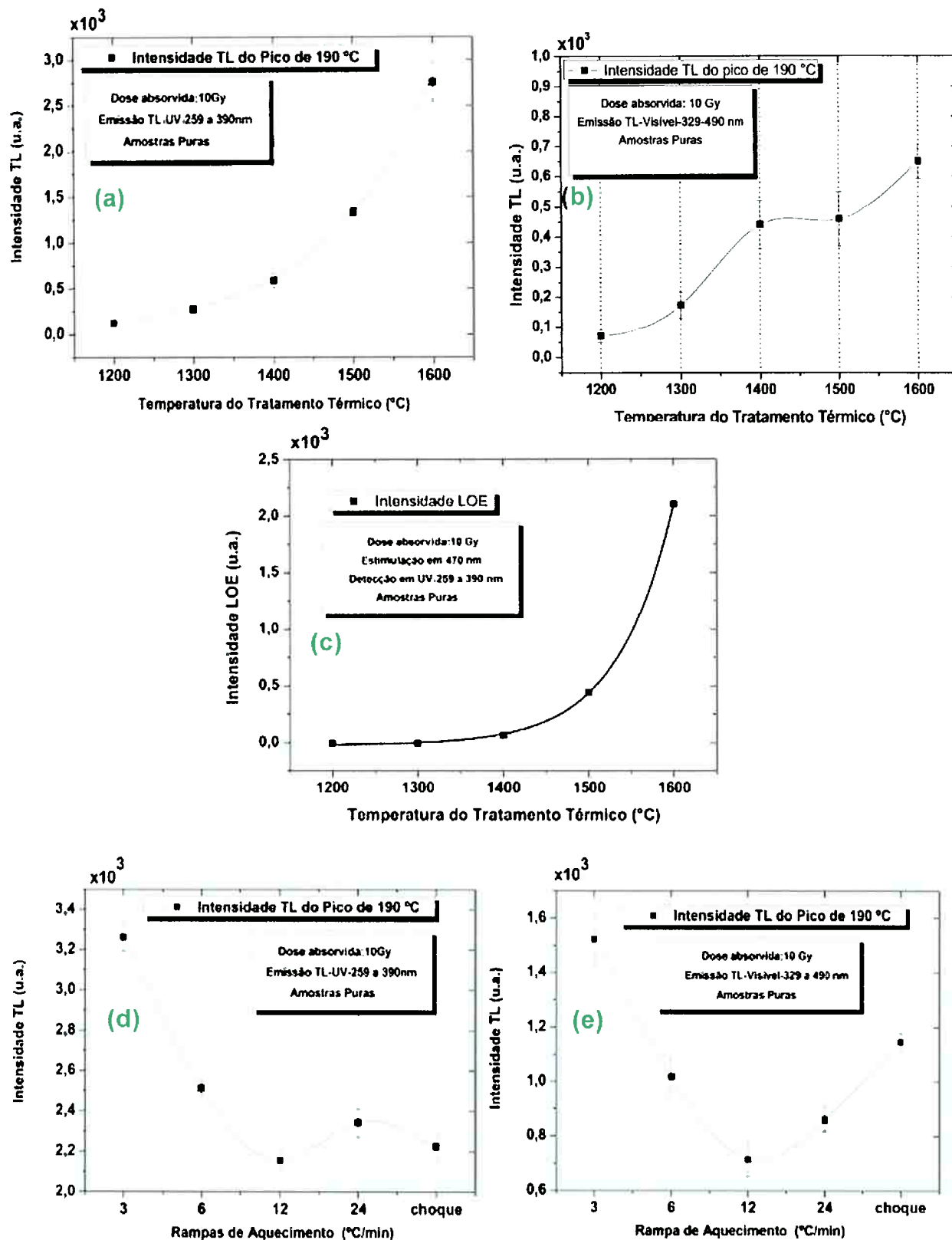


Figura 4.22-(a,b) Faixa de intensidade do pico de 190 °C para tratamentos térmicos em diferentes temperaturas de patamares, (c) Intensidade LOE para diferentes temperaturas de patamares, (d,e) Intensidade do pico de 190 °C para diferentes rampas de aquecimento e temperatura de patamar em 1600 °C.

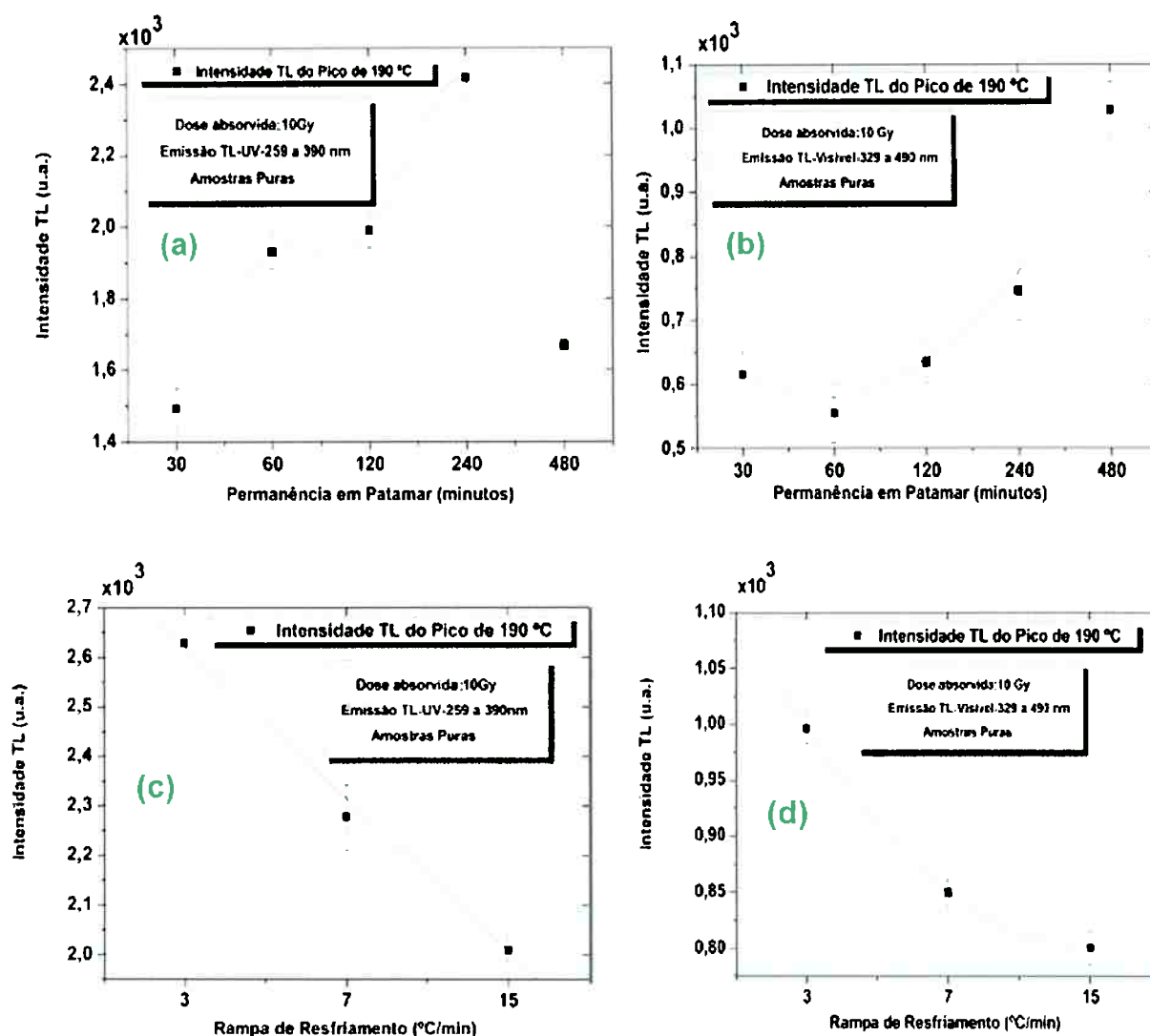


Figura 4.23-(a,b) Intensidade do pico de 190 °C para amostras aquecidas a 3 °C/min calcinadas a 1600 °C e em diferentes tempos de permanência de patamar, (c,d) Intensidade do pico de 190 °C para amostras aquecidas a 3 °C/min em patamar de 1600 °C por 240 minutos e diferentes tempos de resfriamento.

Conforme analisado nas figuras 4.22 e 4.23, as altas temperaturas de calcinação, as rampas de aquecimento e resfriamento a 3 °C/min e o tempo de 240 minutos são os parâmetros ideais para obter maior intensidade luminescente do pico de 190 °C.

Desta forma, as amostras dopadas apresentadas no tópico a seguir serão sintetizadas a partir destes parâmetros obtidos no estudo com as amostras puras.

#### 4.6 Amostras dopadas com Cloreto de Térbio

Como mostrado e comentado na tabela 3.1 do tópico 3.1, foram sintetizadas amostras em cinco concentrações diferentes para cada dopante: 1,5 , 2,5 , 3,5 , 4,5 , 5,5 mol%.

A escolha destas concentrações se deu de modo empírico, ou seja, primeiramente foram confeccionadas amostras com 1,5 , 3,5 e 5,5 mol%, valores também retirados considerando resultados de trabalhos realizados pelo grupo, (VENTIERI, 2009) , (BITENCOURT, 2008).

O perfil das curvas e os valores das intensidades luminescentes máximas foram analisados. Obteve-se então o ponto ótimo de luminescência e o ponto onde ocorria o decréscimo da mesma.

Posteriormente, foram sintetizadas amostras com 2,5 mol% e 4,5 mol% para estreitar a janela de estudo das concentrações

A figura 4.24 mostra as curvas de emissão TL-UV das amostras dopadas com diferentes concentrações de Térbio.

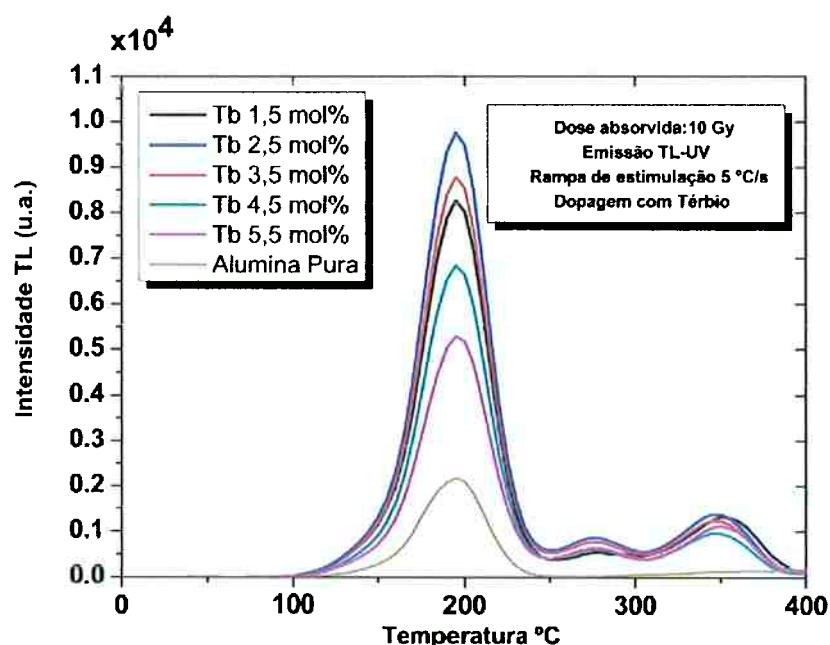


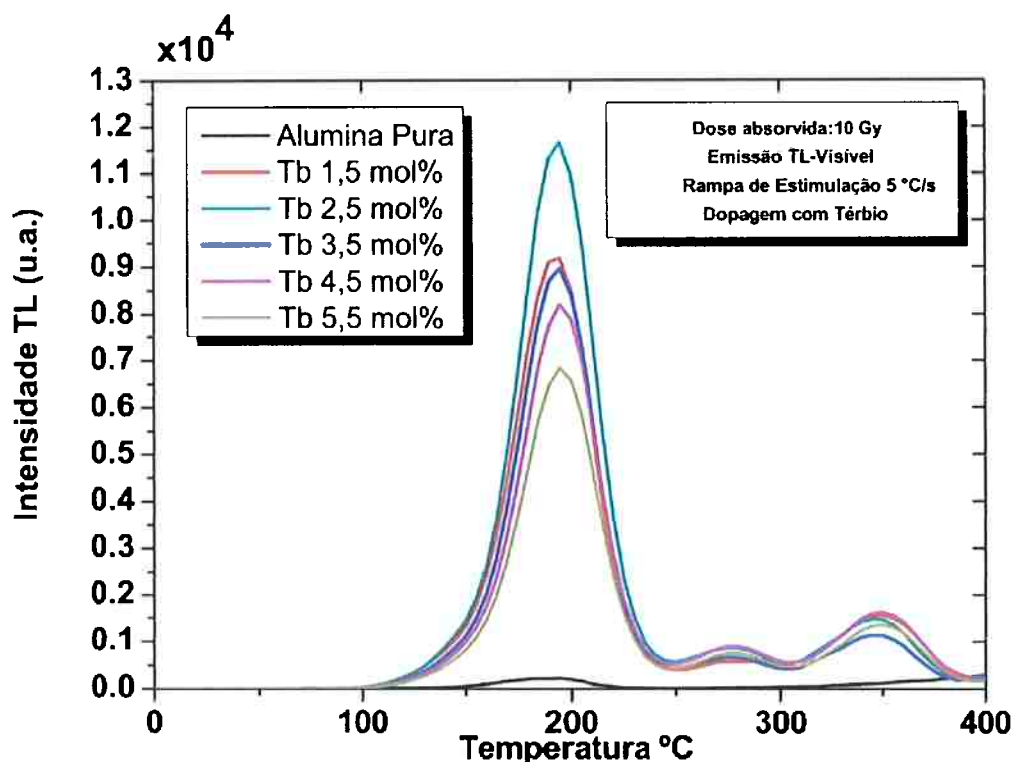
Figura 4.24–Curvas de emissão TL-UV de amostras dopadas com diferentes concentrações de Térbio.

Como observado na figura acima, as amostras dopadas com  $TbCl_3$  apresentaram curvas de TL-UV com picos em: 190 °C, 280 °C e 350 °C.

O pico de 190 °C tem maior intensidade TL e é mais definido quando comparada aos demais.

Também é possível notar que o pico de 350 °C é mais intenso que o de 280 °C.

A figura 4.25 traz as curvas de emissão da TL detectadas no visível das amostras dopadas com Têrbio.



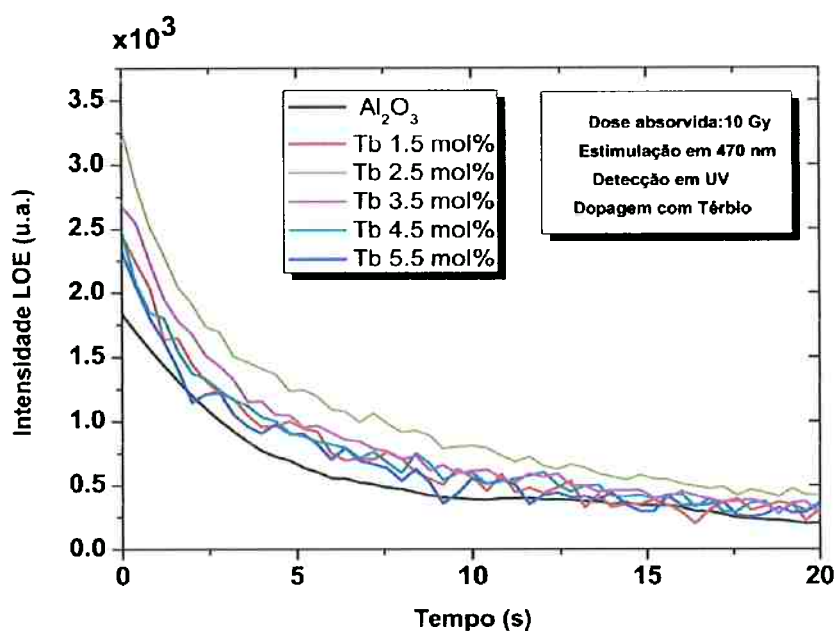
4.25-Amostras dopadas com Têrbio em diferentes concentrações, TL-Visível.

Com perfil semelhante ao observado na detecção do UV a emissão no visível apresenta picos em 190 °C, 280 °C e 350 °C, sendo o pico de 190 °C o de maior definição e cerca de vinte e cinco vezes mais intenso que o da alumina pura.

Também é interessante ressaltar a participação ativa do dopante no aumento dos centros de recombinação relacionados ao pico de 190 °C e na criação de novos centros originando picos de menores intensidades luminescentes em 280 °C e 350 °C.

Como na TL-UV a amostra Tb2,5mol% é de maior intensidade luminescente, superando a alumina pura em cerca de 10 vezes. Todas as medições de LOE foram realizadas com tempo de detecção de 100 segundos, entretanto, para que seja possível visualizar todas as curvas em escala e comparar a intensidade luminescente das amostras, a resposta do sinal é apresentada de 0 a 20 segundos.

A figura 4.26 apresenta o sinal LOE obtido para as amostras dopadas com diferentes concentrações de Tórbio.



4.26- LOE das amostras dopadas com Tórbio em diferentes concentrações comparadas à amostra pura.

A intensidade do sinal LOE também é incrementada com a incorporação do dopante até 2,5 mol% e novamente, a partir de 2,5 mol% o sinal sofre decréscimo de sua intensidade. Altas intensidades LOE do dopante Tb

No desenvolvimento de alumina dopada com Tórbio através dos métodos da anodização e da combustão, Barros, V.S. 2008, também observou pico de alta intensidade em 190 °C em amostras dopadas com Tb após tratamento térmico em 1500 °C (BARROS, 2008). Diferente das amostras obtidas neste projeto por sol-gel que utilizou 1600 °C, foram observado picos em 280 °C somente para as amostras dopadas com Tb e Mg. Resultados semelhantes foram observados por Mittani, et.al. 2008 e Prokic et.al. 2008, entretanto no desenvolvimento do dosímetro  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}$ . Os autores relataram picos TL em 210 °C, 285 °C e 330 °C, sendo o pico de 210 °C o de maior intensidade e altas intensidade LOE (MITTANI, PROKIC e YUKIHARA, 2008) (PROKIC e YUKIHARA, 2008). A figura 4.27 foi elaborada para facilitar a visualização do comportamento da luminescência do pico de 190 °C das amostras dopadas com Cloreto de Tórbio em função de suas diferentes concentrações em cada caso acima estudado.

Como será observado na figura 4.27, as amostras dopadas com Cloreto de Térbio apresentaram um padrão onde a maior intensidade luminescente é atingida na concentração de 2,5 mol% e é mitigada em concentrações de 3,5 mol, 4,5 e 5,5 mol%.

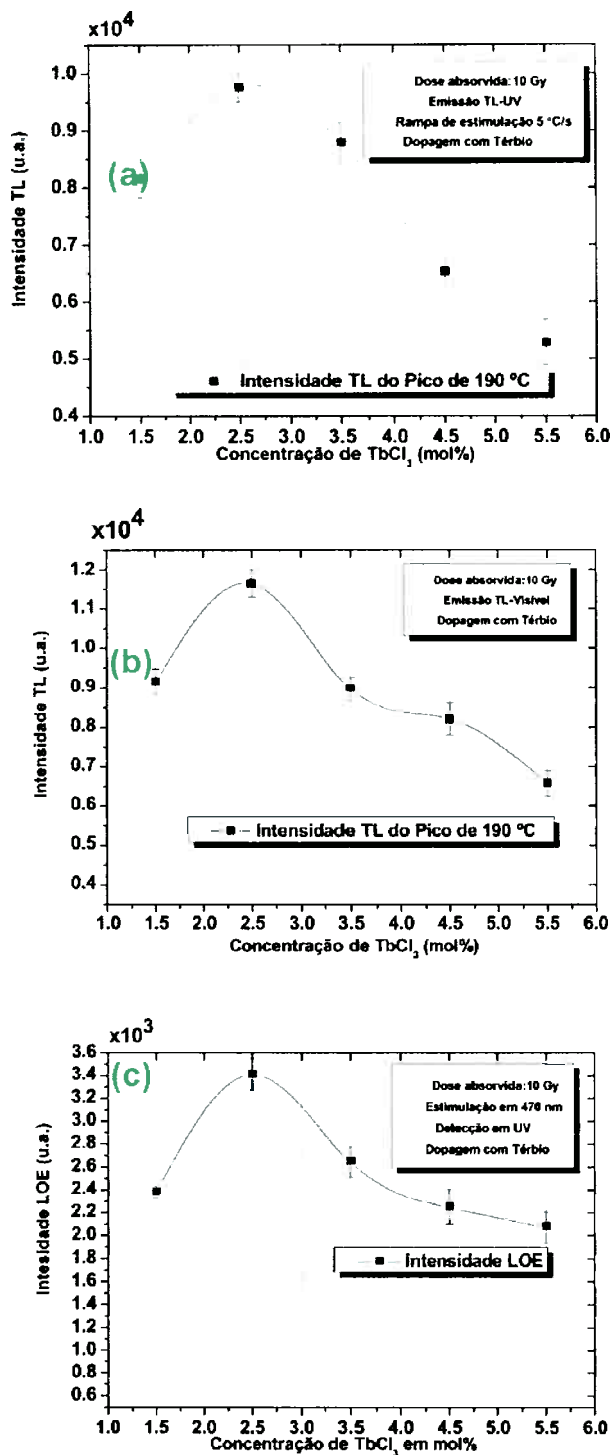


Figura 4.27- Intensidade luminescente das amostras dopadas com Cloreto de Térbio em função da concentração de dopante utilizada, (a) TL-UV, (b) TL-Visível, (c) LOE.



Embora a concentração de 2,5 mol% tenha sido suficientemente grande para formação de uma nova fase na estrutura da alumina, concentrações superiores tornam o sistema ineficiente diminuindo a resposta luminescente dos cristais.

Este efeito é bastante difundido em matrizes que são dopadas com terras-raras e é conhecido como 'concentration quenching'<sup>1</sup>.

O 'concentration quenching' pode ocorrer quando a quantidade de dopantes excede o 'limite' máximo da matriz ou quando há cooperação com transferência de energia ressonante entre duas ou mais terras-raras. Em ambos os casos o sinal luminescente sofre mitigação (HOLLOWAY e KESTIGIAN, 1966).

Como a matriz em estudo apresenta uma única terra-rara(Térbio) considera-se somente o primeiro efeito.

O excesso de dopantes numa matriz também gera excesso de centros de luminescentes que estarão suficientemente próximos para formar uma 'rede ressonante de transferência de energia' no cristal, o que significa que a energia pode ser facilmente transferida de um centro luminescente para outro, onde observa-se a diminuição do sinal luminescente detectado.

A distância entre centros luminescentes, onde este fenômeno costuma ser observado é de 50 nm 100 nm podendo variar de acordo com cada matriz e grau de cristalinidade. Esta distância é associada à taxa de transferência energética comparada ao decaimento radioativo de somente um centro luminescente (ZHANG e KRUPA, 1998).

Detalhes deste efeito relacionado ao Térbio, possíveis níveis de transição e interações entre dipolos de  $Tb^{3+}$  serão discutidos no tópico 4.12 após a apresentação dos espectros TL obtidos para as amostras em estudo.

---

<sup>1</sup> Termo da língua inglesa que em tradução literal significa 'concentração de mitigação'.

#### 4.7 Amostras Dopadas com Óxido de Titânio

A figura 4.28 mostra os resultados de TL-UV das amostras dopadas com titânio.

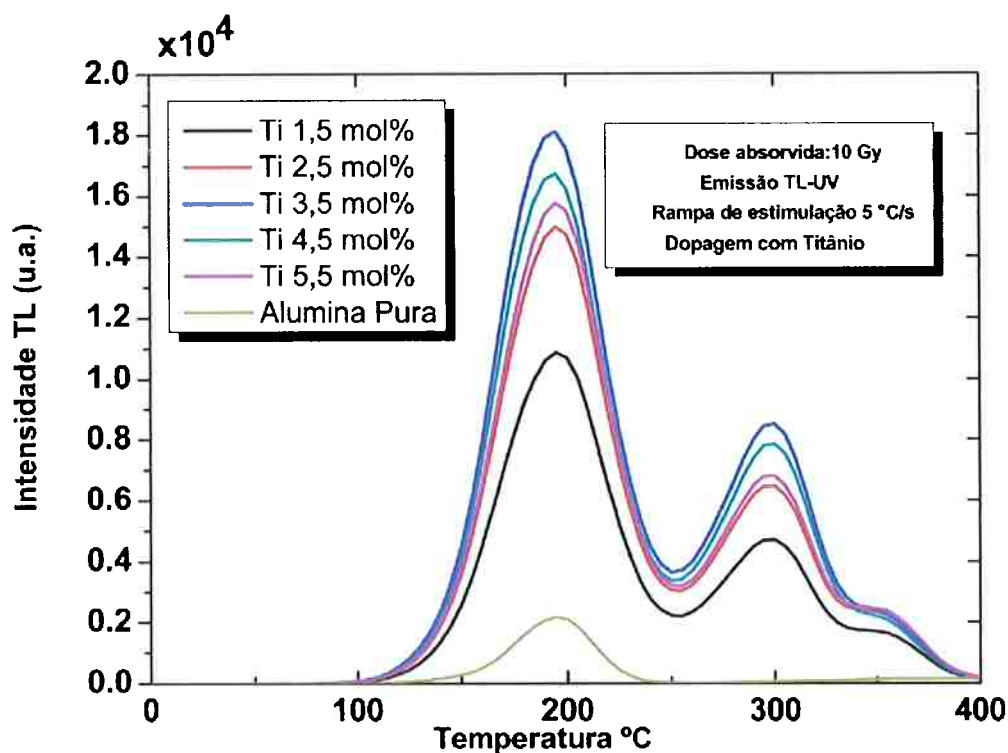


Figura 4.28 - Amostras dopadas com titânio em diferentes concentrações, TL-UV.

Como pode ser observado, as amostras dopadas apresentam três picos luminescentes: 190 °C, 300 °C e 350 °C.

O pico de 190 °C é o de maior intensidade luminescente e incrementou cerca de 10 vezes quando comparado ao da alumina pura.

A incorporação do Ti, além de participar diretamente no aumento da quantidade de centros de recombinação do pico de 190 °C, cria novos centros responsáveis pela luminescência dos picos de 300 °C e 350 °C que também apresentam maior intensidade que a alumina pura.

A figura 4.29 mostra a TL detectada na região do visível das amostras dopadas com titânio.

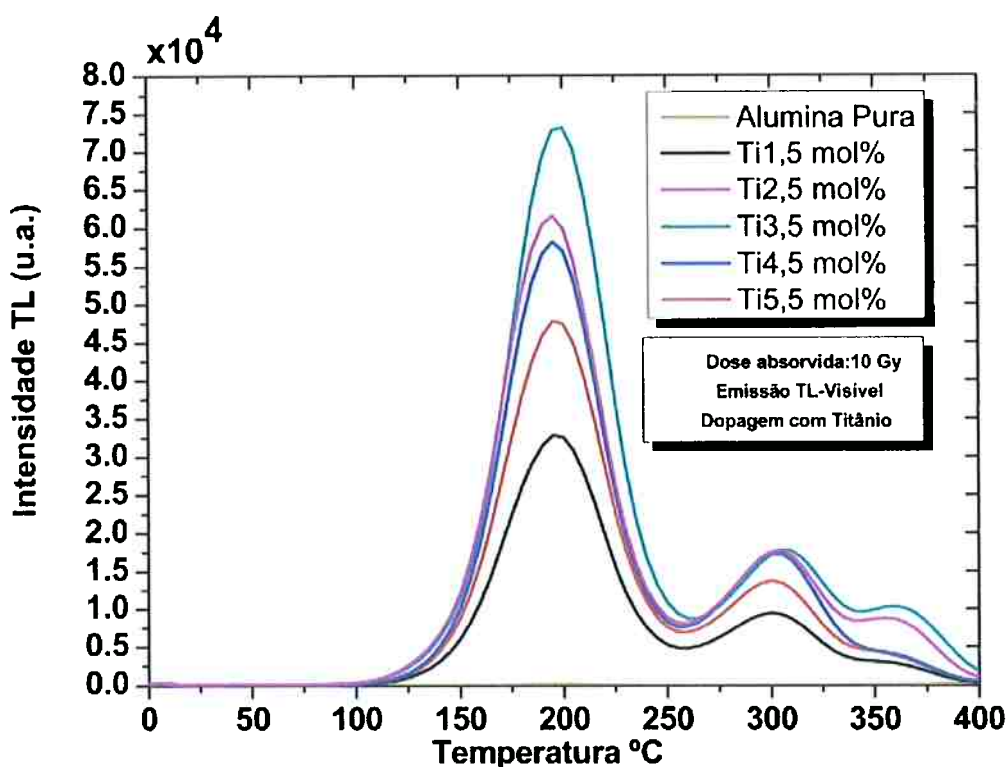


Figura 4.29-Amostras dopadas com Titânio em diferentes concentrações, detecção de TL-Visível.

A detecção da TL-visível também apresentou três picos luminescentes: 190 °C, 300 °C e 350 °C.

Condizente com os resultados anteriores, o pico de 190 °C se mostra o de maior intensidade luminescente.

A concentração de dopantes que proporcionou maior luminescência do pico de 190 °C foi a de 3,5 mol% e para concentrações acima desta observa-se decréscimo da intensidade luminescente do pico de 190 °C.

Observa-se também que o pico de 190 °C apresenta intensidade luminescente cerca de 130 vezes mais luminescente quando comparado à alumina pura.

Em relação aos picos de alta temperatura não foi possível estabelecer um padrão, uma vez que os mesmos se confundem em intensidades nas dopagens entre 2,5 mol% e 4,5 mol%, no entanto, percebe-se que quando a concentração atinge 5,5 mol% há decréscimo da intensidade luminescente conforme o pico de 190 °C.

A análise luminescente da dopagem com Titânio e o novo perfil das curvas obtidas confirmara claramente a formação do novo composto outrora identificado

nas análises morfológicas, o que diverge do dosímetro  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ , que tem seu pico de 190 °C incrementado com adição de carbono no sistema mas não sofre alteração no perfil de sua curva de emissão e nem em sua fase (AKSELROD, KORTOV e GORELOVA, 1993) (AKSELROD, KORTOV e GORELOVA, 1993).

A constituição do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$ , participa fortemente na formação dos centros responsáveis pela luminescência do pico de 190 °C com emissão no UV e principalmente com emissão no visível.

Sabe-se de modelos teóricos dos dosímetros de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  que o carbono inserido na forma  $\text{C}^{2+}$  substitui os íons de  $\text{Al}^{3+}$  durante o crescimento do monocristal e favorece a criação de centros  $\text{F}^+$  que atuam como centros TL de recombinação (AKSELROD, KORTOV, *et al.*, 1990) (AKSELROD, KORTOV, *et al.*, 1990).

Após o dosímetro ser irradiado, a armadilha captura um elétron e assume o estado de centro  $\text{F}^*$  (centro F excitado) o qual após estimulado decai seu nível energético e emite luz em 420 nm (MCKEEVER e CHEN, 1997).

Considerando que o Óxido de Titânio foi 'quebrado' com a utilização de HCl fervente e parte de sua incorporação se deu na forma de íons de  $\text{Ti}^{2+}$  (assim como o carbono no  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ ) pode-se esperar semelhança entre os sistemas luminescentes na formação do pico de 190 °C.

Além disso, sabe-se que o titânio em si é emissor luminescente que apresenta larga faixa de emissão no visível e coincidente com a banda dos filtros utilizados neste projeto (329 nm a 490 nm); portanto, a alta intensidade luminescente observada no pico de 190 °C também pode ser atribuída às transições energéticas dos centros luminescente criados pelo própria inserção do  $\text{TiO}_2$ . Espectros de TL mostrados no tópico 4.12 darão mais detalhes dos comprimentos de onda emitidos.

A figura 4.30 mostra o sinal luminescente das amostras estimuladas opticamente (LOE) e dopadas com Óxido de Titânio.

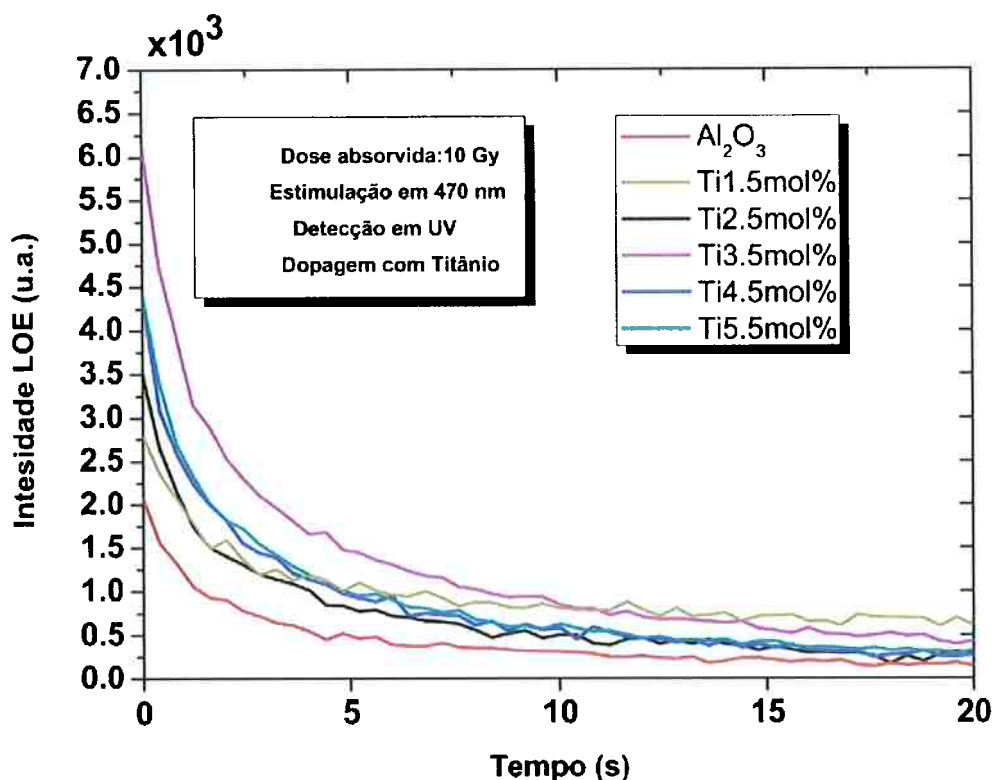


Figura 4.30-LOE das amostras dopadas com Titânio em diferentes concentrações e comparadas à alumina pura.

Na figura 4.30 observamos a intensidade luminescente máxima do sinal para a concentração de 3,5mol% (cerca de 3 vezes o sinal da alumina pura).

O sinal luminoso cresce com a dopagem até 3,5 mol%, e decresce em dopagens superiores.

A figura 4.31 foi elaborada para facilitar a visualização do comportamento da luminescência do pico de 190 °C das amostras dopadas com Óxido de Titânio em função de suas diferentes concentrações em cada caso acima estudado.

Como será observado na figura 4.31, as amostras dopadas com Óxido de Titânio apresentaram um padrão onde a maior intensidade luminescente é atingida na concentração de 3,5 mol% e é mitigada em concentrações de 4,5 mol% e 5,5 mol%.

Embora a concentração de 3,5 mol% tenha sido suficientemente grande para formação de uma nova fase na estrutura da alumina, em concentrações superiores nota-se uma degeneração do sistema luminescente formado pelas fases Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>Ti<sub>7</sub>O<sub>15</sub>.

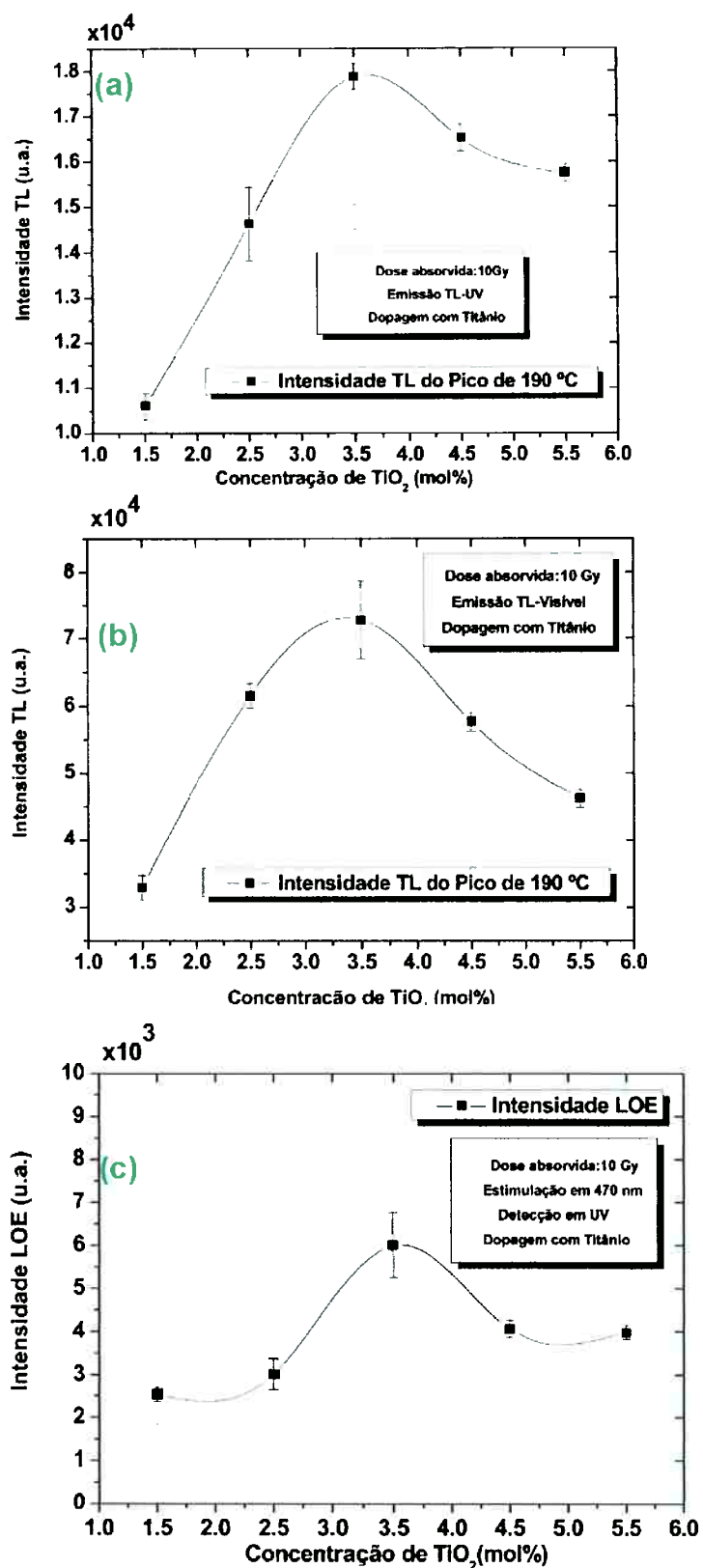


Figura 4.31-Intensidade luminescente das amostras dopadas com Óxido de Titânio em função da concentração de dopante utilizada, (a) TL-UV, (b) TL-Visível, (c) LOE.

A tabela 4.3 resume o efeito das dopagens com Cloreto de Têrbio e Óxido de Titânio no sinal luminescente das amostras.

Foi documentado o comportamento do pico de 190 °C na TL e a intensidade máxima do sinal LOE.

Na tabela abaixo foi utilizado como parâmetro referencial o sinal da alumina pura. Pode-se, portanto, visualizar em porcentagens o aumento da intensidade luminescente do sinal para cada concentração de dopagem até o ponto de 'concentration quenching'.

Tabela 4.3- Tabela de Crescimento do sinal em % relativas ao sinal referencial da alumina pura e de acordo com cada concentração de dopante, sempre analisá-lo da esquerda para direita.

	Concentração em mol%					
	TiO <sub>2</sub>	1.5	2.5	3.5	4.5	5.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TL-UV	400%	590%	730%	670%	620%
	TL-Vis	4900%	9300%	11000%	8700%	72500%
	LOE	30%	63%	190%	110%	105%
	Concentração em mol%					
	TbCl <sub>3</sub>	1.5	2.5	3.5	4.5	5.5
	TL-UV	280%	360%	310%	219%	143%
	TL-Vis	1315%	1690%	1243%	1150%	1000%
	LOE	34%	81%	47%	32%	26%

É interessante notar na tabela 4.3, que a relação de crescimento existente no sinal visível para ambos os dopantes está sempre acima de 1000% do sinal referencial da alumina, ou seja, os centros luminescente responsáveis pela emissão das amostras no visível, de minoritários (antes da dopagem) passam a ser majoritários após as dopagens, o que é promissor levando em consideração outras técnicas de estimulação óptica que além de alterar a forma de estimulação permitem a detecção na região visível do espectro, como a PSOL, DOSL, LM-OSL, (BULUR, et.al., 1997, 2001), (AKSELROD, 1998).

## 4.8 Estudo da Sensibilização das amostras utilizando altas doses de radiação

A seguir é apresentado o estudo da influencia da utilização de pré-doses de radiação- $\gamma$  na luminescência das amostras.

Este estudo foi realizado para averiguar possíveis alterações na sensibilidade ou forma dos picos dosimétricos, dos aluminatos obtidos, em função da dose de irradiação utilizada. Para tanto, após serem submetidas às pré-doses com radiação- $\gamma$  de 50 Gy, 100 Gy, 10 kGy e 50 kGy tratadas termicamente a 600 °C por 20 minutos, as mesmas foram lidas, com irradiação prévia com partícula  $\beta$ , com dose de 1 Gy após tratamento térmico.

A priori serão apresentados os sinais TL detectados no UV e no Visível das amostras para que seja possível analisar o comportamento de cada pico, sua forma e posicionamento e posteriormente, na figura 4.38, os mesmos resultados serão condensados apresentado a sensibilidade de cada pico de cada amostra em função das pré-doses de irradiação utilizadas.

### 4.8.1 Sensibilização detectada no UV

A figura 4.32 apresenta o estudo da sensibilização da alumina pura com detecção no UV.

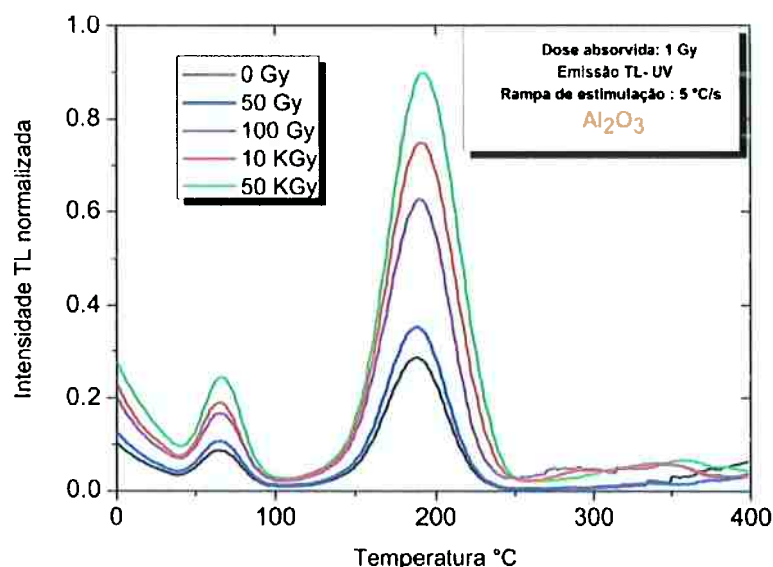


Figura 4.32-Sinal TL-UV normalizado da alumina pura para dose  $\beta$  de 1 Gy e diversas pré-doses de radiação  $\gamma$ , tratamento térmico em 600 °C por 20 minutos.



Nota-se na figura 4.32, a clara dependência de sensibilidade do pico de 190 °C em função da pré-dose de irradiação.

O pico principal é incrementado de acordo com a pré-dose utilizada, além disso, é possível observar a presença de um pico em baixa temperatura (~60°C) que é oriundo de armadilhas instáveis e desaparece após alguns minutos de irradiação (AKSELROD e AKSELROD, 2002) (AKSELROD e AKSELROD, 2002).

Na figura 4.33 é apresentado o efeito das pré-doses no sinal das amostras dopada com Térbio.

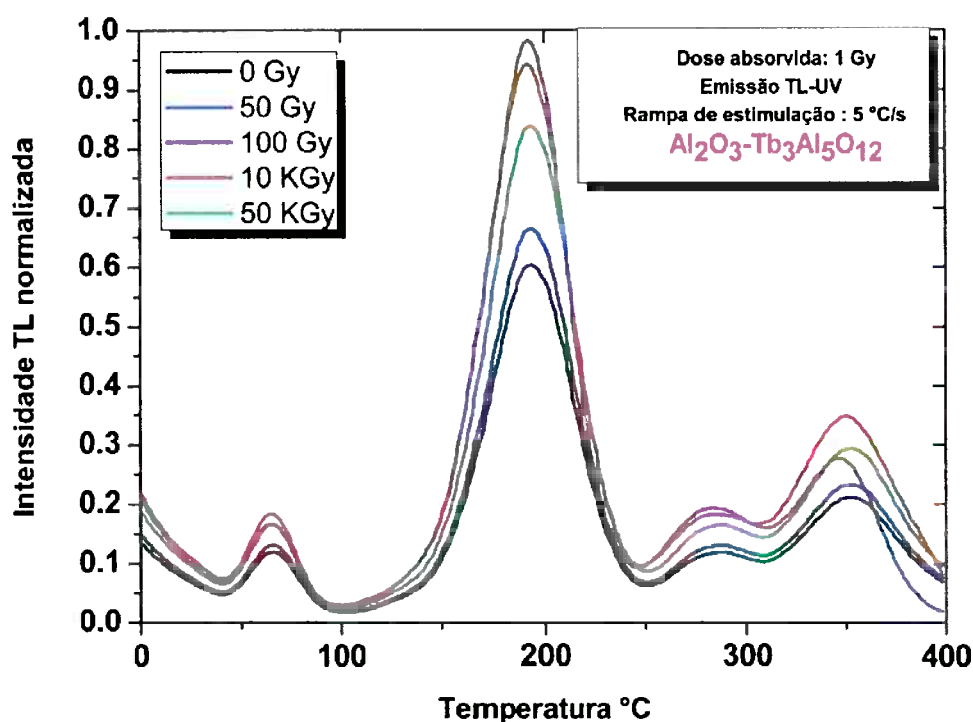


Figura 4.33- Sinal TL-UV normalizado da amostra Tb2,5mol% para dose  $\beta$  de 1 Gy e diversas pré-doses de radiação  $\gamma$ , tratamento térmico em 600 °C por 20 minutos.

O efeito da pré-dose no sinal da amostra dopada Térbio, diverge da alumina pura. Há incremento da sensibilidade do sinal até a dose de 100 Gy, a partir desta a amostra volta a perder sensibilidade, embora ainda permaneça com seu sinal mais intenso quando comparado ao sinal referencial (0 Gy). Como na alumina pura observa-se em ~60 °C o sinal oriundo das armadilhas instáveis devido à leitura TL seguida da irradiação.

A figura 4.34 apresenta o mesmo estudo para a amostra dopada com Titânio.

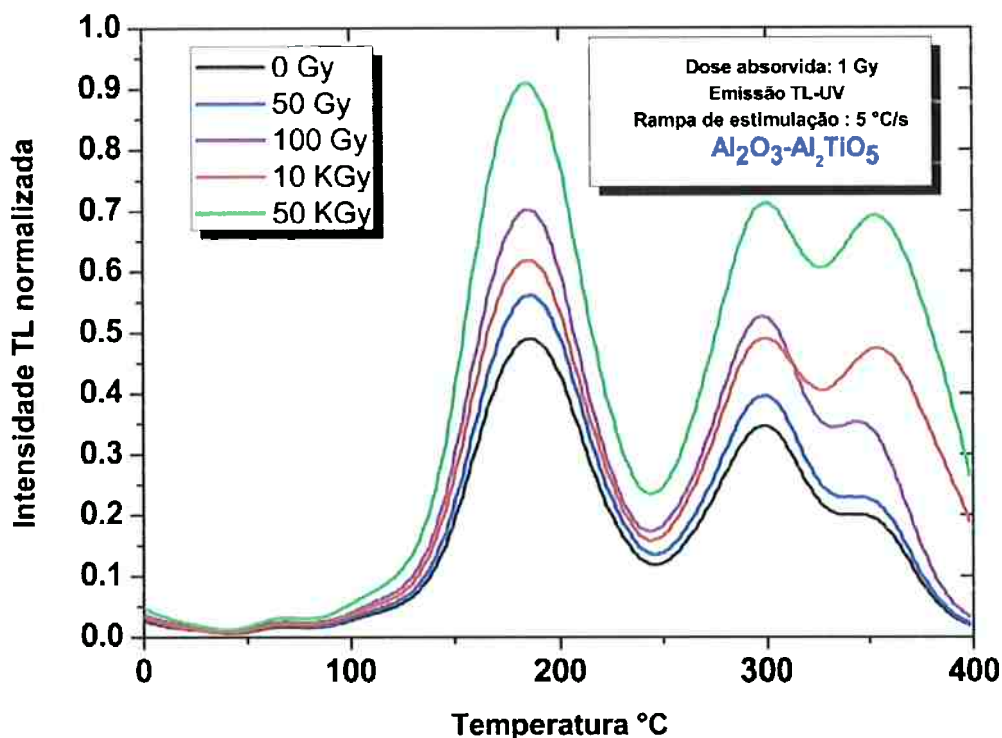


Figura 4.34- Sinal TL-UV normalizado da amostra Ti3,5mol% para dose  $\beta$  de 1 Gy e diversas pré-doses de radiação  $\gamma$ , tratamento térmico em 600 °C por 20 minutos.

Na amostra dopada com titânio observa-se semelhança de efeitos com o obtido na alumina pura, ou seja, a sensibilidade do dosímetro é incrementada de acordo com a pré-dose.

Entretanto para a dose de 10 kGy observamos a perda de sensibilidade no pico principal e o aumento do pico de  $\sim 350$  °C se igualando em intensidade ao pico de 300 °C a após 50 kGy novo crescimento de ambos picos citados.

#### 4.8.2 Sensibilização detectada no Visível

A seguir são apresentados os efeitos das pré-doses e sua influência investigados no sinal TL Visível das amostras.

A figura 4.35 apresenta os resultados do efeito da pré-dose na sensibilidade da alumina pura.

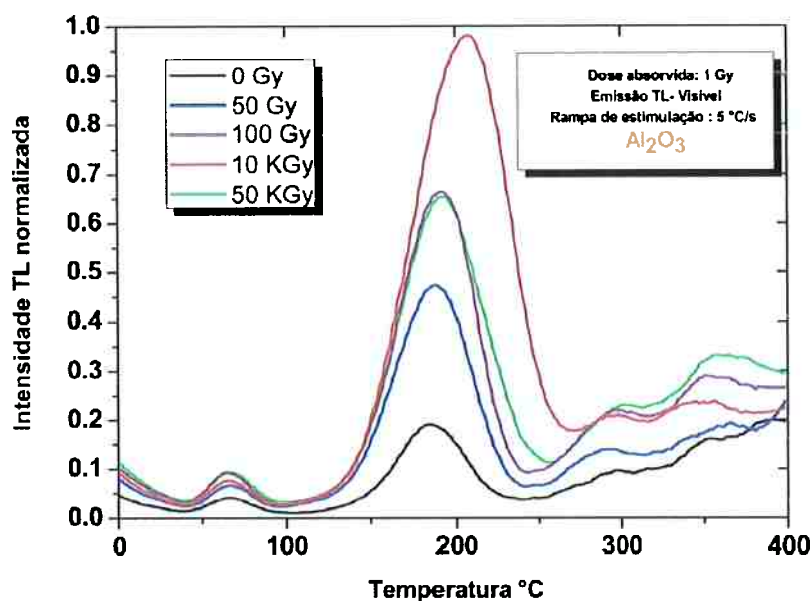


Figura 4.35- Sinal TL-Visível normalizado da amostra pura para dose  $\beta$  de 1 Gy e diversas pré-doses de radiação  $\gamma$ , tratamento térmico em 600 °C por 20 minutos.

A figura 4.35 mostra que a alumina pura tem sua sensibilidade aumentada com o incremento da dose até 10 kGy, ponto em que é obtido a intensidade máxima e a partir desta dose a sensibilidade é decrementada.

A presença do pico de baixa temperatura também é observado na emissão visível, além deste, podemos notar a formação de dois picos mal definidos e de intensidade inferior ao pico principal em  $\sim 290^{\circ}\text{C}$  e  $\sim 360^{\circ}\text{C}$  para as doses superiores a 100 Gy.

Nos estudos anteriores, utilizando doses de 10 Gy, era possível perceber somente a formação de um ruído para as temperaturas acima de 300 °C. Neste estudo, com doses superiores a 50 Gy já podemos visualizar parte de seu posicionamento que se torna mais 'evidente' em 100 Gy.

Também podemos notar que enquanto a sensibilidade do pico principal decai a sensibilidade do pico de alta temperatura aumenta.

A figura 4.36 mostra o sinal da amostra dopada com Tórbio.

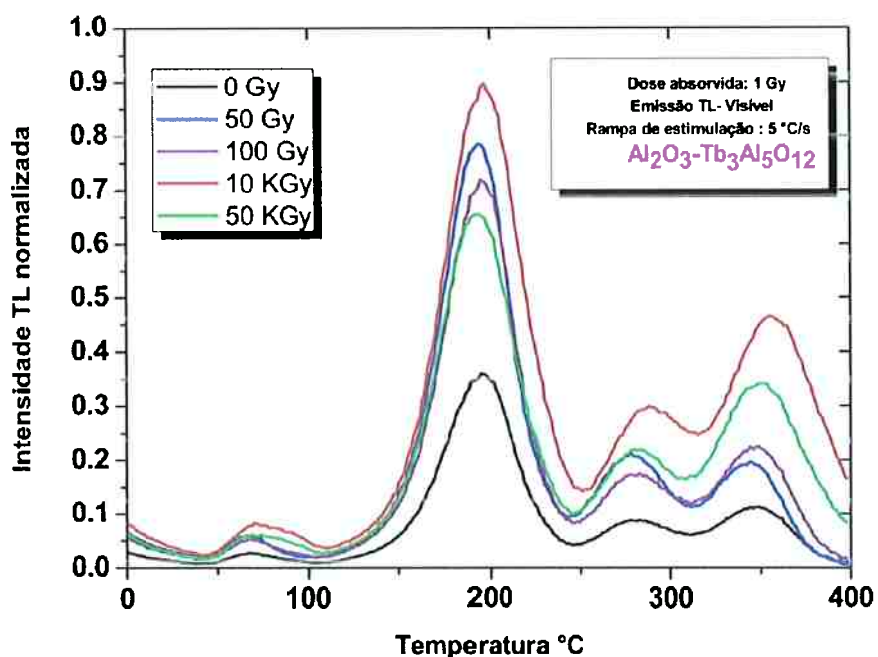


Figura 4.36- Sinal TL-Visível normalizado da amostra dopada com Têrbio para dose  $\beta$  de 1 Gy e diversas pré-doses de radiação  $\gamma$ , tratamento térmico em 600 °C por 20 minutos.

Efeitos semelhantes ao da alumina pura são notados para a amostra dopada com têrbio que tem seu pico principal com maior sensibilidade para dose de 10 kGy e partir desta decai novamente.

A figura 4.37 mostra o efeito para as amostras dopada com Titânio.

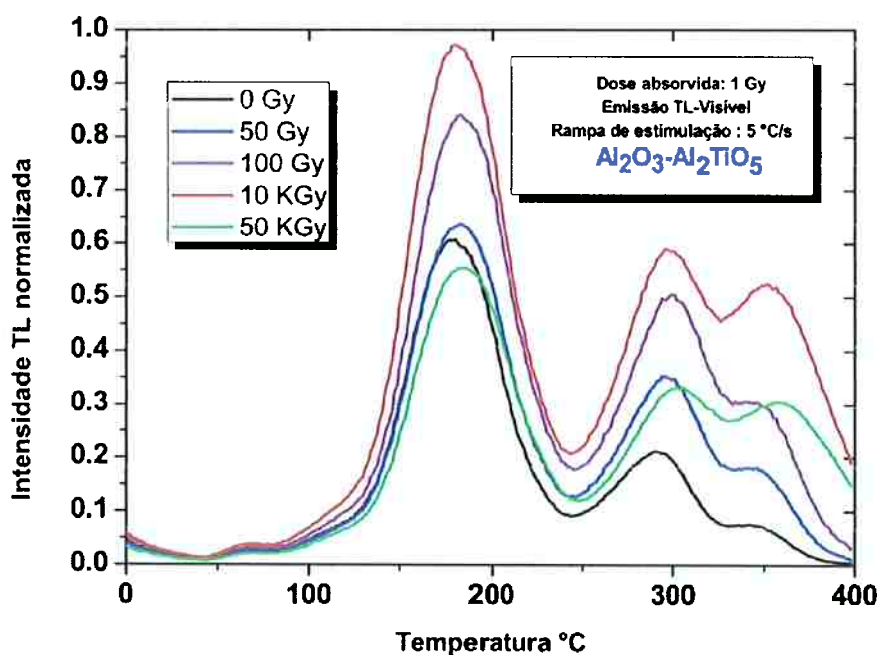


Figura 4.37- Sinal TL-Visível normalizado da amostra dopada com Titânio para dose  $\beta$  de 1 Gy e diversas pré-doses de radiação  $\gamma$ , tratamento térmico em 600 °C por 20 minutos.

Nesta amostra também é notado o efeito da sensibilização do pico principal até a dose de 10 kGy e posterior perda de sensibilidade (abaixo do sinal original) em 50 kGy. A figura 4.38 reúne todas as análises em faixas de intensidade TL normalizada em função da pré-dose de irradiação.

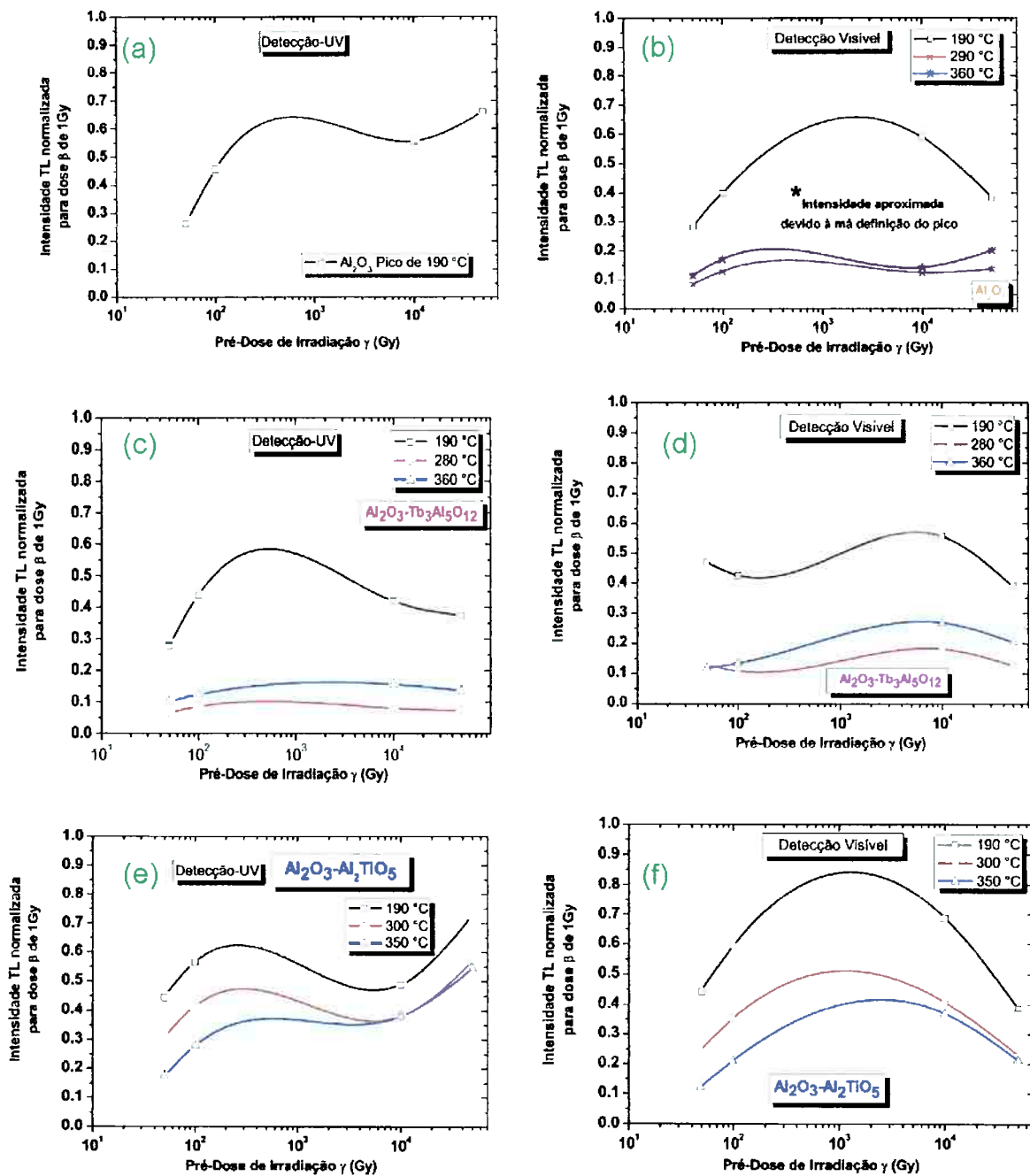


Figura 4.38- Intensidade TL de cada pico das amostras em estudo em função da pré-dose de sensibilização, (a,b) Alumina pura detectada no UV e Visível, (c,d) Amostra dopada com térbio detectada no UV e Visível, (e,f) amostra dopada com titânio detectada no UV e Visível.

A figura 4.38 nos permite confrontar o comportamento dos picos das amostras submetidas à sensibilização e detectadas no UV e Visível.

Na detecção UV observa-se: Semelhança entre o comportamento da alumina pura(a) e da dopada com titânio (e), sendo que, há incremento da sensibilidade do pico principal para doses até 100 Gy. Entre 100 Gy e 50 kGy observa-se decaimento da sensibilidade que volta a ser incrementada em 50 kGy, dose em que a sensibilidade é máxima.

Entretanto a amostra dopada com Tértbio (c) não volta a ter sua sensibilidade incrementada em 50 kGy, e tem seu ponto máximo em 10 kGy. Este aspecto de curva em que há cristas e vales na faixa de estudo também foi observado por Yukihiro et.al., 2003 e será comentado em mais detalhes adiante.

A análise no Visível também apresenta um padrão (b) para a alumina pura e dopada com titânio (f) em relação ao pico principal.

Observa-se que doses acima de 10 kGy prejudicam a sensibilidade do sistema sendo a mesma alcançada em dose de 10 kGy.

A amostra com Tértbio (d) novamente diverge em relação às doses iniciais (50 e 100 Gy) onde, para a dose de 100 Gy há uma ligeira queda na sensibilidade que volta a ser incrementada em 10 kGy e, semelhantemente às amostras pura e dopada com titânio ( b, f), tem sua sensibilidade atenuada em 50 kGy.

Na alumina pura detectada no visível (b) nota-se ainda que para doses acima de 100 Gy dois picos de alta temperatura passam a compor o sistema luminescente da amostra.

Vale ressaltar que outrora, para doses de 10 Gy, esses picos se confundiam facilmente com o “ruído da amostras” e embora, ainda que mal definidos, foram estimados em intensidade e observou-se que seu comportamento assemelhou-se ao observado em (a) e (e).

É interessante notar que na detecção visível da alumina pura (b) a dose de 50 kGy prejudica o pico principal, mas sensibiliza o pico de alta temperatura que antes não fora observado.

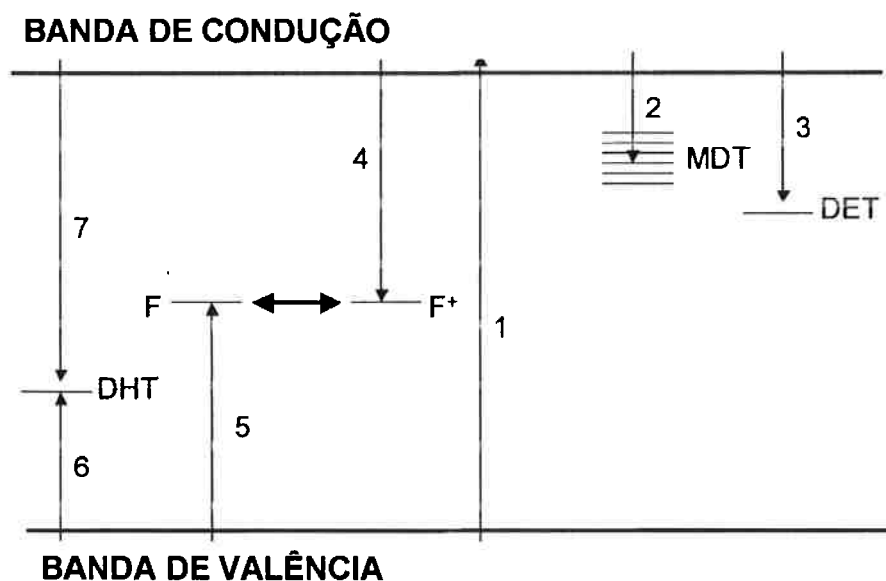
Como revisado anteriormente na teoria TL, num modelo simplificado, dentro da rede cristalina de um cristal, participam do sistema termoluminescente, armadilhas de buracos e elétrons que se situam próximas às bandas de valência e condução, respectivamente.

Em especial para os dosímetros de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ , aceita-se que devido à remoção de íons de  $\text{O}^{2-}$  da rede ou pela substituição de íons de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{C}^{2+}$  há formação de centros luminescentes chamados de centros F ou  $\text{F}^+$  responsáveis pelo pico dosimétrico principal (190 °C).

Entretanto, mudanças na sensibilidade e forma do pico dosimétrico em função da dose e de tratamentos térmicos, por exemplo, levaram Yukihiro et.al. em 2003 a propor um modelo mais sofisticado para explicar tais fenômenos.

Embora ainda simples para um efeito extremamente complexo, conforme palavras do autor, o modelo explica o fenômeno da sensibilidade, fundamentado na ideia de competição entre armadilhas e utiliza como elementos principais: armadilhas do pico dosimétrico principal (MDT), armadilhas profundas de elétrons (DET), armadilhas profundas de lacunas (DHT), centros F e centros  $\text{F}^+$ .

A figura 4.32 adaptada de Yukihiro, et.al. 2003, será utilizada para facilitar a compreensão do modelo de competição de armadilhas proposto pelos autores.



4.39-Modelo de competição de armadilhas no diagrama de banda, representado pelo pico dosimétrico principal (MDT), armadilhas profundas de elétrons (DET), armadilhas profundas de lacunas (DHT), centro F e centro  $\text{F}^+$ . Em (1) é retratado a criação dos pares elétrons-lacunas durante o processo de irradiação, em (2) um elétron é capturado por MDT, em (3) um elétron é capturado por DET, em (4) a recombinação de elétrons e lacunas no centro  $\text{F}^+$ , em (5) uma lacuna capturada pelo centro F, em (6) uma lacuna capturada pelo DHT e em (7) a recombinação elétrons lacuna em DHT. Adaptado de Yukihiro, et.al. 2003.

Conforme representado na figura 4.39, a irradiação cria os pares elétrons-lacunas (1) e o pico principal é formado pela recombinação dos elétrons que

migraram para a banda de condução, foram armadilhados por MDT(2) e recombinaram no centro  $F^+$  (4). No entanto, ao decair da banda de condução o elétron pode, ao invés de ser capturado por MDT, recombinar com as armadilhas profundas de elétrons-DET (3) o que gera a competição com a armadilha do pico principal MDT e diminuição da sensibilidade do material.

Desta mesma forma, quando há uma quantidade muito grande de lacunas aprisionadas em DHT(6) os elétrons poderão também recombinar com DHT, e ocorre outra competição de armadilhas com o pico principal MDT.

As armadilhas DHT também influenciam na formação de centros  $F^+$ , pois cada lacuna capturada por DHT deixa de recombinar com um centro F (5) e gerar um centro  $F^+$  que é um centro luminescente.

Altas doses de radiação preenchem as armadilhas profundas de elétrons e um posterior tratamento térmico (600 °C) libera as lacunas aprisionadas pelas armadilhas profundas de lacunas. Portanto, quando as armadilhas profundas de elétrons (DET) estão cheias de elétrons e as armadilhas profundas de lacunas(DHT) têm poucas lacunas capturadas a sensibilidade do material aumenta (YUKIHARA, WHITLEY, *et al.*, 2003).

Muitas semelhanças foram observadas entre os resultados obtidos neste trabalho e pelos obtidos por Yukihiro *et al.*, 2003. Entretanto, na participação do modelo de competição de armadilhas para os cristais sintetizados aqui, devemos adicionar as armadilhas e os centros responsáveis pelos picos adicionais originados pelas novas matrizes formadas.

Em síntese, e observando os resultados obtidos por Yukihiro *et al.* 2003, percebemos que o fenômeno das competições entre armadilhas do pico principal e as armadilhas profundas pode estar ocorrendo, como observado em todas amostras que tiveram sua sensibilidade acrescentada conforme a dose de radiação utilizada.

Há diminuição da sensibilidade do sistema (b, d,f) com o aumento excessivo da pré-dose de radiação (>10kGy) pode estar associada a dois fatores:

- À saturação das armadilhas de elétrons e do pico principal enquanto que as armadilhas profundas de lacunas continuam aprisionando lacunas que se recombinando com os elétrons geram nova competição com o pico principal, também observadas por Yukihiro *et al.*, 2003;



- Ou a destruição dos centros luminescentes, devido às altas energias as quais as amostras foram submetidas, efeito também conhecido como *radiation damage*<sup>2</sup>; embora o radiation damage seja mais difundido e estudado nas radiações com nêutrons (CRAWFORD, 1982), altas doses de radiações- $\gamma$  podem ocasioná-lo (HOBBS, CLINARD, *et al.*, 1994) e (BACCARO, CECILIA, *et al.*, 2002).

Notamos também que além de competição entre as armadilhas, as altas doses de irradiação  $\gamma$  podem também estar criando níveis discretos de defeitos nas bandas cristalinas, o que explicaria o aumento divergente em (a) e (e) para as doses de 50 kGy, na qual foi obtida maior sensibilidade do pico principal.

Para o estudo das mínimas doses detectáveis que será apresentado no tópico 4.10, foram utilizadas amostras sensibilizadas com doses de 10 kGy.

Embora a emissão UV seja mais sensibilizada em doses de 50 kGy, esta, causa grande perda de sensibilidade nas emissões visíveis, além disso a dose de 10 kGy torna o processo de irradiações menos demorado e traz mais praticidade para o contexto do projeto.

#### 4.9 Estudo do decaimento natural

O estudo do decaimento natural das amostras é necessário, pois o efeito luminescente estudado neste projeto é oriundo de níveis metaestáveis de energia, ou seja, níveis energéticos que apresentam cargas aprisionadas que não estão no seu estado fundamental e a qualquer momento podem sofrer alterações mediante estimulações externas (leitura do sinal através de técnicas de análises) ou como é o caso desse estudo, decaimento natural em função do tempo, sem a intervenção de estímulos externos intencionais.

As figuras 4.40 e 4.41 mostram os resultados obtidos para o esvanecimento do sinal do pico de 190 °C e da LOE, com dose absorvida de 1 Gy, mensurado num intervalo entre o momento da irradiação até 90 dias posteriores.

---

<sup>2</sup> Termo do inglês, muito difundido na dosimetria que em sua tradução literal significa 'danos da radiação'.

As intensidades foram normalizadas em função do valor máximo para facilitar a aferição dos resultados.

Embora todas as curvas estabilizem após aproximadamente 14 dias, nota-se diferentes variações nos decaimentos dos sinais e em suas incertezas.

A tabela 4.3 reúne todos os valores de porcentagens obtidos para as amostras estudadas.

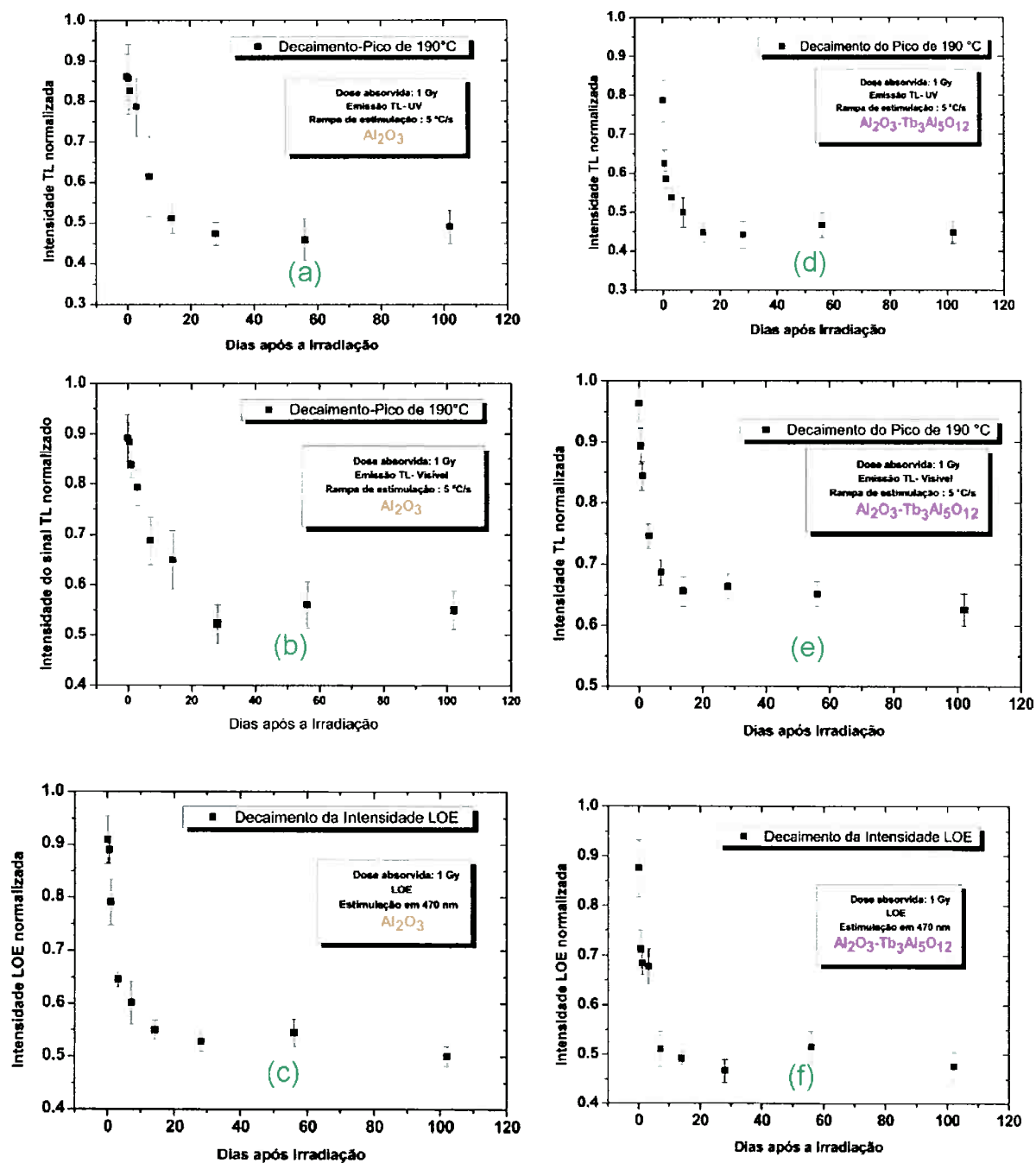


Figura 4.40- Fading obtidos para TL-UV(a) , TL-Visível(b) e LOE (c) do dosímetro Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e fadings obtidos para TL-UV(d), TL-Visível(e) e LOE (f) do dosímetro Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.

A figura 4.41 mostra os fadings obtidos para o  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$

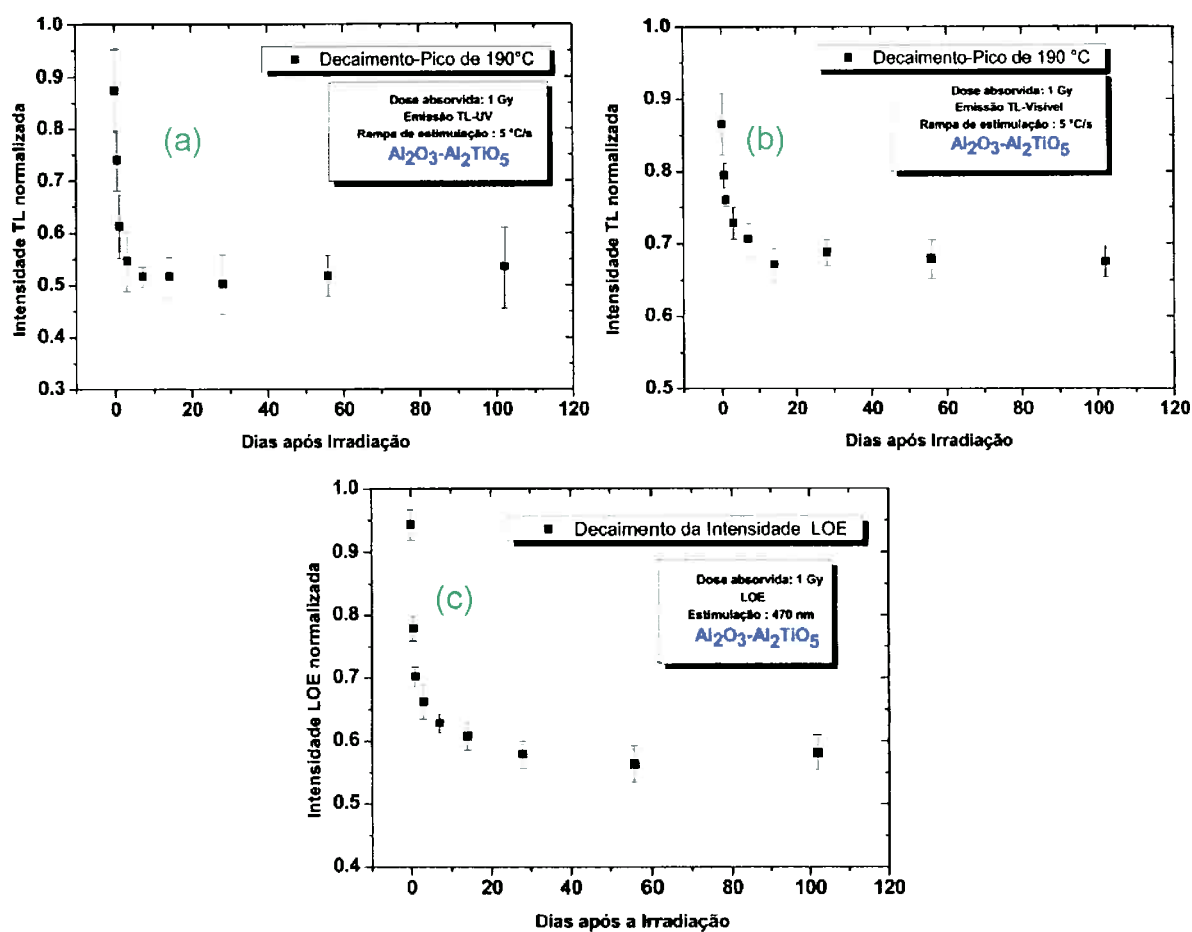


Figura 4.41- Fading obtidos para o dosímetro  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$  em (a) TL-UV, (b) TL-Visível e (c) LOE.

A tabela 4.3 condensa todos os "fadings" obtidos para cada detecção de cada dosímetros em estudo

Tabela 4.4- Fading dos Sinais referente aos picos de 190 °C e da LOE dos dosímetros estudados.

Amostras	TL-UV	TL-Vis	LOE
	Fading do Sinal após 90 dias (%)		
$\text{Al}_2\text{O}_3$	43	37	45
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	41	35	40
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$	39	22	38

Embora seja recomendado fortemente pela literatura, a utilização de tratamentos térmicos após a irradiação para a eliminação de centros rasos e instáveis que podem influenciar em até 30 % o decaimento do sinal em 1° mês de armazenamento (BURGKHARDT, HERRERA e PIESCH, 1978), (BURGKHARDT e

PIESCH, 1978), neste projeto optamos em estudar o decaimento das amostras sem intervenções de tratamentos térmicos pós-irradiação. O intuito foi de analisar o comportamento geral dos sistemas luminescentes.

Comparando os valores obtidos com valores da literatura do dosímetro de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  e mesmo levando em conta a possível melhora obtida com a intervenção de tratamentos térmicos, percebe-se que ainda há bastante divergência no decaimento do sinal. Nossos resultados apresentaram decaimentos entre os limites de 22 % e 45 % para todos os dosímetros estudados. Akserold, M.S. et.al. 1993 obtiveram para o  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  fading menor que 3% ao ano.

Embora as matrizes sejam semelhantes, nota-se grande diferença entre o decaimento do sinal referente ao pico principal. Esperava-se que os valores de fading para os aluminatos pudessem ser maiores que os da alumina, e que a alumina deste projeto se assemelhasse à obtida por Akserold M.S. et.al.1993, entretanto, nossos resultados mostraram que os aluminatos decaem menos em comparação à alumina pura.

Por outro lado, Bitencourt, J. F. S. 2008 e Pires, E. L. 2010, obtiveram resultados semelhantes aos analisados neste projeto.

Bitencourt, J. F. S. 2008, utilizou o método Pechinni para confecção de suas amostras e observou em seu dosímetro mais luminescente,  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mg}$  (2,61mol%), que após 63 dias o sinal decaiu cerca de 50 % de sua intensidade inicial, da mesma forma, Pires, E.L. 2010, sintetizou dosímetros com base no sistema de matrizes de  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  dopadas com Gadolínio e Manganês por Sol-Gel e observou o decaimento de 40% nos 10 primeiros dias após a irradiação (BITENCOURT, 2008), (PIRES, 2010).

Embora análises e estudos complementares sejam necessários para melhor compreender o mecanismo de emissão dos dosímetros deste projeto, além de pesquisas utilizando intervenções com tratamentos térmicos pós-irradiação e sua possível diminuição no decaimento de fading destas novas matrizes, dois pontos foram considerados como possíveis explicações para as divergências observadas:

- As armadilhas responsáveis pelo pico principal e estudado no decaimento se tornam mais estáveis em calcinações superiores 1600 °C no momento da produção das amostras, como é o caso do  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  que é crescido em ~2000 °C;

Observam-se ligeiras diferenças entre os "fadings" obtidos e comparados aos de Bitencourt J.F.S. 2008.

Bitencourt J.F.S. 2008 calcinou suas amostras em 1200 °C e observou cerca de 50% de decaimento, este projeto utilizou amostras em 1600 °C e observou decaimento entre 37 e 45 % para alumina pura.

- A temperatura ambiente do local em que as amostras são armazenadas contribuem exponencialmente para o fading do material (BACCI, FURETTA, *et al.*, 1988);

Neste projeto e nos trabalhos analisados (acima citados) não foram encontradas metodologias em relação a condições especiais de armazenamento dos dosímetros, podendo os mesmos terem sofridos variações de 20 °C a 40 °C que é a faixa mais comum de temperatura ambiente.

Bacci, Furetta, *et.al.* 1988, observaram que materiais que sofrem variações próximas de 40 °C podem ter seu fading aumentado (redução do sinal do pico principal) em cerca de 42 % para os primeiros 10 dias após a irradiação, comparados aos materiais armazenados a 20 °C.

Considerando o clima tropical brasileiro e as temperaturas internas de um ambiente sem climatizador que podem variar em média de 25 °C a 35 °C em um único dia, há grande probabilidade de estas variações terem acelerado e aumentado o efeito de fading.

Recentemente muitos pesquisadores têm obtido resultados mais estáveis contornando este efeito mediante a utilização de Incubadoras de CO<sub>2</sub> com jaquetas de água (HARVEY, HAVERLAND e KIMBERLEE, 2010) para armazenamento dos dosímetros. Estas incubadoras permitem o controle da umidade do meio e da temperatura entre 5 °C e 21 °C. Entretanto deve-se salientar que este procedimento tem um propósito exclusivamente científico e pouco prático, já que em efetiva utilização, dentro do 'package'<sup>3</sup>, o dosímetro sofrerá as mesmas variações de temperatura e em alguns casos ligeiros incrementos da mesma dependendo do material plástico utilizado. Não foram encontrados na literatura propostas de um package isotérmico para atenuar o efeito de fading.

---

<sup>3</sup> Acessório de plástico utilizado para abrigar os dosímetros da luz quando este está sendo utilizado. Embora algumas publicações nacionais utilizem a forma 'porta-dosímetro', o termo 'package' (tradução literal: pacote) é vastamente difundido na dosimetria.

#### 4.10 Mínima dose detectável (Mdd)

A seguir será apresentado o estudo de mínima dose detectável (Mdd) TL e LOE dos dosímetros deste projeto, antes e após o efeito da sensibilização.

Para avaliar a Mdd foi necessário realizar a calibração dos dosímetros em diversas doses de irradiação e posteriormente, estimar a mmd de acordo com o background gerado pelas amostras e pelo equipamento.

As figuras 4.42 apresentam as calibrações de cada dosímetro estudado detectados na TL-UV, Visível e LOE e tabela 4.4 reúne as Mdd estimadas mediante as curvas de calibração.

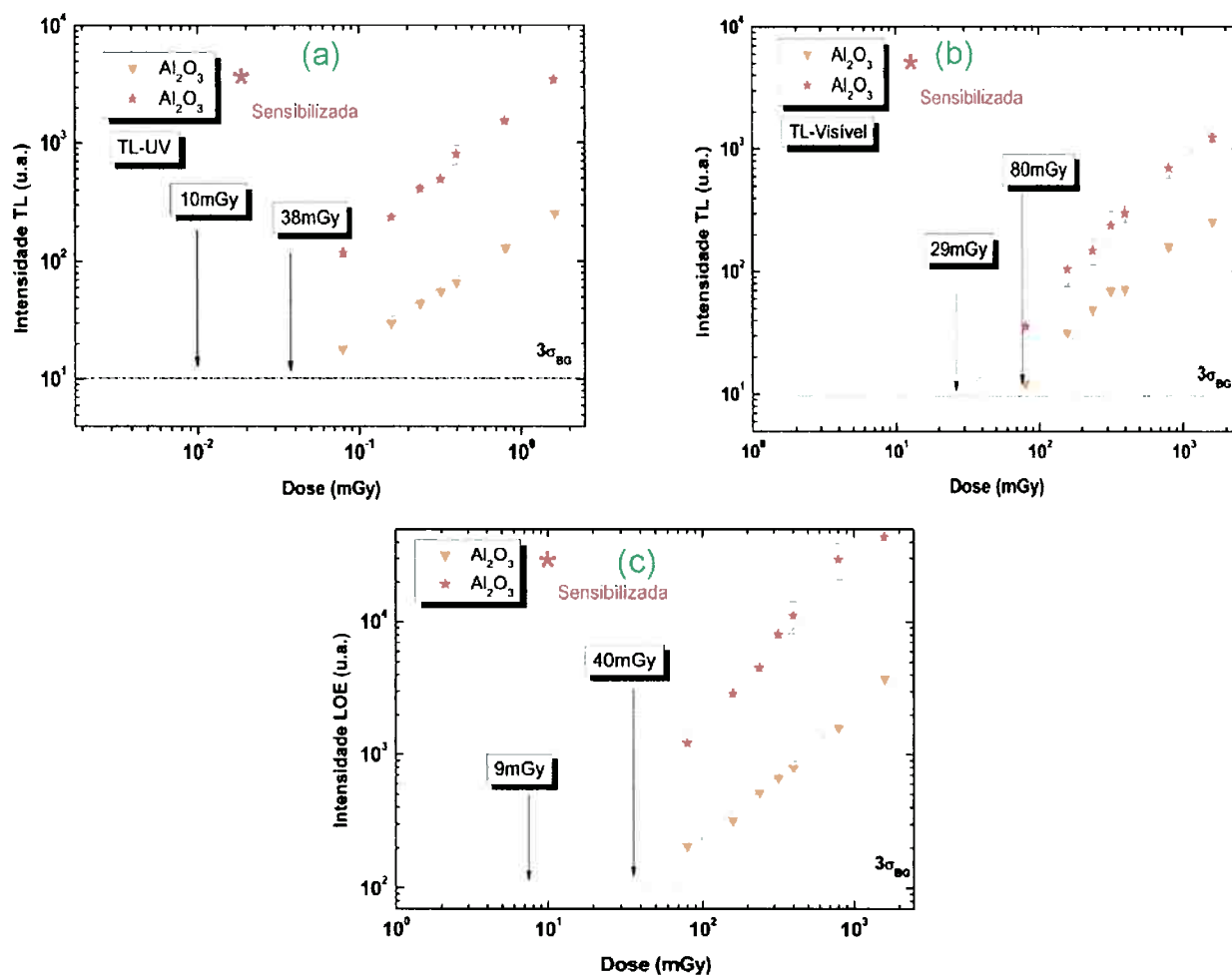


Figura 4.42-Mdd's obtidas para Alumina Pura detectadas para (a) TL-UV,(b) TL-Visível e (c) LOE.

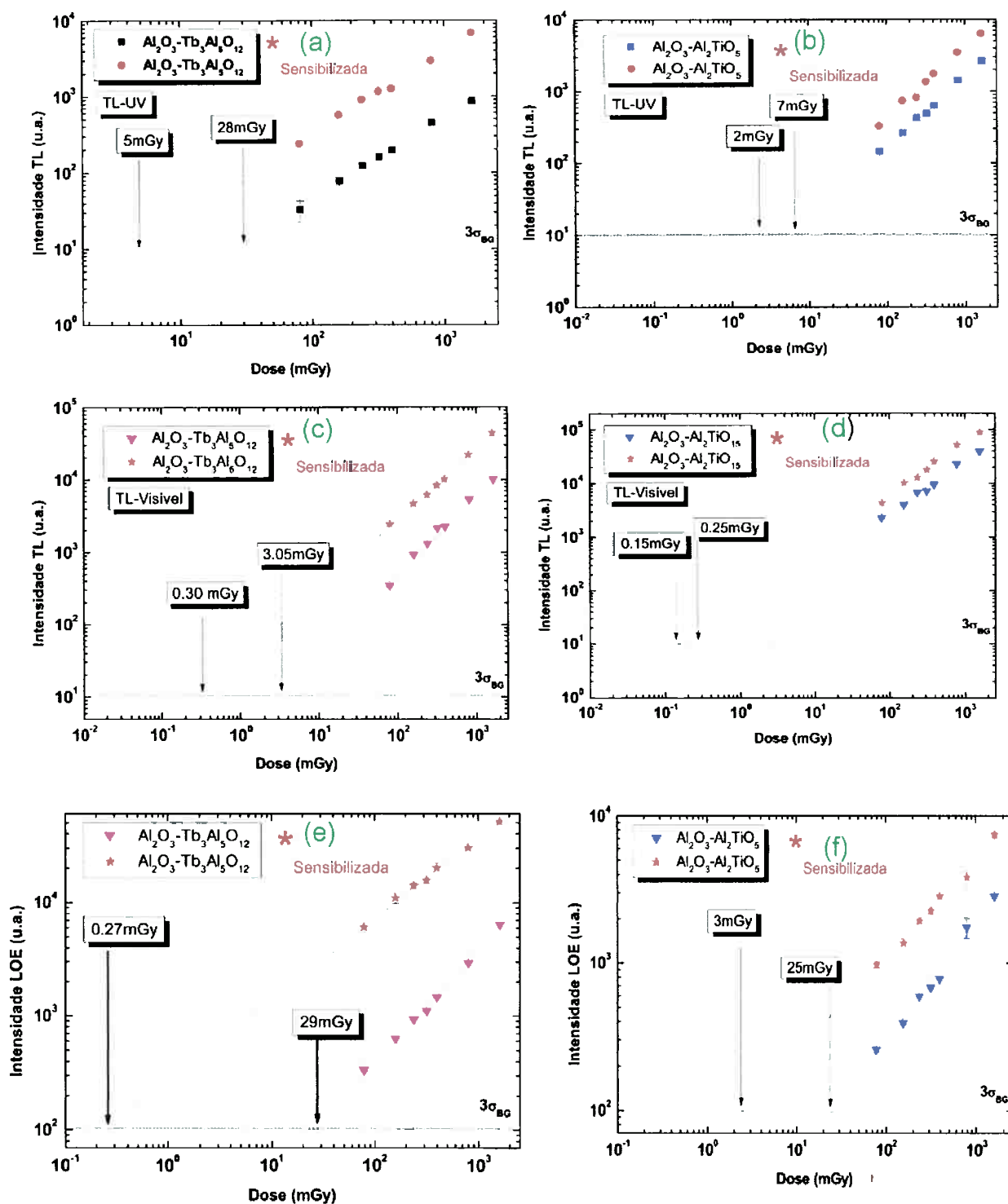


Figura 4.43-Mdd's obtidas para detecções em (a)TL-UV,(c) Visível e (e) LOE dos dosímetros  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  e (b)TL-UV,(d) Visível e (f) LOE dos dosímetros  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ .

A tabela 4.4 condensa as Mmd's obtidas de cada curva de calibração apresentada.

Tabela 4.5-Tabela Resumo das mdd's dos dosímetros  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ .

Mínima Dose Detectável (mGy)			
	Não sensibilizadas		
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$
TL-UV	38	28	7
TL-Visível	80	3	0.25
LOE	41	29	25.11
	Sensibilizadas		
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$
TL-UV	10	5	2
TL-Visível	29	0.3	0.15
LOE	9	0.27	2.45

Como observado o efeito da sensibilização possibilitou a detecção de doses de 0,15 mGy, para emissão no Visível do  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ , o qual também apresenta as menores mdd's para TL enquanto que o  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  apresenta após sensibilização a menor dose detectável para LOE.

#### 4.11 Estudo da dependência energética

Como citado anteriormente, quando o fóton interage com a matéria, efeitos distintos podem ser observados. Estes efeitos dependem principalmente, do material em questão, do tipo de radiação e da energia da mesma.

O estudo da dependência energética de um dosímetro é realizado justamente para averiguar diferenças em sua resposta luminescente de acordo com a variação energética empregada, o que definirá se será possível utilizá-lo para mais de um tipo de radiação e/ou diferentes energias.

Dosímetros que apresentam baixa dependência energética, além de economicamente mais viáveis, facilitam a metodologia empregada nas análises dosimétricas, uma vez que os cálculos necessários para ajustes nos valores de doses equivalentes tendem a ser mais simples. Portanto, dosímetros com baixa dependência energética são preferenciais, ao contrário, dosímetros com alta



dependência energética, ou seja, que variam drasticamente sua resposta em função da alteração dos parâmetros citados, embora possam apresentar boas características para os fins a que se destina, dentro da dosimetria ficam limitados a poucas áreas da mesma.

A dependência energética dos dosímetros deste projeto foi avaliada em função de cinco energias diferentes para a dose de 3 Gy de raios-X: 27,15 , 30,15 , 33,05 , 37,05 e 40,75 keV.

As curvas apresentadas a seguir representam o sinal para as energias citadas e a variação do pico de 190 °C (TL) e da intensidade máxima (LOE) do sinal para a linha média, estimada entre os próprios pontos

As figuras 4.44, 4.45 e 4.46 foram agrupadas com os resultados obtidos da alumina pura, do aluminato de térbio e o do titanato de alumínio, respectivamente.

Na coluna da direita é possível confrontar as dependências energéticas em função da energia dos raios-X utilizados.

Embora em nossos resultados as amostras não tenham apresentado alterações relevantes no perfil da curva TL ou nas temperaturas de picos mediante a alteração de energia do raio-X, optou-se em expor todas as curvas (coluna da esquerda) para facilitar a visualização dos principais pontos de dependência.

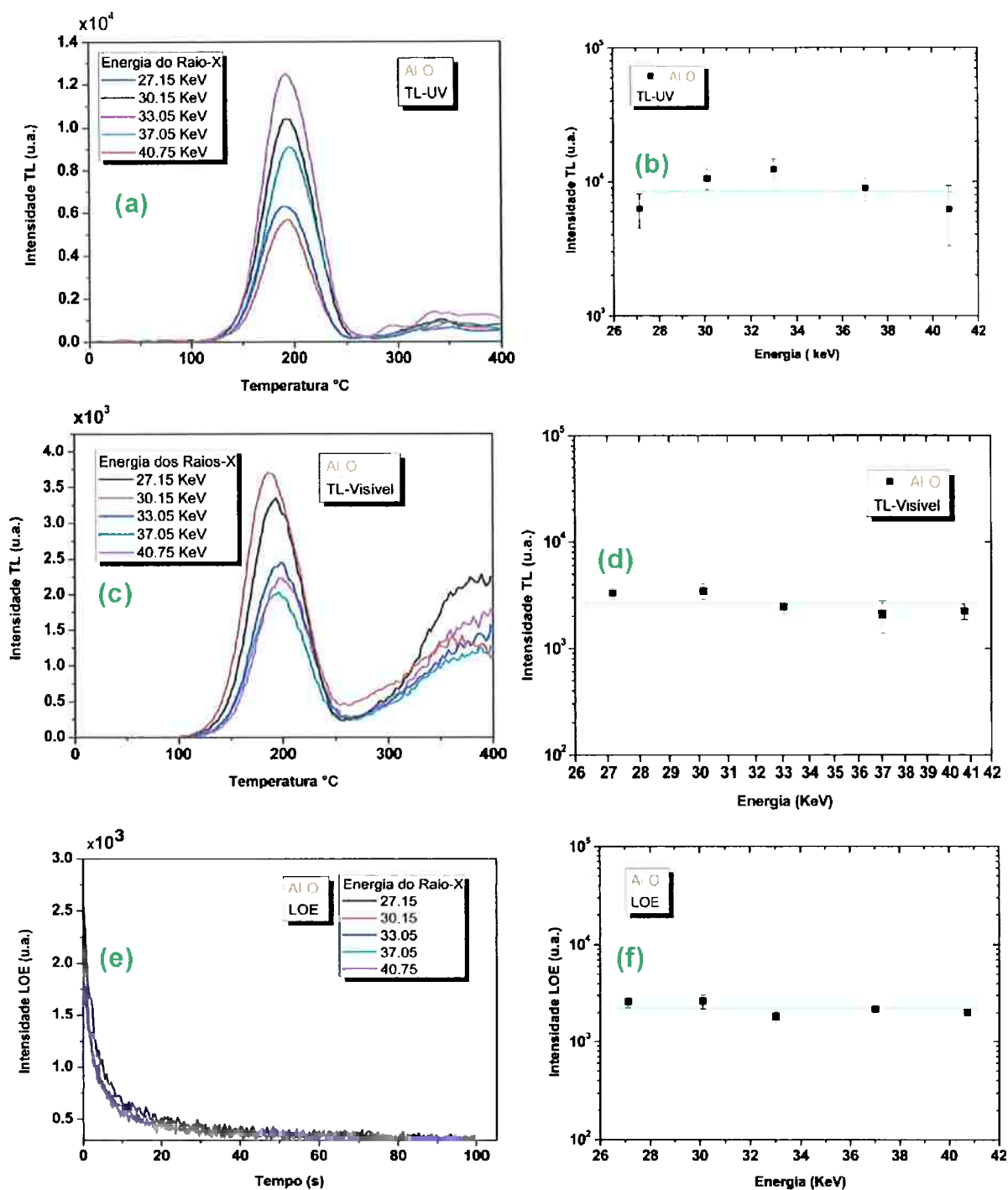


Figura 4.44-Dependência energética da alumina pura em função da energia dos raios-x, (a,b)TL-UV,(c,d)TL-Visível, (e,f) LOE.

A figura 4.45 mostra as análises de dependência energética para o dosímetro  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

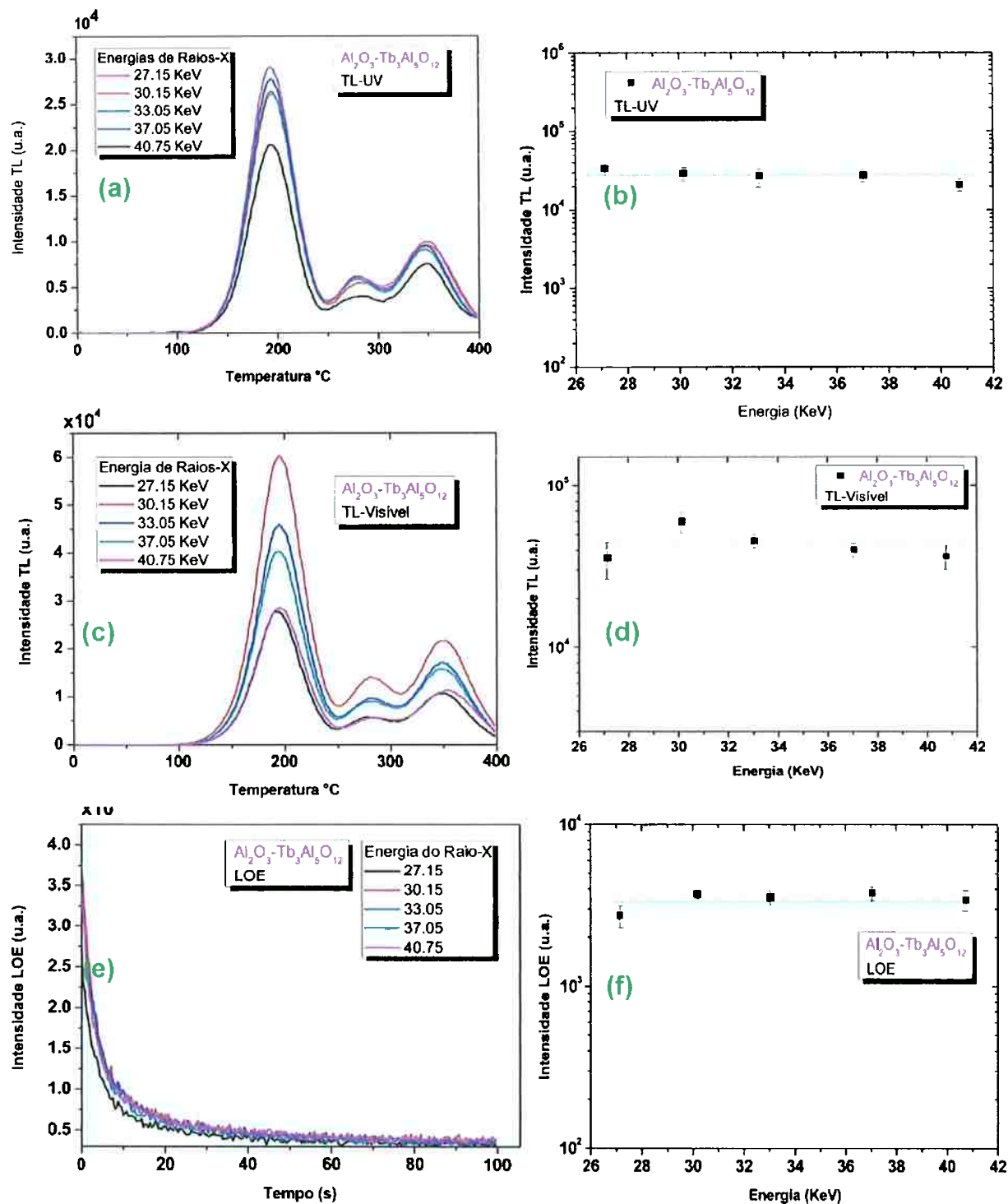


Figura 4.45- Dependência energética do  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  em função da energia do raio-x, (a,b)TL-UV, (b,c)TLVisível, (e,f)LOE.

A figura 4.46 mostra as análises de dependência energética para o dosímetro  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ .

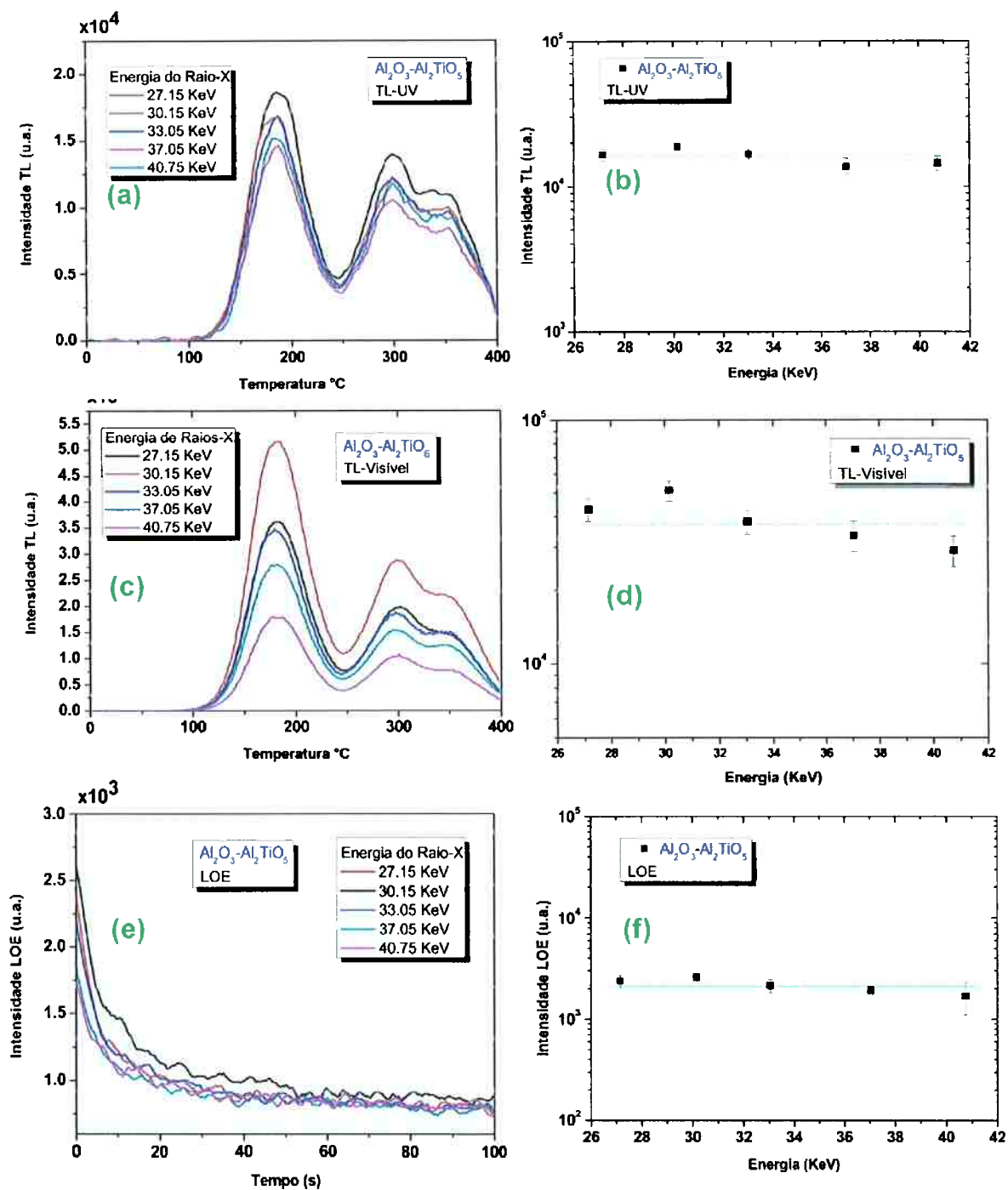


Figura 4.46-Dependência energética do  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$  em função da energia do raio-x, (a,b)TL-UV, (c,d) TL-Visível, (e,f) LOE.

Em relação às figuras 4.44, 4.45 e 4.46 pode-se notar que nenhum dosímetro apresentou total uniformidade em relação à variação de energia. Resultado esperado comum a qualquer material. Variações em estabilidade(intensidade) e uniformidade(barra de erro) em função da faixa de energia estudada foram observadas.

A alumina pura apresentou melhor uniformidade e estabilidade do sinal LOE, enquanto que a TL-UV e Visível apresentaram preferências em algumas energias, sendo a primeira menos estável e uniforme que a última.

O aluminato de térbio apresentou um comportamento mais estável e uniforme que a alumina pura. A emissão mais divergente foi a visível, e ponto de 40,75 keV na TL-UV, onde o sinal sofreu maior depreciação comparado à faixa média.

O Titanato de alumínio também apresentou maior uniformidade comparado à alumina pura. Assim como o aluminato de térbio a faixa de emissão mais divergente é a visível.

Embora seja possível observar variações na uniformidade dos sinais, é interessante notar a alta semelhança no comportamento da alumina pura e do titanato de alumínio. Com exceção da emissão UV da alumina pura, a variação da resposta luminescente em função da energia ocorre quase que de forma idêntica nas duas matrizes.

A identificação de um padrão na dependência energética também serve de suporte para a correção de doses equivalentes em trabalhos futuros.

#### **4.12 Estimativas dos números atômicos efetivos das amostras sintetizadas.**

Como comentado no tópico 3.7 para a estimativa dos números atômicos efetivos das amostras sintetizadas neste projeto, foi utilizada uma tabela construída no Microsoft Excel 2007® que agrupou primeiramente os elementos principais (Al, O, Ti, Tb, Cl) e posteriormente as composições e as frações relativas utilizadas no estudo.

Vale ressaltar que os cálculos de  $Z_{ef}$  apresentados aqui são somente estimativas e aproximações do que realmente ocorre na formação dos sistemas envolvendo  $Al_2O_3.TiO_2$ , e  $Al_2O_3.TbCl_3$ .

A tabela 4.6 resume os valores de  $Z_{ef}$  obtidos para as amostras sintetizadas.

Tabela 4.6-Estimativa de Zef obtido para as amostras deste projeto.

Parâmetros Fixos	Elementos	Z	A	m
	Al	13	26.98	3.5
Ti	22	47.9	3.5	
O	8	15.99	3.5	
Tb	65	158.92	3.5	
Cl	17	35.45	3.5	
w(%)				
Amostra	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TbCl <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Zef
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1			<b>11.28</b>
Tb 1.5mol%	0.985	0.15		17.08
Tb 2.5mol%	0.975	0.25		19.41
Tb 3.5mol%	0.965	0.35		21.11
Tb 4.5mol%	0.955	0.45		22.47
Tb 5.5mol%	0.945	0.55		23.75
Ti 1.5mol%	0.985		0.15	11.51
Ti 2.5mol%	0.975		0.25	11.66
Ti 3.5mol%	0.965		0.35	<b>11.81</b>
Ti 4.5mol%	0.955		0.45	11.95
Ti 5.5mol%	0.945		0.55	12.08

A dopagem com Térbio eleva o número efetivo do material em aproximadamente 40% enquanto que a dopagem com Titânio apresenta Zef's próximos ao da alumina.

### 4.13 Espectros Termoluminescentes

Os espectros termoluminescentes auxiliam na distinção dos comprimentos de onda emitidos pelas amostras e possibilitam associações com as emissões características dos dopantes utilizados.

Para correlacionarmos os comprimentos de onda emitidos pelas amostras e detectadas nas leituras no decorrer do projeto, devemos analisar as bandas ópticas correspondentes aos filtros analisados no tópico 3.5 e que serão reproduzidos com adaptações nesta seção pela figura 4.47 e que também correspondem à região de maior sensibilidade da fotomultiplicadora utilizada (Riso DA-20, 2010).

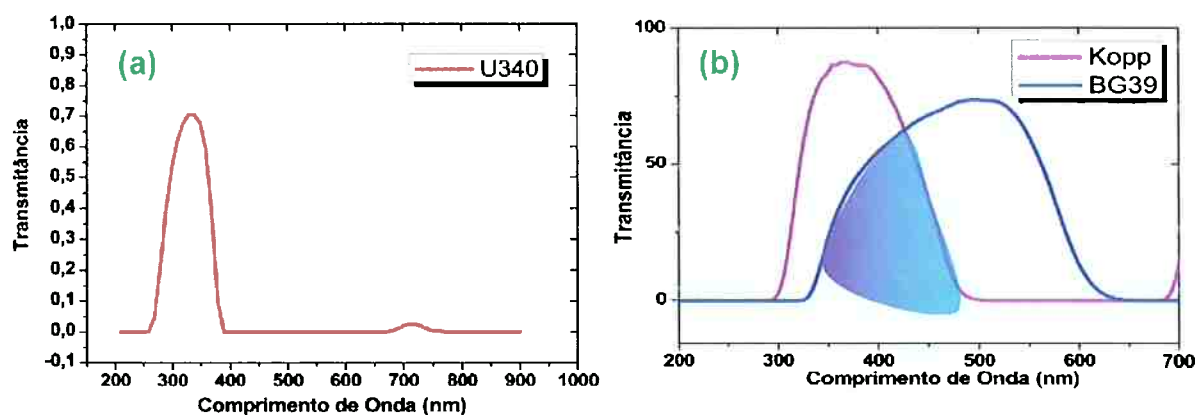


Figura 4.47-(a)Filtros utilizados neste trabalho, Filtro U340, banda de transmitância entre 259 e 390 nm, (b) Kopp+BG banda entre 329 e 490 nm.

Uma dose de 1000 Gy, e taxa de aquecimento de 5 °C/s e com varredura de emissão entre 350 nm a 750 nm foram utilizados para que o sinal pudesse ser detectado pelo Fluorímetro.

As figuras 4.48, 4.49 e 4.50 relacionam temperatura, comprimento de onda de emissão e sua intensidade.

Os picos foram ajustados em perspectiva para facilitar a visualização do perfil da curva e em escala de superfície de cores.

As intensidades de emissão estão discriminadas em escalas de cores e unidades arbitrárias.

A figura 4.48 mostra o espectro TL da alumina pura.

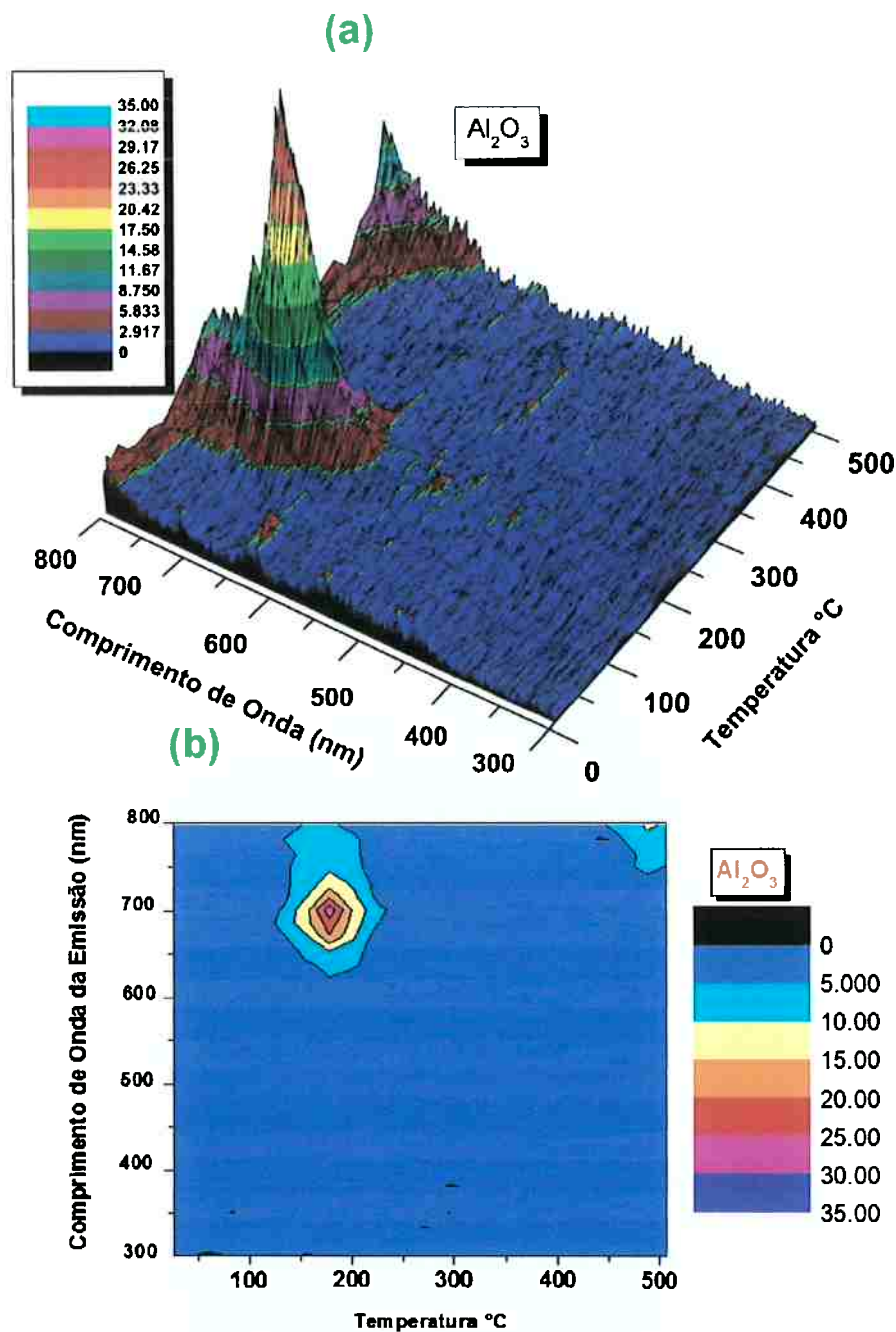


Figura 4.48-(a) Espectro 3D Termoluminescente do dosímetro  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b) Espectro de superfícies de cor.

Considerando a forte emissão UV apresentada nos resultados Termoluminescentes das amostras puras para o pico de 190  $^{\circ}\text{C}$  utilizando o filtro U340, (tópicos 4.5) e analisando a figura 4.48 do espectro da amostra percebe-se que a faixa de emissão UV( entre 269 e 390 nm) não foi detectada pelo Fluorímetro.



Entretanto foi identificada para a alumina pura, entre 125 °C e 250 °C, outra emissão na faixa de 600 e 750 nm, tendo seu pico centrado em 700 nm e que está fora da banda de transmitância dos filtros utilizados.

Como citado no tópico 1.9 , esta forte emissão foi reportada pioneiramente em picos de alta temperatura (>400°C) por Philbrick et.al, 1967, o qual a associou às concentrações de Cr<sup>3+</sup>, estimadas dentro do rubi. Entretanto, resultados recentes da literatura (KRISTIANPOLLER, REHAVI, *et al.*, 1998) e (GUINEA, RUBIO, *et al.*, 2001) reportam essa emissão em aproximadamente ~200°C centrada em 698 nm mesmo em concentrações de Cr<sup>3+</sup> inferiores a 80 ppms.

Outros estudos também realizados utilizando nanopós de diversas aluminas, inclusive a monocristalina utilizada para o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C, também reportam fortes luminescências na região do Infravermelhos e embora os mecanismos desta emissão ainda não estejam bem definidos, os pesquisadores sempre associam as impurezas incontroláveis presentes na amostra final como Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> e Ti<sup>3+</sup>, (TRINKLER, BERZINA, *et al.*, 2010,2011).

Embora outras análises sejam necessárias para atribuir esta emissão às prováveis impurezas citadas, podemos considerar o grau analítico dos reagentes utilizados e o que Sec-butoxide, principal reagente utilizada na síntese de alumina neste trabalho, tem pureza >95% com traços de metais, conforme catálogo do fabricante virtualmente disponível<sup>4</sup>.

A alta intensidade dos resultados de TL-UV das amostras puras e a diminuição do sinal da mesma amostra quando detectado na região do Visível tornaram evidente a emissão na região UV ( centro da banda em 350 nm) desta amostra, e atribuída aos centros F nos modelos teóricos explanados, o que nos leva a admitir que a fibra óptica, utilizada para transmissão do sinal da amostra ao leitor, não transmite na região do UV.

---

<sup>4</sup> Disponível nos catálogos de produtos da Sigma Aldrich® ou pelo endereço virtual: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/DisplayMSDSContent.do> acessado em julho de 2011.

A figura 4.49 mostra os espectros TL obtidos para o  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

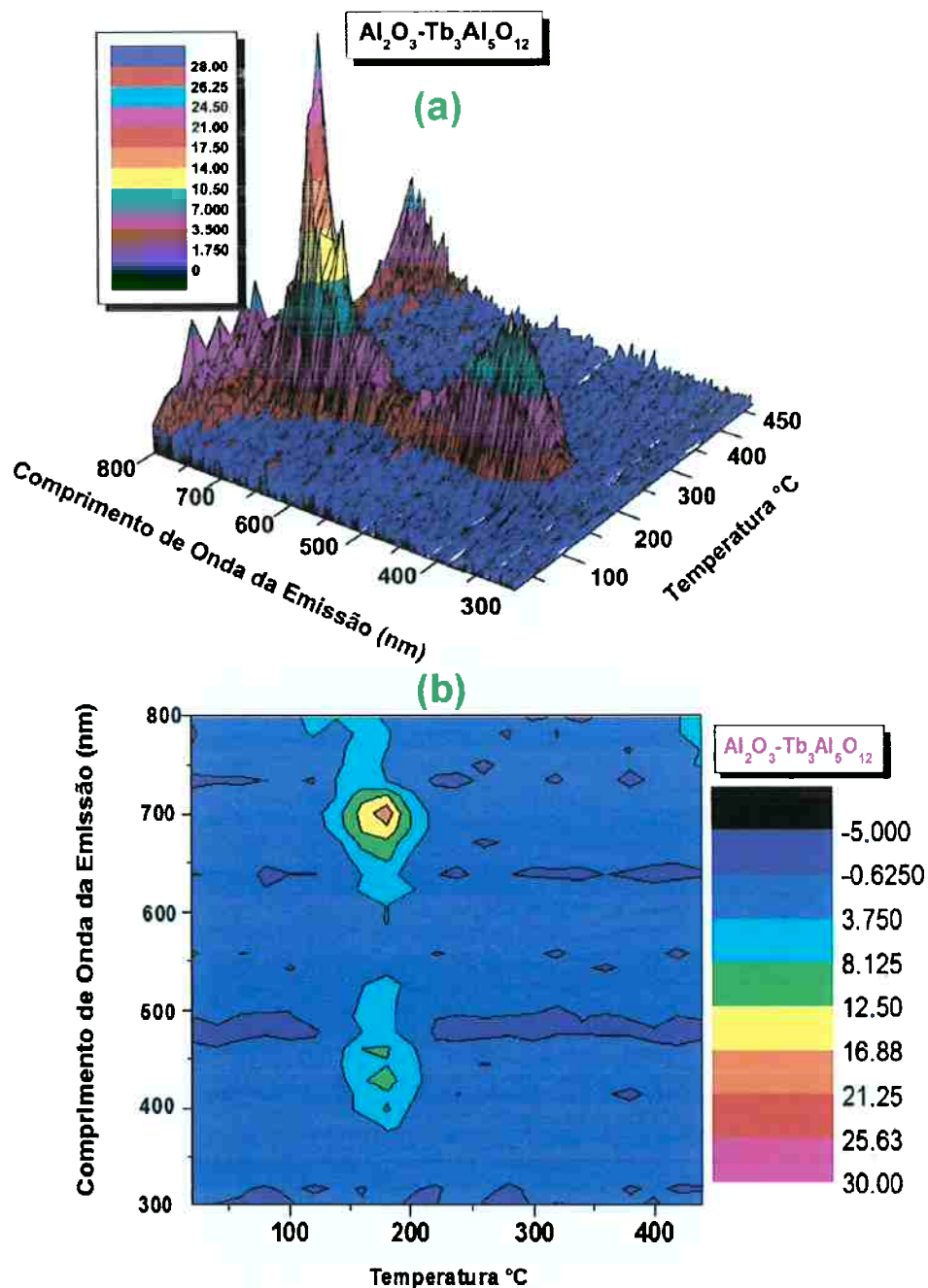


Figura 4.49- (a) Espectro 3D Termoluminescente do dosímetro  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , (b) Espectro de superfícies de cor.

Foram detectadas duas faixas de emissão relacionadas ao pico principal, sendo estas entre 350 e 550 nm (centrada em 450 nm aproximadamente) e outra entre 620 e 800 nm (centrada em 700 nm). É interessante observar a coerência em relação à alumina pura.

A alumina pura não apresentou emissão entre 350 e 550 nm e mostrou baixa TL-visível, que provavelmente é oriunda de níveis energéticos do UV que se formaram próximos ao visível, como o violeta (~390 nm), enquanto que a dopagem com térbio incrementou a TL-visível significativamente, como observado nas curvas do tópico 4.6 que também foram resumidas na tabela 4.3.

As emissões obtidas nesse projeto estão de acordo com as emissões reportadas na literatura e em especial por Zorenko et.al. (2008), o qual investigou os processos de excitação e transferências energéticas em fósforos baseados em filmes de TbAG (ZORENKO, GORBENKO, *et al.*, 2008).

Zorenko et.al. (2008), utilizou laser de He-Cd ( $\lambda=325$  nm) para excitação e reportou fortes emissões, típicas de  $Tb^{3+}$  das transições energética  $4f-4f$  do estado do nível excitado,  $^5D_4$  relaxando para o nível  $^7F_j$  ( $j=6-4$ ), com fortes emissões em picos de **490**, 543, 590 e **630** nm, mencionadas também por outros pesquisadores conforme descrito anteriormente na revisão bibliográfica (ZHANG, ZHONGZI, *et al.*, 2007).

Recentemente, também foi observado por Silversmith, et.al. (2009), fortes emissões na banda de 420 nm e 440 nm, também visualizadas neste projeto. Estas emissões foram associadas à cooperação (SILVERSMITH, NGUYES, *et al.*, 2009) existente entre íons de  $Al^{3+}$  e  $Tb^{3+}$  em matrizes vítreas. Embora o mecanismo de emissão desta cooperação ainda esteja sendo estudado, sabe-se que estas emissões podem ser dos níveis  $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ , que são comumente destacadas pela sua baixa intensidade, 100 vezes menor que  $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ .

A figura 4.50 mostra o espectro TL do  $Al_2O_3-Al_2TiO_5$

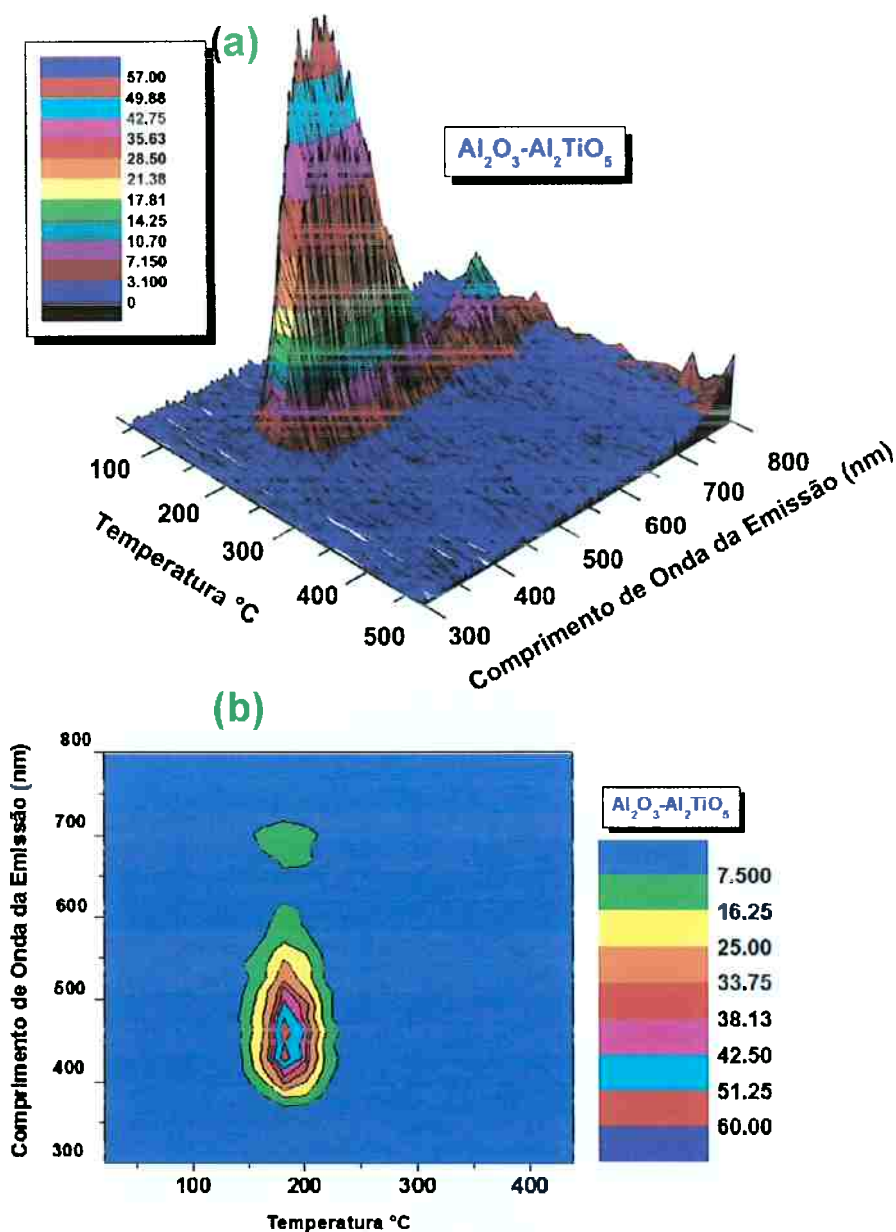


Figura 4.50- a) Espectro 3D Termoluminescente do dosímetro  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ , (b) Espectro de superfícies de cor.

No espectro da amostras dopada com titânio, observamos o mesmo efeito, sendo a faixa de emissão visível do pico principal, mais larga (~350 nm até ~630 nm) e centrada em ~420 e 470 nm.

As emissões observados na figura 4.50 são bem próximas àquelas reportadas nos nanopós  $\text{TiO}_2$  e em laser de Ti-Safira, citados anteriormente.

## 5 Conclusões e Considerações Finais

A utilização da técnica Sol-Gel para a síntese dos dosímetros foi de grande êxito, resultando em amostras sensíveis aos diversos tipos de radiações estudadas:  $\beta$ ,  $\gamma$  e raios-X.

Difratogramas de raios-X revelaram sistemas policristalinos e com picos extremamente definidos. As composições obtidas foram:

- Alumina pura:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , corundum;
- Alumina dopada com Óxido de Titânio 3,5 mol%:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$  (Liga de alumina e Titanato de Alumínio);
- Alumina dopada com 2,5 mol% de Cloreto de Térbio:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (Liga de alumina com Aluminato de Térbio);

Através das imagens de MEV e TEM foi possível observar um aumento total de  $50\mu\text{m}$  da faixa estimada para as dimensões dos grãos das amostras calcinadas entre  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ .

A dopagem com Óxido de Titânio e Cloreto de Térbio na estrutura da alumina resultaram, respectivamente, em Titanato de Alumínio ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ) e Aluminato de Térbio -  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (TbAG). Ambos compostos se apresentaram sinterizados nas superfícies dos grãos de alumina formando as ligas:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  confirmadas pela espectroscopia de energia dispersiva por Raios-X realizadas concomitantemente ao TEM.

Mediante as análises luminescentes pode-se observar que há forte influência da temperatura final de calcinação, rampas de aquecimento/resfriamento e tempos de permanência em patamar na ativação do pico de  $190\text{ }^\circ\text{C}$  da alumina pura, sendo a temperatura de  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ , rampa de aquecimento e resfriamento  $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  e tempo em patamar de 240 minutos, os melhores parâmetros para otimizar o sistema luminescente das amostras.

As dopagens com Óxido de Titânio apresentaram o efeito de 'concentration quenching' em 3,5 mol%, participaram ativamente no aumento dos centros de recombinação do pico TL de  $190\text{ }^\circ\text{C}$  ( aumento de intensidade comparada à alumina pura no UV de 9 vezes e no **visível de 125**) e na formação de picos em  $300\text{ }^\circ\text{C}$  e  $350\text{ }^\circ\text{C}$ .

As dopagens com Cloreto de Térbio apresentaram *concentrations quenching* em 2,5 mol%, e da mesma forma que o Ti, além de participam ativamente no aumento de centros de recombinação relacionados ao pico TL de 190 °C (aumento de intensidade no UV de 6 vezes e no **visível de 20**), participam na formação dos picos em 280 °C e 350 °C.

O estudo da sensibilização das amostras utilizando altas doses de radiação revelou que há competição entre armadilhas profundas e o pico principal, ocasionando a depreciação do sinal luminescente; entretanto, a utilização de doses de 10 kGy e tratamento térmico a 600 °C se mostraram eficientes na sensibilização das amostras (entre 2 e 3 vezes o sinal original).

Doses acima de 10 kGy, embora colaborem para a emissão UV da alumina pura e da dopada com Titânio, prejudicam o sistema luminescente de todas as amostras e em especial para a amostra dopada com titânio, pois sua intensidade se torna inferior à original, o que pode ser explicado pela sensibilização dos picos de alta temperatura, que oferecem nova competição para as armadilhas do pico principal.

Além disso, outro efeito que pode ter colaborado para a sensibilização deste pico de alta temperatura e depreciação do pico principal é a criação de novos defeitos na rede cristalina do material mediante a alta energia absorvida.

O estudo do decaimento natural do sinal ao longo de 90 dias apresentou faixas entre 22% ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ ) e 45% ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), o que foi associado, mediante comparações na literatura, ao método empregado nas análises: Falta de tratamento térmico antes e após irradiações e armazenamento sem controle mínimo da temperatura ambiente, podendo esta aumentar a perda de sinal em até 35 % nos primeiros 10 dias quando elevada em 10 °C.

O estudo das mínimas doses detectáveis mostrou que após a sensibilização pode-se detectar doses de até 150  $\mu\text{Gy}$  na TL( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ ) e 270  $\mu\text{Gy}$  na LOE ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ).

A irradiação com diversas energias de feixe de raios-X mostrou que embora exista, há baixa dependência energética em relação aos pontos médios estimados.

Além da forte emissão no UV constatada pela utilização do filtro U340 para obtenção da emissão TL-UV através de espectros termoluminescentes, observamos fortes emissões do pico principal entre 400 e 500 nm (centrada em 450 nm aproximadamente) e em 650 e 750 nm (centrada em 700 nm) para o  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}$

$Tb_3Al_5O_{12}$  e entre 390 nm e 630 nm (centrada em 490 nm) e 650 e 750 nm para o  $Al_2O_3-Al_2TiO_5$ .

Por fim, tendo em vista o baixo custo empregado na fabricação das amostras e os resultados obtidos pode-se caminhar em estágios avançados para a produção comercial de dosímetro TL/LOE; para tanto, reconhecemos que muitas explicações e melhorias no dispositivo estudado são angariadas com mais pesquisas, estudos, e efetivas aplicações em campo, que são as pretensões futuras do grupo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aizawa, H., Katsumata T., Komuro S., Morikawa T., Ishizawa H., e Toba E., "Fluorescence thermometer based on the photoluminescence intensity ratio in Tb doped phosphor materials." *Sensors and Actuators* v.126 (2005): 78-82.

Akselrod, A.E. and Akserold M.S. "Correlations between OSL and the distribution of TL traps in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C." *Radiation Protection and Dosimetry* v.100 (2002): 217-220.

Akselrod, M.S. "Optically Stimulated Luminescence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>." *Radiation Measurements* v.29 (1998): 391-399.

Akserold, M.S., V.S. Kortov, D.J. Kravetsky, e V.I. Gotlib. "Highly sensitive thermoluminescent anion-defective Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C single crystal detectors." *Radiation Protection and Dosimetry* v.32 (1990): 15-20.

Akserold, M.S., V.S. Kortov, e E.A. Gorelova. "Preparation and properties of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C." *Radiation Protection Dosimetry* v.47 (1993): 159-164.

Antonov-Romanovskii, V.V., I.F. Kcium-Marcus, M.S. Poroshina, e A.Z. Trapeznkova. "Conference os the Academy of Sciences if the USSR on the peaceful Uses of Atomic Energy." *USAEC Report* (1956): AEC-tr-2435,.

Aypar, A. "Thermoluminescent Response of Single Crystal Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Fe." *Radiation Applications and Instrumentation*,v.37, (1986)- 961-963.

Baccaro, S., et al. "Radiation damage induced by g irradiation on Ce<sup>3+</sup> doped phosphate and silicate scintillating glasses." *Nuclear Instruments and M. in P. Researchs*,v. 476 (2002): 785-789.

Bacci, C., C. Furetta, B. Rispoli, G. Roubaud, e J.W.N. Tuyn. "The effect of storage temperature on the thermoluminescence response of some phosphors." *Radiation Protection Dosimetry* v. 25, (1988): 43-48.

Barros, V. S. M. "Síntese e caracterização da alumina para dosimetria termoluminescente." *Tese de doutorado*, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Pernambuco, Brasil, 2008.



Bish, D.L., e R.C. Renolds. "Samples preparation for X-ray diffraction, Moder Powder diffraction." *Mineralogical society of America*, v.4, (1989): 73-971.

Bitencourt, J.F.S. "Confecção e caracterização de dosímetro luminescente de óxido de alumínio dopado com magnésio." *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

Bitencourt, J.F.S., A. Ventieri, J.C.R. Mittani, K.A. Gonçalves, E.L. Pires, e S.H. Tatum. "A comparison between neodymium doped alumina samples obtained by Pechini and sol-gel methods using thermo-stimulated luminescence and SEM." *Journal of Non-Crystalline Solids*, ( 2010) : 2956-2959.

Bulur, E., e H.Y. Göksu. "Pulsed Optically Stimulated Luminescence from  $Al_2O_3:C$  Using green light emitting diodes." *Radiation Measurements* v. 27, (1997): 479-488.

Burgkhardt, B., e E. Piesch. "The effect of post-irradiation annealing on the fading characteristic of different thermoluminescent materials part-II-Optimal treatment and recommendations." *Nuclear Instruments and Methods* v. 155 (1978): 299-304.

Burgkhardt, B., R. Herrera, e E. Piesch. "The effect of post-irradiation annealing on the fading characteristic of different thermoluminescent materials part-II-Experimental results." *Nuclear Instruments and Methods* v. 155 (1978): 299-304: 293-298.

Cesquini, R.G.C. "Campinas Alumina sintetizado por Sol-Gel: Caracterização e Aplicações em Reações de Epoxidação ." Universidade de Campinas, São Paulo, 2002.

Chani, V.I., a. Yoshikawa, H. Machida, e T. Fukuda. "(Tb,Yb) $3Al_5O_{12}$  garnet: crystal-chemistry and fiber growth by micro-pulling-down technique." *Materials Sci. and Engineering B75*, (2000): 53-60.

Chen, Z. et.al. "A highly efficient OLED based on terbium complexes." *Organic Eletronics* 10 (2009): 939-947.

Chengbin, J., e Z. Xiujian. "Marvelous prolongation of lifetime of alumina sol from aluminum sec-butoxide with the presence of ethylacetoacetate in aqueous medium." *Materials Letters* v. 59, (2005), 3742-3745.

Crawford, J.H., Jr. "A review of neutron radiation damage on corundm crystals" *Journal of Nuclear Materials*, n. 108 e 109 (1982): 644-654.

Cullity, B.D. *Elements of X-ray diffraction*. 2. Addison-Wesley Publishing Company, 1978.

Ebelmen, M. *C.R.Acad Soc.*, n. 21 (1845): 502.

Furetta, C. "Theoretical considerations of the TL response after irradiations storage peridos at various temperatures." *Int.J.Radiat.Appl.Instrum, Part D*. 11, n. 3 (1985): 141-145.

Geffcken, W. Berger, E. Patente 736411. 1939.

Giacomo, A.De, V.A. Shakhatov, e O.De Pascale. "Optical emission spectroscopy and modeling of plasma produced by laser ablation of titanium oxides." *Spectrochimica Acta Part B* 56 (2001): 753-776.

Golstein, J.L. *Electron Microscopy and X-ray Microanalysis-A Textbook for Biologist, Materials Scientists and Geologist*. New York, 1992.

Gómez-Hens, A., e M.P. Aguilar-Caballos. "Terbium-sensitized luminescence: a selective and versatile analytical approach." *trends in analytical chemistry* 21 (2002): 131-141.

Gonçalves, Katia Alessandra. "Síntese de dosímetros de alumina luminescente dopadas com Érbio e Itérbio." Univesidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

Guinea, J.G., J. Rubio, V. Correcher, e F.J.V. Fuentes. *Radiation Measurements* 33 (2001): 653-658.

Harvey, J.A., N.P. Haverland, e J.K. Kimberlee. "Characterization of the glow-peak fading properties of six common thermoluminescent materials." *Applied Radiation and Isotopes* 68 (2010): 1988-2000.

Henriksen, T., e J. Baarli. "The Effective Atomic Number." *Radiation Research* 6, n. 4 (1957): 415-423.

Heuer, A.H. "Oxygen and aluminum diffusion in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: How much do we really understand?" *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008): 1495-1507.

Hobbs, L.W., F.W.Jr. Clinard, J. Zinkle, e R.C. Ewing. "Radiation effects in ceramics." *Journal of Nuclear Materials* 216 (1994): 291-321.

Holloway, W.W., e M. Kestigian. "Concentration quenching of the Tb<sup>3+</sup> ion fluorescence in Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>" *Physics Letters* 21, n. 4 (April 1966).

ICRP, ICRP 21 (1-3) Publication 60. "Recommendations of the International Commission on Radiological Protection." *Pergamon Press, International Commission on Radiological Protection*, 1991.

Kalimanm, Z., N. Orlic, e I. Jelovica. "Calculations of effective atomic number." *Nuclear instruments and Methods in Physics Research* 580 (2007): 40-42.

Knoll, G F. *Radiation Detection and Measurement*. 2. Edição: Universidade de Michigan. 1989.

Kristianpoller, N., A. Rehavi, A. Shmilevich, R. Weiss, e R. Chen. "Radiation effects in pure and doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals." *Nuclear Instruments and Methods* 141 (1998): 343-346.

Kron, T., Duggan, L., Smith, I., Rosenfeld, A., Butson, M., Kaplan, G., Howlett, S., Hyodo, J. "Dose response of various radiation detectors to synchrotron radiation." *Physics in Medicine and Biology* 43 (1998): 3235-3259.

Lakshmanan, A.R., e U. Madhusoodanan. "Behaviour of CaSO<sub>4</sub>:Dy embedded teflon discs at high annealing temperatures." *Radiation Measurements* 29 (1998): 527-530.

Lee, K.H., e J.H. Jr. Crawford. "Electron center in single-crystal Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>." *Physical Review B* 15, n. 8 (1976): 4065-4070.

Lee, S.Y., e K.J. Lee. "Development of a personal dosimetry system based on optically stimulated luminescence from  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C for mixed radiation fields." *Applied Radiation and Isotopes* 54 (2001): 675-685.

Levene, L. U.S. Patent. Patente 3640093. 1972.

Mâcedo, M.I.F. "Síntese de alumina por Processo Sol-Gel: Cinética e Morfologia." *Tese de Doutorado, Univesidade de Campinas*, 1999.

Manohara, S.R., S.M. Hanagodimath, K.S. Thind, e L. Gerward. "The effective atomic number revisited in the light of modern photon-interaction cross-section databases." *Applied Radiation and Isotopes* 68 (2009): 784-787.

McKeever, S.W.S., e R. Chen. "Luminescence Models." *Departmente of Physics* 27 (1997).

McKeever, S.W.S., M. Moscovitch, e P.D. Townsend. "Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses." *Nuclear Technology Publishing*, 1995.

Mehta, e S. Sengupta. "Gamma Dosimetry with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thermoluminescent Phosphor." *Health Physics Division, Bhavha, Atomic Research Centre*, 1976.

Mikhailik, V.B., H. Kraus, e D. Wahl. "Luminescence studies of Ti-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using vacuum ultraviolet synchrotron radiation." *Applied Physics Letters* 86, n. 101909 (2005).

Mittani, J.C., M. Prokic, e E.G. Yukihiro. "Optically stimulated luminescence and thermoluminescence of terbium-activated silicates and aluminates." *Radiation Measurements* 43 (2008): 323-326.

Moulton, P.F. "Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Schwartz electro-Optics* 45 (1985).

Pashchenko, , L.P., e M. Barboza-Flores. "Thermoluminescence Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C detectors(TLD-500K):some results of a long term testing." *Radiation Measurements* 24 (1995): 427-429.

Patra, A., R.E. Tallman, e B.A. Weinstains. "Effect of crystal structure and dopant concentration on the luminescence of Cr<sup>3+</sup> in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals." *Optical Materials* 27 (2004): 1396-1401.

Pennycook, S.J. Lupini A. R., Borisevich, A., Varela, M., Peng, Y., Nellist, P. D., Duscher, G., Buczko R. and Pantelides, S. T., "Transmission Electron Microscopy: Overview and Challenges." *Characterization and Metrology for ulsi Technology, Condensed Matter Science* 683 (2003): 627-633.

Philbrick, R., G. Buckman, e Underwood. "Ruby as a thermoluminescent radiation dosimeter." *Health Phys.*, n. 13 (1967): 798-891.

Pires, E.L. "Síntese e Caracterização de elemento sensor de matriz KAISi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, dopadas com Mn ou Gd, obtidos pela técnica Sol-Gel, visando a aplicação em dosimetria das radiações ionizantes por Termoluminescência e Luminescência Opticamente Estimulada." *Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo*, 2010.

Plugaru, R. "Optical properties of nanocrystalline titanium oxide." *Thin Solid Films* 516 (2008): 8179-8183.

Prokic, M., e E.G. Yukihiro. "Dosimetric characteristics of high sensitive Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Tb solid TL detector." *Radiation Measurements* 43 (2008): 463-466.

Randall, J.T., e M.H.F. Wilkins. "Phosphorescence and Electron Traps. II. The Interpretation of Long-Period Phosphorescence." *Proceedings*, n. 184 (1945): 366-390.

Rao, T.K. et.al. "Defect centers and thermoluminescence in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Si,Ti." *Radiation Measurements*, 2008: 295-299.

Rinaldo, R.S. "Sínteses de alumina Sol-Gel, correlação das propriedades texturais, estruturais, morfológicas e químicas da alumina com a reatividade na epoxidação catalítica de olefinas." *Tese de Doutorado, Universidade de Campinas*, 2006.

Riso TL/OSL, 2010, Denmark, Manual Instrução.

Rossiter, M.J., D.B. Rees-Evans, C. Ellis, e J.M. Griffiths. "Titanium as a luminescence centre in thermoluminescent lithium fluoride." *J. Phys. D: Appl. Phys* 4 (1971): 1245-1251.

Rossiter, M.J., D.B. Rees-Evans, e S.C. Ellis. "Preparation of thermoluminescent lithium fluoride." *J.Phys.D.* 3 (1970): 1816-1823.

Schubert, U., e N. Husing. "Synthesis of inorganics Materials." *Wiley-VCH*, n. 200 (2005): 192-222.

Silversmith, A.J., T.T. Nguyes, D.L. Campbell, D.M. Boye, C.P. Ortiz, e K.R. Hoffman. "Fluorescence yield in rare-earth-doped sol-gel silicate glasses." *Journal of Luminescence* 129 (2009): 1501-1504.

Trinkler, L., B. Berzina, D. Jakimovica, J. Grabis, e I. Steins. "Peculiarities of photoluminescence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulk and nanosize powders at low temperatures." *Optical Material* 33 (2011): 817-822.

Trinkler, L., B. Berzina, D. Jakimovica, J. Grabis, e I. Steins. "UV-light induced luminescence processes in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulk and nanosize powders." *Optical Material* 32 (2010): 789-795.

Urretavizcava, G., e J. Manuel. "Thermal transformation of Sol-Gel alumina into  $\alpha$ -Phase effect of  $\alpha$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>." *Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnologia de Materiales*, 1991.

Ventieri, Alexandre. "Confecção de Dosímetros de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pelo processo Sol-Gel e sua caracterização para uso em Dosimetria Ambiental." *Trabalho de Conclusão de Curso e de Iniciação Científica, FAPESP*, 2009, com patente protocolada para depósito em abril de 2010.

Ward, D.A. "Preparing Catalytic Materials by the Sol-Gel Method." *ChemInform* 26 (1995): 421.

Woignier, T. et. al., "Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> ceramic materials by the sol-gel process." *Laboratoire de Science des Matériaux Vitreux Universit de Montpellier*, , 1988.

Wong, W.C., D.S. McClure, S.A. Basum, e M.R. Kokta. "Charge-exchange processes in titanium-doped sapphire crystals. I. Charge-exchange energies and titanium-bound excitons." *Phys.Rev.B* 51 (1995): 5682.

Y., Zhang, X. Zhongzi, L. Chunhua, e N. Yaru. "Optical Studies of Tb<sup>3+</sup> Doped Boro-Alumina-Silicate Glass." *Journal of Rare Earths* 25 (2007): 345.

Yoldas, E.B.J. *Matr.Sci.*, n. 12 (1977).

Yukihara, E.G., et al. *Radiation Measurements* 37 (2003): 627-638.

Zhang, W., e J.C. Krupa. "Preparation and size effect on concentration quenching of nanocrystalline Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Eu." *Chemical Physics Letters* 292 (July 1998): 133-136.

Zorenko, et.al., Yu., et al. "Luminescence Properties of Phosphors Based on Tb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(TbAG) Terbium-Aluminum Garnet." *Condensed-Matter Spectroscopy* 106, n. 3 (2008): 416-426.