



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA NUCLEAR
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES

NERIENE ALVES

**Síntese e estudo das propriedades luminescentes de cristais
 $\text{LaAlO}_3\text{:C}$ para aplicação em dosimetria da radiação ultravioleta**

BELO HORIZONTE
2018

NERIENE ALVES

SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES LUMINESCENTES DE
CRISTAIS $\text{LaAlO}_3\text{:C}$ PARA APLICAÇÃO EM DOSIMETRIA DA
RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências e
Técnicas Nucleares como requisito parcial à obtenção do título de
Doutora em Ciências e Técnicas Nucleares.

Área de concentração: Ciências das Radiações.

Orientador: Dr. Luiz Oliveira de Faria

BELO HORIZONTE
2018

A474s	Alves, Neriene. Síntese e estudo das propriedades luminescentes de cristais $\text{LaAlO}_3\text{:C}$ para aplicação em dosimetria da radiação ultravioleta [manuscrito] / Neriene Alves. – 2018. 141 f., enc.: il. Orientador: Luiz Oliveira de Faria. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. Apêndices e anexos: f. 125-141. Bibliografia: f. 117-124. 1. Engenharia nuclear - Teses. 2. Radiação - Dosimetria - Teses. 3. Radiação ultravioleta - Teses. 4. Termoluminescência - Teses. I. Faria, Luiz Oliveira de. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título. CDU: 621.039(043)
-------	---



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES



FOLHA DE APROVAÇÃO

**SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES LUMINESCENTES DE CRISTAIS
LaAlO₃:C PARA APLICAÇÃO EM DOSIMETRIA DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA**

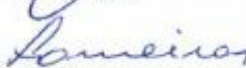
NERIENE ALVES

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES, área de concentração CIÊNCIAS DAS RADIAÇÕES.

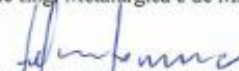
Aprovada em 28 de junho de 2018, pela banca constituída pelos membros:


Dr. Luiz Oliveira de Faria - Orientador
PCTN - CDTN/CNEN


Dr. Luiz Claudio Meira Belo
CDTN/CNEN


Dr. Fernando Soares Lameiras
CDTN/CNEN


Prof. Eduardo Henrique Martins Nunes
Depto. de Eng. Metalúrgica e de Materiais - UFMG


Profa. Telma Cristina Ferreira Fonseca
Departamento de Engenharia Nuclear - UFMG

Belo Horizonte, 28 de junho de 2018.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me permitir superar e vencer mais um desafio em minha vida.

Dedico este trabalho em memória de minha avó Maria, que mesmo sem nenhum estudo me ensinou desde criança que o caminho para uma vida melhor está na educação.

Dedico à minha família materna e também a minha família de coração, que sempre acreditaram que sou capaz.

Ao meu namorado e amigo Ronaldo por estar sempre ao meu lado torcendo e acreditando em meu potencial.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Oliveira de Faria, pela amizade, paciência, compreensão e disponibilidade durante toda a realização deste trabalho.

Ao Dr. Wilmar Barbosa Ferraz, meu coorientador do mestrado, em especial, por toda a ajuda e atenção dispensada nos planejamentos das sínteses, sempre com muito boa vontade.

A Dra. Edna Carla, professora e amiga que me apresentou seu orientador para que tudo isso se iniciasse lá em 2011.

Ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), pela liberação de toda a estrutura física, fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos servidores do CDTN, especialmente, Prof. Dr. Luiz Cláudio, João Batista, Ronaldo Bittar e Hudson Rúbio pelas sugestões e disponibilidade em me ajudar nos experimentos.

Aos amigos do CDTN e DEN, em especial a Márcia, Luanai, Margarete, Daniele Leirose, Danielle Alkmim, Aline, Amanda, Liliane, Críssia e Roger pela amizade e os momentos de descontração.

A todos da pós-graduação do DEN, em especial a Aline, por estar sempre dispostos a nos ajudar.

À FAPEMIG pelo apoio financeiro nos primeiros anos do doutorado.

Agradeço de coração a todos aqueles que contribuíram de maneira direta ou indireta para realização deste trabalho.

SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES LUMINESCENTES DE CRISTAIS LaAlO₃:C PARA APLICAÇÃO EM DOSIMETRIA DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

RESUMO

Neste trabalho foi realizada a síntese de policristais de aluminato de lantânio (LaAlO₃) puro e dopado com 0,1% (percentual em relação ao peso) de carbono e investigadas suas propriedades termoluminescentes para aplicação em dosimetria de radiação ultravioleta. O material sintetizado possui uma estrutura do tipo perovskita, sua rede cristalina favorece a formação de defeitos aniônicos e possibilitam ainda que uma variedade de elementos possa ser acomodada. As principais etapas do trabalho tratam-se da caracterização da sensibilidade termoluminescente das amostras obtidos por meio de diferentes misturas do óxido de lantânio (La₂O₃), óxido de alumínio (Al₂O₃) e carbono. Ensaios de Difractometria de raios X, Espectroscopia Ultravioleta e visível, Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier e Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizados. O pó foi sintetizado pelo método de reação do estado sólido via sucessivos processos de moagem e tratamento térmico à 1700°C em atmosfera de hidrogênio. A formação da fase LaAlO₃ foi caracterizada por difração de raios X. A presença de La(OH)₃ também foi observada e associada ao aumento da sensibilidade termoluminescente das amostras. Constatamos que em todas as misturas analisadas, inclusive o aluminato de lantânio puro, apresentam grande sensibilidade à Radiação Ultravioleta, no entanto o grupo de amostras em que o carbono foi adicionado ao óxido de lantânio apresentaram melhor linearidade e reprodutibilidade nos testes realizados. Parâmetros cinéticos das curvas termoluminescentes (TL) foram obtidos através do método de forma do pico. A eficiência do apagamento óptico para picos termoluminescentes individuais foi avaliada e apresentou bons resultados. Imagens da emissão termoluminescente obtidas por meio de filmes das amostras apresentaram bons resultados quanto a sensibilidade e resolução para a radiação ultravioleta. O filme deve ser capaz de representar informações sobre a distribuição de dose e/ou homogeneidade de um campo da radiação UV oriundo de fontes artificiais, tal qual, as lâmpadas utilizadas em procedimentos de fototerapia.

Palavras Chave: Termoluminescência, Aluminato de Lantânio, Radiação Ultravioleta.

“O primeiro princípio é não enganar
a si mesmo e você é a pessoa mais
fácil de enganar”

Richard P. Feynman

SYNTHESIS AND STUDY OF THE LUMINESCENT PROPERTIES OF $\text{LaAlO}_3\text{:C}$ POLYCRYSTAL FOR APPLICATION IN ULTRAVIOLET RADIATION DOSIMETRY

ABSTRACT

In this work it was performed the synthesis of undoped and 0,1 wt.% carbon-doped polycrystalline lanthanum aluminate (LaAlO_3). Their thermoluminescent properties were investigated for application in ultraviolet radiation dosimetry. That material present a perovskite structure, which has been widely investigated because its crystalline structure favors the formation of anionic defects and enables a variety of elements to be accommodated in the crystalline lattice; these factors are directly related to the luminescence materials. The main steps of the work were: the characterization of the thermoluminescent sensitivity of powders obtained by different mixtures of Al_2O_3 , La_2O_3 and carbono. X Rays diffraction, Ultraviolet and Visible Spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy were performed. The powder was synthesized by the solid state reaction method by successive processes of grinding and heat treatment at 1700°C , in hydrogen atmosphere. The formation of the LaAlO_3 phase was characterized by X-ray diffraction, but the presence of $\text{La}(\text{OH})_3$ was also observed and associated with the increase of the thermoluminescent sensitivity. We found that all the analyzed mixtures, including pure lanthanum aluminate, showed great sensitivity to Ultraviolet Radiation (radiação UV). However the group of samples in which the carbon was added to the lanthanum oxide presented better linearity and reproducibility in the tests performed. The kinetic parameters of the thermoluminescent curves were obtained by the peak shape method. The efficiency of optical blanking for individuals thermoluminescent peaks was evaluated and demonstrated good results. Images of the thermoluminescent emission obtained by measure of films of the samples presented promising results regarding the sensitivity and resolution for the ultraviolet radiation. The film should be able to represent information on the dose distribution and/or homogeneity of a field of UV radiation from artificial sources, such as the lamps used in phototherapy procedures.

Key Words: Thermoluminescence; Lanthanum Aluminate; Ultraviolet Radiation

SUMÁRIO

RESUMO	V
ABSTRACT	VII
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABELAS	XV
LISTA DE SIGLAS	XVI
1. INTRODUÇÃO	17
1.1 Objetivos	20
1.1.1 Geral	20
1.1.2 Específicos	20
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 A radiação ultravioleta	21
2.1.1 Grandezas e unidades da radiação UV	22
2.1.2 Instrumentação para dosimetria UV	24
2.2 Caracterização da luminescência	26
2.2.1 Mecanismos de transferência de energia	28
2.2.2 Termoluminescência e luminescência opticamente estimulada	30
2.2.3 Centros de Luminescência	31
2.2.4 Modelos matemáticos para a termoluminescência	33
2.2.4.1 Método para calcular Energia de ativação (E) e fator de frequência (s) das curvas de emissão TL	36
2.2.4.1.1 Método da forma do pico	37
2.3 Estrutura Cristalina	40
2.3.1 Estrutura perovskita	41
2.3.2 Aluminato de lantânio (LaAlO_3)	42
2.4 Óxido de lantânio (La_2O_3)	44
2.5 Óxido de alumínio	45
2.6 Métodos de síntese	46
2.6.1 Reação do estado sólido	47
2.7 O processo de dopagem	47
2.8 Sínterização	49
	VIII

2.9 Tratamentos térmicos	50
2.10 Apagamento óptico	51
2.11 Caracterização	52
2.11.1 Difractometria de Raios X (DRX)	52
2.11.2 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)	53
2.11.3 Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	53
2.11.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	54
2.11.5 Espectrometria de raios X de energia dispersiva (EDS)	54
3. METODOLOGIA	56
3.1 Materiais e métodos	56
3.1.1 Primeira síntese	56
3.1.2 Segunda síntese	59
3.2 Dopagem das amostras	62
3.3 Sinterização	63
3.4 Tratamento térmico	63
3.4.1 Tratamento de recristalização	64
3.4.2 Tratamento de recozimento (<i>annealing</i>)	64
3.5 Sistemas de irradiação	66
3.5.1 Irradiação ultravioleta	67
3.6 Sistemas de leitura da termoluminescência (TL)	68
3.7 Apagamento óptico	71
3.8 Produção dos filmes	73
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
4.1 Caracterizações	74
4.1.1 Difração de raios X	74
4.1.1.1 DRX após sinterização (primeira síntese)	75
4.1.1.2 DRX após sinterização (segunda síntese)	77
4.1.2 Dimensão dos cristalitos de LaAlO_3	80
4.1.3 Espectrometria na região do ultravioleta e visível (UV-vis)	82
4.1.3.1 Primeira síntese (grupo S)	82
4.1.3.2 Segunda síntese (grupo T)	85
4.1.4 Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	87

4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) _____	89
4.2 Tratamentos térmicos _____	93
4.2.1 Tratamento de recristalização _____	93
4.3 Resposta TL para radiação ultravioleta _____	96
4.3.1 Primeira síntese (grupo S) _____	96
4.3.2 Segunda síntese (grupo T) _____	100
4.3.2.2 Desvanecimento _____	106
4.4 Modelamento matemático _____	107
4.5 Apagamento óptico _____	109
4.6 Aquisição de imagens TL _____	112
5. CONCLUSÕES _____	115
REFERÊNCIAS _____	117
APÊNDICE I _____	125
APÊNDICE II _____	130
ANEXO I _____	138

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Espectro eletromagnético, relacionando os comprimentos de onda às respectivas classificações da radiação eletromagnética, com destaque para as subclassificações da radiação UV.	21
Figura 2.2 - Esquema de armadilhas TL, OSL e PL. A parte inferior representa a banda de valência (BV), enquanto que a parte superior representa a banda de condução (BC). O intervalo existente entre as bandas compreende a banda proibida (BP) [11]	28
Figura 2.3 – Representação esquemática do mecanismo físico da termoluminescência[29]..	29
Figura 2.4 – Diferentes estágios envolvidos no processo OSL: (a) Excitação do detector OSL por radiação ionizante criando elétrons livres (●) e buracos (○); (b) Período de latência caracterizado por concentrações metaestáveis de elétrons e buracos capturados nos defeitos do cristal e (c) estimulação do detector com luz. [29].....	31
Figura 2.5 - Curva TL com identificação de parâmetros utilizados no método Forma de Pico.	38
Figura 2.6 – Esquema de uma estrutura perovskita. Esfera laranja indica o sitio A; esfera azul indica sítio B e esferas vermelhas indicam anion oxigênio formando um octaedro ao redor de átomos B[44].	42
Figura 3.1 - Fluxogramas da preparação das amostras pelo método de síntese do estado sólido para os três diferentes grupos da primeira síntese.	57
Figura 3.2 - Fluxograma da preparação de amostras para os quatro diferentes grupos da segunda síntese. Foram utilizadas frações estequiométricas dos materiais de partida.	60
Figura 3.3 - Balança de precisão, marca Precisa – XR 25S. Utilizada para pesagem das amostras.	62
Figura 3.4(a) Controlador do forno. (b) Forno tubular utilizado.	63
Figura 3.5 – Descrição geral do estágio de tratamento térmico de recozimento, irradiação e leitura utilizados na preparação e leitura das amostras.....	65
Figura 3.6 Porta-amostras de PVC, com tampa de acrílico (PMMA), a seta em preto indica um cadinho de alumínio acomodado em sua posição de irradiação.....	67
Figura 3.7 Arranjo experimental utilizado para a irradiação UV.....	67
Figura 3.8 - Leitora TL Harshaw TLD-4500. A seta indica a placa de aquecimento onde a amostra é posicionada.....	69

Figura 3.9 - Constituintes do sistema de leitura RISØ TL/OSL- DA-20. a) Controlador b) Leitora e c) Carretel de suporte das amostras.....	70
Figura 3.10 Curva TL gerada no programa WinREMS TM da leitora Harshaw TL 4500.	70
Figura 3.11 - (a) Unidade de apagamento óptico para tratamento de detectores, (b) LEDs azuis acesos.....	71
Figura 3.12 – Indicador de qualidade de Imagem de acrílico	73
Figura 4.1 -Difratograma de raios X da alumina alfa (Alfa Aesar, 99,98%).	74
Figura 4.2 -Difratograma de raios X do óxido de lantânio (Vetec Química Fina Ltda, 99,99%).	75
Figura. 4.3 - Difratograma de amostras referentes a primeira síntese (amostras Sa, Sb e Sc). (■) corresponde a fase romboédrica do aluminato de lantânio (LaAlO ₃), (●) representa óxido de alumínio (Al ₂ O ₃) e (□) hidróxido de lantânio (La(OH) ₃).	76
Figura 4.4 - a) Difratogramas de amostras T2AlC (linha superior) e T3Al (linha inferior); b) Difratogramas de amostras T2LaC (linha superior), T3La (linha inferior), referentes a segunda síntese. (■) corresponde a fase romboédrica do aluminato de lantânio (LaAlO ₃) e (□) corresponde a hidróxido de lantânio (La(OH) ₃).	77
Figura 4.5 - Difratogramas comparativos de óxido de lantânio e a mesma amostra após 12 horas exposta ao ambiente. Difratograma em vermelho demonstra a formação completa da fase correspondente ao hidróxido de lantânio.....	80
Figura 4.6 - Espectros de absorção de amostras de LaAlO ₃ grupo S, primeira síntese.....	83
Figura 4.7 - Espectros de absorção de amostras do grupo T (segunda síntese). A) espectros comparativos entre amostras T2AlC e T3Al; B) espectros comparativos entre amostras T2LaC e T3La.....	86
Figura 4.8 - Espectros de absorção de amostras do grupo T (segunda síntese). A) espectros comparativos entre amostras que contém carbono (T2AlC e T2 LaC); B) espectros comparativos entre amostras sem carbono (T3Al e T3La).....	86
Figura 4.9 - Espectros de absorção FTIR de LaAlO ₃ de amostras referentes a primeira síntese (grupo S).....	88
Figura 4.10 - Espectros de absorção FTIR de LaAlO ₃ de amostras referentes a segunda síntese (grupo T).....	89
Figura 4.11 - MEV amostra Sa primeira síntese (grupo S). b) EDS indicando presença de AlO na região de amostra assinalada pela seta.....	90

Figura 4.12 (a) - MEV amostra Sb primeira síntese (grupo S). (b) EDS indicando presença de LaAlO na região de amostra assinalada pela seta.....	91
Figura 4.13(a) - MEV amostra Sc primeira síntese (grupo S). (b) EDS indicando presença de LaO na região de amostra assinalada pela seta.....	91
Figura 4.14 - MEV amostras segunda síntese (grupo T). (a) T3Al magnificação de 2220 vezes; (b) T2AlC magnificação de 9580 vezes; (c) T3La magnificação de 8180 vezes; (d) T2LaC magnificação de 20000 vezes.	93
Figura 4.15 - Curva TL LaAlO ₃ grupo S (A) após a síntese;(B) após tratamento de cristalização 950°C/ 30 min. Leitura realizada na leitora TL Harshal 4500.	94
Figura 4.16 - Curva TL LaAlO ₃ grupo T (A) após a síntese; (B) após tratamento de cristalização 950 °C/ 30min. Leitura realizada na leitora RISØ TL.....	95
Figura 4.17- Curva TL LaAlO ₃ grupo S após 30 segundos de irradiação UV. Leitura imediata realizada na leitora Harshaw 4500.....	96
Figura 4.18 – Deconvolução curva TL amostra Sa após 30 segundos de exposição UV (A) Deconvolução de leitura Imediata; (B) Deconvolução de leitura após 24 horas à exposição UV. Leituras realizadas na leitora Harshaw 4500.....	97
Figura 4.19 – Deconvolução curva TL amostra Sb após 30 segundos de exposição UV (A) Deconvolução de leitura Imediata; (B) Deconvolução de leitura após 24 horas à exposição UV. Leituras realizadas na leitora Harshaw 4500.	98
Figura 4.20 – Deconvolução curva TL amostra Sc após 30 segundos de exposição UV (A) Deconvolução de leitura Imediata; (B) Deconvolução de leitura após 24 horas à exposição UV. Leituras realizadas na leitora Harshaw 4500.....	98
Figura 4.21– Curvas TL de La(OH) ₃ após 30 segundos de exposição UV. <i>Annealing</i> pré-irradiação 400°C por 2 horas (curva em preto). <i>Annealing</i> pré-irradiação 400°C por 3 horas (curva em vermelho). Leituras realizadas na leitora RISØ TL/OSL.....	99
Figura 4.22 – Curvas TL LaAlO ₃ /La(OH) ₃ (grupo T). (A) Leitura realizada imediatamente após 30 segundos de exposição à RADIAÇÃO UV. (B) Leitura realizada 24 horas após a exposição UV. Leituras realizadas na leitora RISØ TL/OSL.....	100
Figura 4.23 – Deconvolução de curvas TL leitura após 24 horas à exposição UV. (A) Deconvolução curvas TL amostra T3Al. (B) Deconvolução curvas TL amostra T2AlC.	101
Figura 4.24 – Deconvolução de curvas TL leitura após 24 horas à exposição UV. (A) Deconvolução amostra T3La. (B) Deconvolução amostra T2LaC.	102

Figura 4.25 – Comparação dose curvas TL de $\text{LaAlO}_3/\text{La}(\text{OH})_3$ (grupo T), para tempos de 1, 5, 15 e 30 segundos de exposição. Leituras realizadas na leitora RISØ TL/OSL 24 horas após a exposição UV. (A) Amostras T3Al. (B) Amostras T2AlC. (C) Amostras T3La. (D) Amostras T2LaC.....	103
Figura. 4.26 – Resposta TL em função da irradiância espectral de $\text{LaAlO}_3/\text{La}(\text{OH})_3$ (grupo T) para irradiâncias de 0,042 , 0,21 , 0,63 e 1,26 mJ/cm^2	104
Figura. 4.27 – (A) Intensidade TL com barra de erros amostra T3Al em função da irradiância espectral para irradiâncias até 1,26 mJ/cm^2 .(B)Linearidade amostra T3Al. Resposta TL em função da irradiância espectral para irradiâncias até 0,63 mJ/cm^2	105
Figura. 4.28 – (A) Intensidade TL com barra de erros amostra T2LaC em função da irradiância espectral para irradiâncias até 1,26 mJ/cm^2 .(B)Linearidade amostra T2LaC. Resposta TL em função da irradiância espectral para irradiâncias de até 0,63 mJ/cm^2	105
Figura 4.29 - Curvas TL para amostras T2LaC, desvanecimento da intensidade TL para tempos de 12 horas a 30 dias.	107
Figura 4.30 - Intensidade TL da amplitude do pico observado e tempo de iluminação no arranjo experimental com LEDs azuis para tempos de iluminação de 0, 5, 25 e 60 minutos. Amostras não foram irradiadas com UV.	109
Figura 4.31 - Deconvolução de curvas TL leitura após 60 minutos no apagamento óptico. (a) Iluminação LEDs verde. (b) Iluminação LEDs Azul. Amostras irradiadas com 30 segundos de radiação UV.....	110
Figura 4.32 - Deconvolução de curvas TL da leitura de referência e Background. (a) Leitura de referência para 30 segundos de radiação UV. (b) Leitura BG, referente a duas leituras consecutivas.....	110
Figura 4.33 - TL residual para cada um dos 3 picos para tempos de iluminação de 5, 15, 30, 60 e 120 minutos.	111
Figura 4.34 . Imagem TL da amostra T2LaC. a) Filme sobre a placa de aquecimento antes de atingir a temperatura de emissão. (b) Imagem da emissão TL do mesmo filme quando está a 300 °C. Imagem sem filtros.....	113
Figura 4.35 – Imagem TL da amostra T2LaC. (a) IQI de acrílico (b) imagem da termoluminescência sem processamento digital. (c)Imagem TL com processamento digital.	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Grandezas e unidades radiométricas [18].....	22
Tabela 2.2- Comparação entre respostas TL de materiais expostos a radiação UV para exposições medidas em 254nm.	26
Tabela 2.3 - Os valores das constantes c_α e b_α utilizados na equação 2.23 para calcular as energias de ativação através do método da forma do pico [30].....	40
Tabela 3.1- Denominação para amostras da primeira síntese.....	59
Tabela 3.2 - Denominação para amostras da segunda síntese	59
Tabela 3.3 – Parâmetros de leitura utilizados	66
Tabela 4.1 - Percentuais de cada material identificado na DRX da primeira síntese	76
Tabela 4.2 - Percentuais de cada material identificado na DRX da segunda síntese	78
Tabela 4.3 - Dimensão dos cristalitos LaAlO_3 grupo S.....	81
Tabela 4.4 - Dimensão dos cristalitos grupo T	81
Tabela 4.5 – Linhas de emissão de Raios X evidenciadas no EDS.....	92
Tabela 4.6 – Desvanecimento de 12 horas a 30 dias	106
Tabela 4.7 - Valores dos parâmetros cinéticos de picos TL determinados pelo método de forma do pico.	108
Tabela 4.8- Eficiência na redução do sinal TL para os 3 picos analisados	112

LISTA DE SIGLAS

Al₂O₃ – Óxido de Alumínio

CIE - International Commission Illumination

CDTN – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

DRX – Difratometria de Raios X.

ICDD - International Center for Diffraction Data

ICNIRP - International Commission on Non-ionizing Radiation

IGIC - Instituto de Química Geral e Inorgânica

IRPA - International Radiation Protection Association

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards

LaAlO₃ - Aluminato de Lantânio

La₂O₃ - Óxido de Lantânio

La(OH)₃ – Hidróxido de Lantânio

LED – Diodo Emissor de Luz

MED- Dose Eritema Mínima

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

OSL – Luminescência Opticamente Estimulada

PL - Fotoluminescência

PMT - Fotomultiplicadora

PTTL – Termoluminescência Fototransferida

PTOSL – Luminescência Opticamente Estimulada Fototransferida

TL – Termoluminescência

TLD – Dosímetro Termoluminescente

UV – Ultravioleta

UV-Vis – Ultravioleta e visível

RUV - Radiação Ultravioleta

RPL - Radiofotoluminescência

1. INTRODUÇÃO

A radiação ultravioleta (radiação UV) faz parte do espectro eletromagnético e compreende ondas eletromagnéticas com comprimento de onda de 100 a 400 nm, embora na faixa de 1 a 100 nm encontra-se o UV extremo. A Comissão Internacional de Iluminação classifica-a em três regiões: UVC (100 a 280 nm), UVB (280 a 315 nm) e UVA (315 a 400 nm) [1].

Na medicina, o uso da radiação ultravioleta teve seu início com o médico dinamarquês Niels Ryberg Finsen (1860-1904). Finsen utilizava como método de tratamento de doenças de pele a luz ultravioleta a partir da exposição de seus pacientes ao sol por determinados períodos do dia. Assim, ficou comprovado que parte do espectro solar tem influência benéfica no corpo humano [2; 3]. Em 1893, ele demonstrou que a luz vermelha era benéfica para a cicatrização da pele de pacientes com varíola. Demonstrou também que radiação ultravioleta gerados artificialmente poderiam curar pacientes que sofriam de tuberculose cutânea. Um ano antes de sua morte, em 1903, ele recebeu o Prêmio Nobel de Medicina [2; 3].

Em geral a atenção da sociedade está voltada quase que exclusivamente para o lado negativo dos efeitos da radiação solar. Efeitos negativos estes, agudos e crônicos, que ocorrem somente quando o corpo é excessivamente exposto a esse tipo de radiação. Poucas vezes é feito menção aos grandes benefícios da radiação UV, que são obtidos quando a radiação é usada com moderação e no comprimento de onda correto [3]. Existe no mercado diversos equipamentos com fontes artificiais de luz, na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), que são empregadas em fototerapia, para o tratamento de doenças geralmente relacionadas à pele, devido ao baixo poder de penetração da radiação UV [3].

Apesar da fototerapia ser um método de tratamento já pré-estabelecido há cerca de 20 anos, ainda não existe uma grandeza para estimar a energia absorvida pela pele, que seja equivalente à dose absorvida para radiação. O que há é um parâmetro comumente utilizado que é chamado dose eritema mínima (MED). A MED é definida como a quantidade de exposição solar que resulta num avermelhamento perceptível na pele, 24 horas após a exposição. No entanto, a dose eritema mínima é considerada inadequada, uma vez que, é diretamente dependente do tipo de pele [2].

A Associação Internacional de Proteção Radiológica (IRPA) emitiu recomendações sobre exposição à radiação UV. Ela reconhece que existem efeitos benéficos que resultam da

exposição radiante baixa, como a síntese da vitamina D na pele, mas também estabelece limites por causa dos efeitos adversos [4].

Levando em conta estas considerações, nota-se que a determinação precisa das doses UV na pele de pacientes irradiados constitui uma tarefa difícil devido a imprecisão na determinação da transferência de energia do feixe eletromagnético para a pele. Adicionalmente, tendo em vista os diversos formatos das fontes de luz utilizadas comercialmente, a medida das isodoses na superfície do corpo humano pode ter variações extremas de uma posição específica para outra.

Quando se refere à radiação UV nota-se que a variação de dose em determinados pontos do corpo humano pode ser ainda mais alta quando comparada à radiação gama, que interage muito pouco com a pele. A radiação UV interage com a pele, deixando nela quase toda a sua energia sem adentrar ao corpo. Nesse sentido, a investigação de novos filmes detectores de radiação UV capazes de determinar a distribuição da deposição de energia em uma superfície bidimensional é de grande interesse para aplicação nos procedimentos de fototerapia UV. Estes filmes podem ser de grande utilidade para se fazer cumprir as recomendações da IRPA-1991[4].

O aluminato de lantânio foi investigado pelo Grupo de “Novos Materiais para Sensores de Radiação” do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear em cooperação com o Instituto de Química Inorgânica de Moscou (IGIC). Trabalhos reportados pelo grupo reportaram a sensibilidade do $\text{LaAlO}_3\text{:Ce,Dy}$ à radiação UV [5]. Em 2014, dando sequência aos bons resultados do grupo, foi desenvolvido no CDTN um método de sinterização do LaAlO_3 puro e dopado com átomos de carbono, com resultados promissores relacionados à sensibilidade termoluminescente em todo o espectro de energia do ultravioleta [6].

A exposição à radiação UV proveniente do sol e de fontes artificiais também pode ser considerada um risco para a saúde pública. Seus efeitos potenciais no ser humano vêm sendo relatados pela comunidade científica internacional de maneira crescente e ampla. As investigações epidemiológicas das doenças crônicas estão relacionadas principalmente aos olhos, à pele e ao sistema imunológico [2]. Assim, o desenvolvimento de equipamentos e materiais capazes de quantificar a exposição à radiação UV vem se intensificando. Os radiômetros que atualmente são o principal instrumento para monitoramento da exposição UV apresentam ainda dificuldades na calibração e na intercomparação das medições. Há muitas diferenças entre os tipos de equipamentos, fabricantes e modelos, não existindo uma padronização dos detectores de radiação UV [7; 8].

Com a falta de padronização dos radiômetros para medição de radiação UV e também do alto custo para aquisição, fez com que o uso de materiais luminescentes tornasse uma boa opção para medição por possuir características apropriadas para a dosimetria dessas radiações e com baixo custo de investimento quando comparado aos radiômetros. Assim, os cristais termoluminescentes de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ se destacaram, constituindo o material luminescente mais estudado para uso como detector de radiação UV [9].

Em 1990, após mais de 40 anos de pesquisas sobre a utilização da alumina em dosimetria TL, foi relatada uma resposta TL extremamente alta para monocristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$. Por outro lado, em 1999, foi relatada também a possibilidade de se usar a alumina na fase alfa como dosímetro OSL. Desenvolvimentos realizados após estes trabalhos levaram este material a se tornar um dos melhores dosímetros em utilização no mundo [10; 11].

Este trabalho é uma continuação de estudos anteriores, cujo objetivo era a síntese do LaAlO_3 dopado com diferentes concentrações de carbono. As amostras foram obtidas sob forma de pastilha e foram avaliadas a sensibilidade para campos de radiação X, gama e ultravioleta [6]. Antes desse trabalho, não havia nenhum outro referenciado na literatura onde o aluminato de lantânio sintetizado por reação do estado sólido apresentasse resultados tão promissores para dosimetria das radiações, em especial, a radiação ultravioleta.

1.1 Objetivos

Os objetivos, geral e específicos, deste trabalho, justificados de acordo com a exposição apresentada na introdução, foram:

1.1.1 Geral

Sintetizar e caracterizar o aluminato de lantânio dopado com 0,1% de carbono (percentual em peso) obtido sob a forma de pó para posterior utilização como filme sensível à radiação ultravioleta. Obter imagens da emissão termoluminescente do filme, que deve ser capaz de representar informações sobre a distribuição de dose e/ou homogeneidade de um campo de radiação UV de fontes artificiais, tal qual, aqueles provenientes de lâmpadas utilizadas em procedimentos de fototerapia.

1.1.2 Específicos

- Sintetizar o Aluminato de lantânio puro e dopado com 0,1 % de carbono sob a forma de pó.
- Caracterizar as amostras quanto a sensibilidade à radiação UV e suas propriedades termoluminescentes.
- Verificar alterações causadas pela presença do carbono nas amostras que influenciam na resposta TL do material.
- Avaliar a eficiência do apagamento óptico como tratamento alternativo ao tratamento térmico de pós irradiação.
- Desenvolver um filme constituído de uma matriz de aluminato de lantânio (LaAlO_3) como material termoluminescente candidato a medidas de radiação ultravioleta.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A radiação ultravioleta

A radiação ultravioleta é uma radiação eletromagnética que abrange uma pequena parte do espectro eletromagnético entre a luz visível e os raios X, compreendendo ondas eletromagnéticas com comprimento de 1 a 400 nm, no entanto na faixa de 1 a 100 nm é classificado como UV extremo, nessa região a radiação UV pode ser ionizante, pois está numa faixa do espectro de transição entre o raios X e UV, as demais regiões são discriminadas conforme apresentado na **Fig. 2.1** [12].

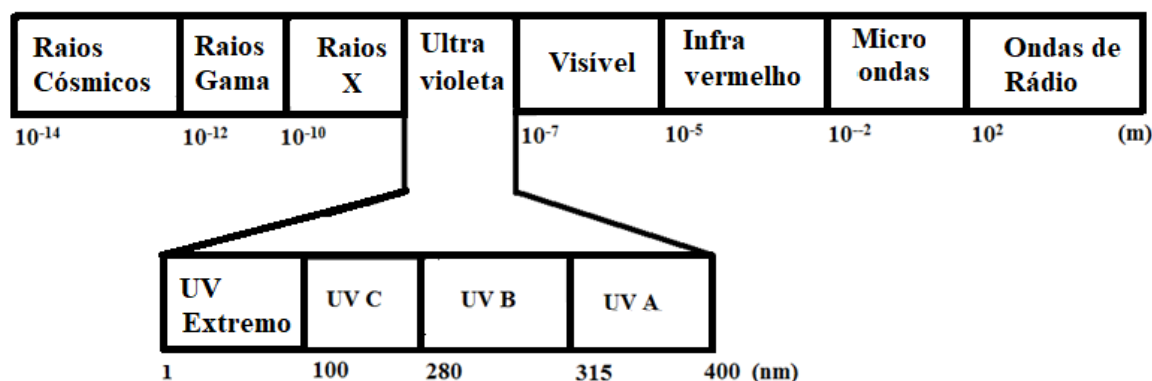


Figura 2.1 - Espectro eletromagnético, relacionando os comprimentos de onda às respectivas classificações da radiação eletromagnética, com destaque para as subclassificações da radiação UV.

O espectro da radiação ultravioleta é classificado pela Comissão Internacional de Iluminação em três regiões: UVA (315 a 400 nm), denominada luz negra, UVB (280 a 315 nm), denominada eritemática e UVC (100 a 280 nm), denominada germicida. O ultravioleta com comprimento de onda menor que 180 nm é rapidamente absorvida pelo ar e por isso é chamada de UV de vácuo [13]. O sol é a fonte natural primária de emissão de radiação UV a que estamos submetidos. Cerca de 95 % da radiação ultravioleta solar que chega à superfície da terra é UVA e 5% é UVB, enquanto a UVC é totalmente filtrada pela atmosfera terrestre[14]. Essa diferença no percentual está associada com a probabilidade da radiação de maior energia interagir com a matéria. O ozônio (O_3) é um dos gases que compõe a atmosfera e é o maior responsável pela absorção do ultravioleta solar, daí sua importância no fato de ser o único gás que filtra a radiação ultravioleta do tipo B (UV-B), que é nociva aos seres vivos [15].

A camada de ozônio é responsável pela absorção de parte do espectro ultravioleta solar, no entanto, nas últimas décadas a diminuição da camada de ozônio tem provocado o aumento da incidência de raios UV. Isso porque a camada de ozônio começou a sofrer com os efeitos da poluição crescente provocada pela industrialização mundial. Os principais agressores são produtos químicos como Halon, Tetracloreto de Carbono (CTC), Hidroclorofluorcarbono (HCFC), Clorofluorcarbono (CFC) e Brometo de Metila, denominadas substâncias destruidoras da camada de ozônio (SDOs). Quando esses produtos são liberados no meio ambiente eles deslocam-se na atmosfera degradando a camada de ozônio. Com isso menos Ozônio fica disponível para reagir naturalmente com a radiação ultravioleta proveniente do Sol. [16; 17].

2.1.1 Grandezas e unidades da radiação UV

A exposição à radiação UV, quando contínua, é quantificada em termos de irradiância e para feixe pulsado utiliza-se a exposição radiante. Na **Tabela 2.1** estão apresentadas as grandezas e unidades radiométricas aplicadas à radiação ultravioleta.

Tabela 2.1- Grandezas e unidades radiométricas [18].

Grandeza	Símbolo	Equação de definição	Unidade
Fluxo Radiante	Φ	$\Phi = \frac{dQ}{dt}$	W
Energia Radiante	Q	$Q = \int_{\Delta t} \Phi dt$	J
Intensidade Radiante	I	$I = \frac{d\Phi}{d\Omega}$	W.sr ⁻¹
Radiância	L	$L = \frac{d\Phi}{d\Omega \cdot dA \cdot \cos \theta}$	W.m ⁻² sr ⁻¹
Irradiância	E	$E = \frac{d\Phi}{dA}$	W.m ⁻²
Exposição Radiante	H	$H = \frac{dQ}{dA}$	J.m ⁻²

As grandezas apresentadas na Tabela 2.1 podem ser definidas como:

- Fluxo radiante (Φ) corresponde a taxa de energia radiante (Q) transferida de uma região a outra. Sua unidade de medida é dada em Watt (W).
- A energia radiante (Q) é a energia transportada sob a forma de onda eletromagnética, corresponde a integral de tempo do fluxo radiante (Φ) durante um determinado período dt . Sua unidade de medida é o Joule (J).
- Intensidade Radiante (I) é a razão do fluxo radiante ($d\Phi$) por unidade de ângulo sólido ($d\Omega$). Sua unidade de medida é dada em Watt por esterradiano ($W.sr^{-1}$).
- Radiância (L) é o fluxo radiante por unidade de área e por unidade de ângulo sólido. Na equação o fluxo radiante (Φ) transmitido por um feixe passando através de um ponto dado que se propaga no ângulo sólido ($d\Omega$). dA é a área da seção do feixe que contém o ponto. θ é o ângulo entre a normal para essa seção e a direção do feixe. A unidade de medida para radiância é dada em Watt por metro quadrado por esterradiano ($W.m^{-2}sr^{-1}$).
- Irradiância (E) corresponde a razão do fluxo radiante Φ incidente de forma pontual num elemento da superfície, dividido pela área do elemento. Unidade de medida é dada em Watt por metro quadrado ($W.m^{-2}$).
- Exposição radiante (H) é a razão da energia radiante Q incidente num elemento da superfície num dado período, dividido pela área do elemento. Unidade de medida é dada em Joules por metro quadrado ($J.m^{-2}$).
- As grandezas radiométricas relacionadas com um feixe de radiação UV podem ser quantificadas em termos de irradiância E para uma exposição contínua ou em termos de exposição radiante H para tempos limitados [19].

A Associação Internacional de Proteção Radiológica (IRPA) e o Comitê Internacional de Proteção a Radiação Não Ionizante (ICNIRP), publicaram as recomendações sobre exposição ocupacional à radiação UV [14]. O propósito dessas recomendações é a especificação de limites de exposição que representam para o indivíduo exposto condições sobre as quais mesmo em exposições repetidas não haja efeitos adversos agudos. Os limites de exposição foram estabelecidos levando em conta pessoas que possuem pele levemente pigmentada. Devem ser considerados como limites absolutos para exposição direta do olho e como limites recomendados para a exposição da pele, devido à variedade de susceptibilidade a lesões cutâneas dependendo do tipo de pele. Embora um único conjunto de limites pode ser aplicado

à exposição ocular, não é possível fornecer um único limite de exposição que se aplique a todos os fototipos da pele. [4].

Nas recomendações para exposições gerais e ocupacionais os limites de exposição são fornecidos em tabelas específicas em função do comprimento de onda. Os valores para limites de exposição UV em função de ponderação espectral podem ser consultados no *Guideline* da Comissão Internacional de Radiação não Ionizante (ICNIR) [14]. Os limites de exposição mencionados na literatura são relativos a uma fonte monocromática limitada a uma taxa de $10\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ e duração maior que 1 segundo. Os valores de limites de exposição dos olhos ou da pele podem ser utilizados para exposição potencialmente perigosa à radiação UV, por exemplo, de arcos, descargas de gás e vapor, lâmpadas fluorescentes, fontes incandescentes e radiação solar. Esses valores devem ser usados como guias de exposição a fontes pulsadas e contínuas. Assim para a região espectral de 180 a 400 nm os limites para exposição radiante direta nos olhos e na pele não deve exceder $30\text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ ou $3\text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, ponderado pelo espectro efetivo[4; 14].

2.1.2 Instrumentação para dosimetria UV

Uma grande dificuldade, ainda hoje, quanto à dosimetria UV é a instrumentação necessária para monitoramento da exposição ocupacional à radiação ultravioleta, a calibração e a intercomparação das medições desses instrumentos. Há grandes diferenças entre os tipos de equipamentos, fabricantes e modelos, não existindo padronização dos detectores de radiação UV com a qual possa ser realizada uma comparação [20].

O nível de padronização de fontes para irradiância espectral usada para calibração de radiômetros e os outros detectores é ainda um fator limitante. Os laboratórios de calibração nos diferentes países possuem técnicas individuais, o que dificulta a realização de intercomparação e a calibração absoluta dos instrumentos de monitoração de Radiação UV.

Estudos de intercomparação de fontes monocromáticas para determinação da resposta relativa espectral de radiômetros com filtros na faixa eritemal de intercomparação foram realizados e verificou-se que as diferenças estão relacionadas às incertezas nas medições em relação à resposta espectral dos equipamentos [8].

A falta de um padrão de procedimento de calibração para radiômetros introduz muitas incertezas nas medidas destes equipamentos. É reportado na literatura que discrepâncias

inesperadas na intercomparação de espectrorradiômetros de alta qualidade foram observadas. As razões espectrais das irradiâncias mostraram variações de 2 a 9 % [21].

Em alternativa aos dispositivos eletrônicos, detectores baseados em materiais termoluminescentes são bastante utilizados. Dentre os materiais luminescentes utilizados o mais estudado é o óxido de alumínio dopado com carbono ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$). A dosimetria da radiação UV, assim como os efeitos da iluminação UV no material luminescente $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, vêm sendo relatadas em estudos por meio das técnicas de termoluminescência (TL), termoluminescência fototransferida (PTTL), luminescência opticamente estimulada (OSL) e luminescência opticamente estimulada fototransferida (PTOSL) [9; 22].

Em especial, estudos realizados por PTTL apontaram que $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ tem alta sensibilidade à radiação UV. Utilizando uma fonte de radiação UV com vários comprimentos de onda, foi verificado que o sinal PTTL é linearmente proporcional ao tempo de iluminação e proporcional à dose equivalente a aplicada no intervalo de 6 mGy a 40 Gy. A partir da PTOSL como uma ferramenta dosimétrica foi observado tanto uma alta sensibilidade quanto a facilidade na medição de doses baixas para dosimetria individual para radiação UV [9; 23]. O $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ exibe ainda uma resposta termoluminescente alta à radiação UV. Além disso, a curva de emissão TL quando exposto à radiação UV tem comportamento similar à resposta para radiação ionizante deste mesmo detector, o que o torna um material interessante para compreensão do processo TL [22].

Além da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, outro material que tem apresentado excelentes características para dosimetria termoluminescente para radiação UV é o dióxido de zircônio (ZrO_2) puro e dopado com ativadores adequados. ZrO_2 foi proposto primeiramente em 1990 como um material TL por mostrar boas propriedades dosimétricas quando expostos à radiação ultravioleta e visível [24]. Estudos realizados por Rivera, T. et al.(2011), Rivera, T. et al.(2007) e Rivera, T. et al. (2005) demonstraram que o dióxido de zircônio possui maior sensibilidade ao UV em relação à alumina [25; 26; 27]. Os resultados experimentais obtidos em função da radiação UV foram analisados por termoluminescência, luminescência opticamente estimulada (OSL) e termoluminescência fototransferida (PTTL). Este mesmo óxido já é foco de investigações para campos de radiação X e gama, devido às suas excelentes propriedades luminescentes [26; 27].

Na **Tabela 2.2** é possível observar uma comparação entre as respostas TL de materiais termoluminescentes sensíveis a radiação UV para exposições medidas em 254 nm. Esse

comprimento de onda corresponde ao pico de maior intensidade emitido pela lâmpada utilizada na irradiação.

Tabela 2.2- Comparação entre respostas TL de materiais expostos à radiação UV para exposições medidas em 254nm [20; 25; 26].

Material	I_{min} (mJ/cm²)	I_{max} (mJ/cm²)
G₂O₃:Eu	0,800	15
Al₂O₃:C (TL)	0,390	500
Al₂O₃:C (PTTL)	0,050	100
ZrO₂ +Teflon	0,002	3000
ZrO₂:Cu	10	2500

Os dados apresentados na tabela foram reportados em literatura para o mesmo comprimento de onda de 254 nm [20; 25; 26]. A maioria dos materiais utilizados em dosimetria UV exprimem seus resultados de luminescência não só por termoluminescência, mas também pelos fenômenos de termoluminescência fototransferida (PTTL) e luminescência opticamente estimulada (OSL).

2.2 Caracterização da luminescência

De modo geral, a luminescência é o fenômeno de emissão de luz que alguns materiais apresentam à temperaturas relativamente baixas quando expostos à radiação. A sua classificação é de acordo com o tempo decorrido entre a irradiação e a subsequente emissão de luz. Para a fluorescência a emissão é quase simultânea à excitação ($t < 10^{-8}$ s), desaparecendo quando a estimulação é interrompida. Quando a emissão de luz ocorre após a excitação desaparecer ($t > 10^{-8}$ s) e persiste por um tempo razoavelmente longo, o fenômeno é conhecido como fosforescência [28].

Na fosforescência a emissão tem que ser induzida pelo fornecimento de energia externa para o material. Quando o material é estimulado por meio de calor compreende-se que há uma emissão termoluminescente, ou seja, a luminescência observada foi a partir da estimulação por

temperatura. Quando essa estimulação é feita por fótons com comprimentos de onda específicos dá-se o nome de fotoluminescência.

Em materiais termoluminescentes (TL) e fotoluminescentes (PL) de interesse para práticas dosimétricas a luminescência é produzida pela recombinação de pares elétron-buraco proveniente de defeitos na estrutura cristalina de cada material [11].

Quando um material é estimulado por uma fonte de luz externa, se a luminescência obtida for oriunda dos defeitos intrínsecos (não intencionais) do material, essa pode ser denominada de fotoluminescência (PL). Nesse caso, o que ocorre são transições entre os níveis de energia do próprio defeito ocasionadas pela excitação do elétron [29].

A luminescência opticamente estimulada (OSL), por sua vez, tem origem nos defeitos provocados por dopantes introduzidos de forma intencional, que criam armadilhas de elétrons na banda proibida do material [29].

A radiofotoluminescência (RPL) tem sua origem em defeitos induzidos pela radiação, ou seja, a luminescência observada é proporcional ao número de defeitos gerados pela irradiação [29].

A termoluminescência fotoestimulada (PTTL) envolve a produção de termoluminescência pela fototransferência de cargas de armadilhas profundas para armadilhas rasas. Neste caso, as armadilhas profundas são preenchidas por uma pré-dose de radiação ionizante e um subsequente tratamento térmico ou óptico adequado da amostra para esvaziar as armadilhas rasas. Isso permite que essas armadilhas rasas vazias possam ser ocupadas por cargas transferidas de armadilhas profundas quando expostas a uma fonte de luz. Quando a amostra é aquecida, a termoluminescência observada é devido a carga transferida ser liberada da armadilha rasa. O sinal PTTL é proporcional ao tempo de exposição à luz, bem como a pré-dose de irradiação inicial [9].

O fenômeno de PTOSL também foi investigado para o $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ e tem o processo bastante similar à PTTL. O que diferencia esses dois mecanismos é a forma pela qual o material é estimulado no fim do estágio. Para PTOSL o material é estimulado com luz, e no PTTL é estimulado por calor [9].

No diagrama de bandas de energia na **Fig. 2.2**, abaixo mostramos um esquema básico de armadilhas identificando a banda de valência, banda de condução e banda proibida onde se encontra-se as armadilhas de elétrons responsáveis pela termoluminescência, luminescência opticamente estimulada e fotoluminescência.

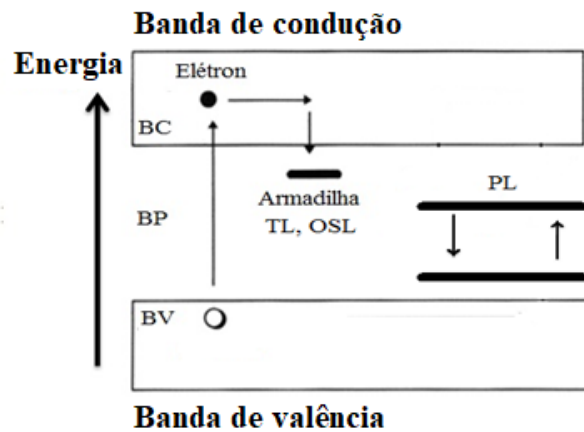


Figura 2.2 - Esquema de armadilhas TL, OSL e PL. A parte inferior representa a banda de valência (BV), enquanto que a parte superior representa a banda de condução (BC). O intervalo existente entre as bandas compreende a banda proibida (BP) [11]

O que difere o fenômeno TL do OSL é, principalmente, a fonte de estímulo para a liberação de fótons para a leitura do sinal armazenado. Para a termoluminescência essa fonte é calor enquanto para a luminescência opticamente estimulada a fonte de energia são fótons numa faixa de comprimento de onda específico. Por essa razão, ao descrever o fenômeno e o mecanismo TL compreende-se também a OSL[30].

De modo geral, a excitação por radiação coloca o cristal em um estado metaestável, caracterizado por armadilhas de elétrons e armadilhas de buracos, separadamente, em defeitos na rede cristalina [10; 28].

2.2.1 Mecanismos de transferência de energia

O fenômeno da termoluminescência emprega o conceito físico de teoria de bandas em sólidos com relação aos seus níveis eletrônicos de energia. Como representado na **Fig. 2.3**, um cristal termoluminescente em seu estado fundamental é exposto à radiação ionizante. Esta fornece energia aos elétrons da banda de valência (BV), de tal modo que se a energia for maior que o *gap* da banda proibida (BP), esses elétrons tornam-se capazes de passar para a banda de condução (BC), deixando um buraco na banda de valência.

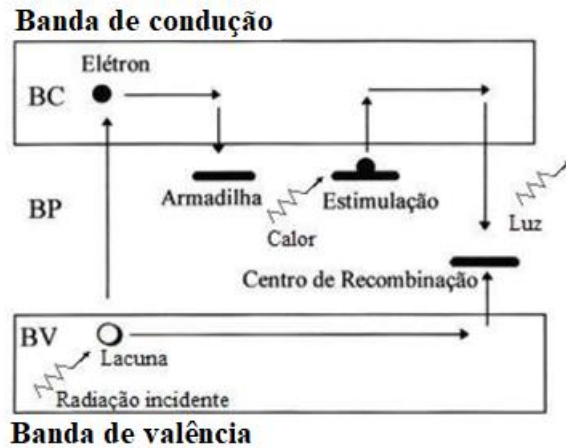


Figura 2.3 – Representação esquemática do mecanismo físico da termoluminescência[29].

O elétron excitado e buraco movem-se através do cristal até que ocorram recombinações ou o elétron perca parte de sua energia cinética e seja capturado nos estados metaestáveis de energia, denominados de armadilhas que estão localizadas na banda proibida. Estas armadilhas estão associadas a impurezas ou a imperfeições da rede cristalina que criam o que é denominado de poço de potencial local [28]. Em materiais termoluminescentes estas impurezas e/ou imperfeições criam estados de energia que somente podem ser identificados depois de irradiados, quando são ocupados por uma concentração de elétrons em desequilíbrio. Este desequilíbrio pode ser causado por uma excitação eletrônica ou por um dano por deslocamento pós-irradiação. As irradiações com fótons de alta energia (radiação eletromagnética) criam preferencialmente excitações enquanto irradiações com partículas carregadas (feixe de elétrons) aumentam o número de defeitos criados por deslocamento de átomos, apesar do processo de ionização continuar acontecendo [31].

A energia armazenada por excitação eletrônica cria o par elétron-buraco, denominado de *éxciton*, que depois se recombina gerando outro fóton. Estes defeitos eletrônicos produzem fenômenos ondulatórios que não podem ser localizadas dentro da amostra e podem resultar em uma energia de migração depois da absorção. Cada carga (elétron e buraco) pode ser submetida a vários ciclos de armadilha e captura antes de ser estabilizada por um centro de luminescência. Cada carga se torna localizada nestes sítios específicos da rede e armazena parte da energia da radiação absorvida [11].

Uma maneira de aumentar intencionalmente o número de armadilhas é o processo de dopagem que favorece a localização destes defeitos eletrônicos na amostra [10]. Os dopantes são elementos que são adicionados à estrutura cristalina de forma a gerar defeitos que

funcionam como armadilhas. Nestas armadilhas pode ocorrer a repulsão coulombiana entre a molécula e os íons adjacentes oriundos do dopante, e assim, provocar o desequilíbrio eletrônico a partir desta configuração instável [32].

Quando o cristal é exposto a uma energia externa, superior ao seu estado fundamental, os íons adjacentes do dopante que estão sobressalentes movimentam-se na amostra em direção à molécula para se recombinarem. Dessa forma, a excitação eletrônica, é transferida diretamente para a rede cristalina [32].

2.2.2 Termoluminescência e luminescência opticamente estimulada

Materiais TL e OSL são definidos por três premissas:

- Ser um isolante ou semicondutor;
- Possuir capacidade de armazenar energia durante sua exposição à radiação; e
- A emissão luminescente deve ser estimulada com o aquecimento do material ou por uma fonte óptica em se tratando da OSL.

Na dosimetria emprega-se amplamente o princípio da TL e OSL com o objetivo central de associar a quantidade de luz emitida após aquecimento ou estimulação óptica à dose de radiação à qual o material foi exposto [28]. A **Fig. 2.4**, ilustra o processo em que se estabelece a base para o uso prático da OSL para detecção e medida de radiação ionizante.

Na **Fig. 2.4(a)**, apresentamos um detector quando exposto à radiação ionizante. A energia depositada pela radiação ionizante resulta em excitação e ionização. Assim elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução onde podem mover-se livremente pelo cristal, deixando para trás um buraco que pode também mover-se livremente pela banda de valência.

Após a irradiação têm-se o período de latência, representado por **Fig. 2.4(b)**, caracterizado por concentrações metaestáveis de elétrons e buracos armadilhados. Se o poço potencial associado aos centros de armadilhas for suficientemente profundo, a probabilidade das cargas armadilhadas escaparem por indução térmica será insignificante à temperatura ambiente.

Essa relativa concentração estável de elétrons e buracos armadilhados está relacionada à energia absorvida pelo cristal durante o processo de excitação, que corresponde à dose

absorvida da radiação incidente, representando a informação latente sobre o campo de radiação[28].

A **Fig. 2.4(c)** exemplifica que a informação armazenada no detector OSL pode ser obtida através de uma estimulação óptica. Um fóton com determinado comprimento de onda ($\lambda_{estim.}$) estimula o elétron para a banda de condução. Uma vez na banda de condução o elétron se encontra livre para ser rearmadilhado ou recombinar-se com um buraco numa armadilha de buraco. A recombinação do elétron na armadilha de buraco resulta na emissão de fótons (λ_{OSL}). Nesse caso a armadilha de buraco é chamada de centro de recombinação[29].

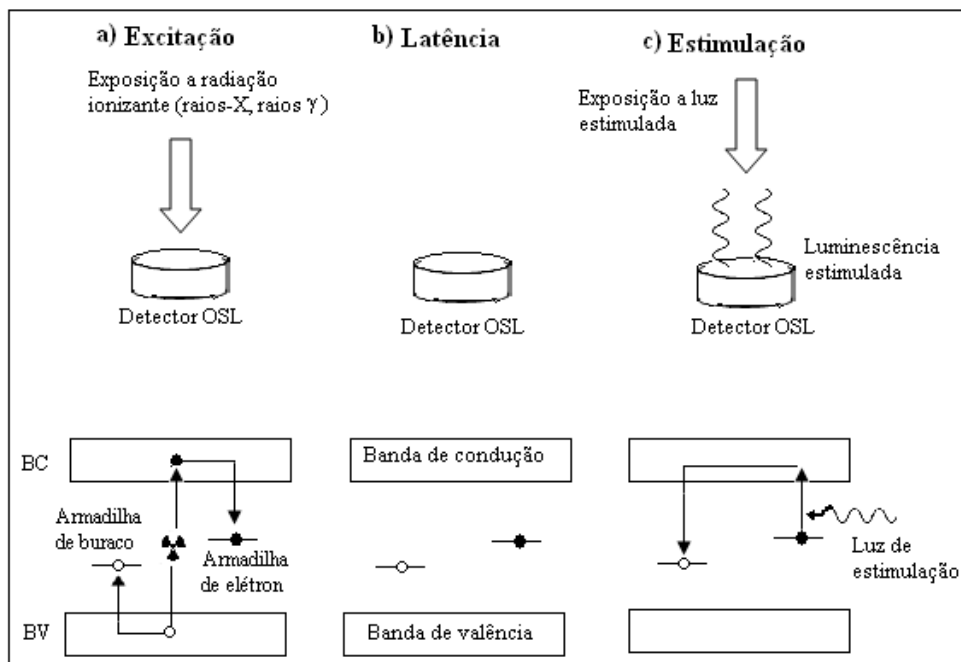


Figura 2.4 – Diferentes estágios envolvidos no processo OSL: **(a)** Excitação do detector OSL por radiação ionizante criando elétrons livres (•) e buracos (○); **(b)** Período de latência caracterizado por concentrações metaestáveis de elétrons e buracos capturados nos defeitos do cristal e **(c)** estimulação do detector com luz. [29].

2.2.3 Centros de Luminescência

Os centros de luminescência são formados pelos chamados centros H e centros F. O centro H é relacionado a um átomo intersticial que se forma devido ao movimento efetivo dos íons em sequenciais colisões de substituições pela introdução de íons dopantes ou impurezas existentes na rede cristalina. Já o centro F corresponde a um buraco em uma armadilha de elétron [29].

Em cristais puros ou dopados o equilíbrio termodinâmico só é atingido se há uma concentração de defeitos intrínsecos na estrutura do material. Um dos principais defeitos intrínsecos são as vacâncias que estão presentes em materiais como os halogenetos alcalinos [11].

Em cada temperatura, o equilíbrio termodinâmico pressupõe uma concentração de pares de vacâncias de ânions e cátions. A vacância de ânion gera uma região de carga positiva propícia para acomodar um elétron, ou um estado localizado capaz de capturar um elétron daí o nome armadilha de elétron [10].

O termo estado localizado é usado para realçar que o elétron tem seu movimento limitado a uma região em torno da vacância aniônica por ter sido capturado nesta posição, perdendo mobilidade na rede, sendo preciso o fornecimento de energia para liberá-lo. A energia deste estado é menor do que a energia da banda de condução e muito maior do que a energia da banda de valência. Os elétrons mais externos dos ânions vizinhos às vacâncias de cátions estão mais fracamente ligados do que os dos demais ânions localizados mais distante das vacâncias catiônicas, encontrando-se menos ligados do que os demais. Estes elétrons geram outro estado energético possível para o cristal. No equilíbrio termodinâmico este estado está ocupado. Quando desocupado, sem elétron, pode-se dizer que este estado está ocupado por um buraco [29].

A presença do dopante na amostra contribui para o efeito TL e a sua quantidade determina a probabilidade de ocorrer o efeito TL, o que não quer dizer necessariamente que quanto maior a porcentagem de impureza maior será sua radiosensibilidade. Por isso existem inúmeros estudos sobre o assunto que buscam adicionar quantidades controladas do dopante em meio aos defeitos intrínsecos não controláveis e assim são avaliadas se as propriedades desejáveis foram alcançadas [29].

Nessa perspectiva, quando a radiação ionizante interage com os elétrons de um material termoluminescente, esta cede energia aos mesmos que são capturados pelas armadilhas. Caso o material seja submetido a um aquecimento, os elétrons armadilhados adquirem energia térmica suficiente para retornar à banda de condução, onde podem se movimentar livremente pelo cristal até serem capturados novamente por armadilhas ou recombinados com os centros de elétron ou buraco, fazendo com que percam energia nos centros de luminescência. Se a recombinação ocorre com a emissão de luz, a diferença de energia entre esses dois níveis

(estado ligado e estado de condução) é emitida através de fótons com energia na faixa da luz visível (da ordem de 1,77 e 3,11eV) e uma curva de emissão pode ser observada.

Em ambos os casos o elétron deixa o estado de maior energia para retornar ao estado estável, podendo o material ser reaproveitado várias vezes sem que haja perda de sensibilidade TL ou OSL. Após o processo de leitura do material TL ou OSL é necessário que haja um tratamento térmico ou óptico para que um maior número de defeitos, isto é, um maior número de átomos aceitadores de elétrons, fique disponível para o próximo processo de irradiação. Esse tratamento varia com o tipo de material utilizado[11].

Quanto ao processo de recombinação elétron-buraco, ele é probabilístico. Para que o processo se torne viável é necessário que a energia vibracional da rede (gerada por energia externa) seja maior que a energia de ativação. A **Equação 2.1**, mostra a probabilidade da ocorrência dessa excitação térmica.

$$p(T) = s(T)e^{(-E/kT)} \quad (2.1)$$

Nesta equação $p(T)$ é a probabilidade de ocorrência do evento, $s(T)$ o fator de frequência relacionado com o módulo vibratório da rede cristalina, E é a energia de ativação, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura. Deste modo é possível concluir que haverá maior probabilidade dos elétrons ganharem energia suficiente para escapar da armadilha quando ocorre um aumento da temperatura [33].

2.2.4 Modelos matemáticos para a termoluminescência

A emissão de luz por uma amostra sob aquecimento controlado pode ser descrita por expressões matemáticas. Durante o aquecimento, a grandeza monitorada é a luz TL emitida que é convertida em corrente elétrica pela válvula fotomultiplicadora. Desta forma, pode ser estabelecida uma relação entre a intensidade luminosa e a dose de irradiação. Essa grandeza em geral é monitorada em função da temperatura (emissão TL) ou do comprimento de onda (espectro TL)[34].

Os maiores avanços sobre os materiais luminescentes ocorreram próximos a 1930, quando um método para calcular a energia de liberação do elétron preso a uma armadilha (E) foi proposto por Urbach, como mostrado na **Equação 2.2**.

$$E = \frac{T_m}{500} \quad (2.2)$$

Onde T_m é a temperatura do pico de máxima intensidade em Kelvin. As menores energias de liberação de elétrons E são da ordem de elétrons volts.

Em 1945, Randall e Wilkins foram os primeiros a desenvolverem uma expressão analítica para explicar o processo TL (**Equação 2.3**). Eles consideraram a hipótese de que a probabilidade de rearmadilhamento do elétron durante o período de excitação térmica pode ser considerada nula. Nesta suposição as armadilhas seriam monoenergéticas e a intensidade TL (I_{TL}) deve ser proporcional à variação da concentração dos elétrons armadilhados (n) [35].

$$I_{TL} = ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.3)$$

Neste modelo, a liberação de carga ocorre por meio de deslocamento das cargas entre as bandas de energia e os centros de recombinação. Para um processo de primeira ordem, a fração de esvaziamento dessas armadilhas deve ser proporcional ao número de elétrons armadilhados. Para n elétrons com fator de frequência s num dado instante t têm-se:

$$-\frac{dn}{dt} = ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.4)$$

onde $dn/dt \propto n$ representa uma relação de primeira ordem.

Integrando-se de $t = 0$ até t e utilizando uma taxa de aquecimento β constante:

$$T(t) = T_0 + \beta \longrightarrow dT = \beta dt \quad (2.5)$$

obtem-se a expressão para o modelo cinético de primeira ordem proposta por Randall-Wilkins para a intensidade TL:

$$I_{TL} = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] \quad (2.6)$$

onde n_0 é a concentração inicial de elétrons armadilhados em $t = 0$ e T' é a variável de integração que representa a temperatura.

Quando se compara curvas TL obtidas com diferentes taxas de aquecimento e representadas por contagens por unidade de tempo, é esperado que ambas as curvas possuam a mesma área, pois deve ocorrer o mesmo número de recombinação durante o processo de leitura. Uma importante característica das curvas TL de cinética de primeira ordem é que a posição do pico mantém-se fixa quando varia a concentração inicial de elétrons nas armadilhas, ou seja, a posição do pico de emissão é independente da dose absorvida e da aplicação de tratamentos térmicos [35].

Após o modelo de Cinética de primeira ordem outros modelos surgiram, assim como o modelo proposto por Garlick e Gibson (1948) que descreve um modelo no qual consideraram que o rearmadilhamento é prioritário em relação à recombinação, sendo este modelo nomeado como modelo cinético de segunda ordem [36]. A **Equação 2.7**, mostra a expressão de intensidade TL dada pelo modelo de segunda ordem.

$$I_{TL} = \left(\frac{n_0^2}{N}\right) s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + \left(\frac{n_0 s}{\beta N}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^{-2} \quad (2.7)$$

Na equação acima $dn/dt \propto n^2$ representa uma relação de segunda ordem.

As diferenças entre os modelos de primeira e de segunda ordem são: a posição do pico move-se para temperaturas maiores quando se varia a concentração inicial de elétrons armadilhados n_0 . Este comportamento pode ser explicado através da hipótese de que ocorre mais captura que recombinação de elétrons, dessa forma, há um atraso na emissão TL, pois diferente do modelo de primeira ordem, elétrons que estão na banda de condução são recapturados pelas armadilhas antes de recombinarem-se, o que causa emissão TL à temperaturas mais altas e curvas mais simétricas [35].

Anos após o conhecimento do modelo cinético de segunda ordem, May e Partridge (1964) propuseram uma equação empírica que ficou conhecida como cinética de ordem geral.

Em suma ela se aplica quando uma curva de emissão não se encaixa, nem na cinética de primeira ordem e nem na de segunda. Por isso para cinética de ordem geral se considera as expressões de intensidade referidas pelas hipóteses de Randall - Wilkins (1945) e Garlick – Gibson (1948) [37]. Expressa por:

$$I_{TL} = n^b s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.8)$$

onde s' tem dimensões de $n^{3(b-1)}s^{-1}$ e b é definido como parâmetro de ordem geral ($1 < b < 2$) [37]. A integração dessa equação para $b \neq 1$, produz:

$$I_{TL} = s'' n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + \left((b-1) \frac{s''}{\beta} \right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (2.9)$$

onde $s'' = s' n_0^{(b-1)}$. Promover um significado para a mudança do parâmetro s' com relação à ordem cinética foi uma das principais complexidades para o desenvolvimento da equação de ordem geral. Para superar essa dificuldade Rasheedy (1993) introduziu uma modificação na **Equação 2.8**, resultando em:

$$I_{TL} = -\frac{dn}{dt} = \left(\frac{n^b}{N^{b-1}} \right) s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.10)$$

que se reduz às equações de 1ª e 2ª ordem quando $b = 1$ e $b = 2$. A integração da **Equação 2.10** resulta:

$$I_{TL} = n_0^b s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) N^{(1-b)} \left[1 + \frac{s(b-1)(n_0/N)^{(b-1)}}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (2.11)$$

Removendo, dessa forma, a dificuldade de interpretação do s' [38].

2.2.4.1 Método para calcular Energia de ativação (E) e fator de frequência (s) das curvas de emissão TL

Como visto, há vários parâmetros que caracterizam um pico TL na curva de emissão de um material. A máxima temperatura do pico (T_m) e a altura do pico, que corresponde a máxima intensidade TL (I_m) em T_m , são obtidos diretamente da curva de emissão. Para se obter os

parâmetros E e s , são necessárias medidas adicionais. Há vários métodos para se obter os valores de energia de ativação (E) e fator de frequência (s) das curvas de emissão TL. Dentre estes métodos há o método de subida inicial, T_{stop} e $T_m - T_{stop}$, método por várias taxas de aquecimento, método por forma de pico e o método Deconvolução.

Para se obter os parâmetros como energia de ativação contamos com a colaboração do departamento de química da faculdade de ciências dos materiais da Universidade de Tiaret na Argélia. Os parâmetros foram calculados usando o método da forma de pico dado por Chen (1997) [39].

2.2.4.1.1 Método da forma do pico

No início da curva de emissão luminescente a termoluminescência é proporcional a $\exp(-E/kT)$, independentemente da ordem de cinética. Esta dependência da temperatura continua até que o número de elétrons que permanecem armadilhados decresça significativamente. Considerando a **equação 2.6**, quando T está próximo de T_0 , o argumento do segundo expoente é pequeno, porém a segunda função exponencial tende a 1 e a equação da intensidade fica da seguinte forma:

$$I(t) = n_0 s e^{\frac{-E}{kT}} \quad (2.12)$$

Grossweiner (1953), substituiu a integral não exata da **Equação 2.13** pela expansão em séries, como mostrado na **Equação 2.14** [40]:

$$\int_{t_0}^T \underbrace{e^{-E/kT} dT}_{\text{não exata}} = \underbrace{F(E, T)}_{\text{série matemática}} \quad (2.13)$$

$$F(E, T) = T e^{-E/kT} \sum_{q=1} \left(\frac{kT}{E} \right)^q (-1)^{q-1} q! \quad (2.14)$$

Para grandes valores de q , o termo $\left(\frac{kT}{E} \right)^q$ fica desprezível, utilizando só os primeiros valores de q e sabendo que $I(T_1) = \frac{1}{2} I(T_m)$, como representado na **Fig. 2.5**.

Os picos TL seguem equações de cinética de 1ª ou 2ª ordem ou ordem geral. A área abaixo da primeira metade pode diferir da segunda metade e a relação de medidas (δ/ω) define a ordem de cinética, como apresentados na **Fig. 2.5**.

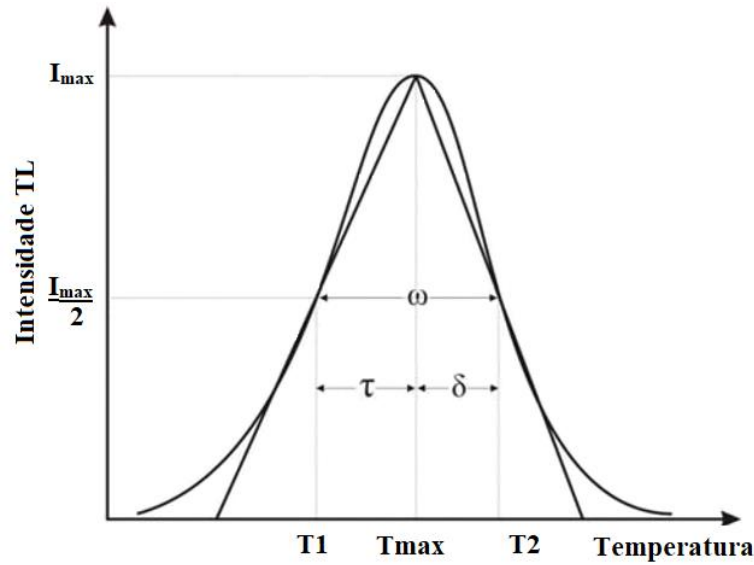


Figura 2.5 - Curva TL com identificação de parâmetros utilizados no método Forma de Pico.

Para energia de ativação calculada com a cinética de primeira ordem tem-se:

$$E = \frac{1,41kT_mT_1}{\tau} \quad (2.15)$$

Grossweiner determinou o valor de 1,51 para a **equação 2.15** utilizando só o primeiro termo da expansão (**equação 2.14**), mas Dussel & Bude (1967) trocaram o coeficiente para 1,41 utilizando mais termos da expansão [40; 41].

Lushchik (1956) com uma taxa de aquecimento constante β e considerando a área do triângulo, como exemplificado na **Fig. 2.5**, encontrou a **equação 2.16**: [42]

$$\frac{2\sigma \cdot I(T_m)}{2} = \sigma \cdot I(T_m) \quad (2.16)$$

por outro lado:

$$n_m = \int_{t_m}^{\infty} I dt \quad (2.17)$$

$$\underbrace{\beta n}_{\text{quantidade de } e^- \text{ aprisionados}} = \underbrace{\int_{t_m}^{\infty} I(t) dt}_{\text{área da segunda metade da curva TL}} \quad (2.18)$$

a partir da **equação 2.16** e **2.18**, tem-se:

$$\beta n = \delta I(T_m) \quad (2.19)$$

Utilizando a equação de Chen & McKeever (1997) tem-se [39]:

$$\beta \frac{E_t}{kT_m^2} = s \exp \left\{ \frac{E}{kT_m} \right\} \quad (2.20)$$

e assim pode-se obter a equação da energia para cinética de primeira ordem:

$$E = \frac{kT_m^2}{\delta} \quad (2.21)$$

para a cinética de segunda ordem:

$$E = \frac{2kT_m^2}{\delta} \quad (2.22)$$

e segundo Chen (1969) para o caso de ordem geral tem-se [43]:

$$E = c_\alpha \left(\frac{T_m^2}{\alpha} \right) - b_\alpha (2kT_m) \quad (2.23)$$

Onde α corresponde a: $\omega = T_2 - T_1$, $\tau = T_m - T_1$ e $\delta = T_2 - T_m$.

T_m é a temperatura do pico de máxima intensidade, T_1 e T_2 , respectivamente, são as temperaturas de cada lado do pico medidas a meia altura da intensidade TL e K é a constante de Boltzmann ($K = 8,6 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$). As constantes são obtidas pela **Tabela 2.3**.

Tabela 2.3 - Os valores das constantes c_α e b_α utilizados na equação 2.23 para calcular as energias de ativação através do método da forma do pico [30].

Parâmetros	c_α	b_α
τ	$1,51+3(\mu_g-0,42)$	$1,58+4,2(\mu_g-0,42)$
δ	$0,976 + 7,3(\mu_g-0,42)$	0
ω	$2,52 + 10,2(\mu_g-0,42)$	1

O fator de simetria é igual a:

$$\mu_g = \frac{\delta}{\omega} \quad (2.24)$$

Se $\mu_g = 0,42$, tem-se uma curva de emissão TL de cinética de primeira ordem. Se $\mu_g = 0,52$, tem-se uma curva TL de cinética de segunda ordem e para $0,42 < \mu_g < 0,52$, trata-se de cinética de ordem geral.

2.3 Estrutura Cristalina

Estruturas cristalinas são arranjos regulares, tridimensionais, de átomos no espaço. Esta regularidade com que os átomos se agregam nos sólidos decorre de condições geométricas impostas pelos átomos envolvidos, pelo tipo de ligação atômica e pela compactidade. As estruturas cristalinas observadas nos sólidos são descritas pelo conceito geométrico como rede espacial, e podem ser explicadas pela maneira como os poliedros de coordenação se agrupam, a fim de minimizar a energia do sólido [33].

Os fatores que determinam esta agregação e possibilitam que um grupo de átomos se cristalice em uma estrutura são descritos ao considerar um arranjo ideal de maior estabilidade, cujos fatores estão relacionados com a minimização da energia por unidade de volume, preservando a neutralidade elétrica, satisfazendo a direcionalidade e o caráter discreto, que ocorre apenas em um intervalo, de todas as ligações covalentes, minimizando a forte repulsão íon-íon, agrupando, por conseguinte, os átomos o mais compactamente possível. Cada estrutura cristalina é baseada numa das possíveis redes espaciais formadas de arranjos nos pontos idênticos no espaço [44].

Uma rede espacial é um arranjo infinito, tridimensional de pontos, em que cada ponto, ou nó da rede, tem vizinhanças idênticas, e podem ser arranjos de 14 modos diferentes, chamados de redes de Bravais. Essas redes são agrupadas em sete sistemas de acordo com o tipo de estrutura unitária: cúbico, hexagonal, triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal e trigonal. Como a estrutura do cristal perfeito é um agrupamento regular de átomos, distribuídos numa rede espacial, os arranjos atômicos podem ser descritos completamente pela especificação das posições dos átomos num modelo unitário repetitivo da rede espacial, denominado de célula unitária. Entretanto, a rede tridimensional dos cristais não é perfeita, apresenta descontinuidades da rede espacial, muitas das propriedades importantes dos materiais policristalinos são determinadas pelas várias imperfeições (defeitos) da rede nelas existentes [33].

A luminescência exibida por certos materiais quando expostos à radiação é dependente da estrutura cristalina, pois é esperado que a estrutura do material apresente defeitos para que a energia seja armazenada e posteriormente possa ser liberada [31; 45].

2.3.1 Estrutura perovskita

Os óxidos do tipo perovskita possuem estrutura ideal cúbica e são representados por uma fórmula geral do tipo ABO_3 , em que A são íons com raios maiores, com número de coordenação 12 e ocupam os vértices do cubo, podendo ser metais alcalinos, alcalinos terrosos e/ou outros íons grandes como lantânio (La) e chumbo (Pb). Os íons B são íons com raios menores, com número de coordenação 6, ocupando posições octaédricas no centro do cubo, formados por metais de transição e pós-transição como níquel (Ni) e alumínio (Al). Nessa fórmula O se refere a átomos de oxigênio, que ocupam as faces do cubo. [33].

A estrutura perovskita pode ser constituída por várias formas distintas tais como os zirconatos ($SrZrO_3$), titanatos ($PbTiO_3$), aluminatos ($LaAlO_3$), dentre outros. Podem apresentar fórmulas estequiométricas $A^{3+} B^{3+} O_3$, como no $LaAlO_3$, ou $A^{2+} B^{4+} O_3$, como no $PbZrO_3$. Na **Fig. 2.6** mostramos o esquema de distribuição dos íons na estrutura cristalina a partir dos octaedros de oxigênio [47].

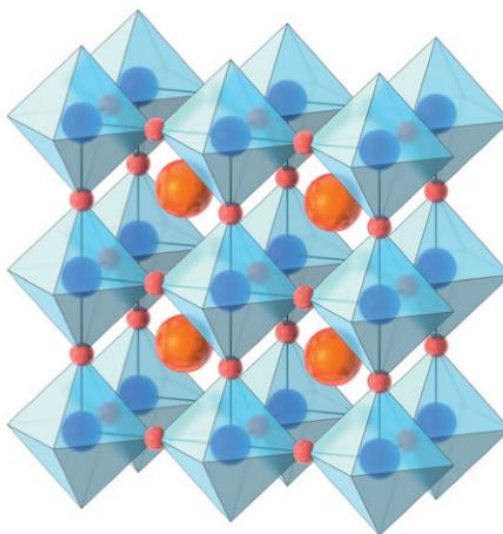


Figura 2.6 – Esquema de uma estrutura perovskita. Esfera laranja indica o sítio A; esfera azul indica sítio B e esferas vermelhas indicam anion oxigênio formando um octaedro ao redor de átomos B[44].

Cerâmicas perovskitas são materiais de variada aplicação tecnológica devido às suas propriedades elétricas e magnéticas, que abrangem características físicas desde isolantes até semicondutores, cristais ferroelétricos e supercondutores de alta temperatura crítica. Dentre outras propriedades vêm recebendo também grande atenção devido à sua estrutura cristalina ser muito tolerante a vários tamanhos de cátions em ambas as posições A e B da estrutura cristalina. Deste modo, cátions aliovalentes podem ser difundidos em ambos os sítios e consequentemente vacâncias de oxigênio são geradas para compensar a carga dos íons substituídos [44; 47].

O interesse por estes materiais aumentou significativamente após a descoberta de emissão fotoluminescente por perovskitas como consequência do grau de desordem estrutural. A grande maioria das propriedades fundamentais está relacionada a distorções na rede cristalina dessa estrutura, impulsionadas pela presença de vacâncias de oxigênio, que permitem mudanças de coordenação local na rede, ou pela introdução de dopantes que substituem parcialmente os átomos A ou B numa dada proporção gerando novos estados eletrônicos, de acordo com a energia do seu campo ligante [46; 48].

2.3.2 Aluminato de lantânio (LaAlO_3)

O aluminato de lantânio possui propriedades elétricas, ópticas, estabilidade química e térmica, com ponto de fusão em 2180 °C. Essas características conferem ao aluminato de lantânio um grande potencial para aplicações em diversas áreas [44; 47]. Trabalhos experimentais demonstram que o aluminato de lantânio pode ser uma alternativa ao dióxido de silício (SiO₂) em dispositivos microeletrônicos [44; 49]. Dentre outras aplicações está sua utilização como substrato de materiais semicondutores, transistor semicondutor metal-óxido complementar e materiais de eletrólito para pilhas de combustível de óxido sólido [47; 50; 51].

LaAlO₃ têm propriedades luminescentes reconhecidas quando são dopados com íons terras raras devido a alta eficiência de emissão proporcionada. Alguns íons terras raras utilizados são Sm³⁺, Eu³⁺, Pr³⁺, Yb³⁺ e Tb³⁺, estes são estudados e aplicados em dispositivos ópticos [45; 46; 52].

A estrutura perovskita por ser bastante complexa, apresenta muitos defeitos que aliados às impurezas introduzidas em sua rede, torna o material interessante para o estudo; isso porque a incorporação de impurezas ou a formação de defeitos na rede cristalina introduz níveis de energias metaestáveis localizados na banda proibida do material [44; 46].

Embora aplicações para o aluminato de lantânio sejam exploradas há décadas, a primeira investigação sobre a utilização de LaAlO₃ para dosimetria foi reconhecida em 2011 por meio de um trabalho realizado pela colaboração do Instituto de Química Inorgânica de Moscou (IGIC) e o Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) [53]. Neste trabalho o aluminato de lantânio monocristalino dopado com cério e disprósio (LaAlO₃:Ce, Dy) foi investigado para aplicações em dosimetria das radiações. Nesta estrutura, íons de lantânio ocupam posições intersticiais na rede cristalina, e uma pequena porção destes é substituída por íons terras raras opticamente ativos, cério (Ce³⁺) e disprósio (Dy³⁺). Estes cristais apresentaram excelente resposta termoluminescente para campos de radiação UV mesmo quando comparado com o óxido de zircônio, um dos materiais dosimétricos mais sensíveis para radiação UV [5].

Um segundo estudo realizado no CDTN teve como objetivo a síntese e caracterização da sensibilidade termoluminescente do aluminato de lantânio puro e dopado com carbono para radiação X, gama e ultravioleta. A rota de síntese foi o método de reação do estado sólido a partir do óxido de lantânio e óxido de alumínio. No estudo foi evidenciado que a síntese foi eficiente na obtenção de LaAlO₃. Os resultados mais promissores foram quanto a sensibilidade do material à radiação ultravioleta atribuídos a amostras puras e dopadas com 0,1 % de carbono [6; 53].

Outro estudo reportou recentemente resultados experimentais sobre características termoluminescentes do aluminato de lantânio dopado com praseodímio (Pr) obtido pelo método de Pechini. No trabalho os autores concluem que $\text{LaAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$ pode ser aplicado em dosimetria da radiação UVC [54].

2.4 Óxido de lantânio (La_2O_3)

O óxido de lantânio (La_2O_3) é um catalisador altamente básico, que pode ser usado tanto sozinho quanto em combinação com outros óxidos sólidos para catalisar diferentes reações de transesterificação (processo de obtenção de um éster a partir de outro éster com álcool). Além da transesterificação, Hattori e colaboradores realizaram diversas reações orgânicas importantes com uma variedade de catalisadores incluindo La_2O_3 . Algumas de suas aplicações incluem reações de tratamento dos escape de gases, oxidação parcial de metano, reforma seca do metano e reações de transição de vapor de água [55; 56].

Na literatura é referenciado que La_2O_3 é higroscópico e rapidamente é convertido para hidróxido de lantânio $\text{La}(\text{OH})_3$ em atmosfera úmida. A desidroxilação de $\text{La}(\text{OH})_3$ ocorre em dois estágios: a 357 °C inicia a formação progressiva da fase oxi-hidróxido de lantânio [$\text{LaO}(\text{OH})$], a 497 °C se observa a fase La_2O_3 , que, por sua vez, retorna a $\text{La}(\text{OH})_3$ novamente à temperatura ambiente em apenas 24 horas [57; 58; 59]. A reação deve ser realizada sob condições anidras para manter a fase La_2O_3 , o que o torna inconveniente devido à necessidade de maior cuidado nas condições de manuseio. O hidróxido de lantânio é um hidróxido básico importante e de forma similar ao La_2O_3 , tem grande utilidade em várias aplicações ópticas, catalíticas e magnéticas, sendo estável à temperatura ambiente [60; 61].

A sensibilidade de detectores termoluminescentes à base de óxido de lantânio foi reportado pela primeira vez por C. Soliman e M.A. Hussein, 2010. No trabalho foram apresentados resultados preliminares de estudos das características termoluminescentes de La_2O_3 após irradiação beta, gama e ultravioleta. Eles concluíram que La_2O_3 mostrou-se promissor para a detecção de radiação ultravioleta [62]. De acordo com Fleming et al.(2010), é provável que o óxido de lantânio estudado por Soliman (2010) seja, na verdade, o hidróxido de lantânio, uma vez que, no artigo as condições de armazenamento mencionadas não são suficientes para evitar a hidratação do óxido [57]. Alguns trabalhos já citados reportam o

cuidado de manuseio do óxido de lantânio de modo a evitar a hidratação para a fase hidróxido[57; 59].

2.5 Óxido de alumínio

O óxido de alumínio (Al_2O_3), popularmente conhecido como alumina, é um dos representantes mais destacados do grupo de materiais cerâmicos avançados apresentando uma série de propriedades que favorecem o seu uso comercial, são essas: alta dureza, boa resistência ao desgaste, excelente estabilidade contra o ataque químico e oxidação e boa estabilidade térmica. Por suas qualificações tecnológicas e viabilidade econômica crescente, a alumina é utilizada em processos industriais [27].

A alumina apresenta fases cristalinas diferentes (α , β e γ) que são variantes estruturais, também denominadas aluminas de transição. Porém, para suas aplicações, a alumina na fase cristalina alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) é a mais utilizada, uma vez que é quimicamente mais estável e resistente em comparação às outras aluminas de transição[10; 31].

Uma importante aplicação está na dosimetria das radiações, como o dosímetro comercial TLD 500. É um monocristal de óxido de alumínio, que conforme patentes é dopado com carbono durante a etapa de crescimento do cristal pelo método Czochralski[10]. Esse dosímetro vem sendo utilizado para dosimetria pessoal e ambiental em diversos países, devido à sua alta sensibilidade para doses baixas em uma faixa de dose de 0,5 μGy a 1Gy. Isso representa uma sensibilidade cerca de 60 vezes maior que o TLD100, o dosímetro comercial mais utilizado no mundo, composto por fluoreto de lítio (LiF:Mg,Ti)[11].

A alumina alfa dopada com carbono ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$) como material termoluminescente, teve seu primeiro detector de alta sensibilidade baseado em cristais com defeitos aniônicos e impurezas dos centros de captura de buracos, desenvolvido e produzido pelo Instituto Politécnico Urals (UPI) de Moscou, na forma de monocristal, em 1990 [27]. Passados três anos, mais de 300 mil detectores começaram a ser produzidos anualmente em Ekaterinburgo e são largamente usados na Rússia, Ucrânia, França, EUA e outros países para dosimetria pessoal e ambiental. Também começaram a ser vendidos pela Victoren, Inc. através da Joint Venture Lalks em Latvia como TLD-500 [23; 32]. Com a crescente demanda, a obtenção do dosímetro TL $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ foi realizada também por outras empresas, tais como a Rados da Finlândia e a

Bicron-NE (Harshaw) nos Estados Unidos [11]. Entretanto, tanto a metodologia quanto os níveis de dopagens de carbono utilizados por estes fabricantes, são protegidos por patentes internacionais.

2.6 Métodos de síntese

Diferentes métodos de preparação e propriedades de vários materiais termoluminescentes vêm sendo estudadas. Verificou-se que óxidos metálicos dopados constituem uma classe de fósforos termolumiscentes promissores [27].

O aluminato de lantânio (LaAlO_3) tem uma estrutura do tipo perovskita e, devido às suas propriedades, atraiu muita atenção nos últimos anos para inúmeras aplicações. As características que mais se destacam são: boas propriedades dielétricas, excelente estabilidade térmica e química com alto ponto de fusão de 2180°C , durabilidade mecânica e propriedades eletrônicas e ópticas [44].

Diferentes métodos de preparação do aluminato de lantânio são propostos na literatura. Algumas sínteses se mostram mais interessantes quando se estuda uma determinada propriedade do material, isso porque, de acordo com o método de síntese e dopagem do LaAlO_3 , ele apresenta características favoráveis a uma aplicação específica. Quanto à luminescência, por exemplo, são relatadas sínteses de LaAlO_3 pelos métodos: Pechini, processo sol-gel, combustão, hidrotérmico, Czochralski, dentre outros [44; 63; 64; 65].

Cada um desses métodos são estudados para descrever as melhores propriedades alcançadas, sejam: óticas, estabilidade das fases, tempo de luminescência, tipos de emissão e transições que ocorrem no material, assim como a variação da luminescência de acordo o tamanho do cristal [66]. Cada método apresenta suas vantagens e desvantagens, mas, embora resultados promissores sejam reportados para diferentes rotas de síntese, o método de reação do estado sólido a altas temperaturas tem demonstrado para LaAlO_3 , que sua sensibilidade à radiação ultravioleta é bastante relevante em relação aos outros métodos mencionados na literatura [5; 54]. Esses resultados foram reportados na dissertação de mestrado [6] e também constam nos artigos de referência que compõem no Apêndice I e II deste trabalho [53; 67].

2.6.1 Reação do estado sólido

Atualmente existem diversas rotas de síntese para o processamento de cerâmicas, dentre elas a síntese de mistura de óxidos, ou também chamada, reação do estado sólido, tem sido uma das mais empregadas. Esta rota consiste na reação direta, no estado sólido, de uma mistura homogênea dos materiais precursores (Al_2O_3 e La_2O_3), que são submetidos a processos de aquecimento para que a reação seja acelerada, formando uma nova fase entre os pós precursores. As condições essenciais que devem ser controladas para que a síntese de estado sólido seja bem sucedida são o tempo e a temperatura de reação e o tamanho das partículas dos reagentes [27; 66].

Tradicionalmente, LaAlO_3 é preparado por reação de estado sólido a partir do Al_2O_3 e La_2O_3 numa faixa de temperatura de 1500 - 1700 °C. No entanto, esse método típico sofre deficiências inerentes ao tratamento térmico de alta temperatura como por exemplo a dificuldade no controle do tamanho dos grãos [66].

De acordo a literatura para o método de reação do estado sólido são relatadas como dificuldades encontradas no processo: a alta temperatura de reação, partículas de grande tamanho, grau limitado de homogeneidade química, baixa temperatura de sinterização e baixa área superficial. Assim, extensivas investigações têm sido realizadas com o objetivo de obter amostras mais homogêneas e finas a baixas temperaturas, usando numerosos processos químicos levando a outras rotas de síntese [27; 66].

Mesmo com pontos negativos, a simplicidade de execução e baixo custo de fabricação são algumas das vantagens desse tipo de método que, com otimização, apropriada, podem resultar em perovskitas monofásicas de alta qualidade que podem ser usadas em diferentes aplicações. Nessa perspectiva, para este trabalho optamos pela síntese por meio da técnica de reação do estado sólido, pois apesar de suas desvantagens é de simples obtenção. Atualmente, o grupo de pesquisa da área de materiais do CDTN possui domínio e experiência na obtenção de materiais cerâmicos por este método, além de toda a infraestrutura necessária de laboratório para a execução da síntese.

2.7 O processo de dopagem

O processo de dopagem em um dado material significa introduzir intencionalmente átomos de impurezas em sua rede espacial de modo a interferir tanto no número de elétrons livres quanto no número de buracos, pela incorporação de impurezas doadoras ou receptoras de elétrons. Essa incorporação de impurezas gera a formação de defeitos na rede cristalina introduzindo níveis de energia metastáveis localizados na banda proibida. Esses níveis de energia metastáveis são aqui descritos como armadilhas dosimétricas. Essas armadilhas são constituídas de centros de elétrons e centros de buracos, conforme discutido no **item 2.2**.

Cada dopante atua numa propriedade do cristal com algum fim específico. Além de produzir armadilhas de elétrons e armadilhas de buracos, ocorrem também íons intersticiais e íons de substituição [33].

Pode-se observar que na área da dosimetria das radiações ionizantes concentram-se a maioria dos estudos realizados através da aplicação de dopantes. Dentre os diferentes dopantes existentes, o que obteve maior impacto na área de materiais termoluminescentes foi o carbono, especificamente a sua incorporação na alumina em sua fase alfa (α -Al₂O₃), que por sua vez tornou-se um dos dosímetros TL e OSL mais utilizados em todo o mundo [23; 31].

Por meio de estudos dos centros de armadilhas de impurezas Akselrod e Kortov (1990) investigaram a probabilidade de luminescência e exoemissão observada em cristais de α -Al₂O₃:C com deficiência aniônica. Observaram melhorias das características dosimétricas da alumina pela inclusão intencional de vacâncias de oxigênio na sua estrutura, favorecida pela fusão do α -Al₂O₃ na presença de grafite em fortes condições redutoras. Chegaram à conclusão que impurezas de carbono substituem os íons de alumínio na rede, obtendo-se assim íons carbono divalentes (C²⁺) substituindo íons alumínio trivalentes (Al³⁺). Essa variação de valências, por sua vez, leva a formação dos centros de armadilha de buraco responsáveis pela crescente melhoria das propriedades TL do material [10; 11].

Cabe ainda salientar que uma impureza substitucional irá ocupar a posição de um íon hospedeiro que seja o mais semelhante a ele no aspecto elétrico e dimensional. No caso do carbono como dopante na alumina e no aluminato de lantânio a maior probabilidade é de que ele substitua os íons alumínio.

A regra de solubilidade sólida de Hume Rothery define as características dos átomos do soluto e do solvente, que determinam o grau segundo o qual o soluto se dissolve no solvente [33], são eles:

- Fator de tamanho atômico: A diferença entre os raios atômicos dos dois tipos de átomos deve ser menor que 15%;
- Estrutura cristalina: Preferencialmente, as estruturas cristalinas devem ser as mesmas;
- Eletronegatividade: Preferencialmente, devem ser as mais próximas possíveis;
- Estado de oxidação: Preferencialmente devem ser iguais ou o soluto deve apresentar menor estado de oxidação.

Nessa perspectiva, devido à semelhança estrutural e eletrônica da alumina com o aluminato de lantânio, acreditamos que ocorra o mesmo processo de substituição de íons alumínio por íons carbono na rede cristalina de ambos.

2.8 Sinterização

Sinterização é o termo empregado para definir a consolidação do corpo cerâmico durante o processo de queima, o que implica que dentro dele as partículas irão se unir fortemente e formar um agregado. Na maioria dos casos, sinterização implica também em densificação e fechamento de poros. A microestrutura de um corpo cerâmico depende de suas condições de sinterização e é fator determinante das propriedades físicas deste material [27].

Três estágios distintos são observados no processo de sinterização. No primeiro estágio ocorre o processo de arredondamento das partículas, formação dos pescoços ou dos contornos entre os mesmos, com pouco crescimento de grãos e significativa redução da área superficial livre e da porosidade. No estágio secundário, ocorre acentuado crescimento de grãos e fechamento de poros, acompanhado de densificação. O estágio final é caracterizado pela eliminação de poros residuais e crescimento de grãos com pouca, ou nenhuma, densificação [33].

Uma das finalidades da sinterização é o aumento da resistência mecânica do material, no entanto, é a significativa melhora do sinal TL que é enfatizada pela literatura em relação a materiais dosimétricos. O propósito do material cristalino ser crescido em atmosfera redutora está na indução de uma grande concentração de vacâncias de oxigênio. Quando essas vacâncias são ocupadas por átomos diferentes daqueles da estrutura cristalina, podem ser criadas armadilhas

eletrônicas. Essas armadilhas por sua vez estão relacionadas diretamente à sensibilidade termoluminescente [27].

Quando o óxido de alumínio é sinterizado em atmosfera redutora na presença do dopante carbono, ocorre a incorporação de impurezas C^{2+} aumentando a eficiência de formação dos centros F^+ que contribuem para o aumento da sensibilidade TL. Este desempenho do comportamento TL é resultante da indução da formação de cristais com deficiência aniônica com impurezas nos centros de captura de buracos [11]. A ocupação de vacâncias de oxigênio por dois elétrons acarreta o aumento e/ou formação de centros F neutros, enquanto a ocupação da vacância por um elétron gera uma carga positiva que corresponde ao centro F^+ . Centros F e F^+ são conhecidos por desempenhar um papel importante no aumento da luminescência de materiais como a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. É reportado que um aumento na concentração de centros F^+ na alumina promovem um significativo aumento na sensibilidade TL e OSL do material [10; 23].

2.9 Tratamentos térmicos

O tratamento térmico denominado de recristalização ou recozimento é realizado com a finalidade de reutilizar os materiais TL, liberando quaisquer elétrons presos às armadilhas da estrutura cristalina provocadas pelo dopante, ou mesmo, pelo estresse devido aos processos de síntese. Este tratamento consiste em aquecer o material a temperaturas controladas durante determinado intervalo de tempo, seguido de rápido resfriamento para a temperatura ambiente tornando o material novamente apto para reutilização, sem perda de suas propriedades dosimétricas [11; 32].

Um exemplo prático é referenciado para a alumina alfa produzida pelo método Verneuil onde, após o crescimento do monocristal, é relatada a realização de um tratamento térmico a 950°C ao ar, com duração de 30 minutos, cujo objetivo foi remover cargas de armadilhas profundas [23]. Este mesmo tratamento térmico (950°C ao ar por 30 minutos) foi realizado nas amostras com o objetivo de reduzir o sinal TL residual em decorrência do processo de síntese ser realizado a altas temperaturas e promover um grande número de cargas armadilhadas em níveis profundos.

O *annealing*, embora represente também um recozimento, diz respeito a um processo específico de tratamento térmico realizado antes ou após a irradiação, por um período e temperatura previamente determinados.

O *annealing* pré-irradiação tem o propósito de reestabelecer o equilíbrio termodinâmico entre os defeitos que existem no material antes da irradiação e leitura.

A proposta de *annealing* pós-irradiação consiste em remover picos indesejáveis de baixa temperatura, que podem interferir nos principais sinais dosimétricos.

2.10 Apagamento óptico

O tratamento óptico também conhecido como branqueamento óptico é descrito como a limpeza de sinais referentes a portadores de carga que se encontram em armadilhas e podem ser liberados opticamente a baixas temperaturas, da ordem da temperatura ambiente [68].

Embora o termo branqueamento óptico seja frequentemente utilizado em estudos de centros de cor, onde um cristal após a irradiação com altas doses é submetido a um processo de iluminação a fim de produzir o desvanecimento da cor. Foi em um trabalho intitulado “estudo e desenvolvimento de métodos ópticos para avaliação de dosímetros de alumina”, recentemente desenvolvido no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear que foi desenvolvida uma unidade de apagamento óptico para a limpeza de cargas acumuladas em detectores de estado sólido, sobretudo para detectores do tipo $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, por meio da exposição à luz visível. Os melhores resultados reportados foram para tratamentos com as cores azul e verde [69].

Alguns detectores de alumina utilizados apenas para medições OSL são envolvidos por uma matriz de Politetrafluoretileno (PTFE) e por isso não podem ser tratados termicamente. Assim o branqueamento óptico passa a ser a melhor alternativa de tratamento. Umisedo e colaboradores (2010) recomendam que o espectro de luz utilizado para o branqueamento seja similar ao espectro de luz utilizado para a leitura, a fim de limpar completamente as armadilhas responsáveis pelo sinal OSL. Na literatura há poucas informações disponíveis sobre tratamentos ópticos para esta finalidade, mas nos estudos quando detectores $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ são branqueados com luz amarela, verde e azul os melhores resultados foram reportados quando a luz azul foi utilizada [70].

2.11 Caracterização

2.11.1 Difractometria de Raios X (DRX)

Para caracterização da estrutura cristalina das amostras foi utilizada a técnica de difração de raios X com a finalidade de verificar as fases cristalinas dos pós de partida. Esta técnica consiste na incidência de um feixe de raios X com comprimento de onda λ , de mesma ordem de grandeza do espaçamento periódico da rede cristalina, na superfície da amostra. O feixe é então difratado coerentemente segundo um ângulo θ pelos átomos da estrutura, localizados nos planos cristalográficos d_{hkl} [33]. A condição para a interferência construtiva é descrita pela lei de Bragg, com a seguinte expressão:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.25)$$

onde n é a ordem de difração, que normalmente considera-se 1, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar e θ é o semi-ângulo de difração medido em relação aos raios incidentes.

O sistema de medidas é constituído basicamente de uma fonte policromática de raios X, que passa por um monocromador e incide na amostra a ser estudada e, um detector para coletar os raios difratados. No método do pó, a radiação incide sobre o pó de um espécime triturado. Os raios são difratados pelos cristalitos que estejam orientados aleatoriamente formando um ângulo θ com o feixe e que satisfaçam a equação de Bragg. Cada fase cristalina possui um padrão característico de difração, caracterizado pela posição e intensidade relativa dos picos.

Neste processo é possível verificar os índices cristalográficos do material e compará-los com um modelo padrão internacional de forma a garantir que a estrutura cristalina está mesmo na fase observada. Os dados identificados são comparados com aqueles de referência presentes no banco de dados de difrações de pós da JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). O JCPF foi fundado em 1941, mas em 1978 passou a ser chamado de ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) [71].

Para identificação das fases cristalinas utilizou-se como referência primária o software JADE e os difratogramas dos materiais foram comparados com o padrão de difração de referência obtido do banco de dados de difrações de pós do JCPDS.

Os difratogramas foram obtidos utilizando-se um difratômetro do fabricante RIGAKU, modelo D/MAX- ÚLTIMA, radiação Cu K α , com 2 θ variando de 4 a 80° com passo de 0,02°/seg. Essa técnica é essencial para verificação das possíveis fases existentes entre os materiais. Permite a identificação das fases cristalinas presentes na amostra no decorrer de cada processo executado, em especial, antes e após a mudança de fase que ocorre posterior à sinterização.

2.11.2 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

A espectroscopia no ultravioleta e visível permite identificar os tipos de ligações dos grupos cromóforos presentes em uma amostra, uma vez que cada tipo de ligação absorve e/ou transmite em uma faixa conhecida do espectro. O detector do espectrômetro mede a radiação absorvida de cada ligação e o *software* específico de análise gera um gráfico de absorbância ou transmitância em função do comprimento de onda [72].

O princípio da espectroscopia no UV-Vis encontra-se na excitação de elétrons dos orbitais externos de um átomo por radiação ultravioleta ou visível. Pode ser medida em um espectrofotômetro a transmitância (T), que corresponde a fração da radiação original que passa pela amostra, e a absorbância (A) que representa a fração de radiação original absorvida pela amostra [73].

2.11.3 Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier é baseada nos movimentos vibracionais das moléculas sob efeito da radiação eletromagnética na região do infravermelho. Ao passar por uma molécula, o campo elétrico da radiação eletromagnética interage com o dipolo elétrico da molécula. A radiação pode ser absorvida e fornecer energia suficiente para uma ligação mudar de nível de energia [74].

A radiação na região do infravermelho não possui energia suficiente para provocar excitação eletrônica, diferente do UV- Vis. No entanto, ela é suficiente para que os átomos e

grupos funcionais dos compostos vibrem em torno de suas ligações covalentes, o que permite identificar os grupos funcionais dos compostos analisados [72].

2.11.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise por microscopia eletrônica de varredura permite avaliar a morfologia de filmes e características, tais como, tamanho, forma e distribuição de suas partículas. A magnificação possibilita o estudo morfológico de modo a examinar a superfície, textura, cristalinidade e a presença de mais de uma fase nos materiais [73].

O princípio de um microscópio de varredura consiste em utilizar um feixe de elétron de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra ponto a ponto e transmitir o sinal do detector. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra. O sinal da imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor e permitir a visualização[75].

A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para a obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados [73].

2.11.5 Espectrometria de raios X de energia dispersiva (EDS)

A espectrometria de Raios X de energia dispersiva possibilita identificar o material que está sendo observado a partir da excitação dos elétrons mais externos dos átomos e seus íons constituintes. Com a excitação dos elétrons ocorre as transições entre níveis energéticos que ao retornarem para sua posição inicial liberam a energia adquirida emitindo um fóton de Raios X característico, esse fóton, por sua vez, faz correspondência ao elemento presente. Um detector

instalado na câmara de vácuo do microscópio eletrônico mede a energia associada a esse elétron [72; 73].

O espectro obtido encontra-se em função do número de contagens pela energia característica emitida, medida em keV, possibilitando assim identificar os elementos químicos presentes na amostra.

Quando o feixe atinge a amostra seus átomos são excitados e ao voltarem para o estado fundamental, emitem fótons com energias características dos átomos que constituem a amostra. Estes, por sua vez, são contados pelo detector de Raios X localizado dentro da câmara de vácuo. Os elétrons secundários fornecem a imagem da topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução. Já os retroespalhados, fornecem a imagem característica da variação de composição[72].

3. METODOLOGIA

3.1 Materiais e métodos

Os materiais utilizados como precursores para a formação do aluminato de lantânio foram óxido de alumínio (α - Al_2O_3) e óxido de lantânio (La_2O_3), comercializados por Alfa Aesar e Vetec Química Fina, com purezas de 99,98 % e 99,99 %, respectivamente.

Neste estudo, o policristal LaAlO_3 foi sintetizado pelo método de reação de estado sólido, por meio da mistura dos óxidos supracitados e tratamentos térmicos em alta temperatura (1700°C) intercalados por processos de moagem.

Optou-se pela síntese de reação do estado sólido pois, apesar de suas desvantagens, é de simples obtenção e mostrou em processos anteriores ser eficiente na obtenção de materiais com boa resposta TL [6]. Foi fundamental o apoio do departamento de materiais do CDTN que possui domínio e experiência na obtenção de materiais cerâmicos por este método, além de toda a infraestrutura necessária de laboratório para a execução da síntese.

Para a dopagem foi utilizado carbono de alta pureza (Lorena Ltda.), adquirido sob a forma de placa de grafite, que foi desbastado em laboratório para ser homogeneizado junto ao aluminato de lantânio na forma de pó.

Nos fluxogramas a seguir é apresentado o processo de obtenção através da mistura dos óxidos variando a ordem de entrada do material inicial no forno. Em um primeiro momento, usamos uma relação 1:1 em percentual de peso de Al_2O_3 e La_2O_3 na primeira síntese, e na expectativa de otimizar o processo de obtenção, realizamos uma segunda síntese aonde utilizamos quantidades estequiométricas de cada óxido. A relação em percentual de peso foi executada primeiramente, pois durante as investigações anteriores foram utilizadas a mesma relação, no entanto, as amostras eram prensadas e manipuladas sob o formato de pastilha e não sob a forma de particulado [6].

3.1.1 Primeira síntese

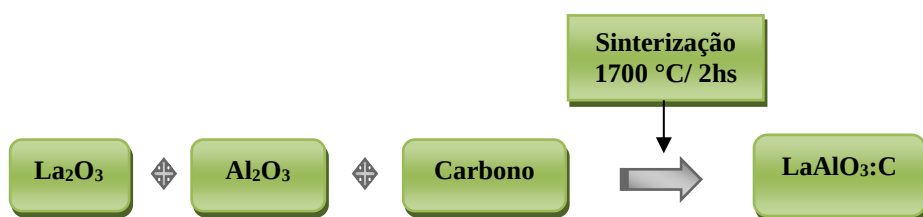
Os pós foram misturados e então manualmente macerados em um moinho de ágata. O percentual de carbono utilizado foi de 0,1 em relação ao peso total dos materiais de partida.

De modo a investigar a influência da metodologia de mistura na resposta

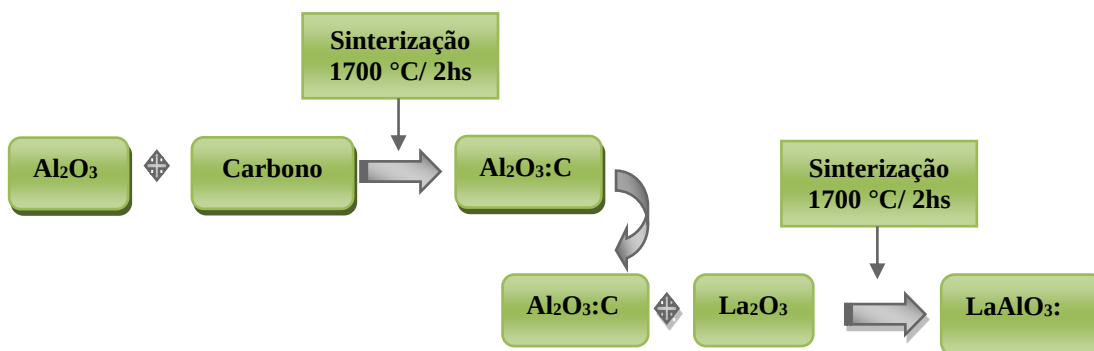
termoluminescente, as amostras foram obtidas por meio de três combinações entre Al_2O_3 , La_2O_3 e carbono. Definiu-se que a primeira letra (neste caso "S"), representa a síntese e a segunda (A, B ou C), as diferentes ordens de mistura para a mesma síntese.

O fluxograma a seguir exemplifica essa ordem de mistura e sua posterior sinterização das amostras no intuito de obter o aluminato de lantânio.

- **Grupo SA**



- **Grupo SB**



- **Grupo SC**

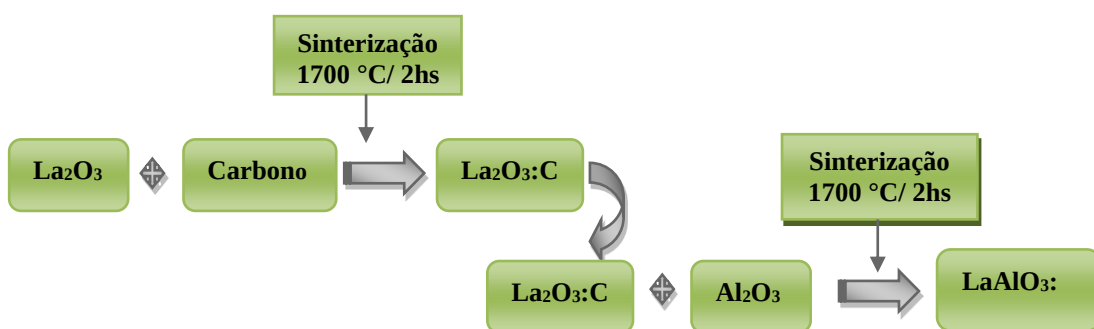


Figura 3.1 - Fluxogramas da preparação das amostras pelo método de síntese do estado sólido para os três diferentes grupos da primeira síntese.

Para o grupo "SA" foram separadas amostras de Al_2O_3 e La_2O_3 e usada uma relação em peso de 1:1 destes, adicionando ainda 0,1% de carbono. Para a pesagem utilizou-se uma balança de precisão, marca Precisa – XR 25S. Amostras dos três materiais, juntas, foram misturadas e moídas manualmente em um moinho de ágata por aproximadamente 15 minutos. Após a moagem foram acondicionados num cadinho de alumina e levado ao forno para a sinterização por um período de 2 horas à 1700 °C, em atmosfera de hidrogênio. Para este processo foi utilizado o forno tubular Lindberg blue M, com termopar tipo B de platina (Pt) - ródio (Rh).

Para o grupo "SB", do mesmo modo, foram separadas amostras de Al_2O_3 e La_2O_3 e usando a relação em peso de 1:1 e 0,1% de carbono como dopante. Em um primeiro momento o óxido de alumínio foi homogeneizado junto ao carbono no moinho de ágata e levado para a sinterização à 1700°C por 2 horas em atmosfera de hidrogênio. Após o tratamento térmico foi acrescentado o óxido de lantânio reservado ao material sintetizado e feita a homogeneização destes em almofariz de ágata e novamente levamos a mistura para o forno para a sinterização nas mesmas condições de tempo, temperatura e atmosfera do tratamento anterior.

Para o grupo "SC", do mesmo modo, foram separadas amostras de Al_2O_3 e La_2O_3 e o equivalente a 0,1% de carbono. Em um primeiro momento o óxido de lantânio foi homogeneizado junto ao carbono no moinho de ágata e levado para um tratamento térmico à 1700°C por 2 horas em atmosfera de hidrogênio. Após essa sinterização, foi acrescentado o óxido de alumínio ao material sintetizado e feita a homogeneização destes em almofariz de ágata e levada a mistura para o forno para a sinterização nas mesmas condições de tempo, temperatura e atmosfera do tratamento térmico anterior.

O intuito em variar o momento em que o carbono é adicionado a mistura é de compreender a relação do carbono na resposta termoluminescente de cada grupo. Já foi reportado para o óxido de alumínio que durante o crescimento do cristal vacâncias de oxigênio podem formar centros F^+ , quando dopado com átomos de carbono [11]. O carbono entra na estrutura como um compensador de carga, assim o carbono divalente (C^{2+}) é substitucional ao alumínio trivalente (Al^{3+}). Essa substituição gera um centro F^+ e um aumento na concentração desses centros estão diretamente relacionados com o aumento na sensibilidade TL e OSL de materiais. A **Tabela 3.1** mostra a denominação das amostras da primeira síntese e sua metodologia, seguindo a ordem anteriormente citada.

Tabela 3.1- Denominação para amostras da primeira síntese

Denominação	Metodologia
SA	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Carbono}$
SB	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Carbono} + \text{La}_2\text{O}_3$
SC	$\text{La}_2\text{O}_3:\text{Carbono} + \text{Al}_2\text{O}_3$

3.1.2 Segunda síntese

Na primeira síntese as amostras dos grupos Sb e Sc foram as que tiveram resultados mais interessantes para se prosseguir com as investigações. Assim na segunda síntese foi repetida a ordem de mistura de sinterização destes dois grupos, mas com o diferencial de se usar quantidades estequiométricas de Al_2O_3 e La_2O_3 . As amostras resultantes foram comparadas com as amostras não dopadas, obtidas sob as mesmas condições. As amostras sob a forma de pó foram misturadas e moídas como na síntese anterior e, para as amostras dopadas, continuou-se utilizando 0,1% de carbono.

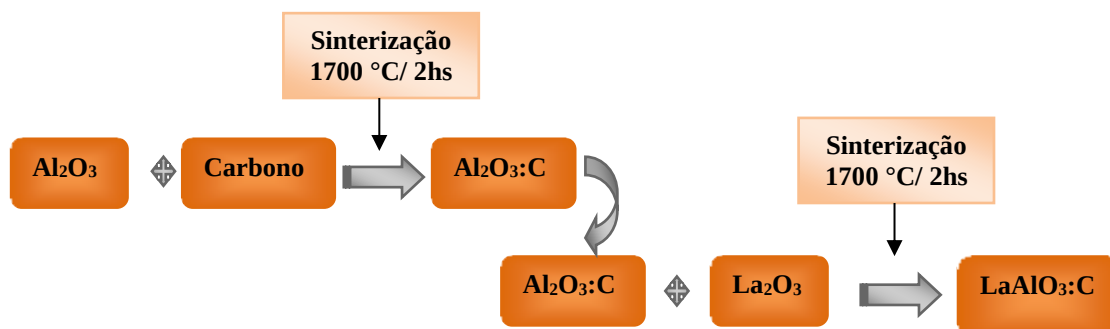
Na expectativa de obter amostras homogêneas foram calculadas quantidades estequiométricas de Al_2O_3 e La_2O_3 para formar o maior percentual possível de LaAlO_3 . Foi definido que a primeira letra usada na denominação de cada grupo (neste caso "T"), representa a síntese. O dígito em sequência (2 ou 3), define amostras dopadas e não dopadas com carbono, respectivamente. Na sequência "Al" e "La" representam o óxido que entrou primeiro no forno.

Assim, foram obtidos quatro diferentes grupos para comparação como pode ser observado na **Tabela 3.2**.

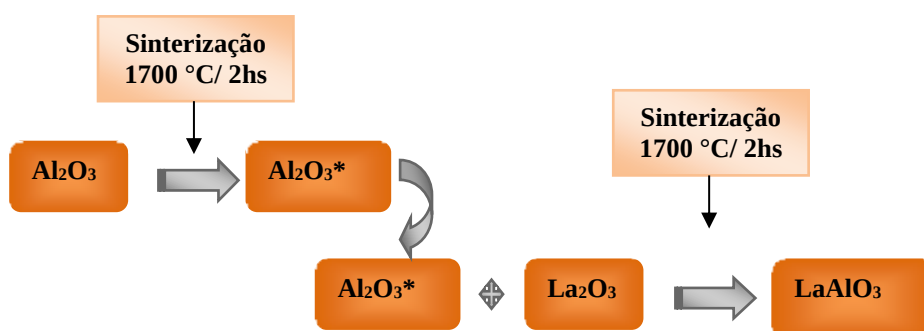
Tabela 3.2 - Denominação para amostras da segunda síntese

Denominação das amostras	Metodologia
T2AlC	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Carbono} + \text{La}_2\text{O}_3$
T3Al	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$
T2LaC	$\text{La}_2\text{O}_3:\text{Carbono} + \text{Al}_2\text{O}_3$
T3La	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$

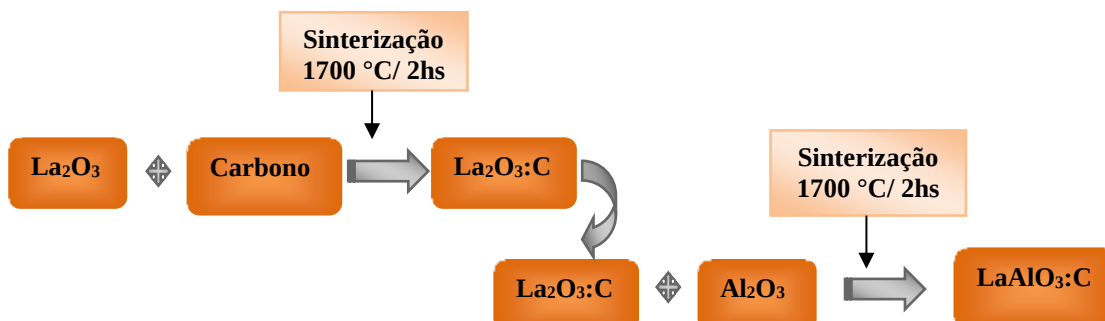
- Grupo T2AlC



- Grupo T3Al



- Grupo T2LaC



- Grupo T3La

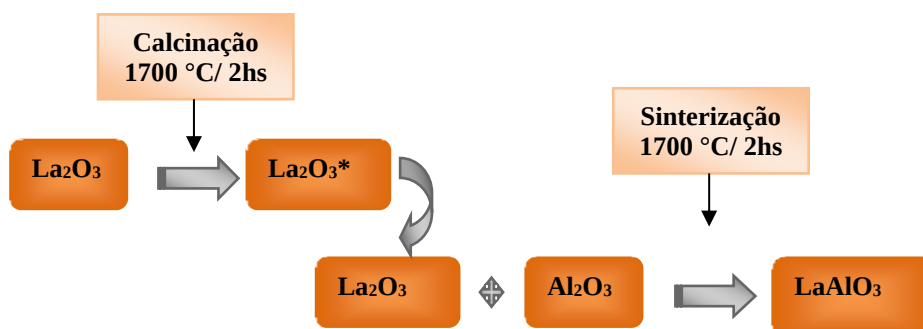


Figura 3.2 - Fluxograma da preparação de amostras para os quatro diferentes grupos da segunda síntese. Foram utilizadas frações estequiométricas dos materiais de partida.

Os fluxogramas mostrados na **Fig. 3.2** exemplificam a ordem de mistura e sua posterior sinterização das amostras no intuito de obter o aluminato de lantânio e amostras comparativas não dopadas.

Quantidades estequiométricas de Al_2O_3 e La_2O_3 foram calculadas, separadas e pesadas para o processo. Os grupos sem dopagem T3Al e T3La, passaram pelos mesmos processos que os dopados para a obtenção do LaAlO_3 . Um de nossos objetivos é justamente observar diferenças na resposta TL entre amostras dopadas e puras.

T3Al e T3La teoricamente apresentariam os mesmos resultados. No entanto, o processo de sinterização pode afetar cada material de um modo em relação às propriedades de cada um, pois em T3Al o óxido de alumínio, sem nenhuma adição de dopante é submetido à sinterização e no segundo (amostras T3La), o óxido de lantânio que passa pela sinterização inicialmente. Para constatar as influências do carbono na estrutura dos materiais amostras sem carbono foram submetidas aos mesmos tratamentos e ordem de mistura daquelas dopadas.

Os grupos T2AlC e T3Al são semelhantes, sendo diferenciados apenas pela presença de átomos de carbono nas amostras T2AlC.

Para T2AlC a metodologia de obtenção foi exatamente a mesma utilizada para o grupo SB, anteriormente descrito no **item 3.1.1**.

Para T3Al o óxido de alumínio passou pelo mesmo tratamento térmico da sinterização à 1700°C por 2 horas em atmosfera de hidrogênio. Após este foi acrescentado o óxido de lantânio, que estava reservado, ao material sinterizado e a homogeneização foi realizada, manualmente, em almofariz de ágata por aproximadamente 15 minutos. A mistura então foi levada para o forno para a sinterização nas mesmas condições de tempo, temperatura e atmosfera do tratamento térmico anterior.

Para T2LaC a metodologia de obtenção foi exatamente a mesma utilizada para o grupo SC, anteriormente descrito em **3.1.1**.

Para o grupo T3La o óxido de lantânio passou por tratamento térmico da sinterização à 1700°C por 2 horas em atmosfera de hidrogênio. Após este tratamento foi acrescentado o óxido de alumínio ao material sinterizado e a homogeneização foi realizada, manualmente, em almofariz de ágata por aproximadamente 15 minutos e então levada para o forno para a sinterização nas mesmas condições de tempo, temperatura e atmosfera do tratamento térmico anterior.

3.2 Dopagem das amostras

O processo de dopagem diz respeito à incorporação de pequenas quantidades de impurezas em um dado material, o que promove a adição de cargas iônicas, cargas de compensação e tensões na rede associadas ao tamanho do átomo. A consequência desses fatores é uma distorção na rede cristalina de forma a minimizar a energia livre associada à tensão e o desequilíbrio entre cargas.

O carbono de alta pureza foi adicionado em nossa mistura de pós pelo processo de homogeneização, por incremento do material dopante através de mistura mecânica manual em um moinho de ágata. Os materiais foram pesados em uma balança de alta precisão, modelo Precisa XR 25S, de resolução de 0,01 mg, conforme mostrado na **Fig. 3.3**.



Figura 3.3 - Balança de precisão, marca Precisa – XR 25S. Utilizada para pesagem das amostras.

Fonte: Acervo da própria autora

Para a dopagem foi utilizado carbono de alta pureza (Lorena Ltda.), adquirido sob a forma de placa de grafite. Ele foi desbastado em laboratório para ser homogeneizado junto à mistura dos óxidos sob a forma de pó.

O percentual de 0,1% de carbono para a dopagem do material foi utilizado como padrão, tendo como base resultados preliminares obtidos durante o projeto de mestrado [6]. Foram avaliados os percentuais de 0,01 a 5% de carbono. Dentre esses percentuais os melhores resultados obtidos foram para amostras dopadas com 0,1%. Foi decidido assim estender as análises para este percentual no projeto de doutorado [6].

3.3 Sinterização

Para a sinterização, as amostras foram colocadas em um cadinho de molibdênio, resistente à altas temperaturas e não reativo com o material e a atmosfera de hidrogênio. Antes de iniciar a sinterização em atmosfera redutora com hidrogênio, o forno passa por uma purga de 16 horas sob fluxo de nitrogênio (N_2) para retirada do oxigênio (O_2) presente. Não há necessidade de um tempo de purga tão longo, mas como o início do nosso processo de síntese iniciava ao fim do dia, foi deixado o forno purgando de um dia para o outro para que a sinterização pudesse ser realizada logo pela manhã do dia seguinte.

A taxa de aquecimento e resfriamento do forno foi programada para $10^{\circ}C.min^{-1}$. A temperatura máxima de sinterização foi de $1700^{\circ}C$ em atmosfera redutora com hidrogênio de alta pureza com um tempo de patamar de duas horas.

O forno utilizado para a sinterização foi do tipo tubular, fabricado no CDTN, com resistência de molibdênio (Mo) e termopar de tungstênio (W) - ródio (Rh), W-5% Rh/W-26%Rh. Na **Fig. 3.4(a)** está representado o controlador AN2312, da fabricante Análoga Instrumentação e Controle Ltda, e na **Fig. 3.4(b)** o forno quando utilizado.

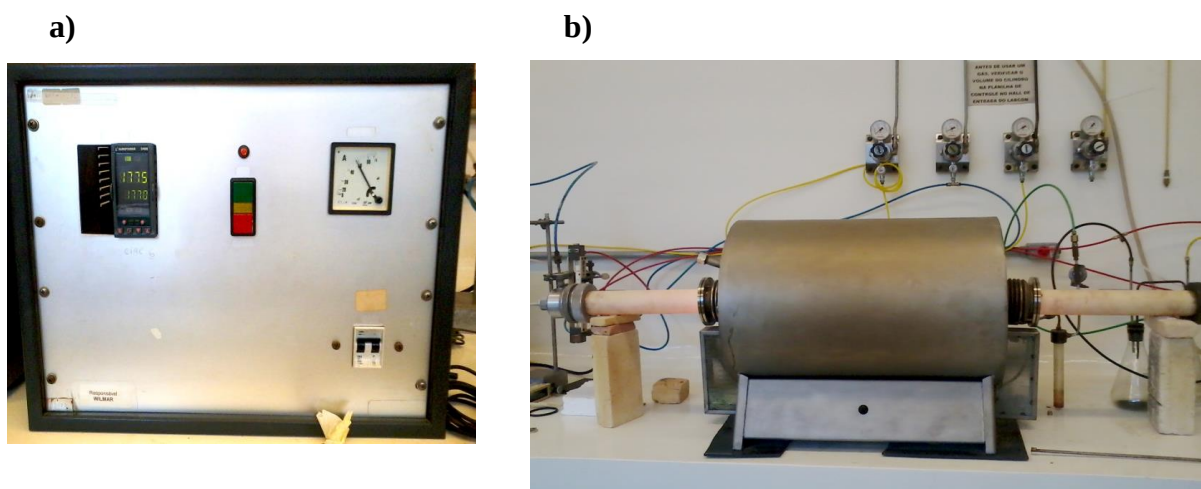


Figura 3.4(a) Controlador do forno. **(b)** Forno tubular utilizado.
Fonte: Acervo da própria autora

3.4 Tratamento térmico

Inicialmente foi determinado o tratamento térmico necessário para promover a formação da fase $LaAlO_3$ a partir do óxido de alumínio e óxido de lantânio. Tendo como base trabalhos referenciados pela literatura optamos pela síntese de reação do estado sólido [27; 44; 76].

A síntese por reação do estado sólido também foi utilizada em 2013 durante o trabalho de mestrado. Foi evidenciado, a partir de difratogramas de raios X de amostras coletadas após os tratamentos térmicos a 1700°C por 2 horas que é possível observar a completa formação da fase LaAlO_3 [6]. Dessa forma, ficou padronizado que o tratamento térmico para a síntese dos demais lotes de amostras seria submeter a mistura dos pós a tratamentos sucessivos a 1700°C, por duas horas em atmosfera de hidrogênio.

Quando se pretende utilizar um material cerâmico para fins de termoluminescência, ele deve ser preparado de acordo a finalidade. Deste modo, para preparar um material termoluminescente, é necessário realizar tratamentos térmicos que consistem basicamente em quatro modalidades: tratamento de recristalização, tratamento de inicialização e o *annealing* pré-irradiação e pós-irradiação [32].

3.4.1 Tratamento de recristalização

O tratamento de cristalização em materiais termoluminescentes consiste basicamente em reduzir o máximo do sinal intrínseco de fundo, denominado de background. Em um primeiro momento, amostras sintetizadas foram colocadas numa leitora TL para análise da presença do sinal de fundo, devido ao processo de síntese. Utilizamos a leitora Harshaw Bicron em um primeiro momento, mas não foi possível fazer todas as análises nessa mesma, pois após uma série de leituras a mesma começou a apresentar alguns defeitos que impossibilitaram o uso para os demais estudos. Assim passamos a utilizar a leitora RISØ TL/OSL. Para a leitora Harshall a medida é fornecida em Coulomb, enquanto para a leitora RISØ é fornecida em número de contagens, por esse motivo não relacionamos essas unidades, embora seja possível.

3.4.2 Tratamento de recozimento (*annealing*)

De modo a preparar o material TL para ser usado para aplicações dosimétricas, é necessária a realização de um tratamento térmico usualmente chamado de *annealing*. O processo consiste em aquecer as amostras até uma determinada temperatura e tempo pré-definidos seguido de um rápido resfriamento à temperatura ambiente [32]. O forno utilizado

para os tratamentos térmicos foi da fabricante Lavoisier, modelo 402D, com o controlador eletrônico digital microprocessado, modelo HW4900, da fabricante Coel.

O *annealing* pré-irradiação (1), o qual utilizamos como padrão, consiste em submeter as amostras ao tratamento térmico a 400°C durante duas horas e em sequência retirá-las para resfriar rapidamente à temperatura ambiente. Após esse processo, as amostras estavam prontas para serem submetidas à irradiação ultravioleta (2) para análise da sensibilidade das amostras.

Em alguns testes realizamos o *annealing* pós-irradiação (3) com o objetivo de retirar picos de baixa temperatura que possuem elevado *fading* à temperatura ambiente. Para o *annealing* pós-irradiação as amostras foram submetidas a temperatura de 100 °C por 15 minutos, seguido novamente por um resfriamento direto para temperatura ambiente. Esse tratamento é substitucional à espera de 24 horas para a perda do pico de baixa temperatura (≈ 90 °C), apresentado por todas as amostras.

A **Fig. 3.5** apresenta um esquema dos estágios de *annealing* pré e pós irradiação das amostras. O processo abaixo é realizado sempre antes de cada leitura.

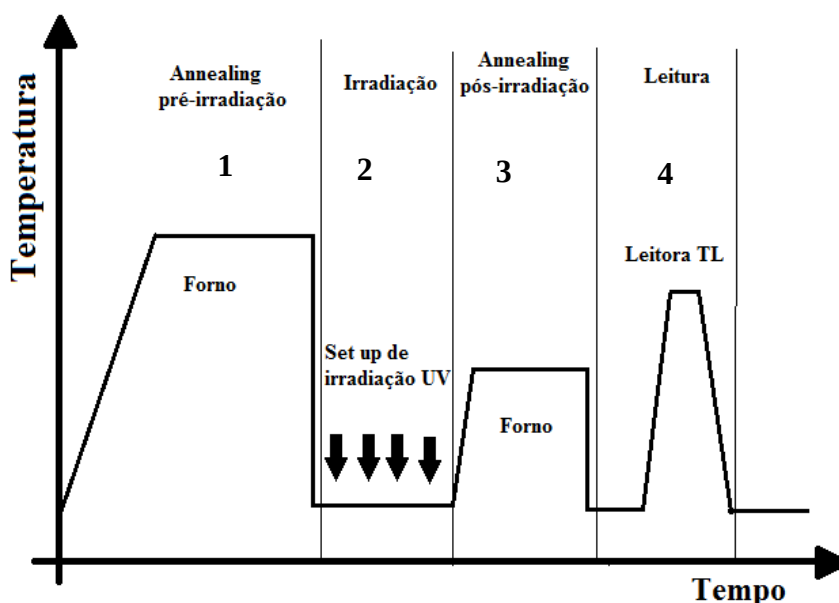


Figura 3.5 – Descrição geral do estágio de tratamento térmico de recozimento, irradiação e leitura utilizados na preparação e leitura das amostras.

Na **tabela 3.3**, estão apresentamos os parâmetros de aquisição das curvas utilizados para a leitura na leitora Harshaw 4500 e na RISØ TL/OSL:

Tabela 3.3 – Parâmetros de leitura utilizados

Leitora	Temperatura máxima (°C)	Taxa de aquecimento (°C /s)	Tempo (s)	Fluxo de Nitrogênio l/min
Harshaw 4500	300	15	26	2
RISØ TL/OSL	300	10	45	2

Não foi possível continuar com os mesmos parâmetros de leitura, visto que a leitora RISØ não oferece a opção de taxa de aquecimento específica de 15 °C/s. Assim uma mudança na posição de picos e até mesmo na intensidade termoluminescente é esperada devido essa alteração [11].

3.5 Sistemas de irradiação

Imediatamente após as amostras serem preparadas para o processo de irradiação, através do tratamento térmico de pré-irradiação, elas foram submetidas à irradiação ultravioleta para o estudo da termoluminescência induzida pela radiação UV.

Em uma preparação inicial, amostras sob a forma de pó foram pesadas e separadas em grupos, de acordo com a síntese. Quantidades de aproximadamente 18 mg foram colocadas em cadinhos de alumínio, fabricados pela *TA Instruments*. O armazenamento das amostras foi realizado em porta-amostras de PVC (**Fig. 3.6**) com tampa de acrílico (PMMA).

A investigação das propriedades TL dos materiais foi realizada no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN), que conta com toda a infraestrutura tecnológica necessária para o desenvolvimento do trabalho. Em particular, para o estudo da termoluminescência, foram utilizadas as leitoras TL Harshaw-Bicron modelos 4500 e a leitora RISØ TL/OSL modelo DA-20, localizadas no Laboratório de Dosimetria Luminescente da Seção de Dosimetria das Radiações.



Figura 3.6 Porta-amostras de PVC, com tampa de acrílico (PMMA), a seta em preto indica um cadinho de alumínio acomodado em sua posição de irradiação.

Fonte: Acervo da própria autora

3.5.1 Irradiação ultravioleta

As irradiações com luz ultravioleta foram feitas em um arranjo experimental de irradiação montado no Laboratório de Síntese do CDTN, como mostrado na **Fig. 3.7**. O arranjo experimental de irradiação consiste em uma lâmpada comercial de 8 W, com certificado de calibração da Philips. A irradiação espectral obtida na superfície da lâmpada é de $2,98 \text{ J.cm}^{-2}$, medida realizada com um radiômetro UVX 100 E – 22476, usando um sensor para 254 nm. A distância entre a amostra e a superfície da lâmpada, quando em uso, é de aproximadamente 8 cm, em relação ao ponto central do arranjo experimental. Sob essas condições 1 hora de exposição a esta distância corresponde a uma irradiância espectral na amostra equivalente a $147,6 \text{ mJ.cm}^{-2}$.

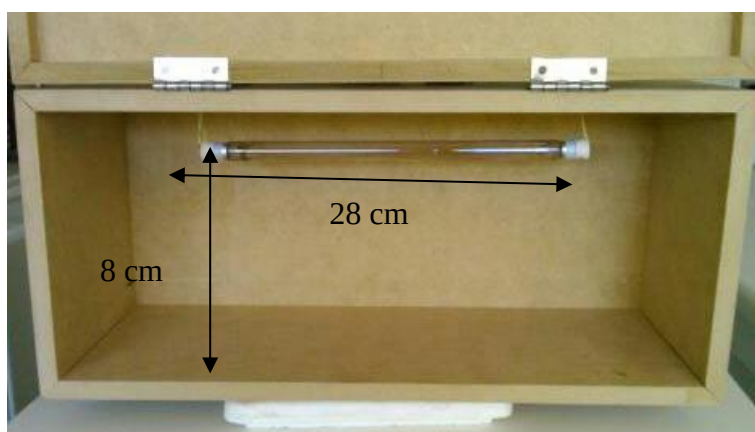


Figura 3.7 Arranjo experimental utilizado para a irradiação UV.

Fonte: Acervo da própria autora

3.6 Sistemas de leitura da termoluminescência (TL)

Após a irradiação as medidas da termoluminescência foram realizadas nas leitoras TL da fabricante Thermo Electron Corporation (Harshaw-Bicron), modelo 4500 e da fabricante RISØ- do Laboratório Nacional da Dinamarca, modelo TL/OSL DA-20.

O funcionamento de uma leitora TL consiste basicamente em um sistema de aquecimento em que a temperatura do material dosimétrico é aumentada na presença de um fluxo de gás nitrogênio (N_2), a temperatura controlada e de uma fotomultiplicadora para captar a luz emitida pelo material. A saída da leitora está conectada a um computador que possui instalado um *software* que é responsável por fazer as análises dos espectros de emissão TL. Ao final uma curva é obtida relacionando temperatura e número de contagens de fótons ou a carga coletada pela fotomultiplicadora, essa curva é chamada de curva de termoluminescência. Nesses *softwares* do equipamento são configurados os parâmetros de leitura para cada material. Os principais parâmetros ajustáveis estão relacionados ao perfil tempo/temperatura. Neste perfil é possível ajustar valores para temperatura máxima de leitura, taxa de aquecimento a ser aplicada e o tempo de patamar.

A **Fig. 3.8** apresenta a leitora TL Harshaw-Bicron 4500, com a gaveta de amostras aberta mostrando a placa de aquecimento. Essa leitora é manual e fornece leituras versáteis de TLD, pois incorpora tanto o aquecimento de amostras por gás quente para ler cartões ou por aquecimento da prancheta para ler os dosímetros desmontados [77].

Para a leitura a amostra é posicionada sobre a placa metálica entre o fio vermelho e amarelo, onde é aquecida. A temperatura máxima de aquecimento é de 400 °C. Para diminuir o efeito de triboluminescência as leituras são realizadas sob um fluxo de nitrogênio que passa pela amostra durante o aquecimento.



Figura 3.8 - Leitora TL Harshaw TLD-4500. A seta indica a placa de aquecimento onde a amostra é posicionada.

Fonte: Acervo da própria autora

Na **Fig. 3.9** é mostrada a leitora RISØ TL/OSL DA-20. O sistema de leitura compreende leitora, controlador e o software. Neste modelo de leitora a medição é automática de TL e/ou OSL. Esse sistema permite medições tanto de termoluminescência quanto de luminescência opticamente estimulada. Até 48 amostras (como mostrado na **Fig. 3.9(c)**) podem ser alocadas para serem aquecidas a temperaturas a partir da temperatura ambiente até 700°C. Para estimulação optica pode-se usar luz azul ou infravermelho, em onda contínua ou modo pulsado. Permite ainda a irradiação individual de amostras, por meio de fonte radioativa de estrôncio (^{90}Sr) emissora de radiação beta [78].

A luminescência emitida é medida por um sistema de detecção de luz que é compreendido por um tubo fotomultiplicador e filtros de detecção adequados. A câmara pode ser programada para fazer leituras no vácuo ou ter uma atmosfera de nitrogênio mantida por um fluxo de nitrogênio. Foi utilizada a leitora automática RISØ apenas para leituras de termoluminescência sob um fluxo constante de 2 l/min de nitrogênio.



a)



b)



c)

Figura 3.9 - Constituintes do sistema de leitura RISØ TL/OSL- DA-20. a) Controlador b) Leitora e c) Carretel de suporte das amostras

Fonte: Acervo da própria autora

Na **Fig. 3.10** é apresentada uma curva TL do LiF:Ti,Mg (TLD-100), calibrado na leitora Harshaw TLD-4500. Na figura o eixo vertical à esquerda "y" corresponde com a intensidade de emissão luminescente em unidade arbitrária, do lado oposto há um eixo "y" secundário que representa a temperatura em graus Celsius. É possível observar a rampa de aquecimento (linha vermelha) que neste caso parte de 49 °C, alcançando a temperatura máxima de 300 °C.

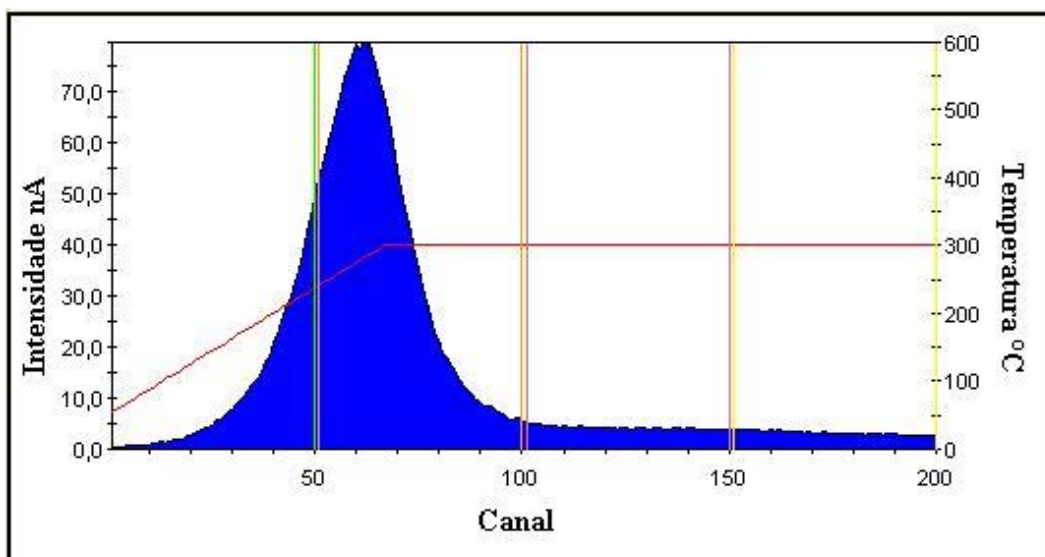


Figura 3.10 Curva TL gerada no programa WinREMS™ da leitora Harshaw TL 4500.

Fonte: Acervo da própria autora

3.7 Apagamento óptico

Para os testes de apagamento óptico foi utilizado a unidade de apagamento óptico visando a possível substituição do tratamento térmico de pré irradiação por tratamentos ópticos.

A unidade de apagamento se encontra no Laboratório de Dosimetria Luminescente do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear. A mesma é composta por seis placas de LEDs nas cores azul, verde e branca, cada par das placas com o mesmo tipo de LEDs são dispostas em oposição e entre elas fica um espaço para se introduzir um suporte com as amostras a serem iluminadas. Um temporizador externo está acoplado ao conjunto para permitir o controle do tempo de iluminação de forma reprodutível e automática. Há também um indicador que representa a cor de luz que será ativada. O arranjo experimental é mostrado na **Fig. 3.11** a seguir:

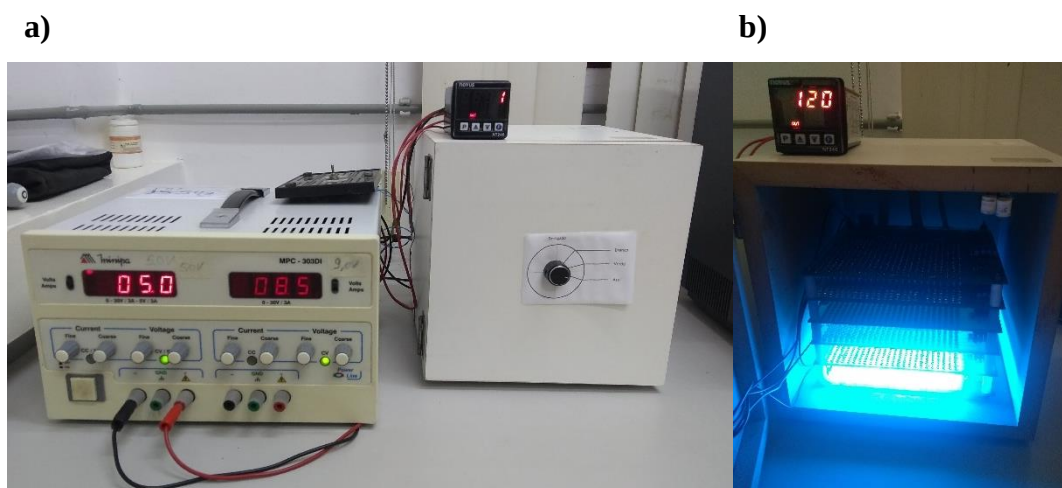


Figura 3.11 - (a) Unidade de apagamento óptico para tratamento de detectores, **(b)** LEDs azuis acesos.
Fonte: Acervo da própria autora

Foi utilizada a unidade de apagamento óptico em um primeiro momento para avaliar a sua eficiência de apagamento tanto com o módulo de iluminação azul quanto verde. A iluminação com a cor verde não foi melhor explorada por apresentar resultados inferiores à aqueles obtidos com a luz azul.

A eficiência de apagamento é definida como a razão entre o sinal TL residual obtido após a iluminação na unidade de apagamento e o sinal TL obtido sem a iluminação. O *Background* (BG) deve ser subtraído conforme é mostrado na equação abaixo:

$$E_{apg}(\%) \equiv \left(1 - \frac{TL_{res} - TL_{BG}}{TL_{ref} - TL_{BG}}\right) \times 100\% \quad (3.1)$$

onde:

TL_{ref} . é sinal TL sem tratamento óptico de limpeza;

TL_{res} . é o sinal TL após tratamento óptico de limpeza;

TL_{BG} é o menor valor de TL registrado após tratamentos térmicos: duas leituras, estas sem irradiação prévia.

Foram selecionados para esse teste apenas amostras T2LaC, grupo que foi obtido melhores resultados. Cada amostra tinha aproximadamente 4 mg. Em um primeiro momento amostras foram retiradas diretamente do frasco onde são armazenadas e colocadas em cadinhos de alumínio. Essas amostras apenas haviam passado pelo tratamento de recristalização à 950°C. Os seguintes passos foram realizados para avaliação do apagamento óptico.

- Uma leitura foi realizada para se determinar o sinal TL ambiente e uma leitura adicional foi realizada para a determinação do valor da leitura de *back ground* (BG).

- Sem nenhum tipo de irradiação prévia, outro grupo de amostras foi submetido a iluminação com a luz azul por 5, 25 e 60 minutos, para identificar se a luz induziria algum sinal TL.

- Foi realizado uma irradiação UV por 30 minutos e uma leitura TL para estabelecer-se o valor da leitura de referência, ou seja, a resposta antes do tratamento óptico de limpeza.

- Irradiação no arranjo experimental UV por 30 minutos e posterior apagamento no arranjo experimental de iluminação na luz azul e verde, para comparar a eficiência de apagamento.

- Irradiação no arranjo experimental UV por 30 minutos e posterior apagamento no arranjo experimental de iluminação na luz azul por tempos 5, 15, 30, 60, 120 e 4320 minutos (3 dias). Após o apagamento a leitura TL foi realizada na leitora para avaliar a TL residual.

A avaliação do tratamento óptico de limpeza foi realizada por meio de uma série de leituras para identificação da TL residual. O valor da TL residual normalizada foi definido de acordo com a **equação 3.2**.

$$TL_{res.normalizada} \equiv \left(\frac{TL_{res} - TL_{BG}}{TL_{ref} - TL_{BG}}\right) \quad (3.2)$$

3.8 Produção dos filmes

Os pós dos materiais foram fixados em uma placa de cobre de 0,3mm utilizando a resina Dow Corning 805, pelo processo de serigrafia. A opção por essa resina é devido a mesma suportar altas temperaturas, uma vez que será submetida a aquecimento chegando até 300 °C.

Foi utilizada uma placa de aquecimento onde o filme foi colocado. As imagens termoluminescentes foram adquiridas por meio do aquecimento dessa placa. A taxa de aquecimento prévio foi de aproximadamente 20 °C/min. As imagens foram adquiridas à temperatura de 300 °C.

Uma câmera fotográfica Samsung Smart WB150F foi utilizada para o registro das imagens. A câmera foi configurada de modo que o número de pixels efetivos fossem aproximadamente 14,2 megapixels. A abertura do obturador foi de f/3,2, para ficar o mais aberto possível para uma maior quantidade de luz alcançar o sensor digital CCD/CMOS e formar a imagem.

Todo o processo de aquisição das imagens foi realizado numa câmara escura.

Para avaliar a sensibilidade dos filmes TL produzidos, foi utilizado um indicador de qualidade de imagem (IQI). Um tipo de penetrâmetro, geralmente, utilizados para avaliação da qualidade radiográfica. Ele foi posicionado sobre o filme, irradiado no arranjo experimental de irradiação UV e então o filme foi colocado sobre a placa de aquecimento, onde a imagem da emissão TL foi capturada pela câmera fotográfica.

Existem indicadores com diferentes configurações geométricas, dependendo de sua origem, mas o objetivo da sua utilização é o mesmo: possibilitar a avaliação da qualidade da imagem obtida e, conseqüentemente, a sensibilidade do ensaio para a detecção de discontinuidades. O IQI de acrílico com espessura de 4,55 mm foi utilizado nos nossos ensaios para radiação ultravioleta. O padrão foi produzido com três diâmetros de furos (3,0; 2,5 e 2,0 mm), os primeiros furos de cada sequência são vazados e os seguintes variam em profundidade com 4,4; 4,3; 4,2 e 4,1mm de profundidade. Na **Fig. 3.12** mostramos o IQI de acrílico utilizado.

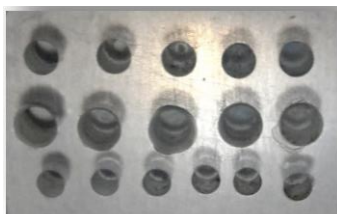


Figura 3.12 – Indicador de qualidade de Imagem de acrílico

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente serão apresentados os resultados quanto a caracterização dos materiais por difração de Raios X, UV-vis, FTIR e MEV, respectivamente. Em sequência serão discutidos os resultados relativos às curvas termoluminescentes obtidas após a irradiação ultravioleta.

4.1 Caracterizações

4.1.1 Difração de raios X

Primeiramente foram obtidos os difratogramas para amostras de óxido de alumínio e óxido de lantânio antes de serem submetidos ao tratamento térmico para a nucleação da fase LaAlO_3 , de forma a constatar que os materiais correspondem realmente ao indicado pelos fabricantes. Os difratogramas obtidos foram comparados com resultados existentes no banco de dados do *International Center for Diffraction Data* (ICDD). Os difratogramas de amostras de alumina (Alfa Aesar, 99,98%) e do óxido de lantânio (Vetec Química Fina Ltda, 99,99%), são mostrados na **Fig. 4.1** e **4.2**, respectivamente.

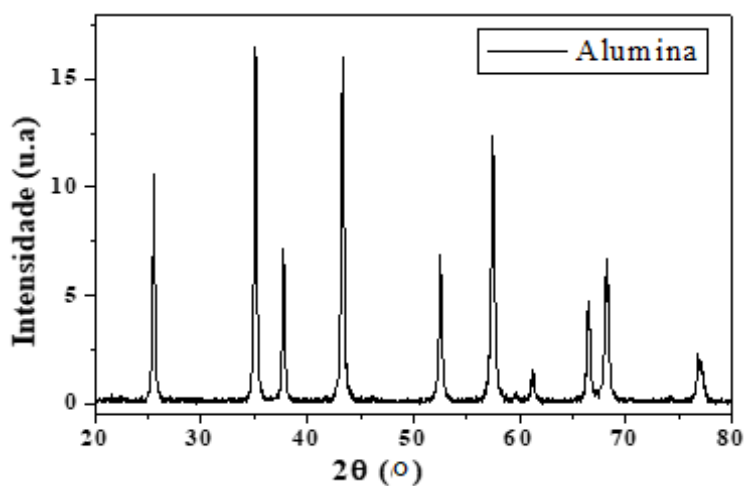


Figura 4.1 -Difratograma de raios X da alumina alfa (Alfa Aesar, 99,98%).

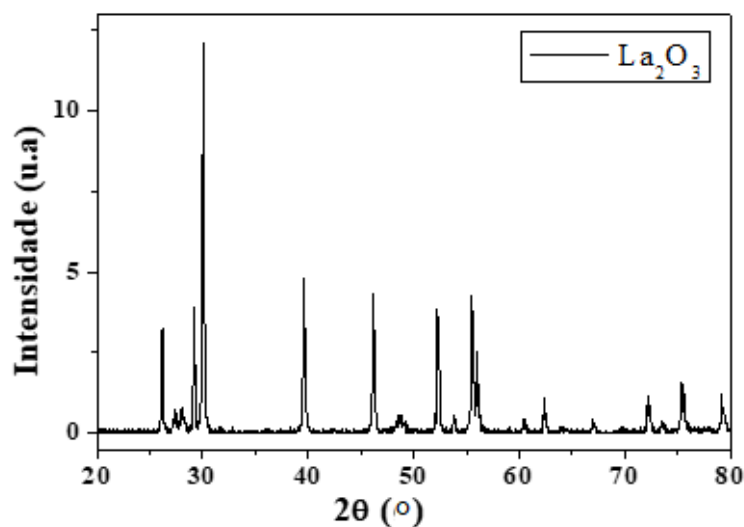


Figura 4.2 -Difratograma de raios X do óxido de lantânio (Vetec Química Fina Ltda, 99,99%).

4.1.1.1 DRX após sinterização (primeira síntese)

Ao término da sinterização realizada, a 1700°C por 2 horas, foi realizada uma nova difração de raios X das amostras dos grupos estudados, de modo a investigar se houve a formação da fase desejada. Para a primeira síntese foram obtidos os difratogramas dos três grupos como mostrado na **Fig. 4.3**.

Os difratogramas apresentaram, em maior percentual, a formação da fase romboédrica do aluminato de lantânio (JCPDS 31-0022) para todas as amostras. Entretanto, um pequeno percentual, de cerca de 15% de Al_2O_3 (JCPDS 10-0173), foi observado em todas as amostras. Em uma das amostras (pertencente ao grupo SC) foram identificados também picos correspondentes à fase do hidróxido de lantânio (JCPDS 36-1481), cerca de 17%. Nessa mesma amostra foram detectados picos adicionais de baixa intensidade que correspondem a uma fase secundária do aluminato de lantânio, o $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ (JCPDS 33-0699), também citada na literatura como lantânio beta alumina [79].

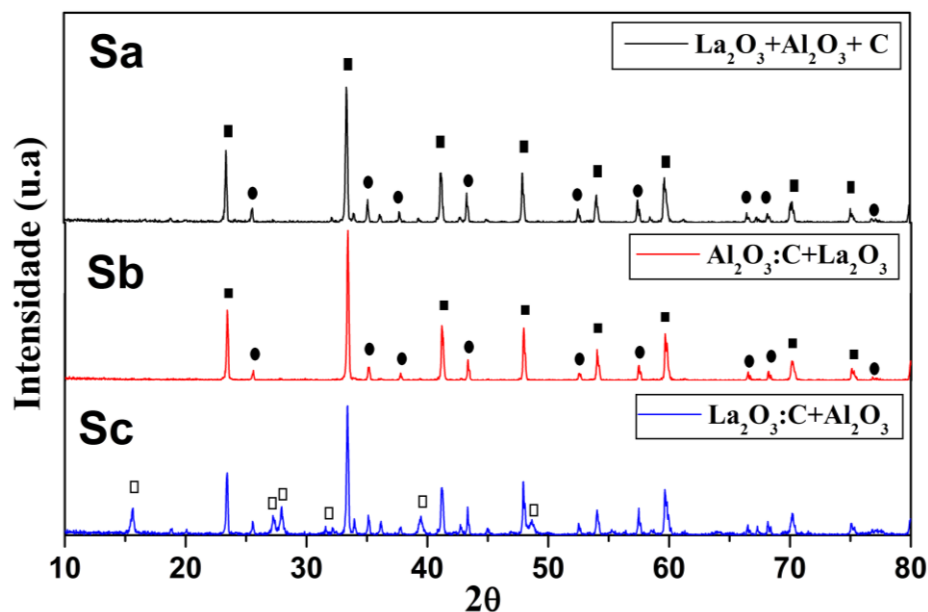


Figura. 4.3 - Difratoograma de amostras referentes a primeira síntese (amostras Sa, Sb e Sc). (■) corresponde a fase romboédrica do aluminato de lantânio (LaAlO_3), (●) representa óxido de alumínio (Al_2O_3) e (□) hidróxido de lantânio ($\text{La}(\text{OH})_3$).

Os percentuais de cada material identificado na DRX da primeira síntese estão discriminados na **tabela 4.1**, abaixo. Os dados foram retirados dos relatórios obtidos através do programa de análise JADE (Anexo I).

Tabela 4.1 - Percentuais de cada material identificado na DRX da primeira síntese

Amostras	Materiais encontrados	Percentual formado (%)	Referência ICDD - JCPDS
Sa	LaAlO_3	66	31-0022
	Al_2O_3	29	10-0173
	$\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$	5	33-0699
Sb	LaAlO_3	80	31-0022
	Al_2O_3	20	10-0173
Sc	LaAlO_3	55	31-0022
	Al_2O_3	21	10-0173
	$\text{La}(\text{OH})_3$	18	36-1481
	$\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$	6	33-0699

A partir, dessa primeira análise DRX foi planejada outra síntese na qual as quantidades de óxido de alumínio e óxido de lantânio seriam estequiometricamente calculadas, na expectativa de não obter ao final do processo de síntese a presença de materiais precursores como a alumina.

4.1.1.2 DRX após sinterização (segunda síntese)

Do mesmo modo como foi na primeira síntese, após a sinterização das amostras foram realizadas as análises por difração de raios X de forma a identificar as fases presentes. Para melhor exemplificar, na **Fig. 4.4(a)** são mostrados os difratogramas da amostra pura "T3Al" e dopada com carbono "T2AlC", as quais passaram pela mesma ordem de mistura e entrada no forno. De modo comparativo, tem-se a **Fig. 4.4(b)**, onde são apresentados os difratogramas da amostra pura "T3La" e dopada com carbono "T2LaC".

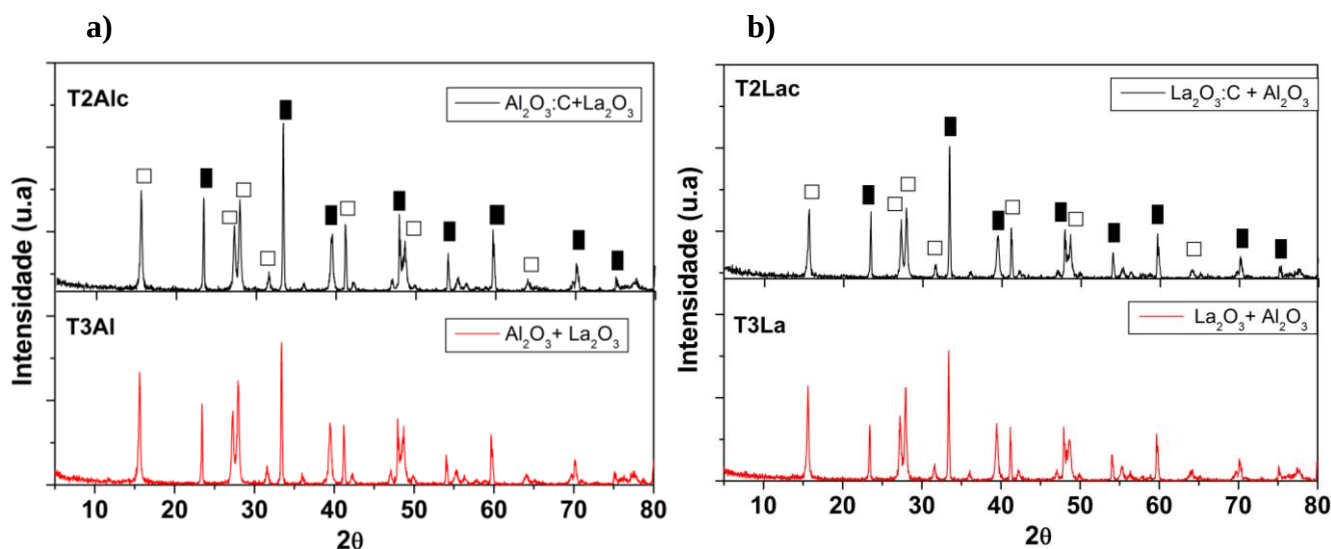


Figura 4.4 - a) Difratogramas de amostras T2AlC (linha superior) e T3Al (linha inferior); **b)** Difratogramas de amostras T2LaC (linha superior), T3La (linha inferior), referentes a segunda síntese. (■) corresponde a fase romboédrica do aluminato de lantânio (LaAlO_3) e (□) corresponde a hidróxido de lantânio (La(OH)_3).

Os percentuais de cada material identificado na DRX dessa segunda síntese estão discriminados na **tabela 4.2**. Os dados foram retirados dos relatórios obtidos através do software de análise JADE (Anexo I).

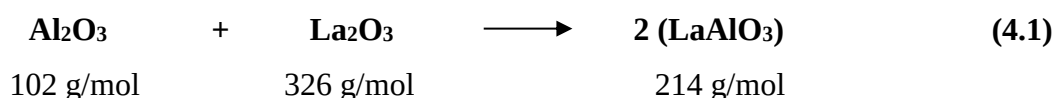
Tabela 4.2 - Percentuais de cada material identificado na DRX da segunda síntese

Amostras	Materiais encontrados	Percentual formado (%)	Referência JCPDS
T2AlC	LaAlO ₃	43	31-0022
	La(OH) ₃	57	36-1481
T3Al	LaAlO ₃	35	31-0022
	La(OH) ₃	65	36-1481
T2LaC	LaAlO ₃	43	31-0022
	La(OH) ₃	57	36-1481
T3La	LaAlO ₃	36	31-0022
	La(OH) ₃	64	36-1481

Os difratogramas evidenciam a presença de duas fases nas amostras que correspondem à fase romboédrica do aluminato de lantânio (JCPDS 31-0022) e o hidróxido de lantânio (JCPDS 36-1481). Nessas mesmas amostras não foi observada a presença de picos correspondes ao óxido de alumínio. É possível observar que amostras que contém carbono formam um maior percentual de LaAlO₃ em relação às não dopadas e consequentemente um menor percentual de hidróxido de lantânio.

A presença de hidróxido de lantânio nos difratogramas do material resultante indica que restou óxido de lantânio na mistura e este sofreu hidroxilação. No entanto, não era esperada essa proporção visto que foram calculadas quantidades estequiométricas de óxido de alumínio e lantânio para a reação.

A proporção mínima em que ocorre a reação é de uma molécula de Al₂O₃ para uma molécula de La₂O₃, para formar duas moléculas de LaAlO₃, como apresentado na equação abaixo:



A partir dos dados da equação anterior é possível compreender que o La₂O₃ é o reagente limitante e Al₂O₃ é o reagente em excesso da reação.

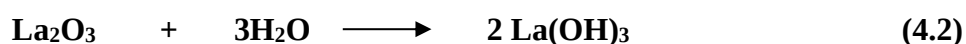
Levando em consideração a reação estequiométrica para a formação do LaAlO₃, para apresentar um percentual de La₂O₃ acima de 55% em média, seria necessário um erro no cálculo

das quantidades de Al_2O_3 em aproximadamente 50% em peso. Isso ressalta ainda mais a surpresa ao observar que todas as amostras dos quatro grupos apresentaram picos correspondentes ao $\text{La}(\text{OH})_3$.

São reportados na literatura algumas explicações para a interferência de picos adicionais presentes em materiais estequiométricos após a reação. Segundo estes autores, picos adicionais nos difratogramas podem se formar devido ao grau de mistura, limite de solubilidade e a alta temperatura do processo de síntese, visto que a rota utilizada é por reação do estado sólido [27; 44].

O método de síntese de reação do estado sólido sofre bastante interferência a respeito desses quesitos, pois embora quantidades estequiométricas dos materiais de partida tenham sido calculadas, as amostras aqui apresentadas foram misturadas em um almofariz de ágata manualmente e as misturas foram submetidas a tratamentos térmicos à alta temperatura. Esse cenário nos sugere que é preciso obter um maior controle do método e dos materiais de partida como exemplo aumentando o tempo de moagem utilizando moinhos automáticos de modo a obter amostras com tamanhos de grãos mais similares.

A literatura referencia a característica do óxido de lantânio ser altamente higroscópico e converter rapidamente para hidróxido de lantânio ($\text{La}(\text{OH})_3$), quando em atmosfera úmida [57; 59]. A rápida formação de hidróxido de lantânio a partir do óxido de lantânio (La_2O_3) já foi estudada por Fleming (2010). Em seu estudo foi avaliada a reatividade de várias amostras de lantânio ao ar. Os materiais à temperatura ambiente rapidamente hidroxilaram formando a fase hidróxido estável $\text{La}(\text{OH})_3$. Fleming (2010) reporta ainda que, para os materiais de lantânio preparados, calcinados e deixados em atmosfera aberta durante uma noite, o volume dessas amostras aumentou entre 40 e 60 %, assim como a massa. Nesse mesmo trabalho ele cita que a hidroxilação do lantânio ao ambiente foi completa em 24 horas [57], sendo as análises de peso consistentes com a reação (4.2).



O aumento do volume é também consistente com a diferença de 46%, que pode ser calculado a partir das densidades conhecidas de La_2O_3 e $\text{La}(\text{OH})_3$ (6,51 e 4,45g/cm, respectivamente) [57].

De modo a confirmar sobre a rápida hidratação do óxido de lantânio, foi realizada uma difração de raios X do pó recém retirado do recipiente onde o mesmo é reservado e, para comparação, foi separada uma pequena quantidade de pó (cerca de 1 grama) e deixada numa placa de petri exposta ao ambiente por 12 horas. Após esse período foi realizada uma difração de raios X da amostra. O difratograma está apresentado na **Fig. 4.5** a seguir:

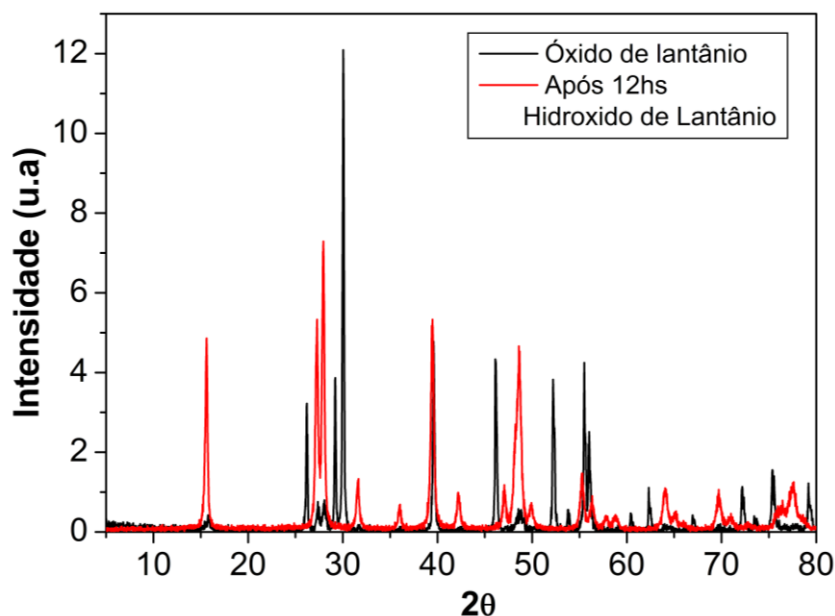


Figura 4.5 - Difratogramas comparativos de óxido de lantânio e a mesma amostra após 12 horas exposta ao ambiente. Difratograma em vermelho demonstra a formação completa da fase correspondente ao hidróxido de lantânio.

A partir deste difratograma foi possível observar que após 12 horas de exposição em atmosfera ambiente ocorreu a formação completa da fase corresponde ao hidróxido de lantânio. Assim, foi demonstrada a total hidroxilação num menor espaço de tempo, provavelmente devido a umidade ambiente do dia.

4.1.2 Dimensão dos cristalitos de LaAlO_3

A dimensão dos cristais LaAlO_3 foi estimada a partir da largura a meia altura (FWHM), do pico de maior intensidade das amostras. A dimensão do cristal (D) foi calculada utilizando a equação de Scherer [80].

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (4.3)$$

Onde D é a maior dimensão do cristalito, β é a largura a meia altura do pico analisado, θ é o ângulo de difração e λ é o comprimento de onda da fonte de raios X. Para λ , o valor de referência utilizado foi de 1,54 Å, correspondente à fonte CuK α .

Na **Tabela 4.3** apresentamos os valores de FWHM e tamanhos dos cristalitos obtidos dos padrões de difração constantes na **Fig. 4.3** referentes às amostras do grupo S.

Tabela 4.3 - Dimensão dos cristalitos LaAlO₃ grupo S

Amostra	2θ (grau)	FWHM (grau)	D (nm)
Sa	33,38	0,18	48
Sb	33,40	0,17	51
Sc	33,39	0,19	46

A largura do pico de difração é inversamente proporcional ao tamanho dos cristalitos. As dimensões dos cristalitos de LaAlO₃ presentes nas amostras Sa, Sb e Sc são respectivamente 48, 51 e 46 nm. O valor do tamanho do cristalito calculado a partir da fórmula de Scherrer corresponde ao menor tamanho do cristalito presente.

Foram calculadas as dimensões dos cristalitos para amostras do grupo T e os resultados estão apresentados na **Tabela 4.4**.

Tabela 4.4 - Dimensão dos cristalitos grupo T

Amostra	2θ (grau)	FWHM (grau)	D (nm)
T3Al	33,40	0,19	46
T2AlC	33,39	0,20	43
T3La	33,40	0,15	58
T2LaC	33,38	0,17	51

É possível constatar que as amostras T3La e T2LaC possuem maior tamanho de cristalito 58 e 51 nm, respectivamente. Amostras T3Al e T2AlC possuem dimensões de 46 e 43 nm. Assim é possível observar que a metodologia onde o óxido de lantânio puro e dopado com carbono, sinterizado primeiro a 1700°C produz cristais maiores. Amostras com carbono formam grãos menores em relação às aquelas sem carbono.

Com o aumento do tamanho de grãos era esperado uma melhora nas propriedades TL. A melhora nas propriedades TL pode ocorrer levando em consideração que grãos maiores diminuem o número de interferências da radiação causadas pelos contornos de grãos. Estudos demonstram que há uma melhora na emissão TL relacionada a tamanhos crescentes de grãos[30].

4.1.3 Espectrometria na região do ultravioleta e visível (UV-vis)

Para as análises de espectroscopia na região do UV-Visível foi utilizado o espectrofotômetro UV-2401pc do fabricante SHIMADZU, utilizando a esfera de integração no modo reflectância. Os espectros de absorção de amostras puras e dopadas foram obtidos utilizando comprimentos de onda na região entre 190 a 900 nm. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. Esta técnica também foi utilizada para constatar a presença de regiões correspondentes a centros F e centros F⁺ no material.

Espectros de absorção das amostras da primeira síntese foram adquiridos a partir de medidas realizadas com a esfera de integração, no modo reflectância, de amostras não irradiadas e dopadas com 0,1% de carbono. A varredura foi realizada de 190 a 900 nm.

4.1.3.1 Primeira síntese (grupo S)

Na **Fig. 4.6** são apresentados, de forma comparativa, os três espectros de absorção das amostras Sa, Sb e Sc, plotadas relacionando absorbância em função do comprimento de onda na região do ultravioleta (de 200 a 400nm).

Uma banda de absorção centrada em 206 nm foi observada para todas as amostras. Vários trabalhos referenciam que cristais LaAlO₃ têm esta forte banda de absorção

compreendida de 190 a 220 nm [44; 45; 51; 52]. Esta região é associada à formação de centros F. Esses centros ocorrem devido a alta concentração de vacâncias de oxigênio, assim como é descrito na produção de cristais de Al_2O_3 dopada com carbono [10; 23]. Outra banda em 226 nm e uma região de absorção de 230 a 400 nm é evidenciada nos espectros variando de intensidade conforme amostra, mas se faz presente nas três amostras deste grupo S. Não é possível observar as bandas de absorção bem definidas nessa região. Essas regiões de absorção são associadas à presença de centros de luminescência F^+ .

É possível ainda observar que existe uma relação inversamente proporcional entre as intensidades de absorção das bandas, uma vez que para a amostra com maior intensidade na banda próximo a 206 nm, essa mesma apresenta menor intensidade de absorbância na região entre 230 e 400 nm. O contrário aparece para a amostra Sa onde a maior absorção está na região entre 230 e 300 nm enquanto houve um decréscimo na banda em 206 nm, quando comparado como as demais amostras.

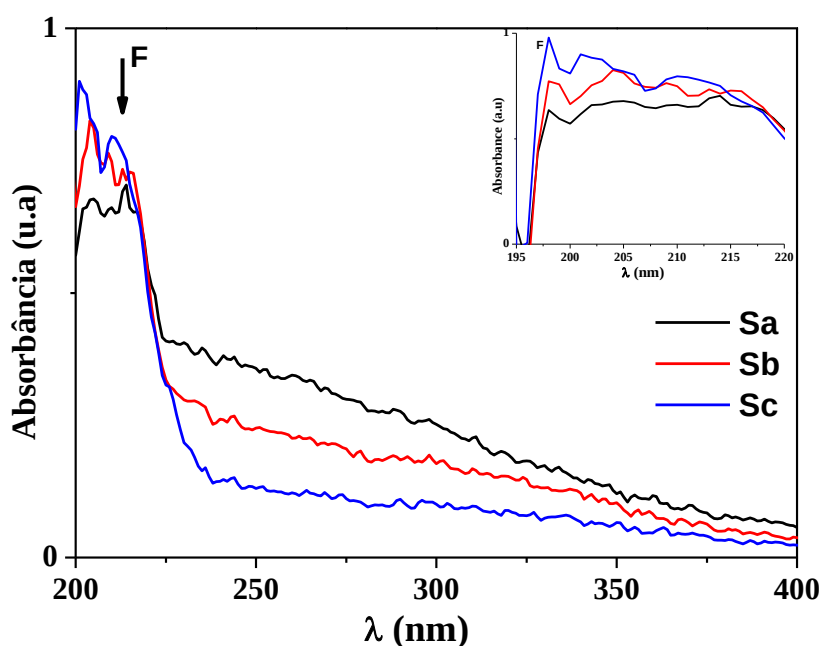


Figura 4.6 - Espectros de absorção de amostras de LaAlO_3 grupo S, primeira síntese.

O aluminato de lantânio puro possui sensibilidade intrínseca à radiação ultravioleta, o gap de energia da banda proibida deste material é de aproximadamente 5,6 eV, assim é possível a produção de pares elétron/buraco por ionização direta por fótons UV, com comprimentos de onda igual ou menores que 221,4 nm [50]. Esse processo de ionização direta não é possível

para $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ devido ao largo gap de energia em torno de 9,5 eV, que corresponde a 130 nm. Isso significa que a radiação ultravioleta, de forma direta, para a alumina não é permitida a transição de um elétron da banda de valência para a banda de condução devido à sua baixa energia [10].

Para o óxido de lantânio, Chenguo Hu (2007), calculou o valor do gap de energia igual a 3,8 eV, que corresponde a uma foto-absorção de 327nm [81]. Baseados na luminescência teórica de átomos, terras raras La^3 não demonstram luminescência porque não há elétrons na camada 4f, restando apenas uma possibilidade de estado óptico $^1\text{S}_0$. Desse modo, o lantânio não pode ser um centro de emissão e não pode emitir luz do nível 4f quando $\text{La}(\text{OH})_3$ e La_2O_3 são formados. Chenguo Hu (2007), conclui que a luminescência observada é consequência de uma armadilha profunda, proveniente da recombinação de um buraco fotogerado com um elétron da vacância de oxigênio [81].

Yamasaka (2011) estudou o efeito da fotoirradiação ultravioleta em impurezas de metais de transição no aluminato de lantânio. Eles afirmam que há ao menos dois tipos de defeitos pontuais no aluminato de lantânio. Um está relacionado às vacâncias de La^{3+} ou Al^{3+} no LaAlO_3 . Um íon monovalente ou bivalente substituto pode ocupar o sítio de vacância do íon original. Independente da ocupação por um íon, a vacância é carregada negativamente. Desse modo ela atrai um buraco. Esse centro de buraco é uma combinação de um buraco e uma vacância de íons catiônicos trivalentes, com ou sem um íon positivo substituinte. Esse tipo de defeito está presente em LaAlO_3 assim como acontece para a alumina [50; 82]. Xiong e colaboradores (2008) também afirmaram que um dos tipos de defeitos em LaAlO_3 é a formação de antisítios La e Al, isto porque a valência de La e Al é a mesma (3^+) tornando esse defeito possível, mas que ocorre em menor frequência quando comparado às vacâncias de oxigênio[51].

O segundo defeito vem de impurezas. Há transição de impurezas metálicas em LaAlO_3 como Cr^{3+} e Fe^{3+} , impurezas advindas de Al_2O_3 como já é reportado na literatura [31; 82]. Essas impurezas por si já são capazes de promover mudanças nas propriedades óticas do material. A essas impurezas acrescentamos também o carbono que foi utilizado na dopagem das amostras neste trabalho. Yamasaka (2011) ressalta que após amostras serem irradiadas com fótons com energias maiores que 4,5 eV, ambos íons Cr^{3+} e Fe^{3+} são reduzidos a Cr^{2+} e Fe^{2+} pela captura de um elétron. Isso indica que a geração de um par elétron-buraco é induzida por energias acima

desse valor. Os buracos gerados poderão ser capturados por vacâncias La^{3+} ou Al^{3+} , que por sua vez produzirão centros de buraco[50].

No óxido de alumínio, os centros de buraco ou uma recombinação de um buraco e uma vacância de Al^{3+} são assinalados a uma banda de absorção óptica com muitos componentes a aproximadamente 3 eV [31; 82]. Essa associação é bastante semelhante ao que é aplicado ao LaAlO_3 , aonde o aumento de absorção em cerca de 3 eV é atribuído ao centro de combinação de um buraco e uma vacância de um íon trivalente La^{3+} ou Al^{3+} [50].

Como vacâncias de $\text{La}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ são circundadas por seis íons O^{2-} as armadilhas de buraco tendem a ser localizadas em um íon O^{2-} adjacente. Elétrons e buracos são liberados simultaneamente e são capturados por centros de Cr^{3+} e Fe^{3+} . É provável que uma porção desses elétrons liberados sejam capturados por vacâncias de O^{2-} . Como a vacância de oxigênio tem uma carga equivalente a +2, a captura de um elétron leva a equivalência +1. A essa combinação chamamos de centro F^+ [23; 50].

4.1.3.2 Segunda síntese (grupo T)

De forma bastante similar às amostras da primeira síntese (grupo S), nas **Fig. 4.7** e **4.8**, são apresentados os espectros de absorção comparativos entre as amostras do grupo T, dopadas e não dopadas com carbono. As medidas de absorção foram também realizadas após a síntese dos óxidos. É possível observar uma região de absorção entre 200 e 220 nm, similar para todas as amostras. Como citado anteriormente, essa região corresponde a formação dos centros F (dois elétrons numa vacância). Outra banda de absorção centrada em 230 nm é mais evidente nas amostras que não contem carbono. Isso pode ser observado nos espectros comparativos entre amostras dopadas e não dopadas na **Fig. 2.7(a)** e **2.7(b)**. Outra região de absorção também é evidenciada de 250 a 290 nm. Essas duas regiões são típicos centro F^+ (um elétron numa vacância).

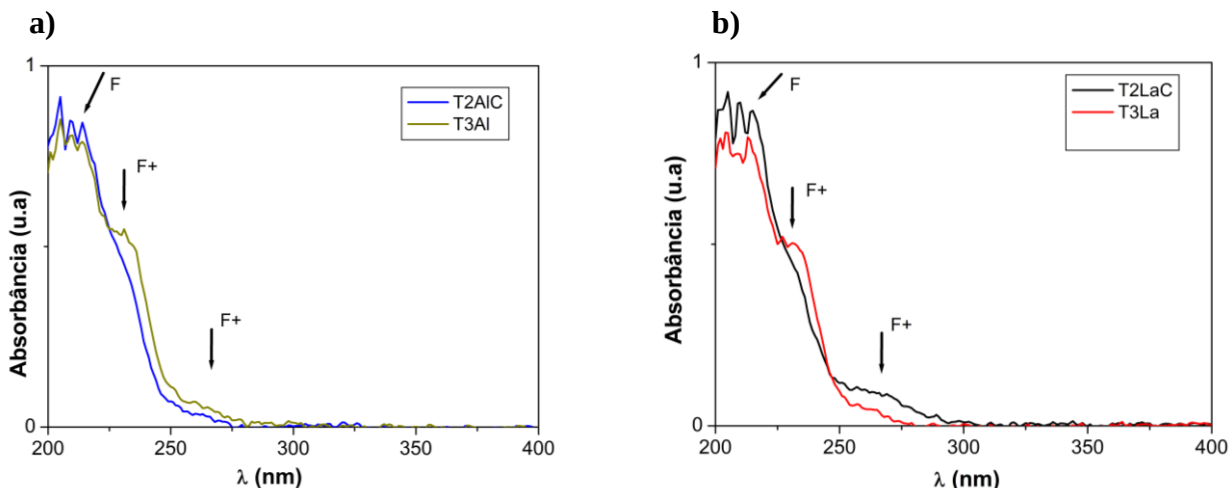


Figura 4.7 - Espectros de absorção de amostras do grupo T (segunda síntese). A) espectros comparativos entre amostras T2AlC e T3Al; B) espectros comparativos entre amostras T2LaC e T3La.

Na **Fig. 4.8(a)** observa-se que apenas a banda de absorção centrada em 270 nm apresenta maior absorbância para a amostra T2LaC em relação a T2AlC. Já na **Fig. 4.8(b)** as bandas centradas em 210 e 230 nm possuem absorbância pouco maior para a amostra T3Al. A partir dos espectros de absorção foi possível constatar que os dois espectros de amostras dopadas são bastante semelhantes, assim como para os espectros de amostras não dopadas com carbono. Principalmente, quando se observa o pico de absorção centrado em 230 nm.

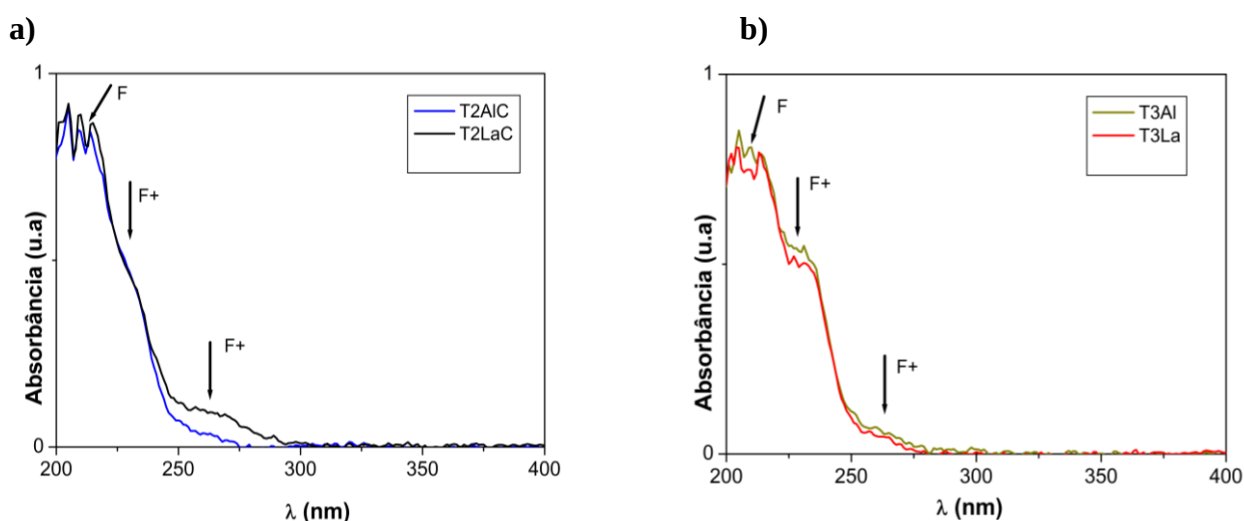


Figura 4.8 - Espectros de absorção de amostras do grupo T (segunda síntese). A) espectros comparativos entre amostras que contém carbono (T2AlC e T2LaC); B) espectros comparativos entre amostras sem carbono (T3Al e T3La).

4.1.4 Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram medidos em um espectrômetro Bomem 100, com resolução espectral de 4 cm^{-1} e leitura com 32 varreduras para números de onda variando de 200 a 4000cm^{-1} . As amostras em pó foram analisadas através da técnica de pastilhamento com KBr.

A técnica de pastilhamento em brometo de potássio (KBr) envolve a mistura da amostra sólida (alguns miligramas da amostra, geralmente de 0,1% a 1%) com um sal de haleto (100 a 200 mg). O KBr é o sal de haleto mais comumente utilizado por ser completamente transparente na região do infravermelho médio. A mistura é normalmente macerada e homogeneizada em um almofariz de ágata e posteriormente submetida a alta pressão (15-25 toneladas) em um molde apropriado para formação de pastilhas.

Uma interferência presente nos espectros com pastilha de KBr é a adsorção de pequenas quantidades de água na matriz, observadas em bandas fracas com frequências de estiramento em 3434 cm^{-1} , 1632 cm^{-1} e 560 cm^{-1} . São características das vibrações da molécula de água, que podem ser interpretadas equivocadamente como uma impureza de hidroxila (-OH) na amostra [44].

Espectros FTIR de amostras não irradiadas foram obtidos de 400 a 4000cm^{-1} e indicam a presença de diferentes grupos funcionais. Na **Fig. 4.9** apresentamos os espectros de absorção FTIR para aquelas amostras pertencentes a primeira síntese, que denominamos grupo S. As bandas presentes na região do espectro infravermelho de 400 a 700cm^{-1} são observados em todas as amostras, especificamente picos observados em 458 e 660 cm^{-1} , que podem ser atribuídos às características vibracionais de metal e oxigênio (possivelmente às frequências de estiramento de La-O e Al-O), para compostos com estrutura perovskita [83; 84]. São evidenciadas ainda fracas bandas de absorção em 1089 , 1385 e 1498 cm^{-1} que são atribuídas a modos de estiramentos assimétricos de grupos carbonatos CO_3^{2-} . Devido ao caráter básico de La_2O_3 , CO_2 atmosférico e água podem reagir em condições ambientes na superfície de La_2O_3 , formando carbonatos e bicarbonatos quimissorvidos na superfície [58]. Bandas que se apresentam entre 3200 e 3600cm^{-1} são relacionadas a vibrações de estiramento das ligações O-H e vibrações de rotação de H-O-H da molécula de água na superfície externa de amostras durante o manuseio e aquisição do espectro. Próximo a essa região foi observada no espectro de absorção, uma banda estreita em 3609 cm^{-1} que é atribuída ao modo estiramento de OH⁻ originado de $\text{La}(\text{OH})_3$ [58; 83].

Observando os espectros FTIR é possível notar que a presença da linha absorção em 3609cm^{-1} está presente para as três amostras, ficando evidente uma diferença quanto a diferença de absorção entre as mesmas. Ao observar os difratogramas de raios X desse grupo na **Fig. 4.3**, e seus percentuais de cada material formado, na **Tabela 4.1**, é evidenciado que na DRX apenas para a amostra SC foi detectada a presença da fase $\text{La}(\text{OH})_3$, correspondente a linha de absorção em 3609 cm^{-1} . Para a mostra SC essa absorção é claramente maior em relação às outras amostras. Provavelmente a quantidade $\text{La}(\text{OH})_3$ nas amostras SA e SB não foram percebidas na DRX pois estava abaixo do limite de detecção do aparelho enquanto que no FTIR, por ser um método mais sensível, foi possível a identificação. Isso indica que mesmo em pequenas concentrações ainda há hidróxido de lantânio para as três composições.

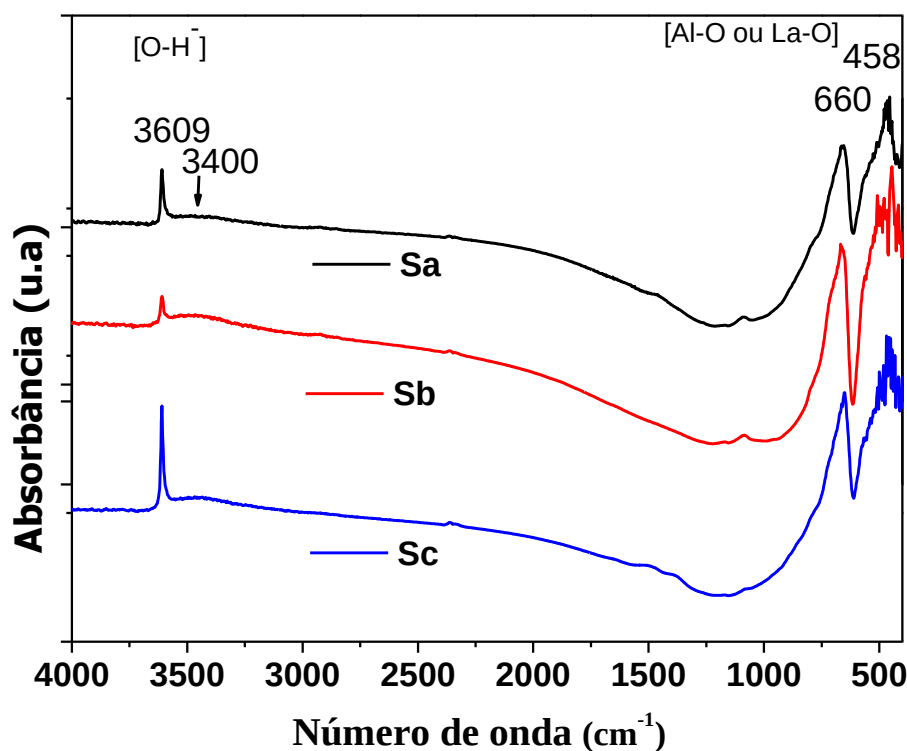


Figura 4.9 - Espectros de absorção FTIR de LaAlO_3 de amostras referentes a primeira síntese (grupo S).

Na **Fig. 4.10** são apresentados os espectros de absorção FTIR de amostras das amostras do grupo T. Como já foi evidenciado nos difratogramas de raios X, todas as amostras deste grupo dopadas e não dopadas com carbono apresentam um grande percentual de hidróxido de lantânio, conforme **Tabela 4.2**. As mesmas bandas de absorção observadas para o grupo S estão

presentes. A linha de absorção em 3609 cm^{-1} , atribuído ao modo estiramento de OH^- originado de $\text{La}(\text{OH})_3$, se apresenta com maior intensidade, uma vez que a concentração de $\text{La}(\text{OH})_3$ é maior para este grupo. Assim como para o grupo S, fracas bandas de absorção em 1388 , 1477 e 1630 cm^{-1} apresentadas nos espectros das amostras da segunda síntese (**Fig.4.10**) são também atribuídas a modos de estiramentos assimétricos de grupos carbonatos CO_3^{2-} [58]. De modo geral os espectros de absorção são bastante semelhantes entre amostras com carbono e sem carbono.

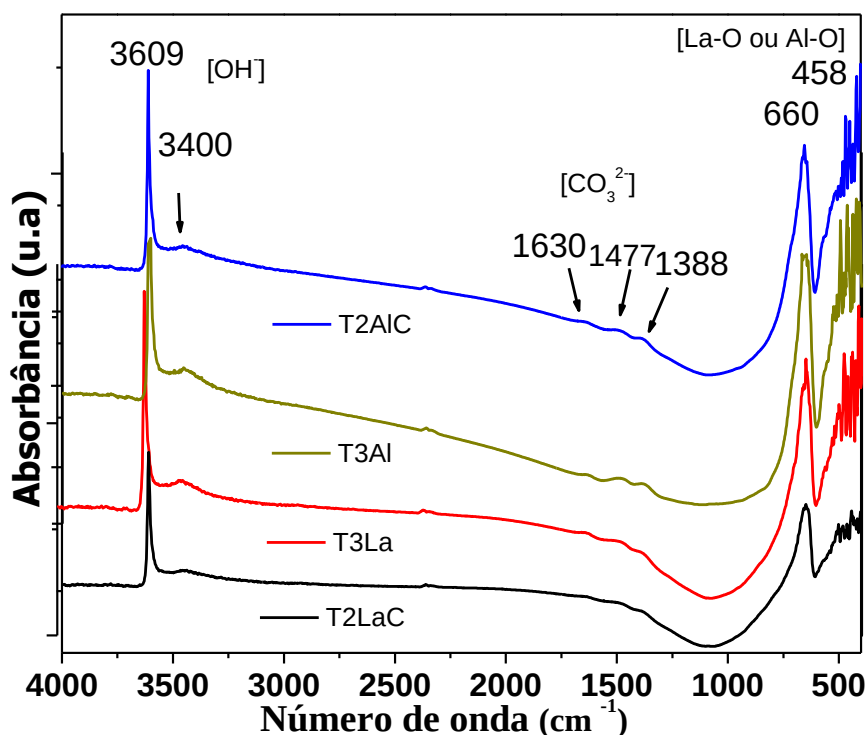


Figura 4.10 - Espectros de absorção FTIR de LaAlO_3 de amostras referentes a segunda síntese (grupo T).

4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras sob forma de pó foram fixadas com uma fita dupla de carbono no suporte e submetidas à metalização com ouro, sob vácuo controlado, e então, levadas ao microscópio para a varredura.

Para as análises foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura com emissão por efeito de campo (FE-MEV) da Carl Zeiss, modelo Sigma VP, do laboratório MEV do

CDTN/CNEN. A análise permitiu conhecer a microestrutura das fases cristalinas presentes e avaliar a homogeneidade das amostras e suas interfaces.

Foi utilizado o EDS acoplado ao sistema MEV, da Bruker Nano GmbH, modelo XFlash Detector 410-M, software Quantax Esperit 1.9, para determinar quais elementos químicos estão presentes em regiões de interesse selecionadas na topografia da amostra.

A microestrutura de amostras sinterizadas a 1700°C por 2 horas obtidos por reação do estado sólido foi observada por microscopia eletrônica de varredura. As imagens apresentadas abaixo são correspondentes aos dois grupos de sínteses realizadas. A presença de fases secundárias também foi examinada utilizando o MEV e a análise química das fases foram conduzidas por espectrometria de Raios X de energia dispersiva (EDS).

Na **Fig. 4.11(a)** é apresentada uma imagem da microscopia de varredura da amostra Sa. É possível observar que há a formação de aglomerados de partículas de duas morfologias diferentes. Um aglomerado de partículas predominante de contornos irregulares espalhados por toda a área é associado ao LaAlO_3 . Um grão maior, mais escuro, no centro da imagem de forma regular e bordas arredondadas é assinalado ao Al_2O_3 , conforme análise EDS (**Fig. 4.11b**). A formação de grãos maiores escuros e distribuídos de forma espaçada são relativos a presença de Al_2O_3 e foi observada para todas as amostras. Isso mostra uma provável falha no processo de mistura e homogeneização das amostras durante a síntese.

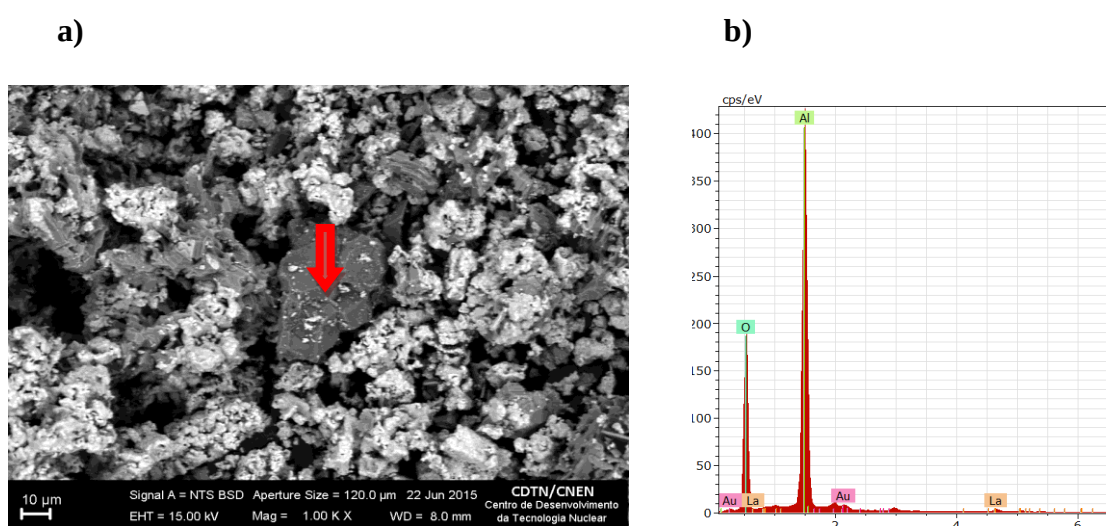


Figura 4.11 - MEV amostra Sa primeira síntese (grupo S). **b)** EDS indicando presença de AlO na região de amostra assinalada pela seta.

Na **Fig. 4.12(a)** é apresentada uma imagem da microscopia de varredura da amostra Sb com magnificação de 3000 vezes. É possível observar, de forma predominante, a formação de aglomerados de partículas de morfologias similares, de contornos irregulares e bordas arredondadas. Conforme análise EDS (**Fig. 4.12(b)**), esses aglomerados são relativos a LaAlO_3 .

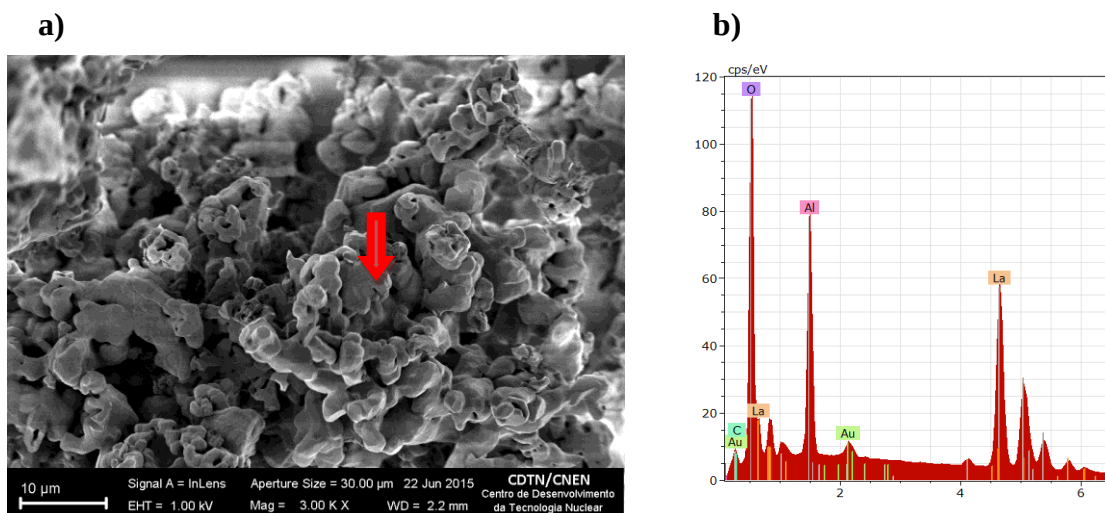


Figura 4.12 (a) - MEV amostra Sb primeira síntese (grupo S). **(b)** EDS indicando presença de LaAlO na região de amostra assinalada pela seta.

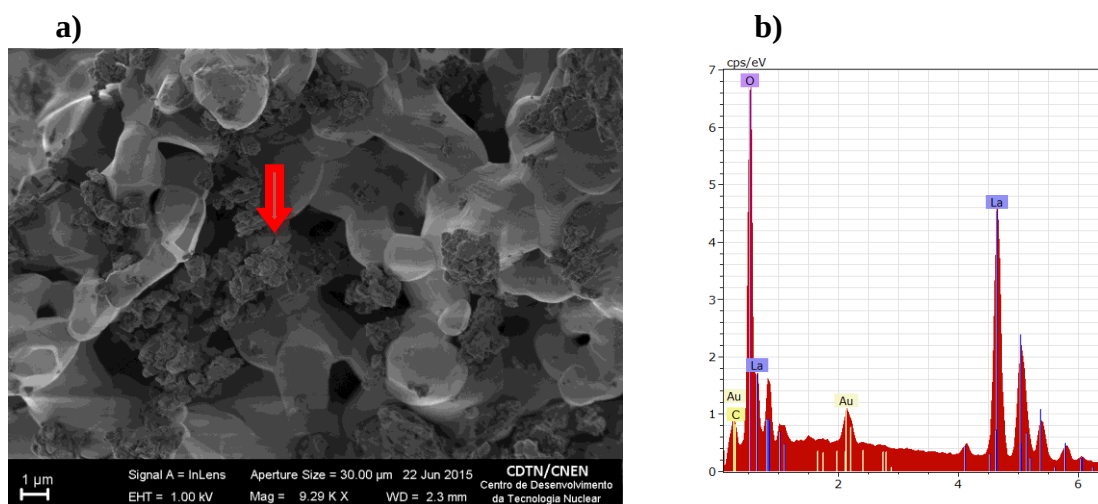


Figura 4.13(a) - MEV amostra Sc primeira síntese (grupo S). **(b)** EDS indicando presença de LaO na região de amostra assinalada pela seta.

Na **Fig. 4.13(a)** é apresentada uma imagem da microscopia de varredura da amostra Sc na qual é possível observar a formação de aglomerados de partículas de duas morfologias diferentes. Os grãos mais escuros, espalhados sobre a superfície de aglomerados mais claros de

LaAlO₃ são evidenciados. A análise EDS (**Fig. 4.13(b)**) confirma que estes grãos são possivelmente referentes ao La(OH)₃. Essa formação foi observada em menores concentrações nas amostras Sa e Sb. Ressalta-se que no difratograma da amostra Sc, também foi possível observar reflexões relativas à fase La(OH)₃, concordando com essa micrografia aqui apresentada.

O EDS foi realizado com o objetivo de confirmar a composição do material observado nas respectivas figuras nas mesmas regiões. Os espectros confirmam a composição da estrutura analisada apresentando as principais transições eletrônicas com linhas de emissão de Raios X situadas em torno de 0,5 , 1, 4,52 , 5 , 5,4 e 5,8 KeV, discriminadas da **Tabela 4.5**. É possível observar também a presença de picos em 0,25, 2,2 e 9,7 KeV, que são referentes ao Ouro (Au). A presença de Au é devido à metalização durante a preparação das amostras para análise.

Tabela 4.5 – Linhas de emissão de Raios X evidenciadas no EDS

Elementos	Linhas de transições eletrônicas (keV)				
O	0,5				
La	0,8	4,5	5	5,4	5,8
Al	1				
Au	0,25	2,2	9,7		

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras do grupo T, representadas na **Fig. 4.14**, são bastante semelhantes entre elas e também àquelas do grupo S. No entanto a presença de empilhamentos de estruturas lamelares de formas e contornos irregulares correspondentes a La(OH)₃ são observadas bem distribuídas em meio ao agregado de bordas e contornos regulares e arredondados correspondes a LaAlO₃, como pode ser observado na **Fig.4.14(a-b)** nas escalas de 10 e 2 μm e magnificação de 2220 e 9580 vezes, respectivamente. As **Fig. 4.14(c-d)** evidenciam a morfologia de agregados correspondentes as estruturas de LaAlO₃ e La(OH)₃ com magnificação de 8180 e 20000 vezes, respectivamente. A imagens que compõem a figura estão apresentadas em diferentes graus de magnificação para melhor evidenciar a morfologia dos cristais produzidos.

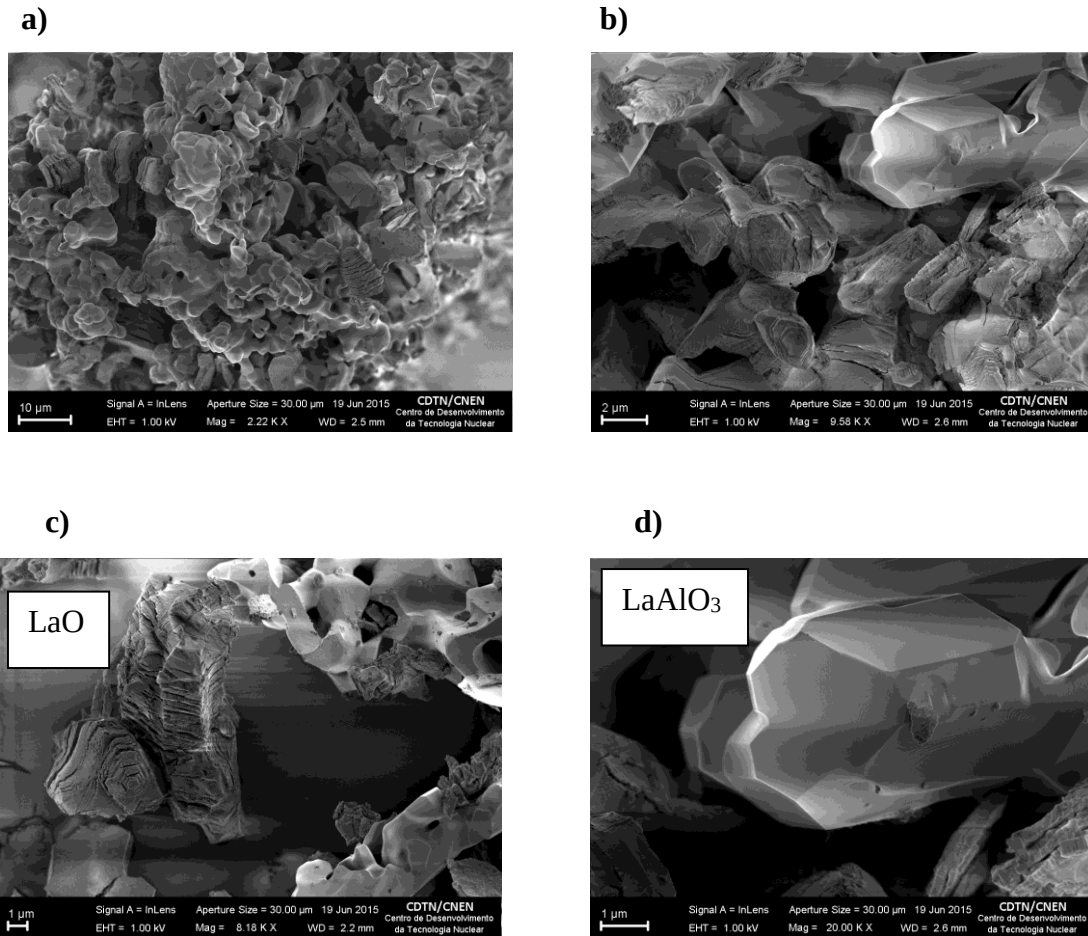


Figura 4.14 - MEV amostras segunda síntese (grupo T). **(a)** T3Al magnificação de 2220 vezes; **(b)** T2AlC magnificação de 9580 vezes; **(c)** T3La magnificação de 8180 vezes; **(d)** T2LaC magnificação de 20000 vezes.

4.2 Tratamentos térmicos

4.2.1 Tratamento de recristalização

Estão apresentadas na **Fig. 4.15(a)** e **Fig. 4.15(b)** as curvas TL de amostras do grupo S após a síntese e após o tratamento de cristalização, respectivamente. A carga elétrica fornecida pela fotomultiplicadora (PMT), correspondente à área sob a curva de emissão TL, foi de aproximadamente 620 nC, para amostras que apresentaram maior intensidade (S_a), e a menor aproximadamente 200 nC. Amostras S_c apresentaram carga residual intermediárias entre as anteriores citadas de cerca de 490 nC. Essa carga está concentrada numa região a partir de 200°C e não possui um formato de curva bem definida, não se evidenciando também a presença de picos TL a mais baixa temperatura. As leituras foram realizadas na leitora TL Harshaw 4500.

Como o material não havia sido submetido a nenhum processo de irradiação esse sinal TL demonstra a necessidade de um tratamento térmico de recristalização. Para efeito de comparação, o dosímetro TLD-100 quando irradiado com dose de 10 mGy e lido na mesma leitora TL utilizada apresenta valores de carga em torno de 600 nC. Fica clara assim a necessidade de restaurar as propriedades originais do cristal reestabelecendo o equilíbrio termodinâmico dos defeitos existentes eliminando os sinais residuais, o que permite sua utilização sem a interferência na resposta TL.

Na **Fig. 4.15(b)**, são apresentadas as leituras TL para essas mesmas amostras após o tratamento de recristalização de 950 °C/30 minutos. É possível constatar que a carga coletada após o tratamento térmico é menor em relação a adquirida anteriormente. Amostras Sa, Sb e Sc tem sua carga reduzida a 46 nC, 66 nC, 156 nC, respectivamente. Há uma diferença no formato da curva, que após o tratamento de recristalização apresentam claramente dois picos de baixa intensidade TL em aproximadamente 120 e 180 °C, que podem estar relacionados à absorção de luz ou radiação UV do ambiente.

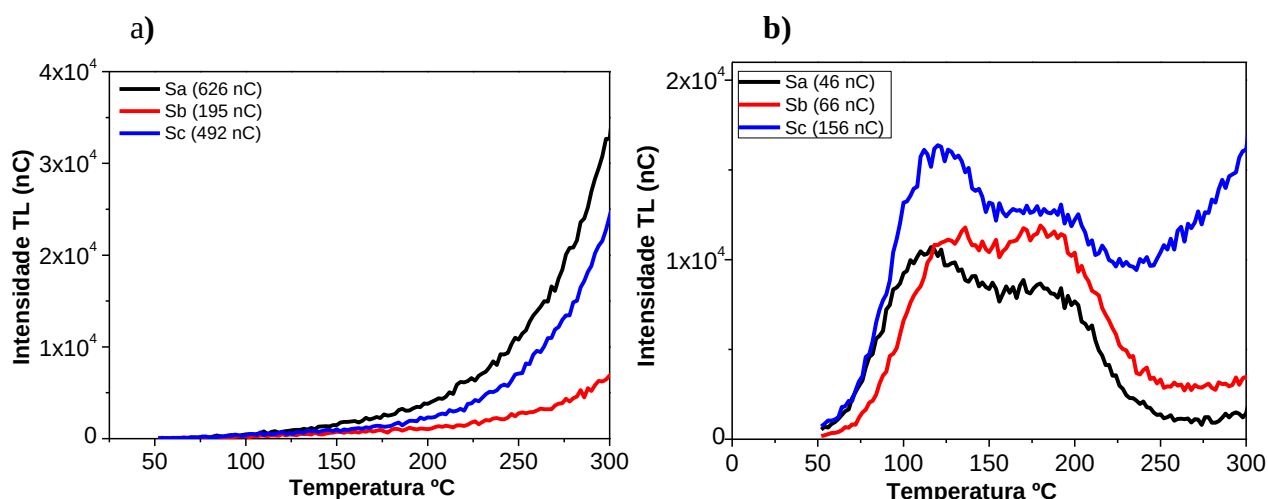


Figura 4.15 - Curva TL LaAlO_3 grupo S (A) após a síntese; (B) após tratamento de cristalização 950°C/ 30 min. Leitura realizada na leitora TL Harshal 4500.

Na **Fig. 4.16(a)** e **Fig. 4.16(b)** são apresentadas as curvas TL de amostras do grupo T após a síntese e após o tratamento de recristalização, respectivamente. As leituras foram realizadas na leitora RISØ TL. Todas as amostras apresentam o mesmo padrão de leitura residual, com uma curva TL com pico de maior intensidade centrado em aproximadamente 200°C e outro de baixa intensidade e pouco aparente a cerca de 120 °C. Os picos de maiores intensidades estão para T2AlC, seguido por T3La, T2LaC e T3Al.

Na **Fig. 4.16(b)**, estão apresentadas as leituras TL para essas mesmas amostras após o tratamento de recristalização de 950 °C/30 minutos. É possível constatar que a carga coletada após o tratamento térmico foi bastante inferior em relação àquela adquirida na leitura após a síntese. As amostras apresentam um padrão de curva diferente do inicial. Nota-se a formação de novos picos TL em aproximadamente 90, 120 e 220 °C, presentes para todas as amostras do grupo, mas que variam de intensidade de acordo com a amostra. É bom salientar que essas amostras ainda não passaram por nenhum processo de irradiação, exceto a exposição à luz ambiente, quando as amostras eram retiradas do suporte para serem submetidas ao tratamento térmico.

O formato da curva TL obtido para a amostra T3Al é um pouco diferente das demais. Observa-se um pico mais evidente próximo a 120 °C. T2Alc apresenta descritos três picos TL em aproximadamente 90, 120 e 220 °C, o pico em 120 °C é o de maior intensidade, seguido pelo pico em 220 °C e o de 90°C, respectivamente. De forma similar a T2Alc, a amostra T2LaC também possui os três picos observados, o pico em 120 °C é o de maior intensidade, mas o pico em 90°C é maior em relação ao que se apresenta em 220 °C. A amostra que apresenta menor número de contagens dentre as demais é a T3La, que possui de forma mais evidente os prováveis picos em 120 e 220 °C.

Assim como para as amostras do grupo S da primeira síntese esses picos observados podem estar relacionados à absorção de luz ou radiação UV do ambiente, uma vez que não foram expostas a nenhuma fonte artificial de radiação UV.

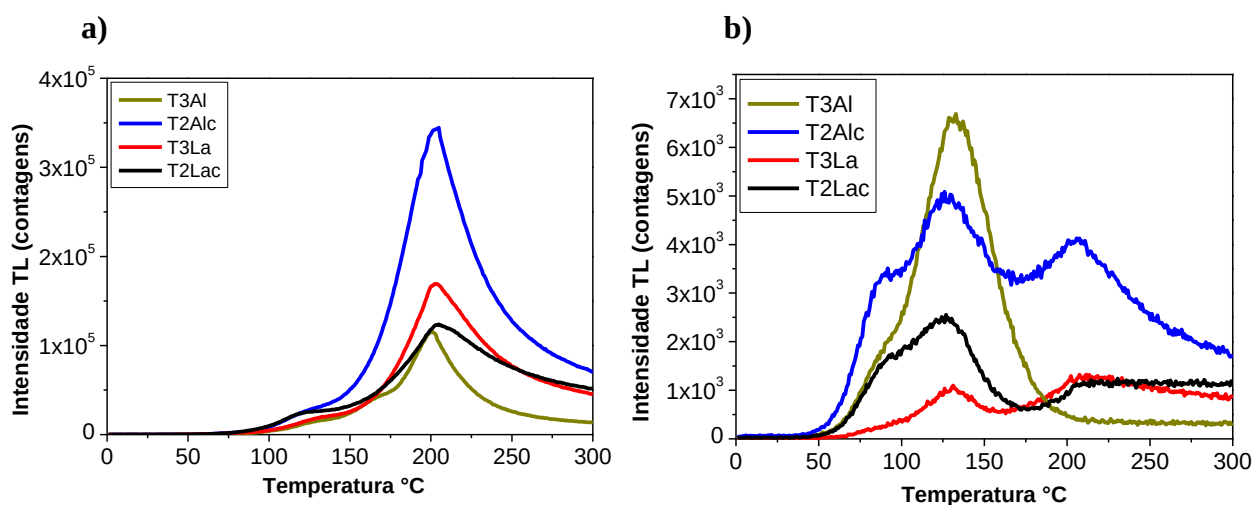


Figura 4.16 - Curva TL LaAlO₃ grupo T (A) após a síntese; (B) após tratamento de cristalização 950 °C/ 30min. Leitura realizada na leitora RISØ TL.

4.3 Resposta TL para radiação ultravioleta

4.3.1 Primeira síntese (grupo S)

De modo a obter informações sobre o comportamento TL de amostras irradiadas com ultravioleta foi utilizado o arranjo experimental de irradiação com lâmpada fluorescente de 8W, cujo pico principal é em 254 nm. Para a leitura das amostras foi utilizada a leitora Harshaw Bicron 4500.

Na **Fig. 4.17** estão apresentadas as curvas TL das amostras da primeira síntese, grupo S, obtidas após 30 segundos de irradiação UV. A leitura foi realizada imediatamente após a irradiação. Como pode ser observado, todas as amostras possuem sensibilidade à radiação ultravioleta na ordem de microcoulombs. Amostras Sc possuem maior intensidade TL dentre as demais, com cerca de quatro vezes a intensidade TL de Sb e 11 vezes a intensidade TL apresentada por Sa, para o mesmo tempo de exposição.

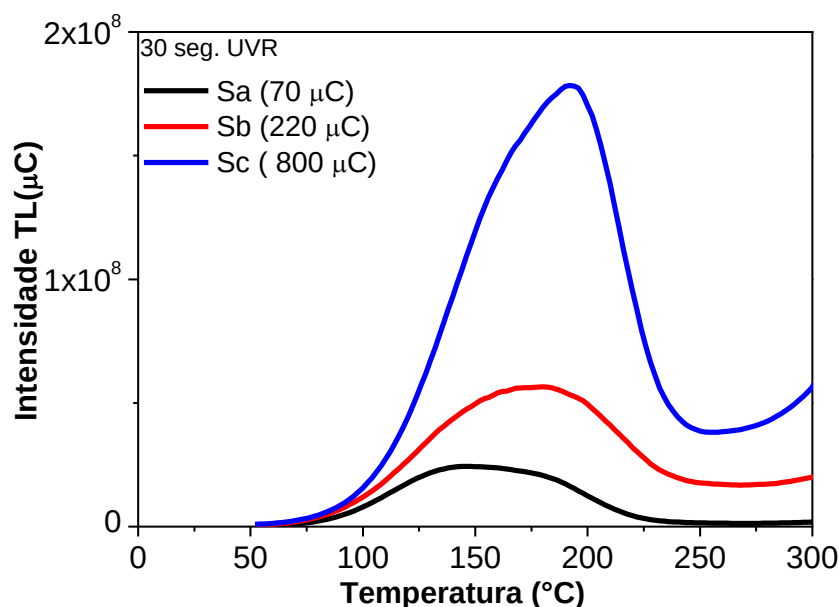


Figura 4.17- Curva TL LaAlO_3 grupo S após 30 segundos de irradiação UV. Leitura imediata realizada na leitora Harshaw 4500.

Nas **Fig. 4.18 a 4.20** são apresentadas as curvas TL das amostras do grupo S e suas respectivas deconvoluções em picos individuais. Para a deconvolução foi utilizado o programa PeakFit® v.4, por linhas gaussianas.

Nas **Fig.4.18(a)**, **Fig.4.19(a)** e **Fig.4.20(a)** são apresentadas as curvas TL obtidas imediatamente após 30 segundos de irradiação UV. Nelas se evidenciam a presença de dois picos individuais, sendo o primeiro em 145 °C e o segundo em aproximadamente 190 °C. Esses picos são comuns para as três amostras, variando de intensidade de acordo com cada amostra. Nas **Fig.4.18(b)**, **Fig.4.19(b)** e **Fig.4.20(b)** são mostradas as curvas TL coletadas 24 horas após a irradiação das amostras e suas respectivas deconvoluções. As amostras sob a forma de pó são armazenadas à temperatura ambiente, no interior do porta-amostra de acrílico até a leitura. A partir das curvas TL apresentadas ficou claro que o pico centrado próximo a 145°C desvanece completamente após 24 horas de sua irradiação. O pico em torno de 190°C ficou bem evidente. Desse modo, foi identificado que a espera de 24 horas substitui um tratamento térmico de *annealing* pós-irradiação.

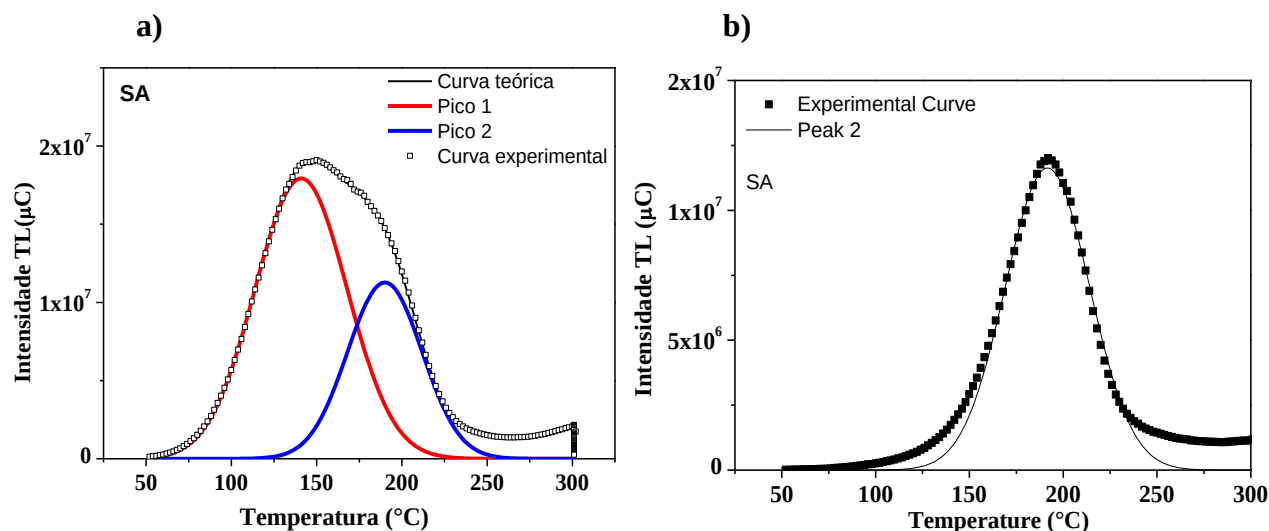


Figura 4.18 – Deconvolução curva TL amostra Sa após 30 segundos de exposição UV (A) Deconvolução de leitura Imediata; (B) Deconvolução de leitura após 24 horas à exposição UV. Leituras realizadas na leitora Harshaw 4500.

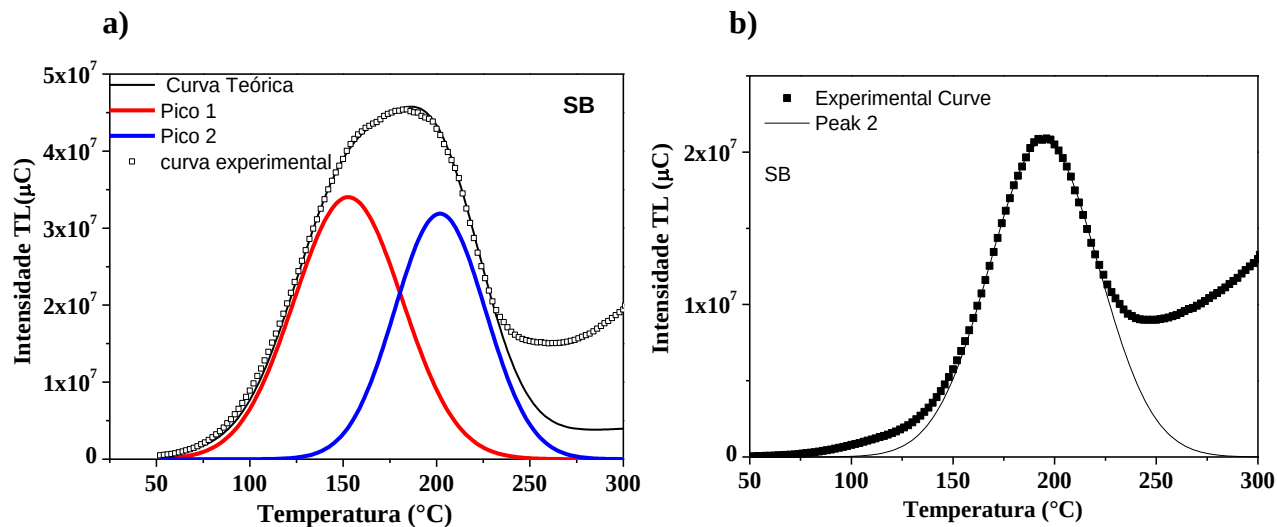


Figura 4.19 – Deconvolução curva TL amostra Sb após 30 segundos de exposição UV (A) Deconvolução de leitura Imediata; (B) Deconvolução de leitura após 24 horas à exposição UV. Leituras realizadas na leitora Harshaw 4500.

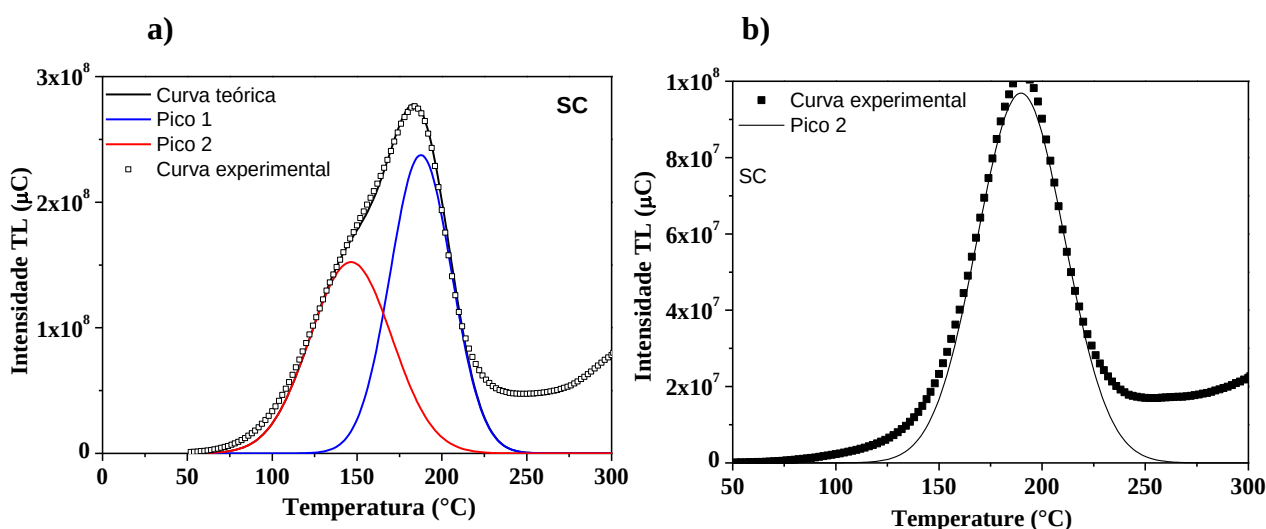


Figura 4.20 – Deconvolução curva TL amostra Sc após 30 segundos de exposição UV (A) Deconvolução de leitura Imediata; (B) Deconvolução de leitura após 24 horas à exposição UV. Leituras realizadas na leitora Harshaw 4500.

Amostras do grupo Sc são as que apresentam maior intensidade TL. Como observado na difração de raios X, essas amostras são as que apresentaram $\text{La}(\text{OH})_3$. É provável que a presença do hidróxido de lantânio seja um dos responsáveis por esse aumento considerável na sensibilidade à radiação UV.

Nesse contexto, as curvas TL apresentadas aqui representam uma soma de picos relacionados ao LaAlO_3 e La(OH)_3 , entretanto eles tem resultado em um material mais sensível que La_2O_3 e LaAlO_3 , já reportados na literatura [53; 54; 62].

Sabendo da sensibilidade do óxido de lantânio comercial, foram separadas algumas amostras de La_2O_3 , o mesmo utilizado para a síntese. Foi realizado o *annealing* pré-irradiação já definido como padrão para as amostras e também reproduzido o *annealing* reportado no estudo de Soliman (2010), que consiste em tratar as amostras termicamente a 400°C por 3 horas (curva em vermelho). Na **Fig. 4.21** são apresentadas as curvas TL do La(OH)_3 obtidas pela leitora RISØ TL/OSL. As amostras foram tratadas e irradiadas por 30 segundos no arranjo experimental de irradiação UV.

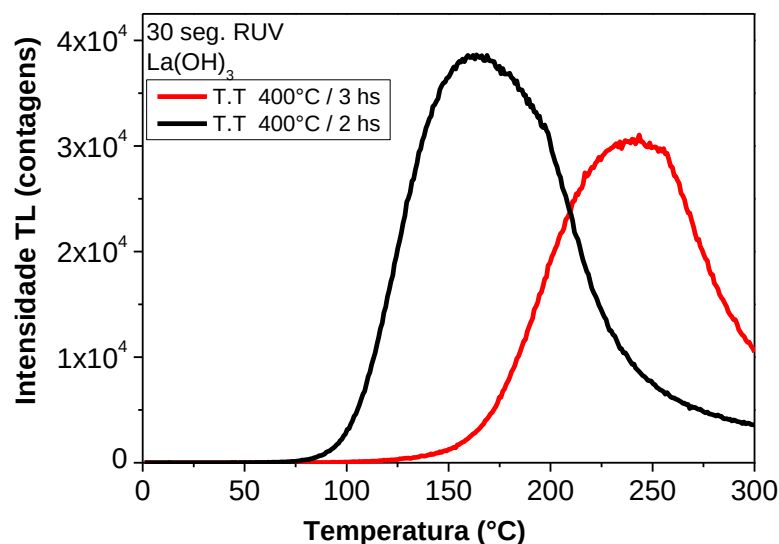


Figura 4.21– Curvas TL de La(OH)_3 após 30 segundos de exposição UV. *Annealing* pré-irradiação 400°C por 2 horas (curva em preto). *Annealing* pré-irradiação 400°C por 3 horas (curva em vermelho). Leituras realizadas na leitora RISØ TL/OSL.

Na **Fig. 4.21** se evidencia a presença de um pico largo centralizado próximo a 160°C quando o *annealing* pré-irradiação é realizado por duas horas a 400°C , e centralizado em 230°C quando realizado o mesmo tratamento térmico relatado por Soliman. Fica clara a variação de temperatura do pico com o acréscimo de uma hora no tratamento térmico. Cabe ainda ressaltar que o padrão da curva TL obtido é o mesmo obtido por Soliman (2010) que em seus estudos relata que o pico é centrado a cerca de 200°C [62].

4.3.2 Segunda síntese (grupo T)

Amostras dessa segunda síntese também foram analisadas quanto ao comportamento TL depois de irradiadas com radiação ultravioleta, no arranjo experimental de irradiação. Para a leitura das amostras foi utilizada a leitora RISØ TL/OSL. Na **Fig. 4.22** estão apresentados resultados para amostras do grupo T, evidenciando o padrão de curva TL observado após 30 segundos de irradiação UV, no arranjo experimental de irradiação. Na **Fig. 4.22(a)** é possível observar o padrão de curva TL das amostras quando expostas a 30 segundos de radiação UV, com leitura imediata a exposição. É notória a presença de um pico de menor temperatura, a cerca de 100°C, sendo mais evidente em amostras T3La e T2AlC, mas presente em todas as amostras. Na **Fig. 4.22(b)**, se evidencia que esse pico de menor temperatura desvanece completamente, não aparecendo sua interferência na curva TL obtida após 24 horas da exposição. Para 30 segundos de exposição as amostras T3Al apresentam menor intensidade TL, além de uma curva TL com pico largo diferente das demais.

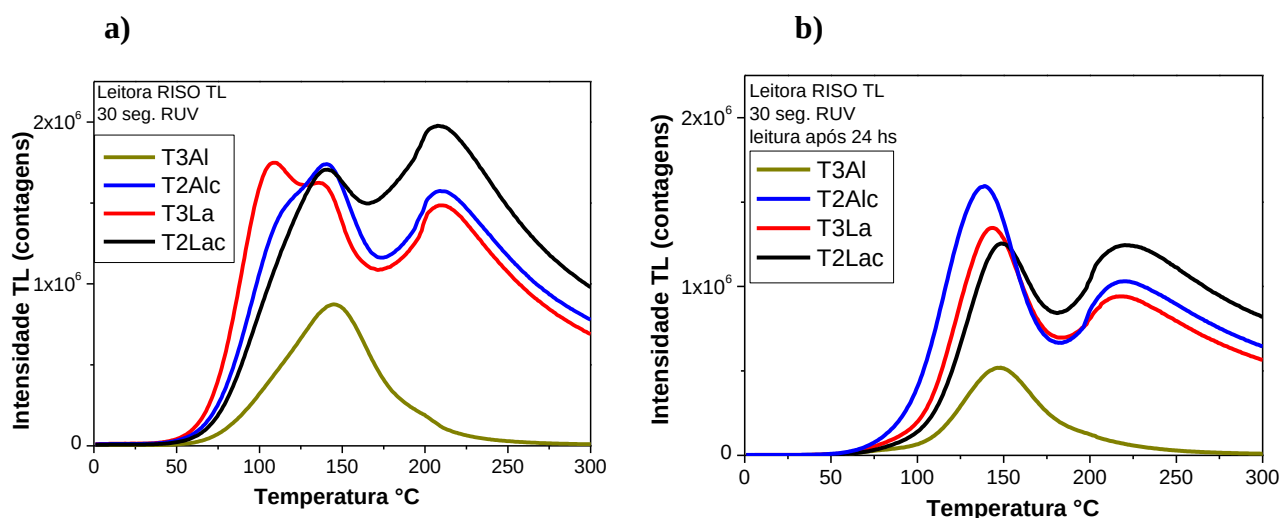


Figura 4.22 – Curvas TL $\text{LaAlO}_3/\text{La}(\text{OH})_3$ (grupo T). (A) Leitura realizada imediatamente após 30 segundos de exposição à RADIAÇÃO UV. (B) Leitura realizada 24 horas após a exposição UV. Leituras realizadas na leitora RISØ TL/OSL.

Como pode ser observado na **Fig. 4.22(b)** os picos principais observados estão próximos a 150 e 220 °C, respectivamente, exceto para a amostra T3Al, que apresenta um único pico largo com centro em 150 °C. As amostras dopadas com 0,1% de carbono são as que apresentam maior intensidade termoluminescente (T2AlC e T2LaC), principalmente quando se leva em consideração a intensidade do pico de maior temperatura.

Para melhor estudar os picos que compõem as curvas TL do grupo T, foi realizada a deconvolução por linhas gaussianas, adotando um coeficiente de determinação acima de $r^2 = 0,9991$. Nas **Fig. 4.23** e **4.24** são apresentadas as respectivas deconvoluções das curvas TL de amostras irradiadas por 30 segundos, no arranjo experimental de irradiação UV. As curvas foram obtidas após 24 horas para aguardar o completo *fading* do pico de baixa temperatura já citado anteriormente.

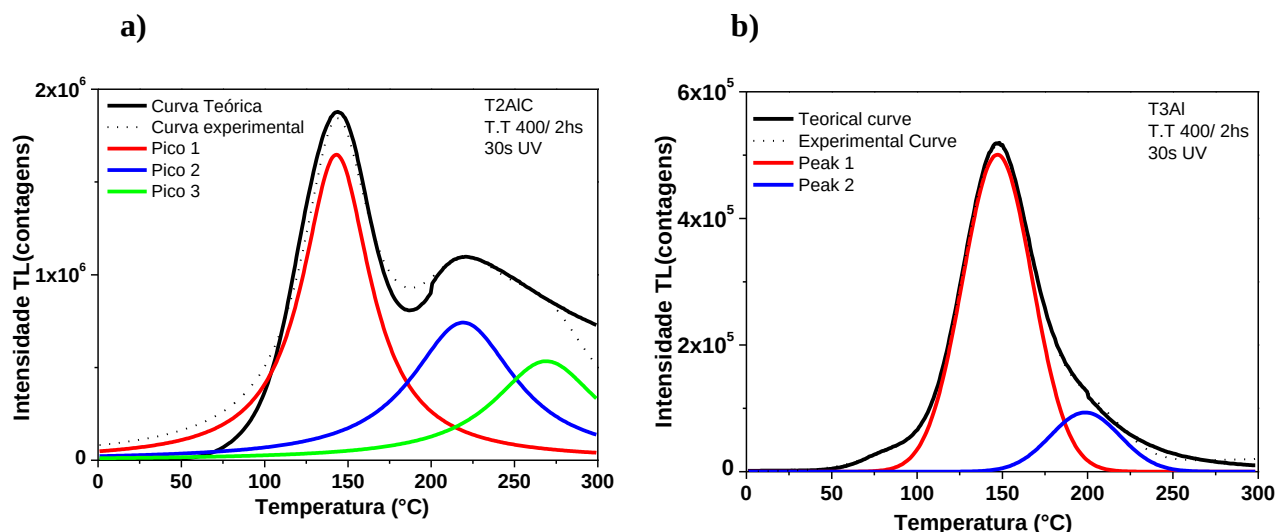


Figura 4.23 – Deconvolução de curvas TL leitura após 24 horas à exposição UV. (A) Deconvolução curvas TL amostra T3Al. (B) Deconvolução curvas TL amostra T2AlC.

Na **Fig. 4.23(a)**, referente a amostra sem carbono, observa-se na deconvolução que a curva possui dois picos: um principal em 150 °C e outro em 200 °C, de menor intensidade. Já em T2AlC, referente a amostra com 0,1% de carbono, se observa três picos, o principal de maior intensidade próximo a 150°C e outros dois em mais alta temperatura, mas de menor intensidade em 220 e 270 °C. A soma destes picos forma na curva TL um pico mais largo. Devido a maior intensidade do pico 2 (curva em azul), fica também centrado em 220 °C.

As deconvoluções para as curvas TL das amostras T3La e T2LaC são apresentadas na **Fig. 4.24(a) e (b)**, respectivamente. Ambas são bastante similares a curva apresentada por T2AlC, no que diz respeito à quantidade e posição dos picos. A intensidade do largo pico (220°C) observado nas curvas TL do material é variável de acordo a alternância entre os picos 2 e 3, evidenciados nas deconvoluções.

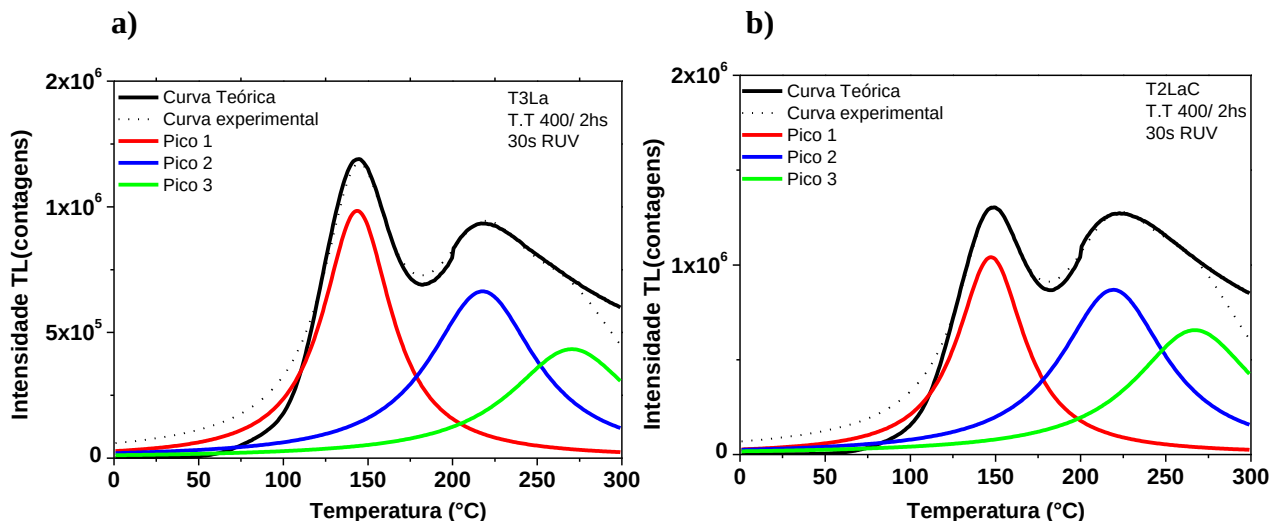


Figura 4.24 – Deconvolução de curvas TL leitura após 24 horas à exposição UV. (A) Deconvolução amostra T3La. (B) Deconvolução amostra T2LaC.

O comportamento das curvas TL em função do tempo de irradiação também foi estudado. Entretanto a resposta de $\text{LaAlO}_3/\text{La}(\text{OH})_3$ não foi possível ser medida após 40 segundos de exposição, pois a partir desse tempo o sinal da intensidade TL medida pela leitora RISO alcança a saturação e ocorre um corte na curva. Isso comprova a grande sensibilidade do material à radiação ultravioleta. Amostras do grupo S também foram lidas na leitora RISO e foi observado que possuem o mesmo perfil da curva TL, no entanto as intensidades dos picos são inferiores às do grupo T, com exceção da amostra SC que possui intensidade TL comparável.

De modo a investigar a resposta TL em função da dose UV, as amostras foram irradiadas em diferentes tempos de 1 a 30 segundos e sua leitura obtida após 24 horas da irradiação. Na **Fig. 4.25(a-d)** são apresentadas as curvas TL observadas.

Como citado anteriormente, todas as amostras possuem um pico principal localizado próximo a 150 °C. O segundo pico próximo a 220 °C não aparece para todos os tempos de exposição. Para 1 segundo de exposição esse segundo pico só se faz aparente para T2LaC, já para 5 segundos ele aparece para as quatro composições. A amostra T3Al é a única cuja presença do pico de maior temperatura só é observada para os tempos de exposição de 5 e 15 segundos.

Um pequeno deslocamento da posição dos picos pode ser observado. Isso pode ser notado em curvas termoluminescentes de vários cristais TL, e é dependente de fatores tais como a rota de síntese, os tipos de impurezas e a taxa de aquecimento utilizado.

A resposta termoluminescente de todo material TL está diretamente relacionada à dose de radiação absorvida. Um dos fatores para que um material seja considerado um bom dosímetro termoluminescente é que possua a resposta TL para a dose absorvida seja linear em um intervalo.

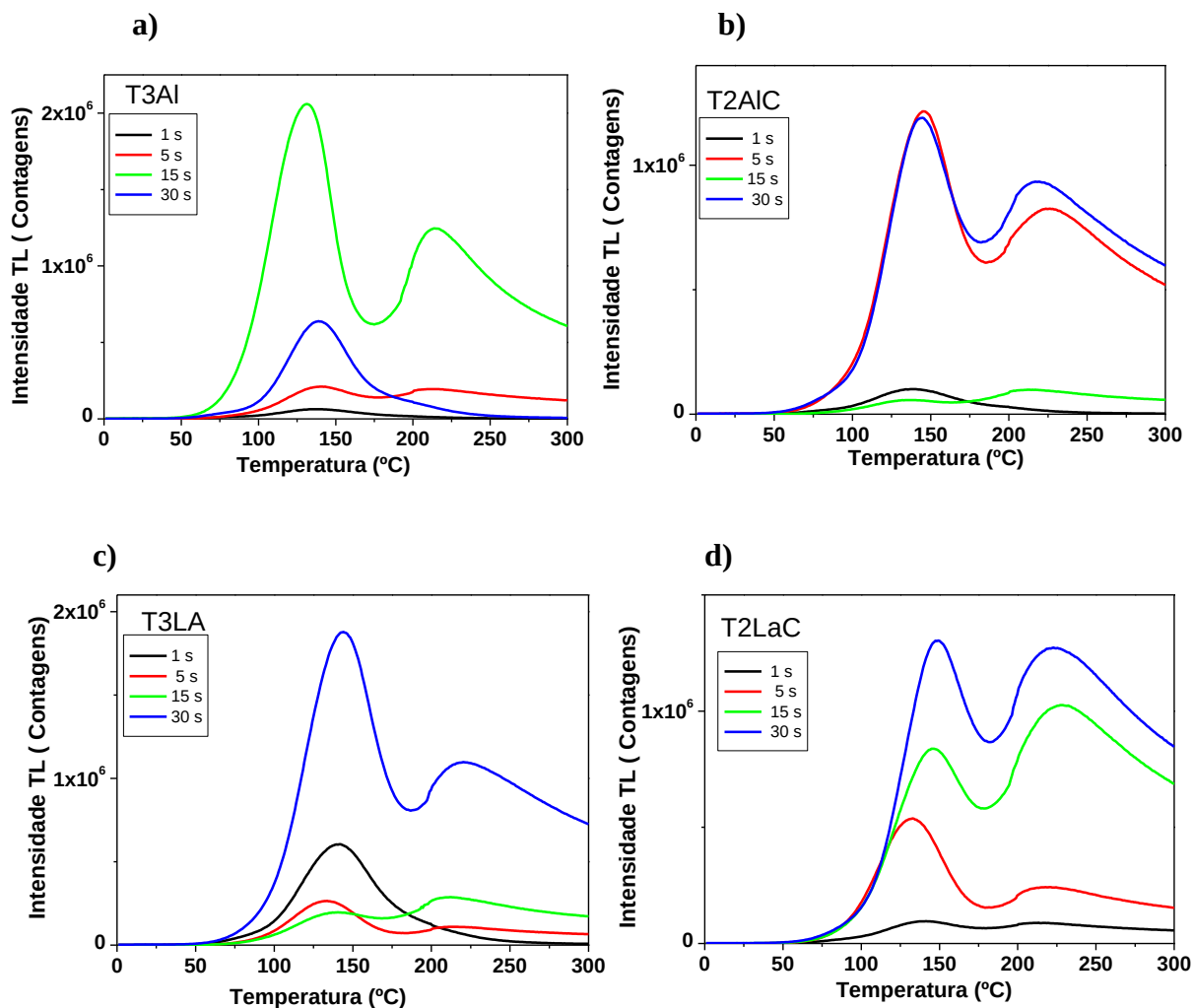


Figura 4.25 – Comparação dose curvas TL de $\text{LaAlO}_3/\text{La}(\text{OH})_3$ (grupo T), para tempos de 1, 5, 15 e 30 segundos de exposição. Leituras realizadas na leitora RISØ TL/OSL 24 horas após a exposição UV. (A) Amostras T3Al. (B) Amostras T2AlC. (C) Amostras T3La. (D) Amostras T2LaC.

A partir das curvas TL de cristais $\text{LaAlO}_3/\text{La}(\text{OH})_3$ puro e dopado com 0,1% de carbono foi realizado um estudo da linearidade. Todas as amostras foram irradiadas com a mesma dose num intervalo de 0,042 , 0,21 , 0,63 e 1,26 mJ/cm^2 que correspondem a 1,5, 15 e 30 segundos de exposição, respectivamente.

As intensidades TL das curvas mostradas na **Fig. 4.25(a-d)** estão plotadas em função da irradiância UV na **Fig. 4.26**. Cada ponto da curva corresponde a média da intensidade TL de três amostras. Fica evidente que as amostras T2AlC e T3La não apresentam nenhum perfil de linearidade no intervalo avaliado.

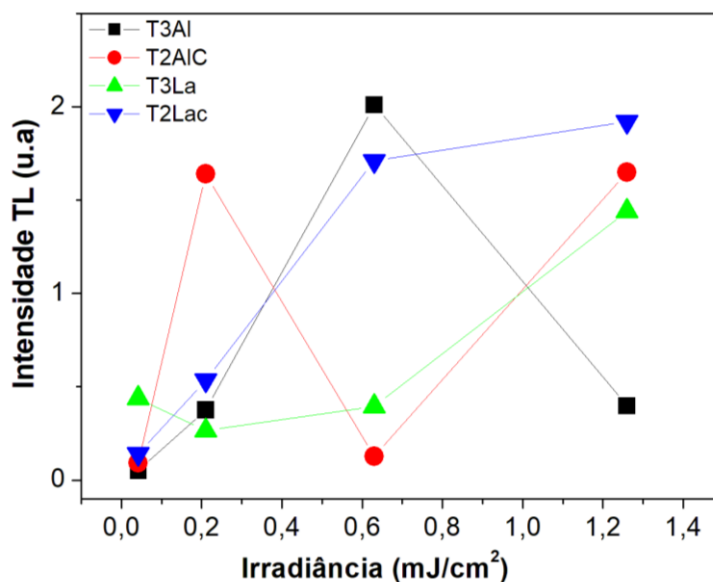


Figura. 4.26 – Resposta TL em função da irradiância espectral de $\text{LaAlO}_3/\text{La}(\text{OH})_3$ (grupo T) para irradiâncias de 0,042 , 0,21 , 0,63 e 1,26 mJ/cm^2 .

Os resultados demonstram boa resposta linear de 0,042 a 0,63 mJ/cm^2 , para amostras T3Al e T2LaC. A resposta dessas duas amostras é encontrada na **Fig. 4.27 e Fig. 4.28**. Um ajuste linear realizado (linha vermelha) demonstra coeficiente de correlação de 0,99208 e 0,99931, para T3Al e T2LaC, respectivamente.

A razão pela qual não se estendeu a investigação a irradiâncias espectrais menores que as realizadas é que o menor valor de irradiância espectral obtida em nossos experimentos foi 0,042 $\text{mJ}.\text{cm}^{-2}$ que corresponde a apenas um segundo de exposição.

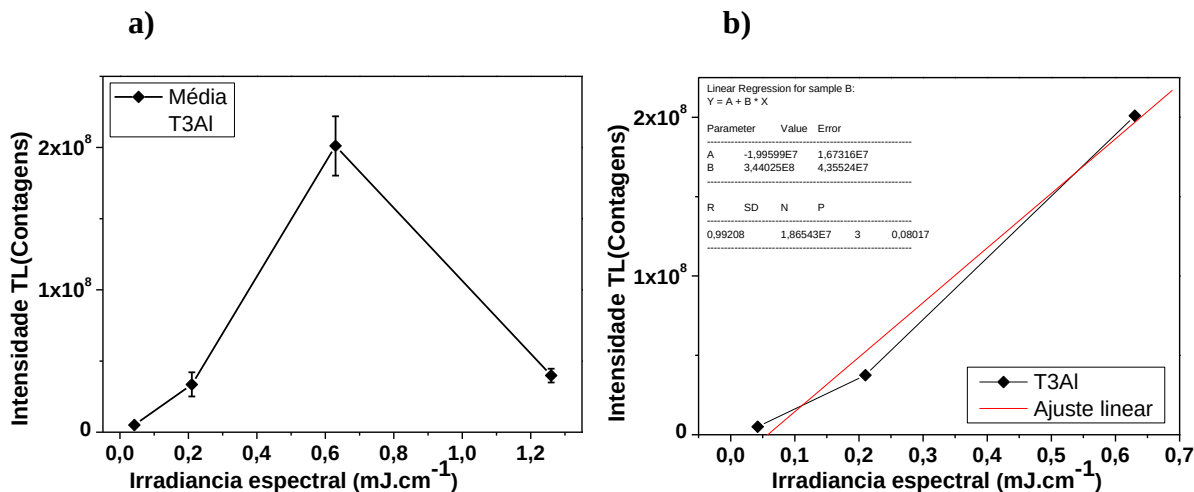


Figura. 4.27 – (A) Intensidade TL com barra de erros amostra T3Al em função da irradiância espectral para irradiâncias até 1,26 mJ/cm^2 . (B) Linearidade amostra T3Al. Resposta TL em função da irradiância espectral para irradiâncias até 0,63 mJ/cm^2 .

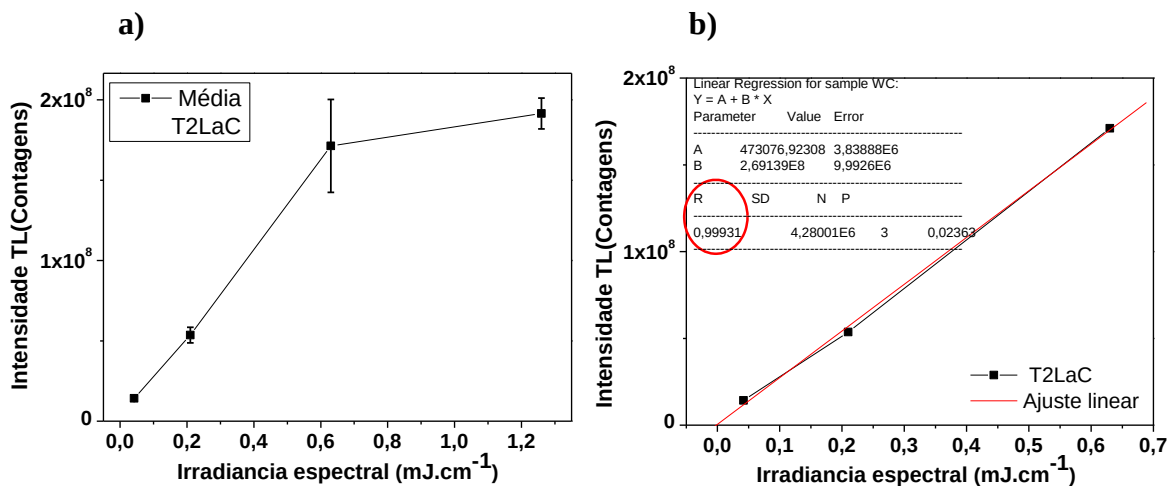


Figura. 4.28– (A) Intensidade TL com barra de erros amostra T2LaC em função da irradiância espectral para irradiâncias até 1,26 mJ/cm^2 . (B) Linearidade amostra T2LaC. Resposta TL em função da irradiância espectral para irradiâncias de até 0,63 mJ/cm^2 .

Como foi possível observar, embora tenha resultados interessantes a amostra T3Al não apresenta um ajuste de linearidade significativo. Nessa perspectiva, a melhor resposta termoluminescentes para campos de radiação ultravioleta foi obtida com as amostras T2LaC. Amostras T2LaC são aquelas em que La_2O_3 foi submetido a sinterização com 0,1% de carbono e então sinterizado novamente juntamente com Al_2O_3 .

4.3.2.2 Desvanecimento

Para o estudo do desvanecimento do sinal, amostras foram submetidas ao tratamento térmico de pré-irradiação de 2 horas a 400 °C e irradiadas por 30 segundos no arranjo experimental de irradiação UV. As amostras foram acondicionadas no porta-amostra de acrílico e guardado em ambiente escuro, retirando-as em períodos variados para medida TL.

Na **tabela 4.6** são apresentados resultados do desvanecimento do sinal TL, onde a intensidade é medida nas amostras quando submetidas ao mesmo tratamento térmico e exposta à mesma fonte que demais amostras utilizadas no decorrer das investigações. A leitura feita imediatamente após a exposição foi denominada como leitura de referência.

Em 30 dias houve uma perda de aproximadamente 60 %, da intensidade TL. Mesmo o *fading* sendo bastante significativo, a intensidade TL resultante ainda é considerada alta, na ordem de 10^5 em número de contagens. As curvas TL correspondentes à variação da Intensidade TL são mostradas **Fig. 4.29**.

Tabela 4.6 – Desvanecimento de 12 horas a 30 dias

Tempo (dias)	Desvanecimento (%)
0,5	12
1	31
7	43
28	61

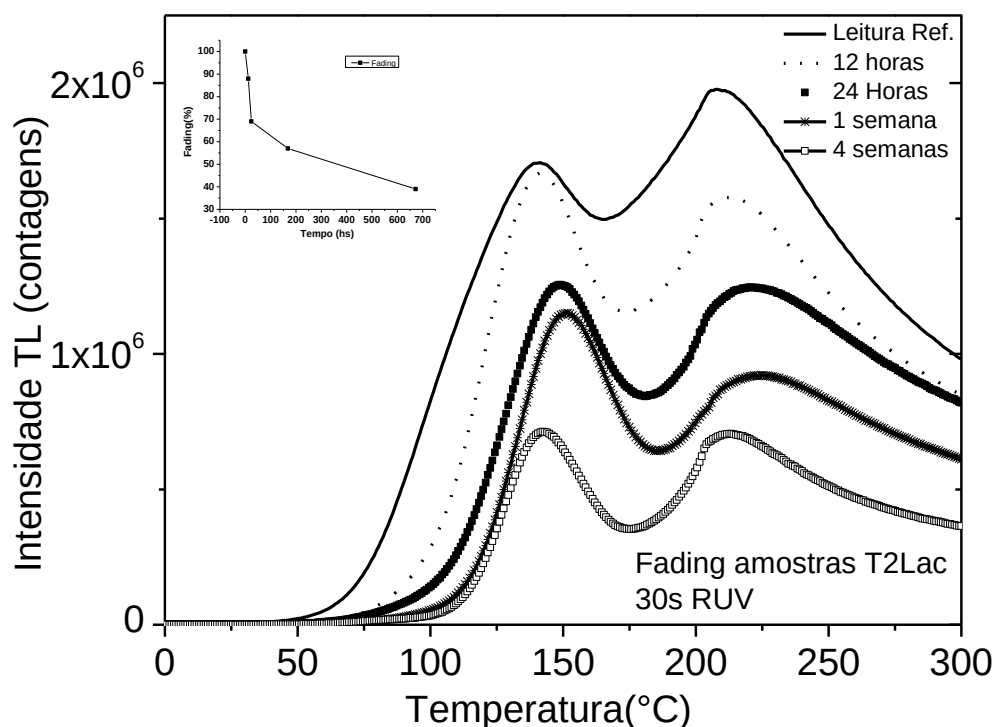


Figura 4.29- Curvas TL para amostras T2LaC, desvanecimento da intensidade TL para tempos de 12 horas a 30 dias.

4.4 Modelamento matemático

As análises das curvas termoluminescentes foram realizadas através da função de deconvolução de curvas com modelo de cinética de primeira, segunda ordem e de ordem geral. Para essas análises pode-se contar com a colaboração do Dr. Ahmed Kadari, pesquisador do Departamento de Química da Faculdade de Ciências dos Materiais da Universidade de Tiaret na Algéria. A aparência na curva TL pela presença de mais de um pico indica a existência de mais de um tipo de centros de armadilha, capazes de capturar elétrons e buracos durante a irradiação. As deconvoluções das curvas TL foram realizadas utilizando o programa de deconvolução disponível no PeakFit® v.4, por linhas gaussianas. Na **Figura 4.23 e 4.24** estão apresentadas as deconvoluções das curvas TL que foram utilizadas para a aquisição dos parâmetros cinéticos, para as amostras do grupo T. Para as figuras supracitadas não foi apresentado o pico de mais baixa temperatura, em aproximadamente 100 °C, pois foram adquiridas após 24 horas e a intensidade estava baixa, mas os dados foram utilizados para aquisição dos parâmetros cinéticos.

A técnica de deconvolução de curvas vem sendo aplicada desde a década de 80 [85]. Primeiro os picos são separados em picos simples e então a análise individual é realizada usando o método da forma de pico[39]. Pôde-se observar que nos resultados das curvas experimentais que são compostas por quatro picos, exceto a amostra T3Al que é composta por três picos.

Os picos TL observados estão relacionados a níveis de armadilhas que existem na banda proibida do material. Esses níveis de energia são caracterizados por um conjunto de parâmetros cinéticos como: Energia de ativação (E), ordem cinética (b) e fator de frequência (s).

Em nosso estudo esses parâmetros foram calculados usando o método da forma de pico dado por Chen (1997)[39]. Os parâmetros cinéticos calculados são listados na **Tabela 4.7**. O tempo de meia vida (τ) do elétron em armadilhas foi calculado indiretamente por meio da **equação 2.14** (item 2.2.4.1.1).

Como pode ser observado na **Tabela 4.7**, os picos têm cinéticas diferentes variando entre primeira, segunda ordem e ordem geral. A energia de ativação varia de 0,701 a 1,474 eV. O tempo de meia vida para o pico de menor temperatura é de aproximadamente 17 horas enquanto para o de maior temperatura (pico 3) é estimado em 2900 anos.

Tabela 4.7 - Valores dos parâmetros cinéticos de picos TL determinados pelo método de forma do pico.

<i>Amostra</i>	<i>Pico</i>	T_{max} (°C)	μ_g	b	β (°C/s)	E_ω (eV)	E_τ (eV)	E_δ (eV)	$E_{média}$ (eV)	S (s ⁻¹)	τ a 20 °C (s)
T3Al	1	143	0,42	0,99		0,990	0,901	0,890	0,898	$4,52 \times 10^{10}$	$6,18 \times 10^4$
	2	186	0,49	1,58	10	1,012	0,989	1,027	1,009	$6,15 \times 10^{10}$	$3,69 \times 10^6$
T2AlC	1	140	0,42	1,01		0,872	0,859	0,878	0,869	$2,35 \times 10^{10}$	$3,77 \times 10^4$
	2	220	0,52	1,99	10	1,012	1,016	1,010	1,010	$9,33 \times 10^9$	$2,53 \times 10^7$
	3	273	0,53	2,00		1,447	1,469	1,421	1,446	$1,14 \times 10^{13}$	$6,54 \times 10^{11}$
T3La	1	141	0,48	1,44		0,856	0,831	0,875	0,854	$1,36 \times 10^{10}$	$3,60 \times 10^4$
	2	219	0,52	1,96	10	1,006	0,993	1,012	1,004	$8,39 \times 10^9$	$2,22 \times 10^7$
	3	278	0,53	2,00		1,439	1,457	1,416	1,437	$7,00 \times 10^{12}$	$4,46 \times 10^{11}$
T2LaC	1	145	0,44	1,15		0,936	0,916	0,948	0,933	$1,12 \times 10^{11}$	$9,99 \times 10^4$
	2	221	0,53	2,00	10	1,018	1,010	1,021	1,016	$1,03 \times 10^{10}$	$2,91 \times 10^{10}$
	3	276	0,54	2,00		1,475	1,508	1,440	1,474	$1,82 \times 10^{13}$	$1,24 \times 10^{12}$

Cabe ressaltar que o tempo de meia vida das armadilhas e a energia de ativação de amostras que contém carbono possuem valores ligeiramente maiores em relação as não dopadas. Em especial, a amostra T2LaC é a que apresenta maiores valores de energia de ativação e tempo de meia vida dos elétrons nas armadilhas comparando cada um dos picos com as demais amostras.

4.5 Apagamento óptico

Foram selecionados para esse teste apenas amostras T2LaC, grupo em que foram obtidos os melhores resultados. Foi realizada uma leitura para se determinar o sinal TL ambiente presente nas amostras, visto que estavam guardadas a cerca de 12 meses no frasco. Uma primeira observação se a luz utilizada para o apagamento óptico induziria algum sinal TL foi realizada. Como pode ser observado na **Fig. 4.30**, não houve variação significativa da intensidade TL ambiente presente nas amostras e aquelas após 5, 25 e 60 minutos de iluminação no arranjo experimental com LEDs azuis.

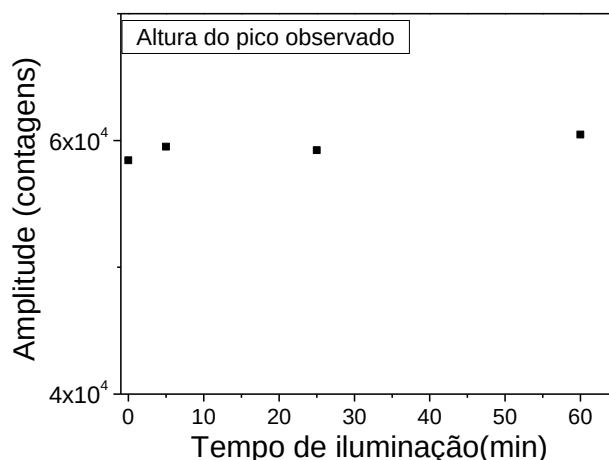


Figura 4.30- Intensidade TL da amplitude do pico observado e tempo de iluminação no arranjo experimental com LEDs azuis para tempos de iluminação de 0, 5, 25 e 60 minutos. Amostras não foram irradiadas com UV.

Na **Fig.4.31(a-b)** estão apresentadas as curvas TL e deconvolução dos picos para amostras T2LaC irradiadas por 30 segundos com UV e iluminadas com Leds verde e azul por 60 minutos.

É possível observar através da deconvolução que quando iluminadas com LEDs azul todos os picos têm maior diminuição da intensidade TL comparadas a iluminação no verde,

principalmente para o pico 2, quando avaliadas a relação entre os picos. Assim ficou evidente que para o mesmo tempo de iluminação, o tratamento com luz azul mostrou-se mais eficiente em reduzir o sinal TL quando comparado com o tratamento com luz verde. Dessa forma, as análises quanto a eficiência do apagamento foi seguida utilizando apenas os LEDs azuis no Arranjo experimental.

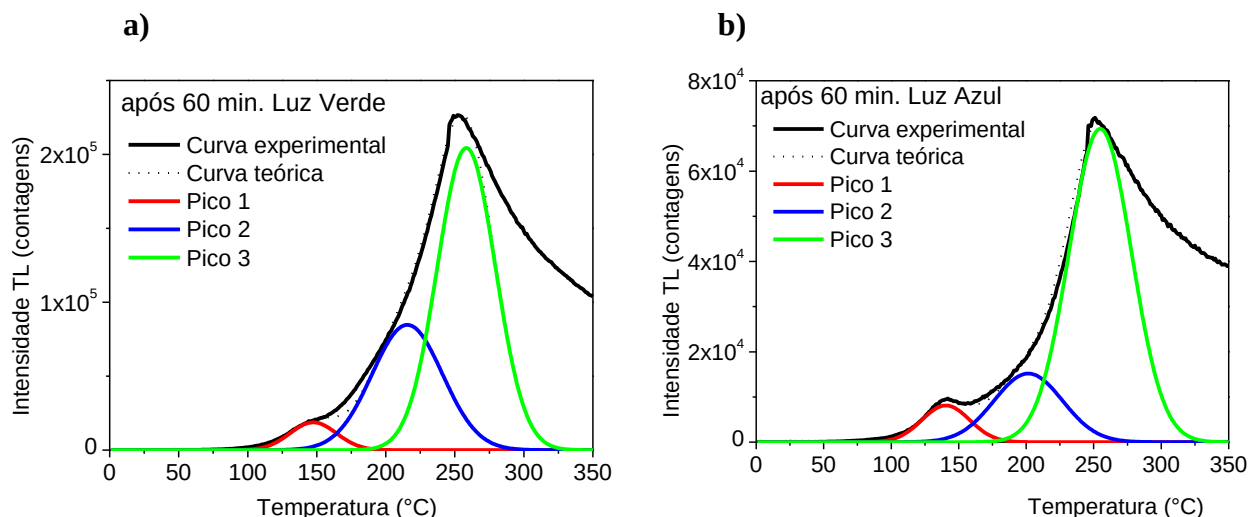


Figura 4.31- Deconvolução de curvas TL leitura após 60 minutos no apagamento óptico. **(a)** Iluminação LEDs verde. **(b)** Iluminação LEDs Azul. Amostras irradiadas com 30 segundos de radiação UV.

O valor da leitura de BG foi estabelecido fazendo duas leituras sequenciais previamente nas amostras. O valor de referência utilizado foi para irradiações de 30 minutos com UV. Na **Fig. 4.32(a-b)** são mostradas as curvas TL e respectivas deconvoluções dos picos para a curva de referência e o BG.

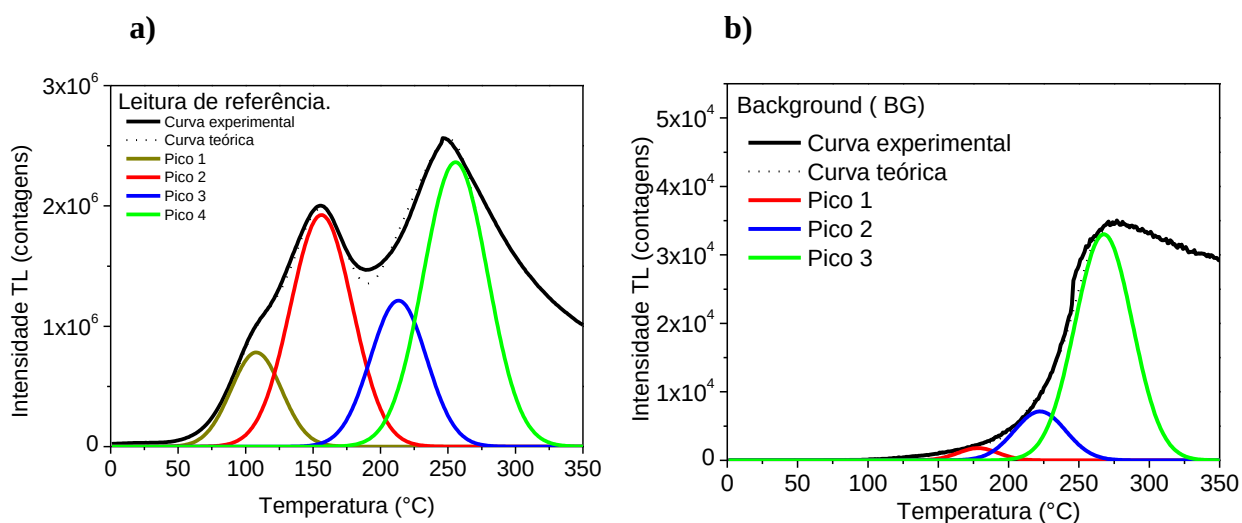


Figura 4.32- Deconvolução de curvas TL da leitura de referência e Background. **(a)** Leitura de referência para 30 segundos de radiação UV. **(b)** Leitura BG, referente a duas leituras consecutivas.

Como pode ser observado na curva TL de referência, foram identificados 4 picos. Estão apresentados também o pico de mais baixa temperatura (próximo a 100 °C), o pico que desvanece após 24 horas da fotoirradiação. Na curva TL referente BG ainda se observa os 3 últimos picos, mas com intensidades em médias duas ordens de grandezas a menos. O ideal seria a realização do tratamento de recristalização de 952 °C para limpar esses picos ainda presentes. Mas um dos objetivos do trabalho é diminuir a necessidade de tratamentos térmicos de modo a preservar as bases que podem ser usadas como suporte para os filmes.

Após irradiação no arranjo experimental UV por 30 minutos foi realizado o apagamento óptico no arranjo experimental de iluminação na luz azul por tempos de 5, 15, 30, 60, 120 e 4320 minutos (3 dias). Após o apagamento a leitura TL foi obtida para avaliar a TL residual. Na **Fig. 4.33** estão plotados os dados referentes a amplitude da TL residual dos três picos de maior temperatura identificados na deconvolução (picos em vermelho, azul e verde), nomeados como pico 1, 2 e 3, respectivamente. Foram usadas escalas logarítmicas e as curvas não foram normalizadas para permitir a comparação do sinal TL residual com o sinal residual que corresponde a duas leituras consecutivas sem a irradiação prévia dos detectores.

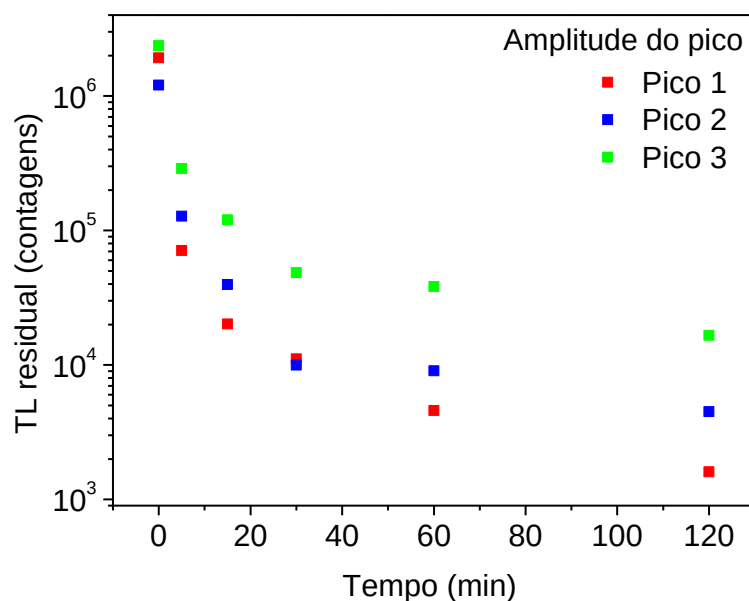


Figura 4.33- TL residual para cada um dos 3 picos para tempos de iluminação de 5, 15, 30, 60 e 120 minutos.

Observa-se que a intensidade do sinal TL residual diminui com o aumento do tempo de exposição à luz. Como é mostrado o pico 1 (vermelho) é o que apresenta maior redução, seguido por pico 2 (azul) e depois o pico 3 (verde), em relação a amplitude de cada um na amostra de referência.

A avaliação do tratamento óptico de limpeza foi realizada por meio de uma série de leituras para identificação da TL residual. O valor da TL residual normalizada foi definido de acordo com a **equação 3.2**. As eficiências do apagamento óptico em função dos 3 picos é apresentada na **tabela 4.8** abaixo:

Tabela 4.8- Eficiência na redução do sinal TL para os 3 picos analisados

ID. Pico	Temperatura média (°C)	Tempo de iluminação (min)					
		5	15	30	60	120	4320
		Eficiência do apagamento (%)					
1	160	99	99	99	99	100	100
2	210	90	97	97	99	100	100
3	250	99	99	99	98	100	100

O tratamento óptico com luz azul mostrou bons resultados quanto a eficiência de apagamento para todos os picos analisados. De acordo as informações da tabela o tempo de iluminação de 120 minutos é suficiente para reduzir as intensidades da termoluminescência a valores semelhantes ao obtido para o *background*, da ordem de 10^4 contagens.

A única consideração é que o BG das amostras está alto levando em consideração o pico 3 (verde); como já mencionado anteriormente o tratamento de 952°C seria necessário para reduzir estes valores limpando armadilhas mais profundas. Mesmo após longos períodos de iluminação (3 dias) o pico 3 ainda persiste, mas em níveis semelhantes ao de amostras do *background*. Mostra-se importante a realização do tratamento de recristalização para reduzir o BG quando estiver alto, visto que nem o tratamento térmico a 400°C e nem o apagamento óptico são suficientes para reduzir os valores de background, depois de sucessivas leituras ou depois que se passou muito tempo do primeiro tratamento.

4.6 Aquisição de imagens TL

Nos filmes termoluminescente digitais a parte ativa trata-se justamente do material TL. Com um indicador de qualidade de acrílico foi evidenciado que o aluminato de lantânio pode

ser utilizado para a obtenção de imagens. Esse teste foi realizado apenas para a amostra T3LaC, amostra em que observou-se as melhores propriedades TL.

Foram obtidas imagens TL para uma lâmpada, fonte artificial, emissora de radiação ultravioleta. As imagens foram tratadas pelo software de imagem Image J®, versão 1.47. Foram utilizados os filtros da média (5x5) para eliminar o ruído aleatório e o da mediana (25x25), para remover o ruído preservando as bordas.

Na **Fig. 4.34(a)** é mostrada a imagem do filme sobre a placa de aquecimento antes de atingir a temperatura de emissão. Na **Fig. 4.34(b)** está apresentada a imagem TL do mesmo filme quando está a 300 °C.

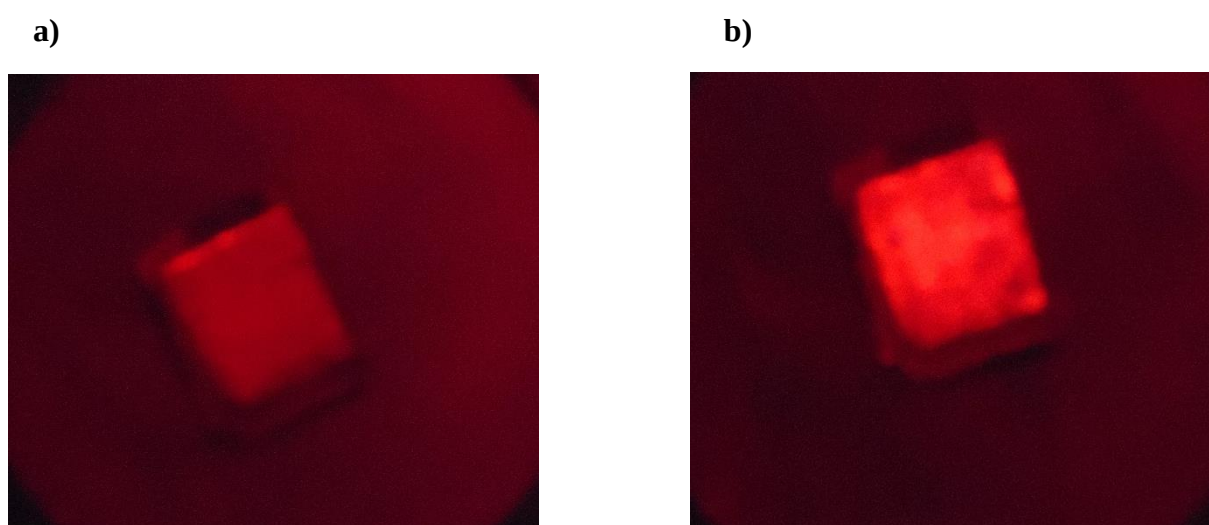


Figura 4.34. Imagem TL da amostra T2LaC. **(a)** Filme sobre a placa de aquecimento antes de atingir a temperatura de emissão. **(b)** Imagem da emissão TL do mesmo filme quando está a 300 °C. Imagem sem filtros.

Devido a falta de homogeneidade nos tamanhos dos grãos e até mesmo da espessura da camada utilizada, percebeu-se uma pequena variação na distribuição pela intensidade da cor. Assim, foi possível identificar que é preciso ter mais controle sobre o processo de deposição do pó sobre a placa de alumínio.

Na **Fig. 4.35(a-c)** estão apresentados o IQI de acrílico e as imagens TL geradas, a imagem original e a tratada, sequencialmente.

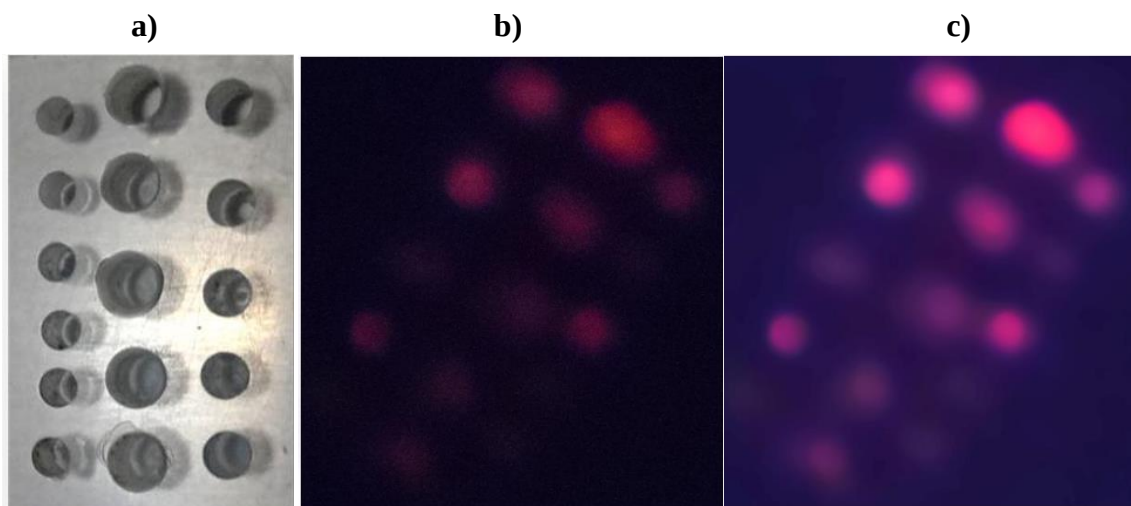


Figura 4.35 – Imagem TL da amostra T2LaC. (a) IQI de acrílico (b) imagem da termoluminescência sem processamento digital. (c) Imagem TL com processamento digital.

A **Fig. 4.35** apresenta a imagem TL do aluminato de lantânio dopado com carbono. O filme foi submetido a 30 segundos de radiação UV correspondendo a uma resposta espectral de $1,26 \text{ mJ.cm}^{-2}$. O indicador de qualidade de acrílico além de dar referência do tamanho do objeto analisado, trás informações da sensibilidade do filme relacionada à profundidade da área do objeto. Pode-se observar que é possível obter imagens para objetos com espessura de 0,4 mm de profundidade. Adicionalmente, de forma qualitativa, pôde-se perceber também através da variação da intensidade da cor a quantidade de UV que incidiu no filme. Essa é informação mais importante que objetivou-se encontrar, através da variação da intensidade da emissão TL obter informação da distribuição de dose da radiação UV em procedimentos que utilizam fontes artificiais de radiação ultravioleta, como em fototerapia.

5. CONCLUSÕES

As sínteses de reação do estado sólido aqui desenvolvidas foram eficientes na nucleação da fase LaAlO_3 , com grande sensibilidade para radiação UV. Ainda existem dificuldades quanto à homogeneidade das misturas obtidas.

No grupo S (primeira síntese) composto por três diferentes metodologias que foram denominadas SA, SB e SC, foi demonstrada a presença de óxido de alumínio em todas elas. A amostra SC foi a que apresentou maior intensidade TL dentre as demais, o que pode estar associado à presença do hidróxido de lantânio.

A segunda síntese (grupo T) foi realizada calculando as quantidades estequiométricas para a formação da fase LaAlO_3 com e sem carbono. As amostras do grupo T compreendem quatro subgrupos que foram denominados de T2AlC, T2LaC, T3Al e T3La. Toda amostra iniciada em T2 foi dopada com 0,1% de carbono. As amostras do grupo T apresentam, além de aluminato de lantânio, o hidróxido de lantânio. A presença do hidróxido de lantânio deve-se à rápida hidroxilação do óxido de lantânio sob atmosfera úmida. Ficou constatado, que após 12 horas, todo o óxido de lantânio (La_2O_3) já se converte à fase hidróxido ($\text{La}(\text{OH})_3$).

O processo de sinterização em atmosfera de hidrogênio mostrou-se efetivo para a difusão do dopante pela estrutura cristalina do material, além de aumentar a concentração de vacâncias de oxigênio. Estas vacâncias são responsáveis pelo aumento da sensibilidade dos materiais termoluminescentes.

Foi de fundamental importância a realização do tratamento térmico de recristalização à 950 °C por 30 minutos após a sinterização, pois este tratamento é efetivo em reduzir o intenso sinal residual após a sinterização das amostras.

O pico de mais baixa temperatura (100°C) presente em todas as amostras desvanece quase completamente em 24 horas após a irradiação UV.

O modelamento matemático das curvas TL do grupo T foi realizado e comprovou-se que os picos têm cinéticas diferentes variando entre primeira, segunda ordem e ordem geral. A energia de ativação varia de 0,7 a 1,47 eV.

Dentre as amostras do grupo T foi observado que a amostra dopada com carbono, T2LaC, é a que apresenta melhor resposta linear e reprodutibilidade das leituras TL.

Foram realizados ensaios usando a unidade de apagamento de detectores. A eficiência do apagamento óptico com Leds azul foi avaliada para amostras T2LaC e apresentou resultados

bastante promissores, aproximadamente 100% de redução para o nível de BG para 60 minutos de iluminação.

Foi desenvolvido o filme detector e a possibilidade de obtenção de imagens TL foi demonstrada. As imagens dos filmes termoluminescentes de amostras T2LaC apresentaram bons resultados quanto a resolução e a sensibilidade à radiação ultravioleta.

REFERÊNCIAS

- [1] PROTECTION, I. C. O. N.-I. R. **Guidelines on Limits of Exposure to Ultraviolet Radiation of Wavelengths Between 180 nm and 400 nm (Incoherent Optical Radiation)**. ICNIRP Guidelines. Health Physics Society 2004.
- [2] OKUNO, E. **Radiação Ultravioleta: Características e efeitos**. . 1. 2005.
- [3] DIFFEY, B. H., G. Ultraviolet and blue light phototherapy: principles, sources, dosimetry and safety. **The Institute of Physics and Engineering in Medicine**, v. 76, 1997.
- [4] IRPA/INIRC. Guidelines on limits of exposure to ultraviolet radiation of wavelengths between 180 nm and 400 nm (incoherent radiation). **Health Physics**, p. 331-340, 1985.
- [5] OLIVEIRA, V. H. et al. Study of TL properties of LaAlO₃:Ce,Dy crystals for UV dosimetry. **Radiation Measurements**, v. 46, n. 10, p. 1173-1175, 2011. ISSN 1350-4487. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350448711004379> >.
- [6] ALVES, N. **Síntese e estudo das propriedades termoluminescentes de cristais LaAlO₃ dopados com carbono para aplicações em dosimetria das radiações X, gama e UV**. 2014. Dissertação de mestrado programa de pós-graduação em ciência e tecnologia das radiações, minerais e materiais, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
- [7] HÜLSEN, G. G., J. Characterization and calibration of ultraviolet broadband radiometers measuring erythemally weighted irradiance. **Applied Optics**, v. 46, n. 23, p. 5877-5886, 2007.
- [8] SCHREDER, J. G., J. LOS, A.; BLUMTHALER, M. . Intercomparison of monochromatic source facilities for the determination of the relative spectral response of erythral broadband filter radiometers. **Opt. Lett**, v. 29, p. 455 - 457, 2004.
- [9] COLYOTT, L. E. A., M. S.; MCKEEVER, S. W. S. . An integrating ultraviolet-B doseimeter using phototransferred thermoluminescence from α -Al₂O₃:C. **Radiat. Prot. Dosim.**, v. 72, n. 2, p. 87 - 94, 1997.
- [10] AKSELROD, M. S.; BØTTER-JENSEN, L.; MCKEEVER, S. W. S. Optically stimulated luminescence and its use in medical dosimetry. **Radiation Measurements**, v. 41, Supplement 1, n. 0, p. S78-S99, 2006. ISSN 1350-4487. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135044870700008X> >.
- [11] STEPHEN W. S. MCKEEVER, M. M., PETER D. TOWNSEND. **Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses**. England: Nuclear technology Publishing, 1995. ISBN 10870965191.

- [12] OKUNO, E. N., T.; YOSHIMURA, E.M.; HIODO, F.; FAUTO, A.M.F.; PAES, W.S.; UMISED, N.K.; OTSUBO, S. Solar Ultraviolet Radiation in São Paulo, Chiba, Calafate and Easter Island. **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**, v. 12, n. 3, p. 10, 1996. ISSN 1984-7742. Disponível em: < <http://www.rbeb.org.br/articles/view/id/4f3a8280b1d8f1703f000010> >.
- [13] OKUNO, E.; VILELA, M. A. C. **Radiação Ultravioleta: características e efeitos**. LIVRARIA DA FÍSICA, 2005. ISBN 9788588325319. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=D5s-OqzInikC> >.
- [14] PROTECTION, I. I. C. O. N.-I. R. **Guidelines on UV Radiation Exposure Limits**. Health Physics 1996.
- [15] SVOBODOVA, A.; WALTEROVA, D.; VOSTALOVA, J. Ultraviolet Light Induced Alteration to the Skin **Biomedical papers**, v. 150, n. 1, p. 25-38, 2006. ISSN 12138118. Disponível em: < <http://biomed.papers.upol.cz/artkey/bio-200601-0004.php> >.
- [16] KUELLMER, J.; SCHLOTTMANN, U. Chapter 77 - Overview of International Activities A2 - Wexler, Philip. In: GILBERT, A. E. G.; HAKKINEN, P. J., *et al* (Ed.). **Information Resources in Toxicology (Fourth Edition)**. San Diego: Academic Press, 2009. p.718-736. ISBN 978-0-12-373593-5.
- [17] PAPER 7 - Ozone Layer and Development*: Presented by the Department of Economic and Social Affairs A2 - BISWAS, ASIT K. In: (Ed.). **The Ozone Layer**: Pergamon, 1979. p.137-139. ISBN 978-0-08-022429-9.
- [18] SLINNEY, D. H. Radiometric Quantities and Units Used in Photobiology and Photochemistry: Recommendations of the Commission Internationale de l'Eclairage (International Commission on Illumination). **Photochemistry and Photobiology**, v. 83, n. 2, p. 425-432, 2007. ISSN 1751-1097. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1562/2006-11-14-RA-1081> >.
- [19] COUNCIL, N. H. A. M. R. **Occupational standard for exposure to ultraviolet radiation**. Radiation Health. Canberra. 29 1989.
- [20] CHANG, C. L., H.; PENG, C.; SHIEH, J.; LAN, C. . UVR measurement of a UV germicidal lamp. **Health Phys.**, v. 92, n. 3, p. 242 - 250, 2006.
- [21] MEINADER, O. K., S.; BLUMTHALER, M.; YLIANTTILA, L.; JOHNSON, B.; LAKKALA, K.; KOSKELA, T.; JOSEFSSON, W. . Diurnal discrepancies in spectral solar UV radiation measurements. **Appl. Opt.**, v. 45, p. 5346 - 5357, 2006.
- [22] PRADHAN, A.; SHARMA, P. D.; SHIRVA, V. Thermoluminescence Response of AL₂O₃: C to UV and Ionising Radiation. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 64, n. 3, p. 227-231, 1996. ISSN 0144-8420.

- [23] MCKEEVER, S. W. S. et al. Characterisation of Al₂O₃ for use in thermally and optically stimulated luminescence dosimetry. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 84, n. 1-4, p. 163-168, 1999. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0032766479&partnerID=40&md5=95317c6ce5f8b7293f3fdfae09ea6a80> >.
- [24] RIVERA, T. et al. Green stimulated luminescence of ZrO₂ + PTFE to UV radiation dosimetry. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 213, p. 325-328, 2004. ISSN 0168-583X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X03016379> >.
- [25] RIVERA MONTALVO, T. et al. **Termoluminescent Properties of High Sensitive ZrO₂+ PTFE for UV Radiation Dosimetry**. Materials Science Forum: Trans Tech Publ, 2005. 373-380 p.
- [26] RIVERA, T. et al. Thermoluminescence properties of copper doped zirconium oxide for UVR dosimetry. **Radiation Measurements**, v. 42, n. 4, p. 665-667, 2007. ISSN 1350-4487.
- [27] RIVERA, T. Synthesis and Thermoluminescent Characterization of Ceramics Materials. In: (Ed.). **Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications**. China: In Tech, 2011. cap. 6, p.520. ISBN ISBN: 978-953-307-505-1.
- [28] J. IZEWSKA , G. R. **Radiation dosimeters**. Radiation dosimeters. Document IAEA 08/2005: STI/PUB/1196: 71–99 p. 2005.
- [29] YUKIHARA, E. G., MCKEEVER S. W. S. . **Optically stimulated luminescence: fundamentals and applications**. 2011.
- [30] MCKEEVER, S. W. S. **Thermoluminescence of solids**. . Cambridge University: 1985. ISBN 0521 2452 0 6.
- [31] AKSELROD, M. S. et al. Highly Sensitive Thermoluminescent Anion-Defective Alpha-Al₂O₃:C Single Crystal Detectors. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 32, n. 1, p. 15-20, July 1, 1990 1990. Disponível em: < <http://rpd.oxfordjournals.org/content/32/1/15.abstract> >.
- [32] FURETTA, C.; WENG, P.-S. **Operational thermoluminescence dosimetry**. World Scientific, 1998. ISBN 9810234686.
- [33] RETHWISCH, J. W. D. C. D. G. **Materials Science and Engineering; An Introduction**. 8 th. 2010.

- [34] LARSEN, N. A. **Dosimetry Based on Thermally and Optically Stimulated Luminescence**. Niels Bohr Institute, University of Copenhagen: RISO National Laboratory, Roskilde, Denmark, 1999. ISBN 87-550-2485-8 : 87-550-2486-6.
- [35] RANDALL, J. J. W., M.H.F. . Proceedings of the Royal Society of London. Series A, MATHematical and Physical Sciences., v. 184, n. 999, 1945.
- [36] GARLICK G. F. J., G. A. F. The Electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. **Proceedings of the Physical Society of London**, v. 60, 1948.
- [37] MAY, C. E. E. P., J. A. . Thermoluminescence kinetics of alpha-irradiated alkali halides. **Journal of Chemical physics**, v. 40 p. 1401 - 1409., 1964.
- [38] RASHEEDY, M. S. On the general-order kinetics of the thermoluminescence glow peak. **Journal of physics: condensed Matter**, v. 5, p. 633 - 636, 1993.
- [39] CHEN, R. M., S. W. S. **theory of thermoluminescence and Related Phenomena**. World Scientific, 1997. ISBN 9789810222956.
- [40] GROSSWEINER, L. I. A note on the analysis of first order glow curves. **Journal of Applied Physics** v. 24, 1953.
- [41] DUSSEL, G. A.; BUDE, R. H. Theory of Thermally Stimulated Conductivity in a Previously Photoexcited Crystal. **Physical Review**, v. 155, n. 3, p. 764-779, 1967.
- [42] LUSHCHIK, C. B. The investigation of trapping centers in crystals by the method of thermal bleaching. **Soviet Physics JETP- USSR** v. 3, n. 3, p. 390-399, 1956.
- [43] CHEN, R. On the Calculation of Activation Energies and Frequency Factors from Glow Curves. **Journal of Applied Physics**, v. 40, n. 2, p. 570-585, 1969.
- [44] KAUR, J. et al. Review of the synthesis, characterization, and properties of LaAlO₃ phosphors. **Research on Chemical Intermediates**, p. 1-35, 2013/03/23 2013. ISSN 0922-6168. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s11164-013-1126-z> >.
- [45] LEMAŃSKI, K.; DEREŃ, P. J. Luminescent properties of LaAlO₃ nanocrystals, doped with Pr³⁺ and Yb³⁺ ions. **Journal of Luminescence**, v. 146, n. 0, p. 239-242, 2014. ISSN 0022-2313. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231313006418> >.
- [46] CHEN, T.-Y.; FUNG, K.-Z. A and B-site substitution of the solid electrolyte LaGaO₃ and LaAlO₃ with the alkaline-earth oxides MgO and SrO. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 368, n. 1-2, p. 106-115, 2004. ISSN 0925-8388. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838803008375> >.

- [47] VILLAS-BÔAS; , L. A. D. S.; , D. P. F. Efeito da co-dopagem com Pr e Mn nas propriedades elétricas de SrLaAlO₃. **Revista Matéria**, v. 15, n. 1, p. 10, 2010. ISSN 1517-7076.
- [48] NOMURA, K. T., S. . Electrical conduction behavior in (La_{0,9}Sr_{0,1})MIIIO_{3-x} (MII=Al, Ga, SC, In, and Lu) perovskites. **Solid State Ionics**, v. 98, p. 7, 1997.
- [49] CHANG, I. Y.-K. et al. Degradation mechanisms of electron mobility in metal-oxide-semiconductor field-effect transistors with LaAlO₃ gate dielectric. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 10, p. 104512, 2009. Disponível em: < <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.3129687> >.
- [50] YAMASAKA, D.; TAMAGAWA, K.; OHKI, Y. Effects of ultraviolet photon irradiation on the transition metal impurities in LaAlO₃. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 7, p. 074103, 2011. Disponível em: < <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/110/7/10.1063/1.3641974> >.
- [51] XIONG, K.; ROBERTSON, J.; CLARK, S. J. Electronic defects in LaAlO₃. **Microelectronic Engineering**, v. 85, n. 1, p. 65-69, 2008. ISSN 0167-9317. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167931707002547> >.
- [52] DEREN, P. J. et al. Spectroscopic properties of LaAlO₃ nanocrystals doped with Tb³⁺ ions. **Journal of Luminescence**, v. 122–123, n. 0, p. 780-783, 2007. ISSN 0022-2313. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231306002912> >. Acesso em: 2007/4//.
- [53] ALVES, N.; FERRAZ, W. B.; FARIA, L. O. Synthesis and investigation of the luminescent properties of carbon doped lanthanum aluminate (LaAlO₃) for application in radiation dosimetry. **Radiation Measurements**, v. 71, n. 0, p. 90-94, 2014. ISSN 1350-4487. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350448714000341> >.
- [54] MORALES-HERNÁNDEZ, A. et al. Synthesis and thermoluminescence of LaAlO₃:Pr³⁺ to UVC radiation dosimetry. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 118, p. 12-17, 2016. ISSN 0969-8043. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096980431630570X> >.
- [55] ONO, Y.; HATTORI, H. **Solid Base Catalysis**. Springer Berlin Heidelberg, 2012. ISBN 9783642183393. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=FRgWyCIUAPEC> >.
- [56] XIAO, X.; HUANG, Y.; DONG, F. Synthesis and Application of One-Dimensional La(OH)₃ Nanostructures: An Overview. **Journal of Chemistry**, v. 2014, p. 9, 2014. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1155/2014/305986> >.

- [57] FLEMING, P. et al. The Rapid Formation of $\text{La}(\text{OH})_3$ from La_2O_3 Powders on Exposure to Water Vapor. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 4, p. 1187-1194, 2010. ISSN 1551-2916. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03564.x> >.
- [58] GANGWAR, B. P. et al. Combustion synthesized La_2O_3 and $\text{La}(\text{OH})_3$: recyclable catalytic activity towards Knoevenagel and Hantzsch reactions. **RSC Advances**, v. 4, n. 98, p. 55407-55416, 2014. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C4RA08353A> >.
- [59] NEUMANN, A.; WALTER, D. The thermal transformation from lanthanum hydroxide to lanthanum hydroxide oxide. **Thermochimica Acta**, v. 445, n. 2, p. 200-204, 2006. ISSN 0040-6031. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603105003229> >.
- [60] AL AKHRASS, G. A. et al. Self-assembled lanthanum hydroxide microspheres within a reaction-diffusion framework: synthesis, characterization, control and application. **RSC Advances**, v. 6, n. 5, p. 3433-3439, 2016. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA22692A> >.
- [61] QIUYING, M.; TING, C.; YUDE, W. Synthesis, characterization and photoluminescence of lanthanum hydroxide nanorods by a simple route at room temperature. **Nanotechnology**, v. 20, n. 34, p. 345602, 2009. ISSN 0957-4484. Disponível em: < <http://stacks.iop.org/0957-4484/20/i=34/a=345602> >.
- [62] SOLIMAN, C.; HUSSEIN, M. A. Lanthanum oxide as a new ultraviolet radiation dosimeter. **Radiation Effects and Defects in Solids**, v. 165, n. 1, p. 23-29, 2010/01/01 2010. ISSN 1042-0150. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1080/10420150903405680> >. Acesso em: 2015/04/27.
- [63] PATIL, K. C.; ARUNA, S. T.; MIMANI, T. Combustion synthesis: an update. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 6, n. 6, p. 507-512, 2002/12/01/ 2002. ISSN 1359-0286. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359028602001237> >.
- [64] QI, X. et al. A simple way to prepare nanosized LaFeO_3 powders at room temperature. **Ceramics International**, v. 29, n. 3, p. 347-349, 2003/01/01/ 2003. ISSN 0272-8842. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884202001190> >.
- [65] LEMAŃSKI, K.; PAŹIK, R.; DEREŃ, P. J. Efficient up-conversion emission and energy transfer in LaAlO_3 doped with Er^{3+} , Ho^{3+} , and Yb^{3+} ions. **Optical Materials**, v. 34, n. 12, p. 1990-1993, 2012/10/01/ 2012. ISSN 0925-3467. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346712000031> >.
- [66] ANA ECIJA, K. V., AITOR LARRAÑAGA, LUIS ORTEGA-SAN-MARTÍN AND MARÍA ISABEL ARRIORTUA. Synthetic Methods for Perovskite Materials;

Structure and Morphology, Advances in Crystallization Processes. In: (ED.), D. Y. M. (Ed.): InTech, 2012. cap. 19,

- [67] ALVES, N. et al. Thermoluminescence of LaAlO₃:C crystals grown by different mixing methodologies applied to UV dosimetry. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, v. 153, p. 109-116, 2018/01/01/ 2018. ISSN 0030-4026. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030402617312160> >.
- [68] CHEN, R.; PAGONIS, V. **Thermally and Optically Stimulated Luminescence: A Simulation Approach**. Wiley, 2011. ISBN 9781119995760. Disponível em: < https://books.google.com.br/books?id=Bm_kd7sWXwQC >.
- [69] SILVA, C. R. E. **Estudo e desenvolvimento de métodos ópticos para avaliação de dosímetros de alumina** 2016. (dissertação de mestrado)
- [70] NANCY K. UMISED, E. M. Y., PATRICIA B.R. GASPARIAN, E.G. YUKIHARA. Comparison between blue and green stimulated luminescence of Al₂O₃:C. **Radiation Measurements** v. 45 n. 2, p. 151-156, 2010. ISSN 1350-4487.
- [71] ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras raras**. 1994. Disponível em: < <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/133> >.
- [72] SKOOG, A. I., WEST, D.M., HOLLER, F. J., CROUCH, R.S.,. **Fundamentos de química analítica** Tradução da 8ª ed. norte americana, 2006.
- [73] HOLLER, F. J. et al. **Princípios de análise instrumental**. Bookman, 2009. ISBN 9788577804603. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=Pl1OPwAACAAJ> >.
- [74] STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. Wiley, 2004. ISBN 9780470854273. Disponível em: < https://books.google.com.br/books?id=AJKJvnP_cgUC >.
- [75] BERENICE ANINA DEDAVID, C. I. G. G. M. **Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Edipucrs, ISBN 9788574307022. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=qPyfKsSP8fUC> >.
- [76] SUNG, G. Y.; KANG, K. Y.; PARK, S.-C. Synthesis and Preparation of Lanthanum Aluminate Target for Radio-Frequency Magnetron Sputtering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 2, p. 437-439, 1991. ISSN 1551-2916. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06904.x> >.
- [77] SCIENTIFIC, T. F. Guide Harshaw 4500 TLD Reader. 2018. Disponível em: < <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/4500TLDDS3?SID=srch-hj-4500TLDDS3> >.

- [78] RISØ, D. Guide to “The Risø TL/OSL Reader”. Denmark, , 2008.
- [79] COSTA, G. C. C. **Síntese e caracterização de lantânio beta alumina**. 2005. (mestrado). IPEN-USP, USP, São Paulo.
- [80] KROON, R. E. **Nanoscience and the Scherrer equation versus the ‘Scherrer–Gottingen equation’** 2013.
- [81] HU, C. G. et al. La(OH)₃ and La₂O₃ Nanobelts—Synthesis and Physical Properties. **Advanced Materials**, v. 19, n. 3, p. 470-474, 2007. ISSN 1521-4095. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200601300> >.
- [82] GRITSYNA, V. T. et al. Structure and Electronic States of Defects in Spinel of Different Compositions MgO·nAl₂O₃:Me. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 12, p. 3365-3373, 1999. ISSN 1551-2916. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02252.x> >.
- [83] SCHRADER, B. **Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications**. Wiley, 2008. ISBN 9783527615421. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=9LOcQs2MSesC> >.
- [84] SALAVATI-NIASARI, M.; HOSSEINZADEH, G.; DAVAR, F. Synthesis of lanthanum hydroxide and lanthanum oxide nanoparticles by sonochemical method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 10, p. 4098-4103, 2011/03/10/ 2011. ISSN 0925-8388. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838810017834> >.
- [85] KITIS, G. G.-R., J.M. TUYN, J.W.N. Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics. **Journal of Physics D, Applied Physics**, v. 31, n. 19, p. 2636-2641, 1998. ISSN 0022-3727.

APÊNDICE I

Synthesis and investigation of the luminescent properties of carbon doped lanthanum aluminate (LaAlO₃) for application in radiation dosimetry

Radiation Measurements 71 (2014) 90–94



Contents lists available at ScienceDirect

Radiation Measurements

journal homepage: www.elsevier.com/locate/radmeas



Synthesis and investigation of the luminescent properties of carbon doped lanthanum aluminate (LaAlO₃) for application in radiation dosimetry



N. Alves, W.B. Ferraz, L.O. Faria*

Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Av. Antonio Carlos 6627, C.P. 941, 30161-970 Belo Horizonte, MG, Brazil

HIGHLIGHTS

- LaAlO₃:C crystals were synthesized under highly reducing atmosphere.
- The undoped LaAlO₃ showed high thermoluminescent sensitivity to UV photons.
- They have great potential to be investigated for dosimetry purposes.

ARTICLE INFO

Article history:
Received 22 November 2013
Received in revised form
10 February 2014
Accepted 14 February 2014
Available online 6 March 2014

Keywords:
LaAlO₃ crystals
Thermoluminescence
UV dosimetry

ABSTRACT

LaAlO₃ single crystals grown under hydrothermal conditions and co-doped with Ce and Dy atoms have been recently reported to show high thermoluminescent (TL) outputs for ultraviolet (UV) radiation fields (Oliveira et al., 2011). Due to this property, they have been considered for further investigation for applications in UV dosimetry. Encouraged by these results, we start an investigation about the TL properties of polycrystalline LaAlO₃ grown by an alternative method. In this method, equimolar amounts of Al₂O₃ and La₂O₃ are sintered, producing polycrystalline LaAlO₃ powder. Polycrystals doped with amounts of carbon ranging from 0.0 to 5.0 at.% were synthesized by sintering under hydrogen reducing atmosphere. After irradiation with a UV commercial lamp, the best TL outputs were observed for the undoped sample. The recorded TL glow curves show a main TL peak centered at 175 °C. The TL emission spectrum show a broad emission peak centered at 634 nm and another three narrow peaks centered at 724 nm, 738 nm and 754 nm, respectively. The undoped material show a huge TL output response for UV spectral irradiances ranging from 0.04 to 1.68 mJ cm⁻² that can be fitted by a 2nd order polynomial regression. The investigation demonstrates that undoped polycrystalline LaAlO₃ crystals sintered under reducing atmosphere are very attractive to be investigated as high sensitivity ultraviolet TL dosimeters.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

It is well known that UV radiation can induce certain deleterious effects, such as erythema, painful inflammation of the membrane of the eye and skin cancer (Blum, 1959; Koller, 1965). Therefore there is a push for new and high-performance radiometers, for direct dose evaluation, and also TL-based dosimeters for post-exposure dose evaluation. The increasing interest in the development of new TL materials for ultraviolet (UV) dosimetry results from the simplicity of sample readout compared to other techniques. ZrO₂ + PTFE (TL dosimeter) and α -Al₂O₃:C (PTTL dosimeter) are

among the best TL materials ever discovered for UV dosimetry, presenting minimum detection values of 0.002 mJ/cm² and 0.050 mJ/cm², respectively (Rivera et al., 2005; Colyott et al., 1997).

Recently, a new promising TL material has been proposed to be investigated for UV dosimetry purposes, namely lanthanum aluminate (LaAlO₃) co-doped with different concentrations of Ce and Dy (Oliveira et al., 2011). This material showed a minimum detection value of 0.042 mJ/cm², when co-doped with 5.0 at.% of Ce and 1.0 at.% of Dy. Lanthanum aluminate (LaAlO₃) single crystals have well known good dielectric properties and, hence, are regarded as an attractive alternative to SiO₂ in microelectronic devices. Additionally, they have excellent chemical and thermal stability, mechanical durability and exploitable optical and electronic properties, leading to a wide range of potential applications (Kaur et al., 2013).

* Corresponding author.

E-mail addresses: fariao@cdtn.br, fariao@pq.cnpq.br (L.O. Faria).

On the other hand, taking into account that α -Al₂O₃:C crystals have been reported to shown excellent TL properties for both gamma and UV fields (Akselrod et al., 1990), we decided to investigate the possibility of doping LaAlO₃ crystals with carbon atoms, aiming to enhance its TL properties for UV and also for gamma fields. Therefore we have synthesized LaAlO₃ polycrystals using the solid-state reaction method. Equimolar amounts of Al₂O₃ and La₂O₃ crystal powders were mixed and annealed at 1600 °C. In another stage, using the same method utilized by Akselrod et al. (1990) to obtain α -Al₂O₃:C, we have introduced different amounts of carbon atoms into the crystalline structure by annealing the obtained lanthanum aluminate oxide under strongly reducing conditions, in the presence of graphite. UV–Vis absorption and emission spectrophotometry as well as TL glow curves were used to study the effect of producing LaAlO₃ polycrystals under reducing atmosphere on its TL properties.

2. Experimental

Lanthanum aluminate polycrystals were synthesized by mixing equimolar ratios of aluminum oxide (Vetec, 99.99%) and lanthanum oxide (Alfa, 99.98%) using the solid state reaction method. La₂O₃ and Al₂O₃ powders were mixed in isopropyl alcohol using an agate mortar. After the alcohol removal, the mixture was dried for 24 h and calcinated at 1600 °C for 2 h in air. The resulting powders were characterized by X-ray diffraction (XRD) in order to determine the developing of the LaAlO₃ phase. The XRD patterns were obtained on a Rigaku, model D/MAX ULTIMA, using CuK_α (30 mA, 40 kV) radiation in the interval from 4 to 80° (2θ) and step of 0.02°. Different amounts of graphite were mixed with the resulting powder, in order to obtain samples with amounts of carbon atoms ranging from 0.1 to 5.0 at.%. Then doped and undoped samples were compacted under 600 MPa pressure and sintered at 1770 °C under hydrogen atmosphere. This process has produced small pressed discs with diameter of 1.1 cm and thickness of 2.0 mm. Each disc sample was divided into four equal parts with area of 0.95 cm² and thickness of 2.0 mm. All resulting samples were then weighted and used for the TL measurements reported in this work. Also, all TL outputs were corrected for the mass. The grain size distribution, estimated from SEM images, ranged from 1 to 40 μm. Finally, crystals were annealed at 952 °C for 30 min in order to remove captured charge carriers from trap centers (McKeever et al., 1995a,b; Larsen, 1999). A schematic diagram of the synthesis and preparation of lanthanum aluminate is shown in Fig. 1.

Before studying the dosimetric characteristics, samples were annealed by heating from room temperature to 300 °C at a heating rate of 15 °C/s and subsequent quenching to 25 °C. This time–temperature profile was used to readout samples after UV irradiation in a Harshaw – Bricron 4500 TL reader, using a blue optical filter. The UV irradiation was performed using a commercial 8 W UV fluorescent lamp. The spectral irradiance at the lamp surface was 2.98 mJ cm^{−2}, measured using a calibrated radiometer UVM100 E-22476 with a 254 nm sensor. TL emission spectra, ranging from

190 nm to 850 nm, were collected using an USB2000 Ocean Optics spectrometer that uses a Sony ILX511 linear silicon CCD array. Its absolute efficiency varies from 60% at 350 to 50% at 780 nm. No corrections have been made in the collected emission spectra. UV–Vis absorbance spectra, ranging from 190 nm to 900 nm, were taken in a Shimadzu UV-2401 PC spectrometer. The samples were exposed to values of spectral irradiance ranging from 0.042 to 2.52 mJ cm^{−2} and stored in a dark ambient to prevent against day light induced fading.

3. Results and discussion

In Fig. 2 we show the X-ray diffractograms for the raw materials, i.e. La₂O₃ and α -Al₂O₃ powders, collected at room temperature. The diffraction pattern for the resulting polycrystalline powder obtained after the sintering process, which is identical to that taken after the calcinating process, is also shown. The crystalline structure was identified as being identical to the LaAlO₃ structure, with lattice parameters calculated as $a = 5.364$ Å and $c = 13.11$ Å (JCPDS: 31-0022). Thus, these data confirm that the La and Al atoms, initially belonging to the crystalline structure of the La₂O₃ and α -Al₂O₃ oxides, respectively, are now in the crystalline structure of the LaAlO₃ compound.

After the identification, several samples of LaAlO₃ powder were mixed with amounts of carbon ranging from 0.1 at.% to 5.0 at.%. Samples were then compacted under 600 MPa pressure and sintered at 1770 °C under hydrogen atmosphere. After annealing, using the readout time temperature profile, the undoped sample and all doped samples were exposed to 1.26 mJ cm^{−2} of UV radiation. The best TL output responses were obtained for the undoped samples and that doped with 0.5 at.% of carbon. The samples doped with 0.1 at.% C and those doped with amounts of carbon higher than 0.5 at.% showed very poor TL outputs, when compared to the TL output for the undoped one and that doped with 0.5 at.%. In Fig. 3 we show the TL glow curves only for these two best samples. The recorded TL glow curves show a main TL peak centered at 225 °C for the undoped sample and 200 °C for the sample doped with 0.5 at.% C. It is quite clear from Fig. 3 that the undoped sample has a TL output much higher than the TL output for sample doped with 0.5 at.% of carbon, irradiated at the same conditions. In other words, instead of improving the TL signal, as it does in α -Al₂O₃:C crystals, the doping with carbon decreases the TL output in LaAlO₃ polycrystals.

At this point we remark that it is well known that oxygen vacancies may form F⁺ centers in α -Al₂O₃ during the annealing process under highly reducing atmosphere (McKeever et al., 1995a,b). In this material, the carbon atoms introduced into its

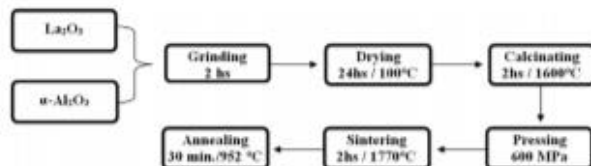


Fig. 1. Schematic diagram for producing LaAlO₃ polycrystals using the method for state solid reaction.

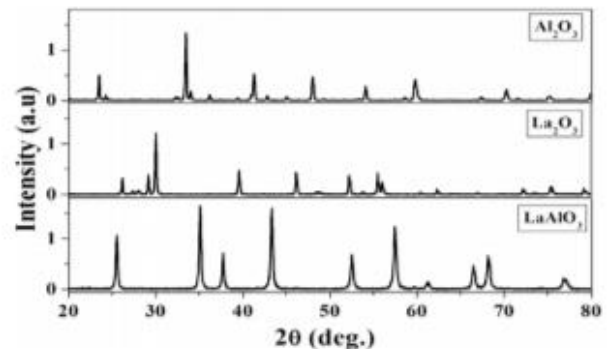


Fig. 2. X-ray diffraction data for La₂O₃, α -Al₂O₃ and for the resulting crystalline powder after mixing equimolar ratios, confirming the production of the LaAlO₃ compound.

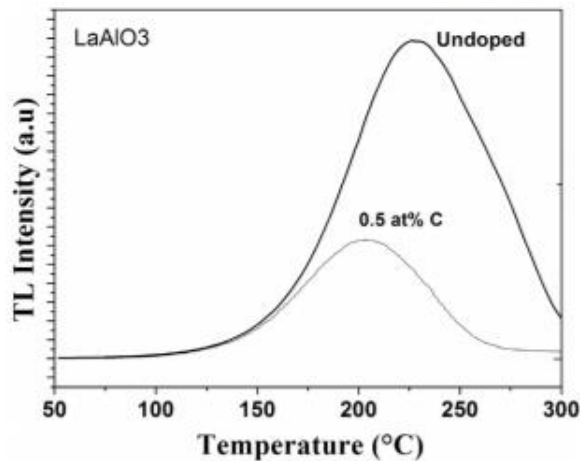


Fig. 3. Thermoluminescent glow curves for undoped LaAlO_3 polycrystals and doped with 0.5 at.% of carbon, exposed to 1.26 mJ cm^{-2} of UV radiation.

structure have a clear relationship with the appearing of high TL sensitivity for gamma and UV fields. Thus, it is interesting to investigate if the introduction of carbon atoms into the LaAlO_3 polycrystals structure is also forming F^+ centers. The UV–Vis absorption spectra for undoped LaAlO_3 and for that doped with 0.5 at.% of carbon, taken just after the annealing process, are shown in Fig. 4. For these unirradiated samples, the appearing of absorption bands at 236 nm and 267 nm is apparently related to the formation of F^+ centers in the carbon doped LaAlO_3 samples. We conclude that the addition of carbon atoms in the LaAlO_3 polycrystals in fact produces F^+ centers. However, as shown in Fig. 3, the TL output for UV fields is decreased, indicating that the F^+ centers play a different role in the TL signal of LaAlO_3 polycrystals, when compared to the role of F^+ centers in the TL signal of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ crystals (Akselrod et al., 1990; Pradhan et al., 1996).

Considering the intrinsic UV sensitivity of pure LaAlO_3 , we remark that its energy band gap is 4.5 eV, therefore allowing the production of electron and holes by direct ionization, for UV photons with wavelengths equal or smaller than 275.5 nm. We remark

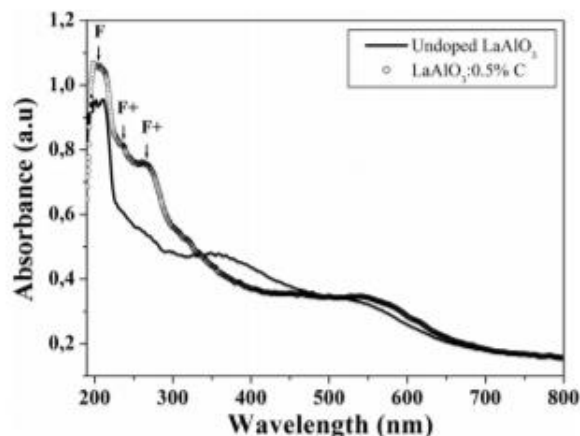


Fig. 4. UV–Vis absorbance spectra for unirradiated samples of undoped LaAlO_3 polycrystals (straight line) and doped with 0.5 at.% of carbon (dotted line). The F^+ centers are indicated in the spectrum for the doped sample at 236 nm and 267 nm, respectively.

that for $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ material, this direct ionization process is not possible in view of its large energy band gap of 9.5 eV (Pradhan et al., 1996).

In order to obtain more information about the TL behavior for the UV irradiated LaAlO_3 samples, we have collected their TL emission spectra as a function of the wavelength, as shown in Fig. 5(a) (upper). In this Figure we plot the spectra for the undoped samples and for the sample doped with 0.5 at.% of carbon, exposed to 2.52 mJ cm^{-2} of UV radiation. First of all it is possible to confirm that the TL emission for the undoped sample is higher than for the doped one. Additionally, the main wide emission peak centered at 635 nm, seen in the spectrum for the undoped sample, apparently disappears when carbon is added to the crystal lattice. However, the three narrow emission peaks centered at 726, 738 and 754 nm are at the same position in the doped sample spectrum, but with smaller intensities.

We remark that the TL emission spectrum for the undoped sample ranges from 540 to 800 nm and that for carbon doped ones ranges from 600 to 780 nm. The TL photons produced inside the samples must be scattered or absorbed along its way until the sample surface. Thus, the effect of graphite doping on the opacity of the LaAlO_3 samples may be checked by looking the absorbance spectra of Fig. 4 at this same wavelength range, i.e. 540–800 nm. We see that there is no significant difference in the light absorption at this wavelength range, which leads us to conclude that the doping with graphite has no effect in the transparency for the TL signal.

The spectrum for $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ crystals irradiated at the same conditions is shown in Fig. 5(a) (bottom), for comparison purposes. We remark that the three emission peaks around 700 nm (one peak at 695 nm and two satellite peaks) present in the alumina spectrum are attributed to an electron captured into a Cr^{4+} center or a hole captured into a Cr^{2+} center, which in turn will result in an excited Cr^{3+} center which relaxes to ground state, emitting a photon at 695 nm (Larsen, 1999). We note that the Cr^{3+} impurities may be also present in the undoped LaAlO_3 crystals, once they are present in starting Al_2O_3 powder used in this work. In fact, as seen in Fig. 5(b), the photoluminescent (PL) spectrum of undoped LaAlO_3 crystals, taken when excited at 405 nm, shows the peak at 695 nm and its two satellites peaks, confirming that the Cr^{3+} impurities are present in this undoped sample.

On the other hand, it is also clear that the wide dosimetric emission peak at 340 nm observed in the Al_2O_3 TL spectrum is not present in the LaAlO_3 spectrum, which in turn show a wide TL peak at 639 nm. Thus, although these two compounds have similar crystalline packing, we see that the mechanisms behind the TL emission are quite different. We should make a final remark concerned to the comparison of the TL spectra of doped and undoped samples. The Harshaw 4500 TLD reader is equipped with a Hamamatsu R647 series photomultiplier tube, which in turn has spectral response in the 300–650 nm range. Particularly, the cathode radiant sensitivity has a steep decrease from 20 mA/W to 4 mA/W, for photons with wavelength ranging from 560 to 650 nm. It means that, for the undoped sample, the TL peak that may contribute to the TL output recorded in the TLD reader is just the one centered at 635 nm. As seen in Fig. 1(a), this peak starts to increase at 555 nm. On the other hand, for the doped sample, this peak starts at 605 nm and attains its maximum at 652 nm. It becomes clear from these observations that the relative difference between the TL outputs recorded in the TLD reader, for the undoped LaAlO_3 samples and for those doped with 0.5 at.% of carbon, may somehow differ from that shown in Fig. 3, once we have made no corrections in the spectral response of the PM tube. It also becomes clear that, if we use a PMT with spectral response extended to higher wavelengths, the TL output for the

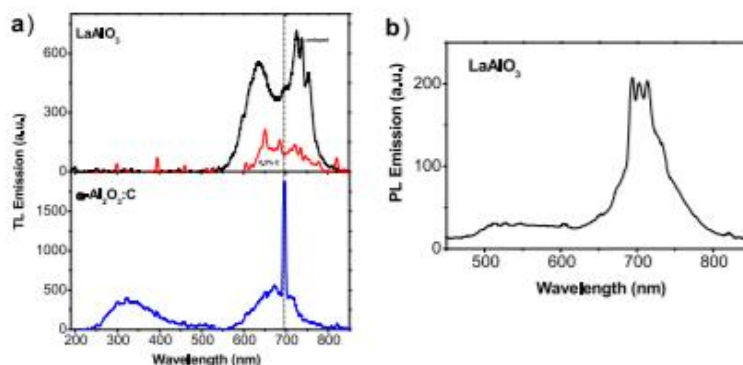


Fig. 5. a) TL emission spectra for undoped LaAlO₃ polycrystals (straight line) and doped with 0.5 at.% of carbon, exposed to 2.52 mJ cm⁻² of UV radiation (upper) and for α-Al₂O₃:C crystals irradiated at the same conditions (bottom). The dotted line is only a guide for the eyes. b) Photoluminescent emission spectrum for undoped LaAlO₃ excited at 405 nm.

undoped samples irradiated with UV photons will be even higher than reported here.

In order to explore the dosimetric characteristics of undoped LaAlO₃ polycrystalline powder, we have exposed the samples to UV radiation, for spectral radiance values of 0.042, 0.210, 0.420 and 0.84 mJ cm⁻². The respective TL glow curves are plotted in Fig. 6. We observe that for increased UV doses the material has increasing TL outputs, which will result in an unambiguous relationship between TL output $\times$ UV irradiance. On the other hand, the temperature where the TL glow curve attains its maximum varies around 10 °C (from 217 °C to 227 °C), a characteristic quite common in most of the commercial TL dosimeters.

The TL output intensities shown in Fig. 6 for undoped LaAlO₃ are plotted as a function of UV irradiance in Fig. 7. One can see that there is a polynomial relationship TL output $\times$ UV dose for UV irradiance values ranging from 0.042 to 1.68 mJ cm⁻². The polynomial fit curve has an R-square correlation factor of 0.99728 and it can be expressed as

$$I_{TL} = a \cdot S^2 + b \cdot S + c \quad (1)$$

where I_{TL} is the TL output intensity, S is the Spectral Irradiance and a , b , c are constants.

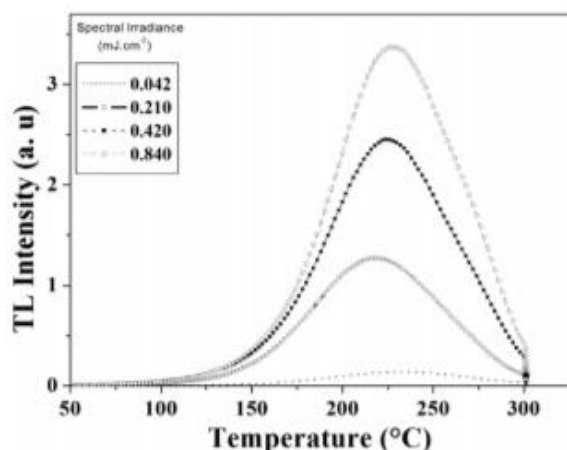


Fig. 6. Thermoluminescent glow curves for undoped LaAlO₃ polycrystals exposed to values of UV spectral irradiance of 0.042, 0.210, 0.420 and 0.840 mJ cm⁻².

For comparison purposes we also plot the linear relationship obtained for LaAlO₃:Ce,Dy, grown under hydrothermal conditions, irradiated at the same conditions, whose data were reported in a previous publication (Oliveira et al., 2011).

We remark that the electric charge collected at the PMT per irradiance unit for undoped LaAlO₃ synthesized samples is 292.9 μC/mJ cm⁻² (left axis). For comparison purposes, this rate measured for LaAlO₃:Ce,Dy single crystals is only 0.430 μC/mJ cm⁻² (right axis), read at the same TL Reader. We see that TL sensitivity to UV photons for the undoped LaAlO₃ synthesized under reducing atmosphere is much higher than that for LaAlO₃:Ce,Dy grown under hydrothermal conditions. Assuming that, in the TL reader used in this work, it is possible to obtain well-defined glow curves with corresponding TL outputs that generates electrical charges in the range of a few nano-Coulombs. Thus, in theory, this material would be able to detect spectral irradiances as low as 0.03 μJ cm⁻². We note that the lower spectral irradiance value obtained in our experimental setup is 0.042 mJ cm⁻² (corresponding to 1.0 s of exposure time) and that is the reason we do not extended the investigation to spectral irradiances lower than this.

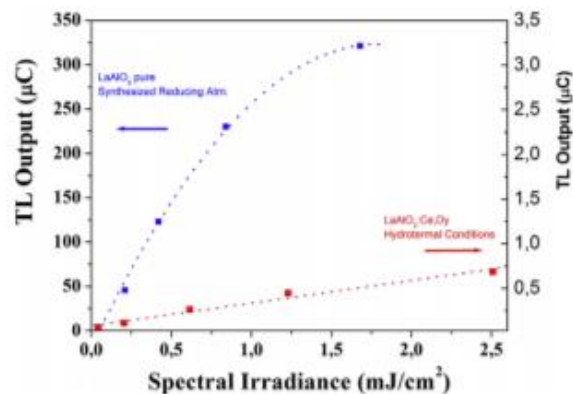


Fig. 7. Plot of TL output of undoped LaAlO₃ synthesized under reducing atmosphere (blue) and LaAlO₃:Ce,Dy grown under hydrothermal conditions (Oliveira et al., 2011). The dotted lines stand for polynomial and linear fitting for undoped LaAlO₃ and LaAlO₃:Ce,Dy crystals, respectively. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

4. Conclusion

We have mixed sintered equimolar amounts of Al_2O_3 and La_2O_3 by the solid state method in order to obtain polycrystalline LaAlO_3 powder. Polycrystals doped with amounts of carbon ranging from 0.0 to 5.0 at.% were synthesized by sintering under hydrogen reducing atmosphere at 1770°C . After irradiation with a UV commercial lamp, the best TL outputs were observed for the undoped sample and for those doped with 0.5 at.% of carbon. UV-Vis absorption spectrometric data suggests that F^+ centers are created in the doped samples. However, UV-Vis emission spectrometric data and the TL glow curves demonstrate that the addition of carbon atoms in the crystalline lattice decreases the TL output of the undoped sample. The undoped LaAlO_3 synthesized under reducing atmosphere revealed to have high thermoluminescent sensitivity to UV photon fields. This result evidences that this material has great potential to be explored for TL dosimetry for detecting very low values of UV spectral irradiances.

Acknowledgments

This work was supported by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (gs1), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) (gs2), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) (gs3), Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) (gs4).

References

- Akseirol, M.S., Kortov, V.S., Kravetsky, D.J., Gotlib, V.I., July 1, 1990. Highly sensitive thermoluminescent anion-defective $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ single crystal detectors. *Radiat. Prot. Dosim.* 32 (1), 15–20.
- Blum, H.F., 1959. *Carcinogenesis by Ultraviolet Light*. Princeton University Press, New Jersey.
- Colyott, L.E., Akseirol, M.S., McKeever, S.W.S., 1997. An integrating ultraviolet-B dosimeter using phototransferred thermoluminescence from $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$. *Radiat. Prot. Dosim.* 72 (2), 87–94.
- Kaur, J., Singh, D., Dubey, V., Suryanarayana, N.S., Parganiha, V., Jha, P., 2013/03/23. Review of the synthesis, characterization, and properties of LaAlO_3 phosphors. *Res. Chem. Intermed.* ISSN: 0922-6168, 1–35.
- Koller, L.R., 1965. *Ultraviolet Radiation*, second ed. John Wiley & Sons, New York, New York, USA.
- Larsen, N.A., 1999. *Dosimetry Based on Thermally and Optically Stimulated Luminescence*. Niels Bohr Institute, University of Copenhagen: RISO National Laboratory, Roskilde, Denmark, ISBN 87-550-2485-8, 87-550-2486-6.
- McKeever, S.W.S., Moscovitch, M., Townsend, P.D., 1995a. *Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses*. Nuclear Technology Publishing, Kent, England.
- McKeever, S.W.S., Moscovitch, M., Townsend, Peter D., 1995b. *Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses*. Nuclear technology Publishing, England. ISSN: 10870965191.
- Oliveira, V.H., Khaidukov, N.M., Silva, E.C., October 2011. L.O. faria study of TL properties of $\text{LaAlO}_3\text{:Ce,Dy}$ crystals for UV dosimetry. *Radiat. Meas.* 46 (10), 1173–1175.
- Pradhan, A.S., Dash Sharma, P.K., Shirva, V.K., 1996. Thermoluminescence response of Al_2O_3 to UV and ionizing radiation. *J. Radiat. Prot. Dosim.* 64 (3), 227–231.
- Rivera, T., Furetta, C., Azorín, J., Falcosy, C., García, M., Martínez, E., 2005. Thermoluminescent properties of high sensitive $\text{ZrO}_2\text{-PbF}_6$ for UV radiation dosimetry. *Mater. Sci. Forum* 480–481, 373–380.

APÊNDICE II

Thermoluminescence of $\text{LaAlO}_3\text{:C}$ crystals grown by different mixing methodologies applied to UV dosimetry

Optik 153 (2018) 109–116



Contents lists available at ScienceDirect

Optik

journal homepage: www.elsevier.de/ijleo



Full length article

Thermoluminescence of $\text{LaAlO}_3\text{:C}$ crystals grown by different mixing methodologies applied to UV dosimetry



Neriene Alves^a, Ahmed Kadari^{b,*}, Wilmar Barbosa Ferraz^c, Luiz Oliveira de Faria^{a,c}

^a Departamento de Engenharia Nuclear, Universidade Federal do Estado de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627, CEP. 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil

^b Department of Chemistry, Faculty of Sciences of the Matter, Ibn Khaldoun University of Tiaret, BP P78 Zaaroura, Tiaret, Algeria

^c Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Av. Antonio Carlos 6627, C.P. 941, 30161-970 Belo Horizonte, MG, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 June 2017

Accepted 3 October 2017

Keywords:

TL

LaAlO_3

UV dosimeter

Dose response

Trapping parameters

ABSTRACT

In this paper, thermoluminescence (TL) properties such as glow curves analysis, dose response linearity and some dosimetric characteristics of pure and carbon doped lanthanum aluminate (LaAlO_3) produced by different syntheses using the solid state reaction method are investigated, after exposure to different UV radiation doses. The effect of different syntheses on the TL glow curves structures is also investigated and discussed. TL glow-curve deconvolution (CGD) methods and the Chen's peak shape methods were used to analyze the sets of TL glow curves. The kinetic parameters of TL single peaks were computed. Additionally, the life times (τ) of electrons in trap for all samples were determined and calculated. A good linear dose response over the dose range from 0.21 to 1.26 mJ/cm² has been attributed to both samples (B and C).

© 2017 Elsevier GmbH. All rights reserved.

1. Introduction

Thermoluminescence (TL) is the process of light emission from a semiconductor or insulator when it is heated after the previous absorption of energy from ionizing radiation [1]. Many natural and synthetic materials exhibit this phenomenon [2,3]. Application of this phenomenon is found in several disciplines like dosimetry [4], archaeology [5] and solid state research as a tool to investigate defects in some luminescent materials [1,5].

Due to their excellent chemical and thermal stability; lanthanum aluminate (LaAlO_3) polycrystals have been widely used as a substrate of high-temperature superconductor [6–9]. TL properties of lanthanum aluminate (LaAlO_3) applied to ultraviolet radiation dosimetry has been previously studied [10–12]. UV radiation can induce certain deleterious effects, such as erythema, painful inflammation of the membrane of the eye and skin cancer [13,14]. Therefore, there is a push for new and high-performance radiometers, for direct dose evaluation, and also TL-based dosimeters for post-exposure dose evaluation. ZrO_2 + PTFE (TL dosimeter) and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ (PTTL dosimeter) are among the best TL materials ever discovered for UV dosimetry, presenting minimum detection values of 0.002 mJ/cm² and 0.050 mJ/cm², respectively [15,16]. Recently, Lanthanum aluminate (LaAlO_3) single crystals grown by hydrothermal condition and co-doped with trivalent Ce^{3+} and Dy^{3+} rare earth ions have been reported to show high thermoluminescent response after exposure to low doses of ultraviolet

* Corresponding author.

E-mail addresses: kadariahmed_14@yahoo.fr, ahmed.kadari27@gmail.com (A. Kadari).

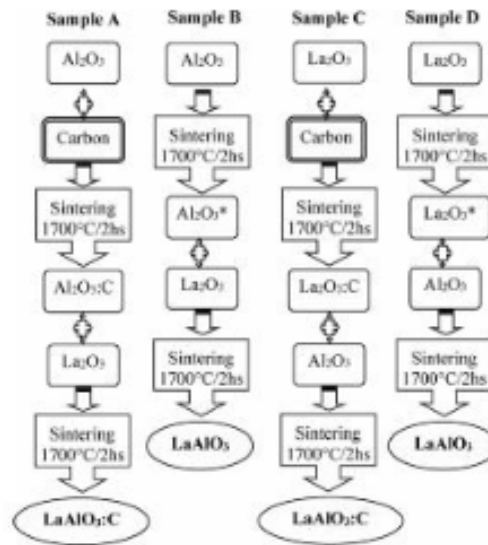


Fig. 1. Schematic diagrams illustrating the synthesis pathways used to produce pure and carbon doped LaAlO_3 :C samples.

Table 1
Samples denomination and syntheses methodologies.

Sample denomination	Mixing Methodology	Resulting crystal
A	Al_2O_3 :C + La_2O_3	LaAlO_3 :C
B	Al_2O_3 + La_2O_3	LaAlO_3
C	La_2O_3 :C + Al_2O_3	LaAlO_3 :C
D	La_2O_3 + Al_2O_3	LaAlO_3

radiation [10]. On the other hand, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:C crystals have been reported to shown excellent TL properties for both gamma and UV fields (Akselrod et al., [17]). Thus, in a previous work, we investigated the possibility of doping LaAlO_3 crystals with carbon atoms, aiming the enhancing of its TL properties for UV and also for gamma fields [12]. We have sintered equimolar amounts of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, La_2O_3 and carbon atoms by the solid state method, in order to obtain polycrystalline LaAlO_3 :C powder. The material showed very high TL output and linear response for UV spectral irradiance ranging from 0.04 to 1.20mJcm^{-2} .

In the present paper, we explored four different mixing methodologies to produce pure and carbon doped LaAlO_3 crystals by the solid state reaction method. Particularly, we are interested in producing LaAlO_3 :C crystals by two different ways: in the first route Al_2O_3 powder plus carbon atoms will be sintered together at high temperature and then mixed with La_2O_3 powder. In a second route La_2O_3 :C powder will be sintered at high temperature and then mixed with Al_2O_3 powder.

The aim of this work is to find what sintering route produces the better TL responses for undoped and carbon doped LaAlO_3 crystals, after exposure to UV fields. On the other hand, in order to improve the understanding of the whole of carbon atoms in the TL process, detailed kinetics study of trapping parameters of TL glow peaks is also reported.

2. Experimental procedure

Lanthanum aluminate polycrystals (LaAlO_3) were synthesized by solid state reaction method by mixing equimolar ratios of Al_2O_3 (Vetec, 99.99%) and La_2O_3 (Alfa, 99.98%). The mixed powder was weighed and then manually grinded in agate mortar with 0.1 wt.% of carbon atoms. In order to investigate the influence of the mixing methodology on the TL output of carbon doped LaAlO_3 crystals, samples were produced using four different combinations of aluminum oxide (Al_2O_3), lanthanum oxide (La_2O_3) and carbon (C) atoms on the synthesis process. At the end of the synthesis stage all samples were annealed at 950°C for 30 min, for thermally emptying the electron traps (to remove captured charge carriers from trap centers). The schematic diagrams illustrating the syntheses stages are shown in Fig. 1.

The samples obtained by different mixing methodology depicted on the above diagrams were denominated according to Table 1.

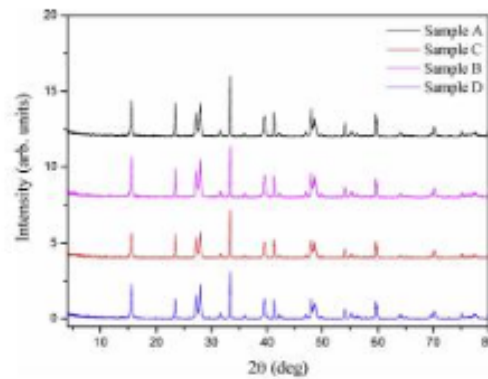


Fig. 2. XRD patterns of all samples produced by four different syntheses.

Table 2

FWHM and particle size values pure and carbon doped LaAlO_3 samples obtained from the XRD patterns.

Sample	2θ (deg)	FWHM (deg)	D (Å)
A	33.38	0.18	467.18
B	33.39	0.18	467.18
C	33.38	0.16	517.24
D	33.39	0.16	517.24

2.1. Measurements

In order to confirm the formation of LaAlO_3 phase, all samples were analyzed using Regaku D/Max ÚLTIMA X-ray diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54 \text{ Å}$) for 2θ ranging from 4° to 80° . The scanning rate was set to $0.02^\circ/\text{s}$. The UV irradiation was performed using a commercial 8WUV fluorescent lamp. The spectral irradiance at the lamp surface was $2.98 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, measured using a calibrated radiometer UVX100 E-22476 with a 254nm sensor. Thermoluminescent measurements were performed using the RISO TL/OSL DA20TL reader, with a heating rate of $10^\circ \text{C}/\text{s}$. The TL signal was integrated from 100°C up to 300°C .

3. Results and discussions

3.1. X ray diffraction (XRD)

The crystalline structure of all studied samples was checked by XRD technique. The X-ray diffraction patterns of samples produced by the four different mixing methodologies are shown in Fig. 2. All samples investigated are in the rhombohedral crystallographic phase of LaAlO_3 , in agreement with the JCPDS 31-0022 card. However, peaks assigned to lanthanum hydroxide phase (JCPDS 36-1481) have also been identified. The amount of LaAlO_3 and $\text{La}(\text{OH})_3$ were in the range of 35–43% and 57–65%, respectively. This was considered an unexpected result once stoichiometric amounts of lanthanum oxide and aluminum oxide were used to the reaction. Except for LaAlO_3 and $\text{La}(\text{OH})_3$, there were no peak shifting or the presence of a second phase for samples produced by the four different syntheses.

The width of the XRD peak increases as the size of the particle (D) decreases. The size of the crystallites has been estimated from the full width at half maximum (FWHM) of the most intense peak. The crystallite dimension (D) was calculated using the well-known Scherer's equation [18]:

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

where D is the particle size, β is the FWHM, λ is the wavelength of X ray source; θ is the angle of diffraction. Table 2 shows the values of the FWHM and the particle size obtained from the diffraction patterns given in Fig. 2. It is seen that the crystallite dimensions from samples C and D are equal (517.24 Å) and larger than crystallites from samples A and B (467.18 Å). Thus, it seems that the methodology where the carbon doped La_2O_3 :C and undoped La_2O_3 powders are first sintered at high temperature, produces larger crystallites.

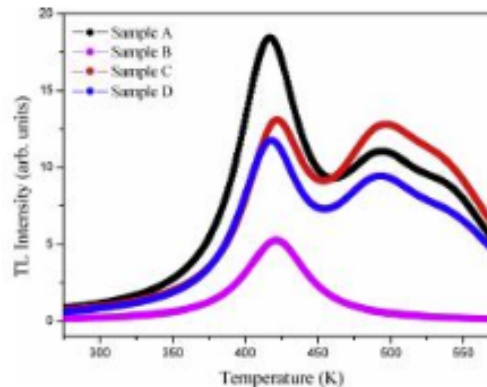


Fig. 3. TL glow curves of pure and carbon doped LaAlO_3 crystals produced by four different syntheses.

3.2. Thermoluminescence properties

Thermoluminescence (TL) glow curves of pure and (0.1 wt.%) carbon doped mixture of LaAlO_3 and $\text{La}(\text{OH})_3$, produced by four different mixing methodologies are shown in Fig. 3. These crystals were irradiated with UV lamp at the range from 0.042 to 1.26 mJ/cm². The main TL glow peak for all samples was located at 415 K, which was characterized as the principal dosimetric trap in these crystals; two peaks have also been observed at 493 K and 548 K for samples A, C and D. These peaks were reported in previously published works [11,12]. Sample B presents only one strong peak located at 415 K. It can be seen in both samples A and C that, with the presence of carbon atoms in these crystals lattices, the TL output were bigger than undoped samples. However, a very small shift was found in the glow peak location. It could be noted that all thermoluminescence glow curves of these crystal depends on many factors such as the synthesis pathways, the kind of impurities and the heating rate. It is clear in this study that carbon atoms are the key factor that influences the thermoluminescence properties on the mixture.

It can be noted that carbon atoms in these materials play the role of a dopant and also that four-valent carbon anions replace the two-valent anions of oxygen during the crystal growth process [18]. It has been showed that carbon (C) at the oxygen (O) site acts as a charge compensator to stabilize the F^+ center, thereby enhancing the TL signal at 465 K. Also, carbon (C) at aluminum (Al) site can serve as electron traps for thermoluminescence emission process in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [19].

Lanthanum oxide is highly hygroscopic and rapidly converts to lanthanum hydroxide ($\text{La}(\text{OH})_3$) when at moist atmosphere, as observed by Neumann, et al., and Fleming et al. They conclude that after 24 h La_2O_3 is totally converted to $\text{La}(\text{OH})_3$ [20,21]. The thermoluminescence properties of lanthanum oxide was studied by Soliman et al. [22]. They evaluated the sensitivity of thermoluminescence detectors based on commercial lanthanum oxide (La_2O_3) for beta, gamma, and UV radiation. La_2O_3 is considered a promising phosphor for the detection of UV fields and is suggested to application in ultraviolet dosimetry. According to Fleming et al., it is probable that the lanthanum oxide used by Soliman is actually a lanthanum hydroxide. In this context, the TL curves shown in this paper represent a sum of individual LaAlO_3 and $\text{La}(\text{OH})_3$ TL peaks. However, they have resulted in a material more sensitive than La_2O_3 and LaAlO_3 already reported in the literature [11,12,22].

3.2.1. TL glow curve analysis

The thermoluminescent glow curves analysis was performed by the TL glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics, i.e. the GCD technique that has been applied widely since the 80s. [23]. It is shown in Fig. 4 the deconvolution of TL glow curves for pure and carbon doped LaAlO_3 crystals. It can be seen from these results that all experimental curves are composed by four single peaks, except the sample B which is composed by three peaks. The thermoluminescence glow peak is related to the trap levels that exist in the band gap of a semiconductor or insulator material. These energy levels are characterized by a set of kinetic parameters such as: activation energy (E), order of kinetics (b) and frequency factor (s). In our study, these parameters are calculated by using the Chen's peak shape method [1]. The calculated kinetics parameters are listed in Table 3. The RT lifetimes (τ) of electron in traps can be evaluated by the following formula,

$$\tau = \frac{1}{s} \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right),$$

where s is the frequency factor and k_B is the Boltzmann constant. The RT lifetimes of traps values are reported in Table 3.

Thermoluminescence sensitivity of pure and carbon doped LaAlO_3 crystals depend strongly on the exposure time. Fig. 5 shows the maximum TL intensity response of samples B and C as a function of the exposure time; selected points in these curves correspond to a period of 1.5, 15 and 30 s.

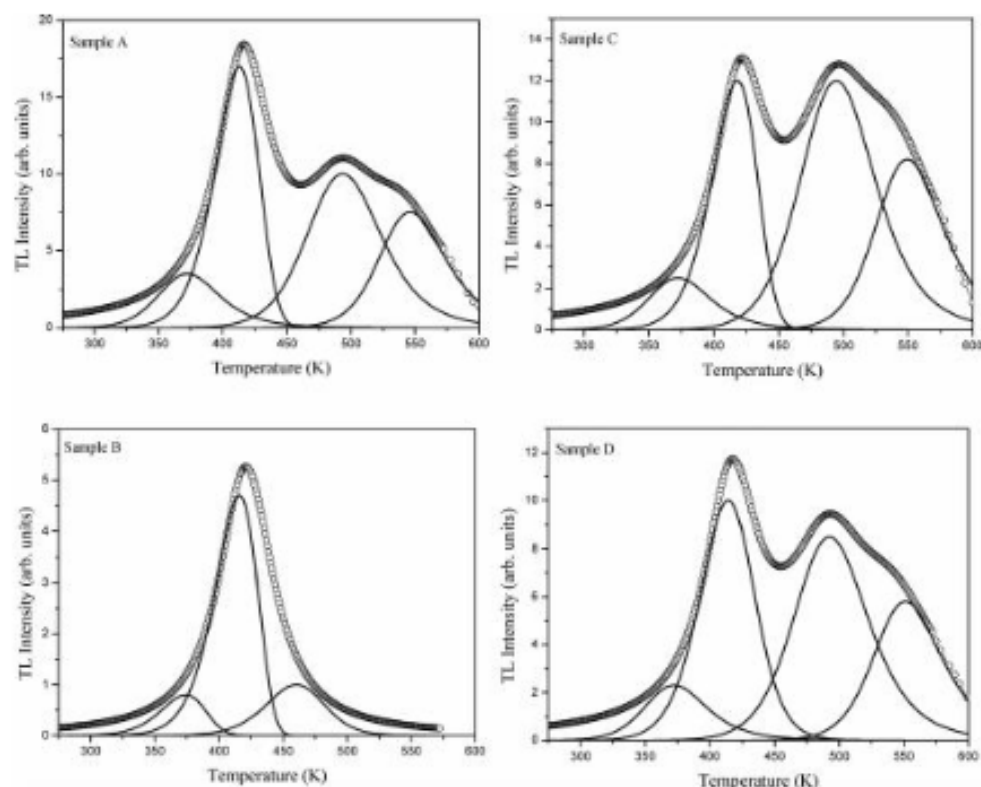


Fig. 4. Deconvolution of thermoluminescence glow curves for pure and carbon doped LaAlO_3 crystals.

Table 3

Kinetic parameters values of TL peaks determined by the Chen's peak shape method.

Samples	Peak n°	$T_{\max}$ (K)	μ_R	b	β ($^{\circ}\text{C/s}$)	E_a (eV)	E_c (eV)	E_b (eV)	E_{avr} (eV)	s (s^{-1})	τ at 293K (s)
A.	1	372.43	0.53	2.00	10	0.702	0.693	0.708	0.701	1.65×10^9	6.92×10^2
	2	413.57	0.42	1.01		0.872	0.859	0.878	0.869	2.35×10^{10}	3.77×10^4
	3	493.28	0.52	1.99		1.012	1.016	1.010	1.010	9.33×10^9	2.53×10^7
	4	546.43	0.53	2.00		1.447	1.469	1.421	1.446	1.14×10^{11}	6.54×10^{11}
B	1	374.14	0.44	1.13	10	0.725	0.705	0.742	0.724	3.40×10^9	8.36×10^2
	2	416.14	0.42	0.99		0.990	0.901	0.890	0.898	4.52×10^{10}	6.18×10^4
	3	459.85	0.49	1.58		1.012	0.989	1.027	1.009	6.15×10^{10}	3.69×10^6
C	1	372.43	0.53	2.00	10	0.702	0.693	0.708	0.701	1.65×10^9	6.92×10^2
	2	417.85	0.44	1.15		0.936	0.916	0.948	0.933	1.12×10^{11}	9.99×10^4
	3	494.14	0.53	2.00		1.018	1.010	1.021	1.016	1.03×10^{10}	2.91×10^7
	4	549.00	0.54	2.00		1.475	1.508	1.440	1.474	1.82×10^{11}	1.24×10^{12}
D	1	372.43	0.53	2.00	10	0.702	0.693	0.708	0.701	1.65×10^9	6.92×10^2
	2	414.43	0.48	1.44		0.856	0.831	0.875	0.854	1.36×10^{10}	3.60×10^4
	3	492.43	0.52	1.96		1.006	0.993	1.012	1.004	8.39×10^9	2.22×10^7
	4	551.57	0.53	2.00		1.439	1.457	1.416	1.437	7.00×10^{12}	4.46×10^{11}

3.2.2. Linearity curves

Thermoluminescence response of any TL material is directly related to the amount of absorbed radiation dose. A material is said to be good TL dosimeter when its response to absorbed dose is linear over a wide dose range. TL glow curve of UV irradiated pure and carbon doped LaAlO_3 crystals with different doses is shown in Fig. 6. To study the linearity, all samples were irradiated with the same UV doses ranging from 0.042 to 1.26 mJ/cm². As it can be seen, the shapes of the glow curves in these figures remained unchanged regardless of the increased dose.

The TL output intensities shown in Fig. 6, for pure and carbon doped LaAlO_3 crystals are plotted as a function of UV irradiance in Fig. 7. The result showed that there was a good linear dose response over the dose range from 0.21 to 1.26 mJ/cm², for both samples B and C. The TL response of these two samples is shown in Fig. 8. The linear fitting provided correlation coefficients equal to 0.9827 and 0.9999 for samples B and C, respectively. We then conclude that the best TL response for

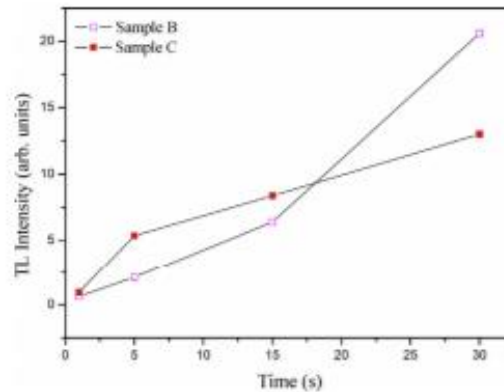


Fig. 5. Maximum TL response of samples B and C as a function of the exposure time.

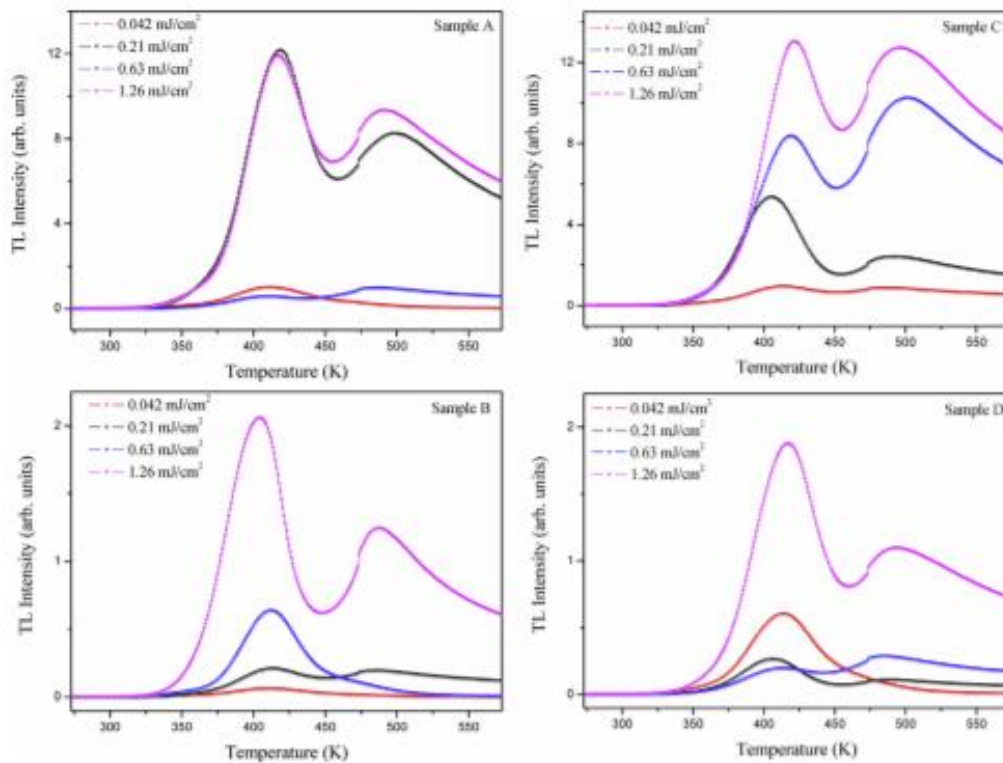


Fig. 6. TL glow curve of pure and carbon doped LaAlO_3 crystals at different dose of UV exposure.

UV fields was found to sample C, which was grown by first sintering La_2O_3 together carbon atoms and then sintering again the resulting $\text{La}_2\text{O}_3:\text{C}$ together Al_2O_3 .

4. Conclusion

In this paper, thermoluminescence and dosimetric characteristics of pure and carbon doped lanthanum aluminate (LaAlO_3) crystals irradiated by different UV doses were studied and discussed. All samples studied were produced by solid state reaction method with different mixing methodologies. The sets of trapping parameters, such as; activation energy (E) and frequency factor (s) of all thermoluminescence (TL) glow peaks of samples, were calculated by Chen's peak shape methods. A good linear dose response over the UV dose range from 0.21 to 1.26 mJ/cm^2 has been attributed to both samples B and C, with correlation coefficients equal to 0.9827 and 0.9999, respectively.

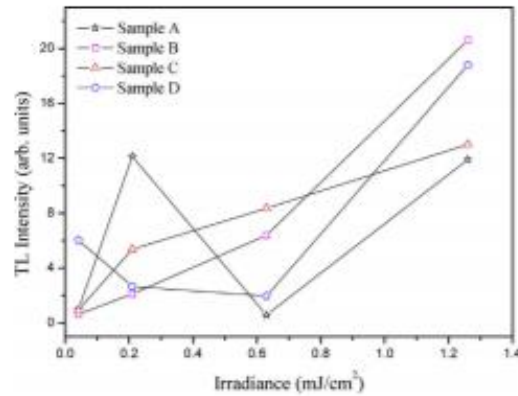


Fig. 7. TL dose response curves of UV doses irradiated pure and carbon doped LaAlO₃ crystals.

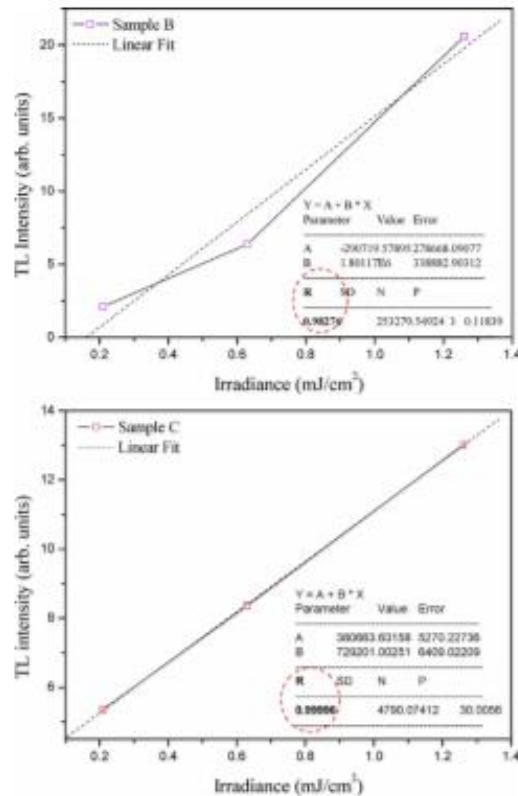


Fig. 8. TL intensity versus UV dose for samples B and C exposed to 0.042, 0.21, 0.63 and 1.26 mJ/cm².

Acknowledgments

This work was supported by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN).

References

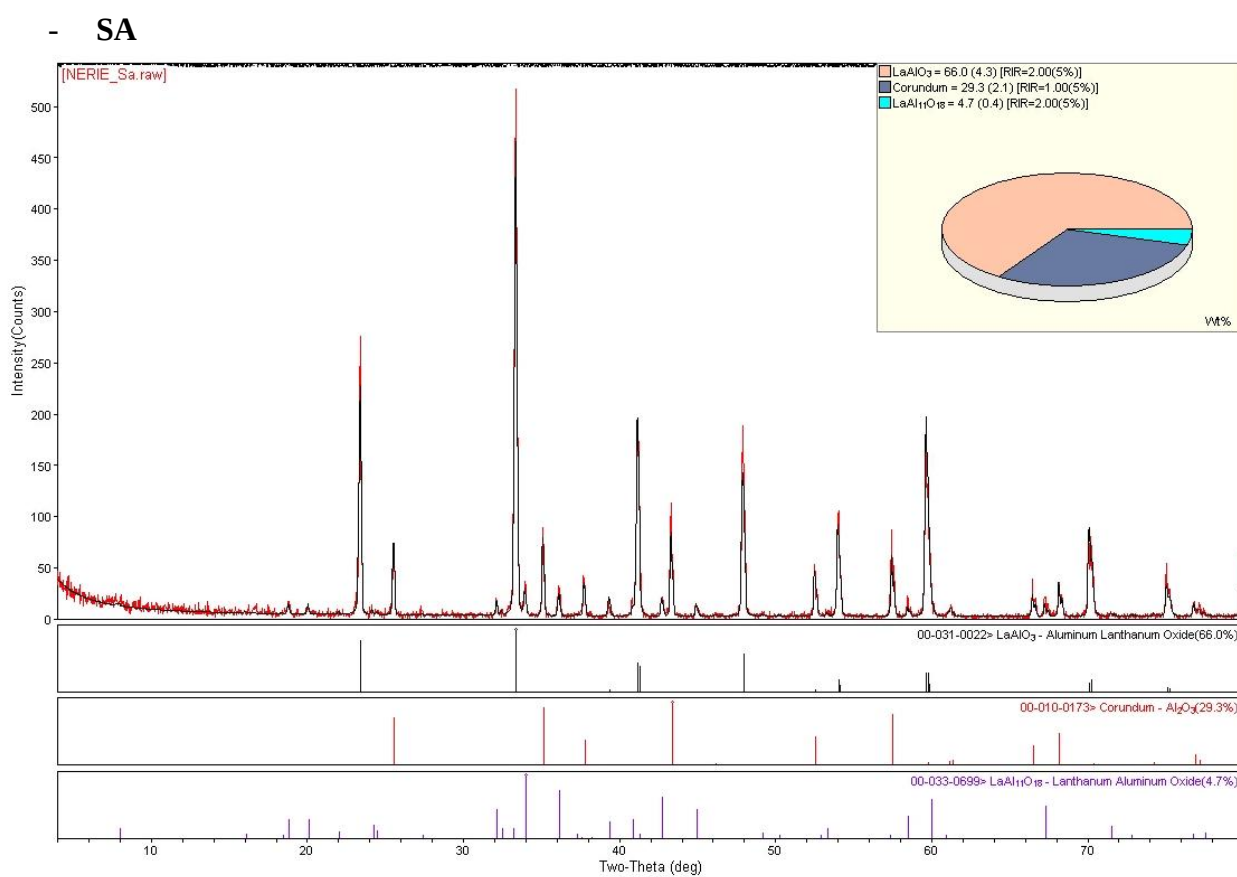
- [1] R. Chen, S.W.S. McKeever, *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*, World Scientific, Singapore, 1997.
- [2] P.P. Pal, J. Manam, Photoluminescence and thermoluminescence studies of Tb³⁺ doped ZnO nanorods, *Mater. Sci. Eng.: B* 178 (2013) 400–408.
- [3] L.E. Alarcón, J.E. Barajas, E. Camps, S. Muhl, E.H. Poniatowski, S. Romero, B. Salinas, Thermoluminescent response of carbon nitride thin films deposited by laser ablation, *Mater. Sci. Eng.: B* 90 (2002) 79–83.
- [4] S.W.S. McKeever, *Thermoluminescence of Solids*, Cambridge University Press, 1985.

- [5] M.J. Aitken, Thermoluminescence Dating, Academic, London, 1985.
- [6] J. Kaur, D. Singh, V. Dubey, N.S. Suryanarayana, Y. Parganiha, P. Jha, Review of the synthesis characterization, and properties of LaAlO_3 phosphors, *Res. Chem. Intermed.* (2013) 1–35, ISSN: 0922-6168.
- [7] E. Celik, Y. Yamada, I. Hirabayashi, Y. Shiohara, Nb-doped SrTiO_3 buffer layers on LaAlO_3 substrates by metalorganic deposition for YBCO superconducting films, *Mater. Sci. Eng.: B* 110 (2004) 94–102.
- [8] A.K. Kar, A. Dhar, S.K. Ray, B.K. Mathur, D. Bhattacharya, K.L. Chopra, Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of $\text{La}_{0.87}\text{Ca}_{0.13}\text{MnO}_3$ thin films grown on $\text{LaAlO}_3(100)$, *Mater. Sci. Eng.: B* 68 (1999) 10–15.
- [9] C.R. Cho, Hetero-epitaxial growth and switching behaviors of PZT(53/47) films on LaNiO_3 -deposited LaAlO_3 and SrTiO_3 substrates, *Mater. Sci. Eng.: B* 64 (1999) 113–117.
- [10] V.H. Oliveira, N.M. Khaidukov, E.C. Silva, L.O. Faria study of TL properties of $\text{LaAlO}_3\text{:Ce, Dy}$ crystals for UV dosimetry, *Radiat. Meas.* 46 (10) (2011), 1173–1175.
- [11] A.M. Hernández, J.Z. Medina, M.E. García, J.A. Nieto, T.R. Montalvo, Synthesis and thermoluminescence of $\text{LaAlO}_3\text{:Pr}^{3+}$ to UVC radiation dosimetry, *Appl. Radiat. Isot.* 118 (2016) 12–17.
- [12] N. Alves, W.B. Ferraz, L.O. Faria, Synthesis and investigation of the luminescent properties of carbon doped lanthanum aluminate (LaAlO_3) for application in radiation dosimetry, *Radiat. Meas.* 71 (2014) 90–94.
- [13] H.F. Blum, Carcinogenesis by Ultraviolet Light, Princeton University Press, New Jersey, 1959.
- [14] L.R. Koller, Ultraviolet Radiation, second ed., John Wiley & Sons New York, New York, USA, 1965.
- [15] T. Rivera, C. Furetta, J. Azorín, C. Falcony, M. García, E. Martínez, Thermoluminescent properties of high sensitive $\text{ZrO}_2\text{-PTFE}$ for UV radiation dosimetry, *Mater. Sci. Forum* 480–481 (2005) 373–380.
- [16] L.E. Colyott, M.S. Akselrod, S.W.S. McKeever, An integrating ultraviolet-B dosimeter using photo transferred thermoluminescence from $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, *Radiat. Prot. Dosim.* 72 (2) (1997) 87–94.
- [17] M.S. Akselrod, V.S. Kortov, D.J. Kravetsky, V.I. Gotlib, Highly sensitive thermoluminescent anion-defective $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ single crystal detectors, *Radiat. Prot. Dosim.* 32 (1) (1990) 15–20.
- [18] (b) X.B. Yang, H.J. Li, Q.Y. Bi, Y. Cheng, Q. Tang, J. Xu, Influence of carbon on the thermoluminescence and optically stimulated luminescence of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ crystals, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 123112; P.N. Scherrer, Zsigmondy's Kolloidchemie, Nachrichten der Göttinger Gesellschaft, 2 (1918) 98.
- [19] J. Zhu, K.P. Muthe, R. Pandey, Stability and electronic properties of carbon in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, *J. Phys. Chem. Solids* 75 (2014) 379–383.
- [20] A. Neumann, D. Walter, The thermal transformation from lanthanum hydroxide to lanthanum hydroxide oxide, *Thermochim. Acta* 445 (2006) 200–204.
- [21] Peter Fleming, Richard A. Farrell, Justin D. Holmes, Michael A. Morrisw, The rapid formation of La(OH)_3 from La_2O_3 powders on exposure to water vapor, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 1187–1194.
- [22] C. Soliman, M.A. Husseinb, Lanthanum oxide as a new ultraviolet radiation dosimeter, *Radiat. Effects Defects Solids: Incorpor. Plasma Sci. Plasma Technol.* 165 (1) (2010) 23–29.
- [23] G. Kitis, G.M. Gomez-Ros, J.W.N. Tuyn, Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31 (1998) 2636–2641.

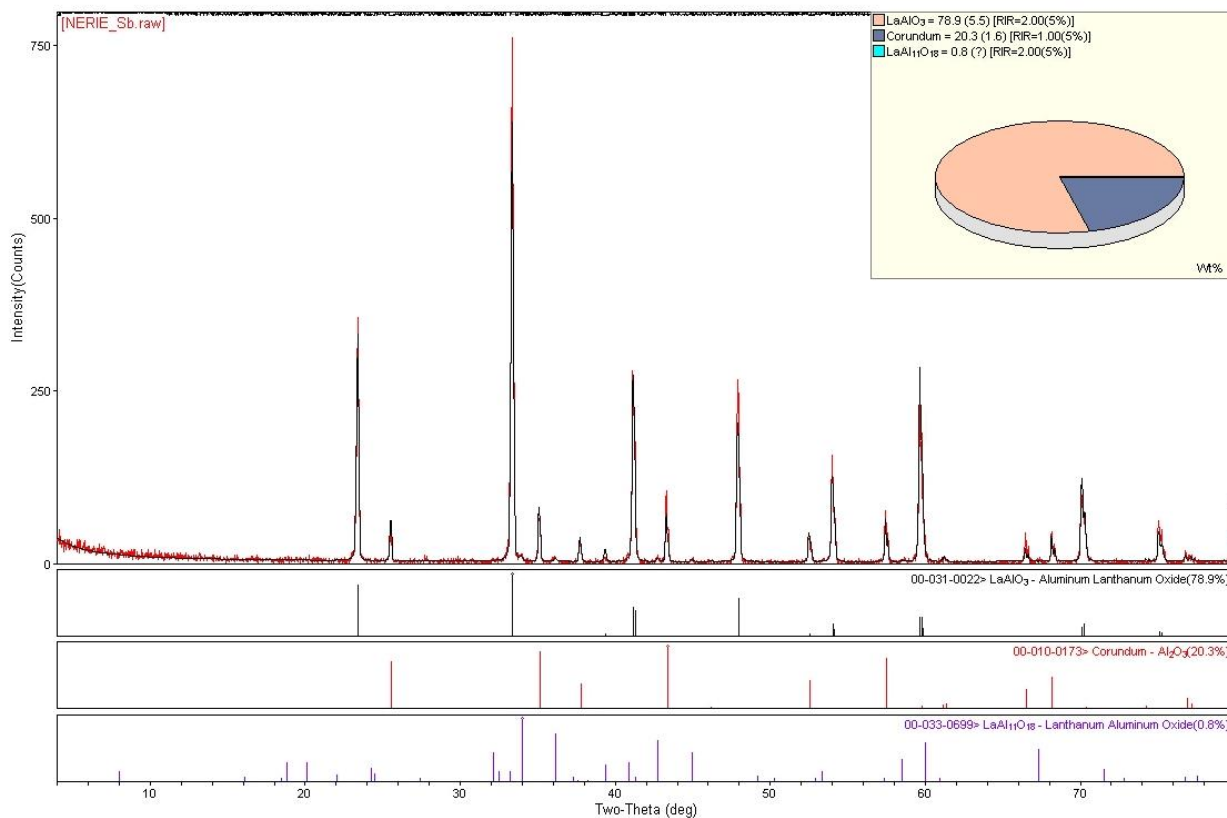
ANEXO I

Espectros de difração de raios X das amostras comparados a padrões de referência encontrados no banco de dados JCPDS. A identificação de cada fase e o percentual de cada um é realizado pelo programa JADE.

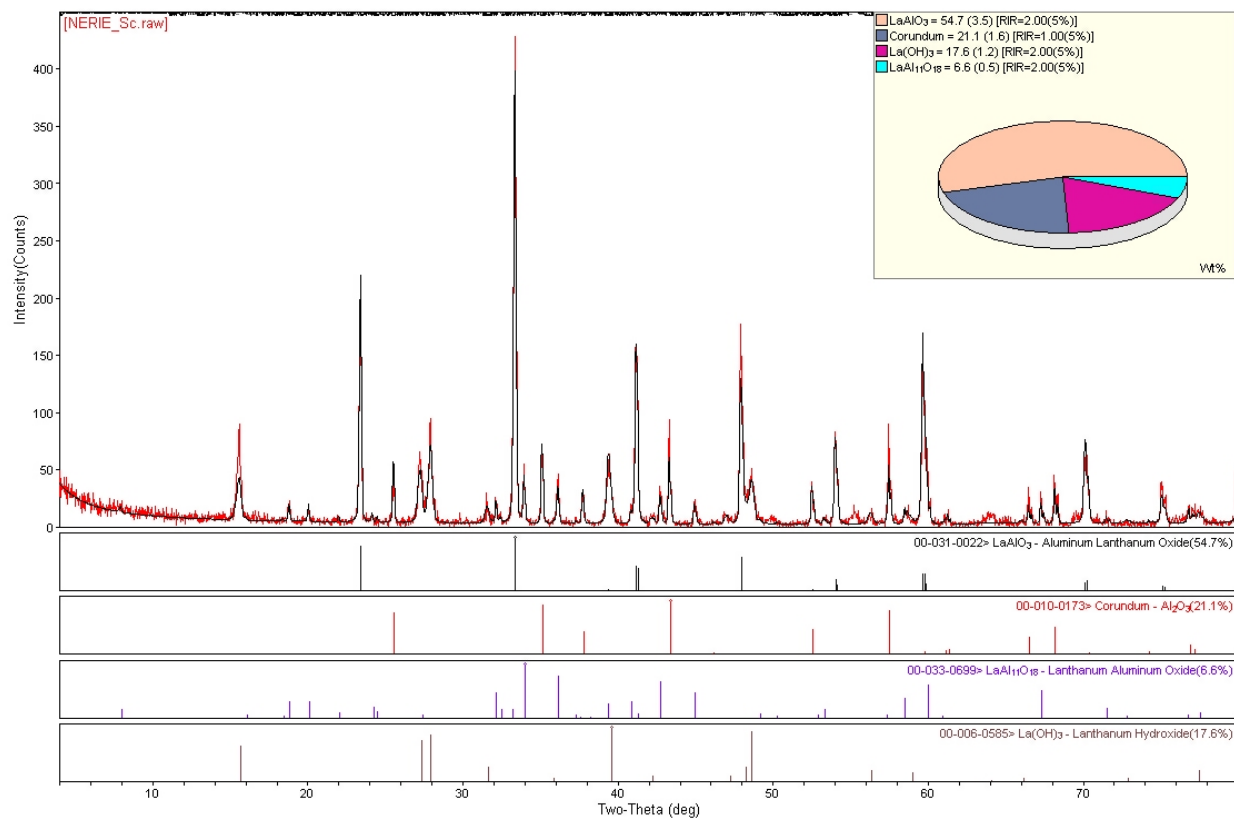
➤ Difratoformas de raios X amostras primeira síntese.



- SB

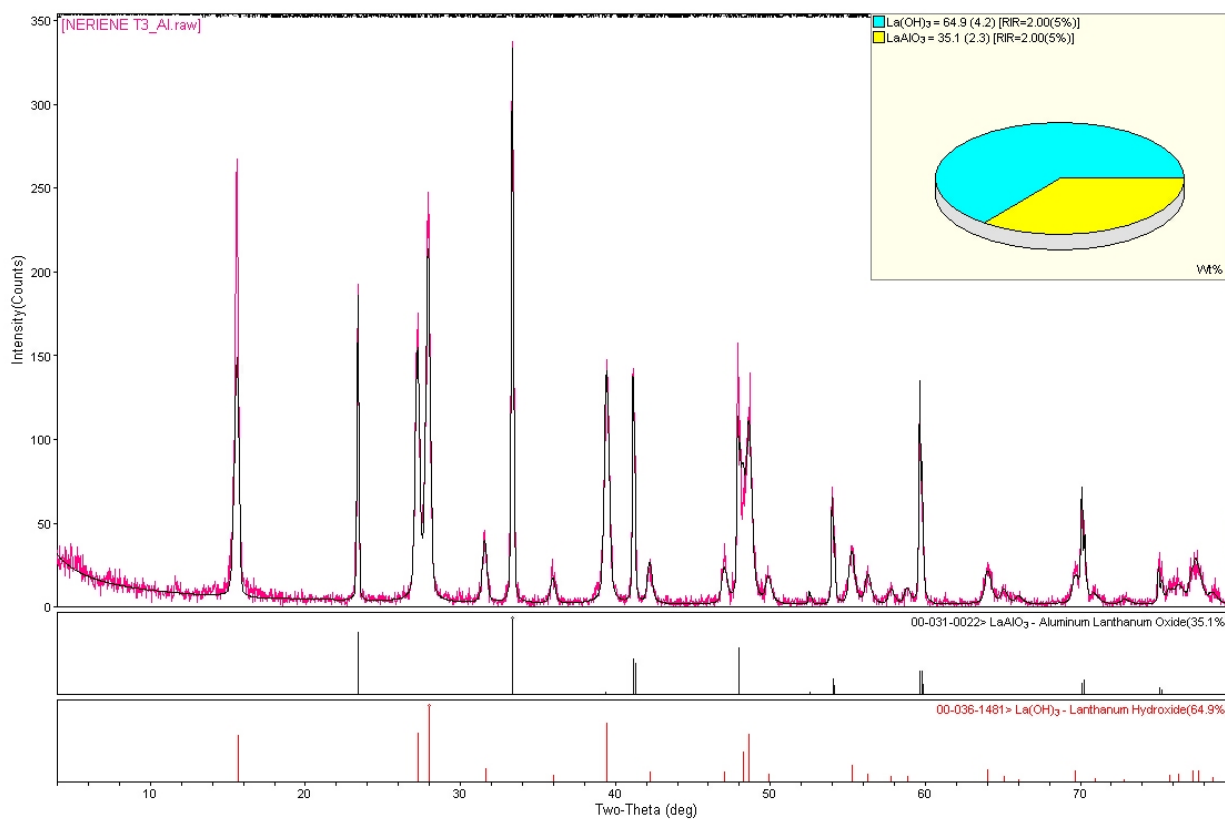


- SC

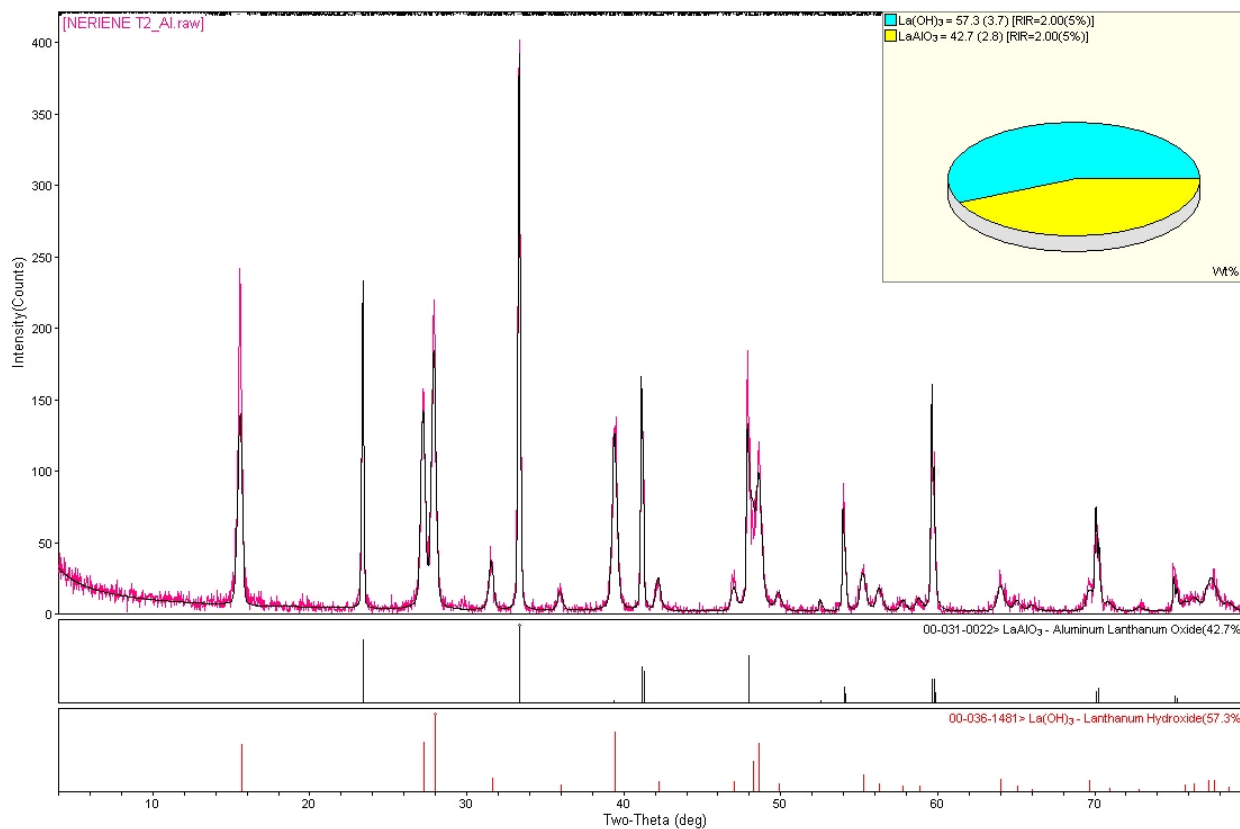


- Difratoformas de raios X amostras da segunda síntese (grupos T)

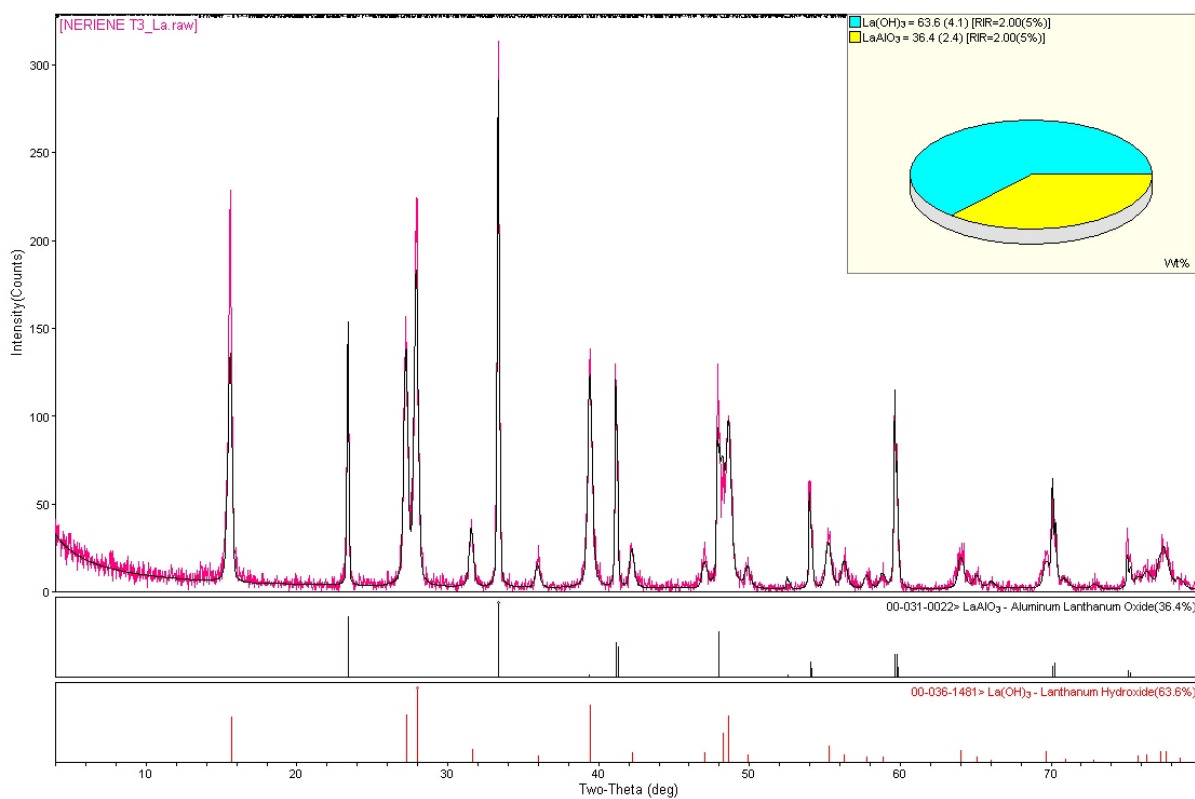
- T3AI



- T2AIC



- T3La



- T2LaC

