

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares  
Departamento de Engenharia Nuclear

Síntese e caracterização de Aluminas micro e nanoparticuladas dopadas com carbono  
( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ ) para aplicação em dosimetria das radiações

Críssia Carem Paiva Fontainha

BELO HORIZONTE  
MARÇO 2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares  
Departamento de Engenharia Nuclear

Síntese e caracterização de Aluminas micro e nanoparticuladas dopadas com carbono  
( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ ) para aplicação em dosimetria das radiações

Críssia Carem Paiva Fontainha

BELO HORIZONTE  
MARÇO 2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares  
Departamento de Engenharia Nuclear

**Síntese e caracterização de Aluminas micro e nanoparticuladas dopadas com carbono  
(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C) para aplicação em dosimetria das radiações**

Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia Nuclear do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciências e Técnicas Nucleares.

Área de Concentração: Ciência das Radiações

Orientador: Prof. Dr. Luiz Oliveira de Faria

BELO HORIZONTE

MARÇO 2010

Dedico este trabalho aos meus pais, por todo apoio e incentivo, e a Deus, por ter me iluminado e possibilitado toda esta caminhada.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, a Luz de toda ciência, por seu amor e fortaleza em todos os momentos desta caminhada.

Ao Dr. Luiz Oliveira de Faria, por sua confiança em me orientar, e por ter me conduzido com todo apoio e compreensão, possibilitando assim, que este trabalho se concretizasse.

Ao Dr. Wilmar Barbosa Ferraz, por todo acompanhamento e ciência aplicada nas atividades de sínteses desenvolvidas.

Aos professores do programa PCTN do Departamento de Engenharia Nuclear da UFMG pela formação acadêmica durante o mestrado, e por todo incentivo e apoio recebido, em especial à Cláudia, Antonela, Tarcísio e Arno. Assim como agradeço a todos os funcionários por toda presteza durante o curso.

Ao CDTN, por toda infra-estrutura concedida para a realização deste trabalho.

À banca, Dr. Eduardo Henrique Martins Nunes, Dr. Arno Heeren de Oliveira, Dr. Wilmar Barbosa Ferraz e Dr. Luiz Oliveira de Faria por gentilmente terem aceitado o convite e contribuído com suas sugestões, orientações e correções valiosas para o aprimoramento deste trabalho.

À SISMED, por ter me concedido conciliar parte das minhas atividades do mestrado com as atividades que eu desenvolvia na empresa, e em especial ao Oskar Kurtz por sempre apoiar o meu crescimento intelectual.

À FAPEMIG pelo apoio financeiro concedido, possibilitando minha dedicação exclusiva na reta final do mestrado.

À Dra. Maria do Socorro Nogueira, ao Dr. Arnaldo Prata e ao Elton Gomes pela confiança em me recomendarem para o mestrado, e por todo o incentivo e formação intelectual recebida anteriormente por vocês.

À coordenadora do SERAS, Thessa Cristina Alonso, por disponibilizar o apoio técnico e por seu sempre incentivo. Assim como agradeço aos funcionários por toda presteza.

À coordenação do NUCTEC, por disponibilizar o apoio técnico e por toda presteza.

A todos do Laboratório de Calibração de dosímetros do CDTN, em especial a Carlos Manoel de Assis Soares, Flávio Alves, Ronaldo Bittar e Aníbal, pela presteza em realizar as irradiações gama durante todo o trabalho, além de todo apoio e ciência.

Ao Moacir Pio e Sebastião pelo acompanhamento e apoio no laboratório durante a manufatura das amostras.

Ao Petterson Squair e a todos do Laboratório de Filmes Dosimétricos do CDTN pelo acompanhamento dos testes de umidade.

Ao Zilmar e todos do setor pela presteza em realizar as difrações de raios X e ao Robson pelas análises dos difratogramas.

Às secretarias do NUCTEC, Simone, Vânia, Maria José e Venício, ao do SERAS, Shirley, e ao do PCTN, Vanderlei, Nancy e Bernadete, pelas prestezas e apoio técnico, e pela amizade e incentivo.

Aos companheiros de orientação Adriana Medeiros Batista e Vítor Oliveira, por suas prestezas e apoio técnico, e pelo companheirismo, cumplicidade e amizade.

Aos colegas do PCTN, pelo apoio e amizade, em especial Humberto, Patrícia e Graici.

A todos do CDTN, em especial do prédio 7 e do NUCTEC, pelo aprendizado, apoio, amizade e incentivo.

Em especial a amiga Edna Carla da Silva, por ter me apoiado e ajudado no período de inserção do mestrado, pela confiança em apresentar seu orientador e todos seus conhecidos do CDTN, por seu sempre companheirismo, incentivo, cumplicidade e amizade.

À minha família, por todo apoio, paciência e carinho, em especial aos meus pais, a base de tudo que sou e o alicerce de todos os momentos.

A todos os meus familiares, amigos e a todos que sempre me apoiaram e incentivaram.

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original.” (Albert Einstein)

## SUMÁRIO

|                                                                              |              |
|------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| <b>AGRADECIMENTOS.....</b>                                                   | <b>V</b>     |
| <b>SUMÁRIO.....</b>                                                          | <b>VIII</b>  |
| <b>LISTA DE FIGURAS .....</b>                                                | <b>XIII</b>  |
| <b>LISTA DE TABELAS .....</b>                                                | <b>XIX</b>   |
| <b>LISTA DE SIGLAS .....</b>                                                 | <b>XX</b>    |
| <b>RESUMO .....</b>                                                          | <b>XXI</b>   |
| <b>ABSTRACT .....</b>                                                        | <b>XXIII</b> |
| <b>INTRODUÇÃO.....</b>                                                       | <b>1</b>     |
| <b>1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>                                         | <b>4</b>     |
| <b>1.1 Materiais TL e OSL .....</b>                                          | <b>4</b>     |
| 1.1.1 Estrutura cristalina.....                                              | 4            |
| 1.1.2 Fenômeno termoluminescente .....                                       | 6            |
| 1.1.2.1 Mecanismo da termoluminescência .....                                | 7            |
| 1.1.2.2 Mecanismos de recombinação .....                                     | 12           |
| 1.1.2.3 Modelos matemáticos da termoluminescência.....                       | 13           |
| 1.1.3 Materiais termoluminescentes aplicados à dosimetria das radiações..... | 16           |
| 1.1.3.1 Características dos materiais dosimétricos.....                      | 17           |
| 1.1.3.2 Propriedades dos Materiais Termoluminescentes .....                  | 20           |
| 1.1.3.3 Principais materiais termoluminescentes .....                        | 30           |
| I. Fluoretos.....                                                            | 30           |
| II. Óxidos .....                                                             | 36           |

|                                                                |           |
|----------------------------------------------------------------|-----------|
| III. Sulfatos e Boratos.....                                   | 38        |
| 1.1.4 Aplicações .....                                         | 41        |
| 1.1.4.1 Dosimetria pessoal .....                               | 45        |
| 1.1.4.2 Dosimetria ambiental.....                              | 45        |
| 1.1.4.3 Dosimetria clínica.....                                | 46        |
| 1.1.4.4 Datação geológica.....                                 | 47        |
| <b>1.2 A alumina (<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>).....</b> | <b>49</b> |
| 1.2.1 Propriedades do material .....                           | 50        |
| 1.2.1.1 Estrutura cristalina .....                             | 50        |
| 1.2.1.2 Tipos de alumina.....                                  | 51        |
| 1.2.1.3 Propriedades gerais .....                              | 54        |
| 1.2.1.4 Dopantes .....                                         | 55        |
| 1.2.1.5 Aplicações.....                                        | 58        |
| 1.2.2 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ .....            | 59        |
| 1.2.2.1 Mecanismo de Síntese .....                             | 60        |
| 1.2.2.2 Mecanismo Termoluminescente .....                      | 61        |
| 1.2.2.3 Propriedades Dosimétricas.....                         | 62        |
| 1.2.2.4 Aplicações.....                                        | 71        |
| <b>1.3 Técnicas de preparação de amostras TL.....</b>          | <b>72</b> |
| 1.3.1 Manufatura do pó.....                                    | 72        |
| 1.3.2 Tratamento térmico.....                                  | 74        |
| 1.3.2.1 Difração de raios x .....                              | 74        |
| 1.3.3 Dopagem.....                                             | 76        |

|            |                                                     |            |
|------------|-----------------------------------------------------|------------|
| 1.3.3.1    | Sinterização.....                                   | 77         |
| 1.3.3.2    | Fenômeno da sinterização.....                       | 78         |
| 1.3.3.3    | Mecanismos de sinterização .....                    | 81         |
| 1.3.3.4    | Novas técnicas .....                                | 84         |
| <b>2</b>   | <b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>                    | <b>86</b>  |
| <b>2.1</b> | <b>Material .....</b>                               | <b>86</b>  |
| <b>2.2</b> | <b>Tratamento térmico .....</b>                     | <b>87</b>  |
| <b>2.3</b> | <b>Homogeneização e prensa .....</b>                | <b>87</b>  |
| <b>2.4</b> | <b>Sinterização .....</b>                           | <b>90</b>  |
| <b>2.5</b> | <b>Grupos das amostras.....</b>                     | <b>92</b>  |
| <b>2.6</b> | <b>Parâmetros de irradiação.....</b>                | <b>93</b>  |
| 2.6.1      | Irradiação gama .....                               | 93         |
| 2.6.2      | Irradiação com raios X .....                        | 94         |
| 2.6.3      | Metodologia TL.....                                 | 95         |
| 2.6.3.1    | Recozimento .....                                   | 95         |
| 2.6.3.2    | Leitura TL.....                                     | 96         |
| 2.6.3.3    | Câmara climática .....                              | 99         |
| <b>2.7</b> | <b>Metodologia OSL.....</b>                         | <b>100</b> |
| <b>2.8</b> | <b>Determinação das incertezas de medição .....</b> | <b>101</b> |
| <b>3</b>   | <b>RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES.....</b>   | <b>103</b> |
| <b>3.1</b> | <b>Fase cristalina.....</b>                         | <b>103</b> |
| 3.1.1      | Difração de Raios X da Alumina Micro .....          | 104        |

|            |                                                                                             |            |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.1.2      | Difração de Raios X da Alumina Nano .....                                                   | 106        |
| <b>3.2</b> | <b>Alumina nanoparticulada .....</b>                                                        | <b>107</b> |
| 3.2.1      | Dopagem.....                                                                                | 107        |
| 3.2.2      | Sinterização .....                                                                          | 108        |
| 3.2.3      | Espectro OSL.....                                                                           | 109        |
| 3.2.4      | Linearização .....                                                                          | 110        |
| <b>3.3</b> | <b>Alumina microparticulada.....</b>                                                        | <b>111</b> |
| 3.3.1      | Dopagem.....                                                                                | 111        |
| 3.3.2      | Sinterização .....                                                                          | 113        |
| 3.3.3      | Espectro OSL.....                                                                           | 116        |
| 3.3.4      | Recozimento .....                                                                           | 117        |
| <b>3.4</b> | <b>Comparações entre amostras.....</b>                                                      | <b>118</b> |
| 3.4.1      | Nano e Micro.....                                                                           | 118        |
| 3.4.2      | Nano e TLD-100.....                                                                         | 120        |
| 3.4.3      | Micro e TLD-100.....                                                                        | 121        |
| <b>3.5</b> | <b>Comparações entre resposta TL para radiação UV e gama .....</b>                          | <b>122</b> |
| <b>3.6</b> | <b>Caracterização Dosimétrica da <math>\alpha</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C.....</b> | <b>123</b> |
| 3.6.1      | Normalização do grupo .....                                                                 | 123        |
| 3.6.2      | Reprodutibilidade .....                                                                     | 125        |
| 3.6.3      | Linearidade .....                                                                           | 126        |
| 3.6.4      | Limiar de detecção.....                                                                     | 128        |
| 3.6.5      | Dependência energética.....                                                                 | 129        |
| 3.6.6      | Desvanecimento.....                                                                         | 131        |

|                                               |                                |            |
|-----------------------------------------------|--------------------------------|------------|
| 3.6.7                                         | Deconvolução .....             | 132        |
| 3.6.7.1                                       | Linearidade dos picos .....    | 134        |
| 3.6.7.2                                       | Desvanecimento dos picos ..... | 135        |
| 3.6.8                                         | Sensibilidade à Luz .....      | 136        |
| 3.6.9                                         | Sensibilidade à umidade .....  | 137        |
| 3.6.10                                        | Taxa de aquecimento TL .....   | 137        |
| 3.6.11                                        | Sensibilidade TL .....         | 139        |
| <b>CONCLUSÕES .....</b>                       |                                | <b>142</b> |
| <b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b> |                                | <b>143</b> |
| <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>       |                                | <b>144</b> |
| <b>APÊNDICE A .....</b>                       |                                | <b>149</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1.1 - Imperfeições pontuais num sólido cristalino. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 5  |
| Figura 1.2 – Representação esquemática dos estágios fundamentais da Termoluminescência .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 7  |
| Figura 1.3 – Representação esquemática do mecanismo físico da Termoluminescência .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 8  |
| Figura 1.4: Curvas de emissão TL, aquecidos na taxa de $5^{\circ}\text{C.s}^{-1}$ para os TLD's: (A) LiF TLD-700; (B) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ ; (C) LiF:Mg,Cu,P (Chinês); (D) LiF:Mg,Cu,P (Harshaw-Bicron). ....                                                                                                                                                                                                    | 11 |
| Figura 1.5 - Exemplos de curva de emissão TL para três materiais. (A) Resposta TL para o pico de $100^{\circ}\text{C}$ no $\text{SiO}_2$ . Este é um exemplo de sinal TL exibindo uma supralinearidade acima da faixa examinada. (B) Comportamento linear-supralinear-sublinear conhecido do pico 5 do TLD-100. (C) Resposta de dose do TLD-400 ( $\text{CaF}_2\text{:Mn}$ ) no qual a supralinearidade é muito fraca.. .... | 21 |
| Figura 1.6: Influência da taxa de aquecimento na resposta TL e a intensidade dos picos de temperatura de: (A) LiF TLD-700; (B) LiF:Mg,Cu,P (Harshaw-Bicron); (C) LiF:Mg,Cu,P (Chinês); (D) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ . .....                                                                                                                                                                                          | 22 |
| Figura 1.7 – A relação dos processos de interação de fótons com a matéria em função da energia do fóton e do número atômico do material.. ....                                                                                                                                                                                                                                                                               | 24 |
| Figura 1.8 - Descrição geral de vários estágios do tratamento térmico de recozimento, armazenagem e leitura de um típico material TL, onde $\alpha$ é a taxa de resfriamento seguido de um tratamento térmico de pré-irradiação e $\beta$ é a taxa de aquecimento durante a fase de leitura. ....                                                                                                                            | 26 |
| Figura 1.9 – Representação da curva de emissão TL, irradiados com 1,0Gy em uma fonte de $^{137}\text{Cs}$ , dos materiais: A) TLD-100; B) LiF:Mg,Cu.....                                                                                                                                                                                                                                                                     | 31 |
| Figura 1.10 – Representação da curva de emissão TL submetido a uma irradiação de 1,0Gy, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C.s}^{-1}$ , em uma fonte $^{137}\text{Cs}$ , dos materiais sintéticos: A) $\text{CaF}_2\text{:Mn}$ B) $\text{CaF}_2\text{:Dy}$ (TLD-200) C) $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ .....                                                                                                              | 34 |
| Figura 1.11 - Curva de emissão TL para o $\text{CaF}_2\text{:NaCl}$ (60:40) fabricado no Brasil irradiados com 1,0Gy, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C.s}^{-1}$ , em uma fonte de $^{137}\text{Cs}$ . ....                                                                                                                                                                                                      | 35 |
| Figura 1.12 – Curva de emissão TL para os materiais: A) BeO Thermalox <sup>TM</sup> 995 irradiado com 1 Gy em uma fonte de $^{137}\text{Cs}$ com uma taxa de aquecimento de $1,0^{\circ}\text{C.s}^{-1}$ . B) MgO irradiada com raios X de 6                                                                                                                                                                                 |    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| MV em temperatura ambiente, com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C.s}^{-1}$ . C) MgO irradiado com UV.<br>.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 37 |
| Figura 1.13 - Curva de emissão TL do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ após irradiação com 1,0Gy em uma fonte de $^{137}\text{Cs}$ e taxa de aquecimento de $1,0^{\circ}\text{C.s}^{-1}$ . ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 39 |
| Figura 1.14 - Curva de emissão TL dos materiais irradiados com 1,0Gy em $^{137}\text{Cs}$ : A) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ (TLD-800); B) $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ ; C) $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{TM}$ ; D) $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ . ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 41 |
| Figura 1.15 - Áreas de aplicações de materiais TL e OSL numa visão geral de categoria e áreas. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 42 |
| Figura 1.16 – Representação de uma curva de emissão TL crescendo com a idade arqueológica .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 47 |
| Figura 1.17 – Representação dos 2/3 dos interstícios octaédricos ocupados por $\text{Al}^{3+}$ . ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 50 |
| Figura 1.18 – Estrutura cristalina da alumina representada na forma: A) Simplificada. B) Completa<br>.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 51 |
| Figura 1.19 - Curva de emissão TL para os materiais: A) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sem dopagem, irradiado com 0,12Gy. B) $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mg,Y}$ irradiado com 1 Gy. C) $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr,Ni}$ irradiado com doses variando de 10 Gy a $10^4$ Gy. D) $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Si,Ti}$ irradiado com 1,5kGy. E) $\text{Al}_2\text{O}_3$ com íons $\text{Na}^+$ implantados (sólida linha), $\text{Al}_2\text{O}_3$ sem íons $\text{Na}^+$ implantados (linha tracejada), sendo ambas irradiadas com 10 Gy, e $\text{Al}_2\text{O}_3$ com íons $\text{Na}^+$ implantados na irradiadas (linha pontilhada). .... | 58 |
| Figura 1.20 – Espectro de absorção óptico do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ crescido sob condições de atmosfera redutora, curva 1, e tratado no vácuo a 2200K por 5 horas, curva 2. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 61 |
| Figura 1.21 - Curva de emissão TL para o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ (TLD-500K). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 62 |
| Figura 1.22 - Resposta TL em função da dose para o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ mostrando o comportamento linear-supralinear-sublinear. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 64 |
| Figura 1.23 – Desvio padrão relativo em função da dose para o método CGCD. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 64 |
| Figura 1.24 – Gráfico comparativo das respostas TL do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ (curva 1) e do $\text{LiF}:\text{Mg,Ti}$ (curva 2).<br>.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 65 |
| Figura 1.25 - Exemplos de curva de emissão TL para o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ em vários níveis de dose. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 66 |
| Figura 1.26 - Dependência energética para fótons do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ : A) sem filtração, curva 1, e com filtração, curva 2. B) Curvas TL nas bandas a 2,4, 3,0 e 3,8eV .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 67 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 1.27- Respostas TL e TSEE em função da taxa de aquecimento.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 69  |
| Figura 1.28 – Curvas representativas de resposta relativa TL: A) Comparação entre $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :C e LiF:Mg,Ti. B) Comparação entre tipos de fontes de luz diferentes. ....                                                                                                                                                                                                   | 70  |
| Figura 1.29 – Difratômetro de raios X. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 76  |
| Figura 1.30 - Desenvolvimento da microestrutura no processo sinterização: A) Amostra antes da sinterização. B) Fase inicial da sinterização: inicia-se a formação de "pescoços". C) Fase intermediária da sinterização: a área de contato entre as partículas aumenta e os poros começam a ser suavizados. D) Fase final da sinterização: os poros são fechados e localizam-se no contorno do grão. .... | 79  |
| Figura 1.31 - Relação contorno de grão-poros. A) Poros localizados no contorno do grão. B) Poros dentro do grão. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 81  |
| Figura 1.32 – A) Mecanismos de sinterização I. B) Mecanismos de sinterização II ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 83  |
| Figura 1.33 - Pressão e temperatura na sinterização da alumina.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 85  |
| Figura 2.1 – A) Equipamento utilizado para prensagem das amostras. B) e C) As amostras prensadas cilíndricas foram divididas em grupos e colocadas em suporte de alumina para sinterização.....                                                                                                                                                                                                          | 88  |
| Figura 2.2 – Diferença entre as formas de prensagem e a simetria do gradiente da amostra.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 89  |
| Figura 2.3 – 4º Método de sinterização da Tabela 4.2. A) Controlador do forno. B) Sistema de gás interligado ao forno. C) Forno aquecido a 1700°C. ....                                                                                                                                                                                                                                                  | 91  |
| Figura 2.4 – Setup de configuração da irradiação das amostras com gama, fonte de cézio-137.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 94  |
| Figura 2.5 – Leitora TL da fabricante Thermo Electron Corporation (Harshaw), modelo 3500. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 96  |
| Figura 2.6 – A) Curva TL do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :C para estudo de desvanecimento. B) Parâmetros TTP usados para a leitura. ....                                                                                                                                                                                                                                                               | 97  |
| Figura 2.7 – Parâmetros configurados para leitura TL. A) TTP do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :C. B) ACQ do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :C. C) TTP do TLD-100. D) ACQ do TLD-100. ....                                                                                                                                                                                                               | 98  |
| Figura 2.8 – Câmara climática com a amostra no suporte. A) Visão externa. B) Visão interna.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 99  |
| Figura 2.9 – Parâmetros usados nos testes de umidade na câmara climática. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 99  |
| Figura 2.10 – Equipamentos utilizados nas medidas de OSL. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 100 |

|                                                                                                                                                                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 2.11 - Equipamento de espectrofotometria UV-VIS usado para leitura OSL.....                                                                                                                                                       | 101 |
| Figura 3.1 – Difração de Raios X da alumina micro na fase gama. ....                                                                                                                                                                     | 105 |
| Figura 3.2 – Difração de Raios X da alumina micro na fase alfa.....                                                                                                                                                                      | 105 |
| Figura 3.3 – Difração de Raios X da alumina nano na fase alfa. ....                                                                                                                                                                      | 107 |
| Figura 3.1- Comparação entre as curvas de emissão TL para amostras de Alumina nanoparticulada com concentrações do dopante Carbono de 0,05% e 1,0%.....                                                                                  | 108 |
| Figura 3.2- Comparação entre os processos de sinterização submetidos à alumina nano.....                                                                                                                                                 | 109 |
| Figura 3.3- Espectro de emissão óptica da alumina nano, excitado com uma luz, proveniente de um Led, centrado em 470nm. ....                                                                                                             | 110 |
| Figura 3.4- Gráfico mostrando a intensidade de resposta TL de nano alumina dopada com 0,05% de Carbono e sinterizado a 1600°C em atmosfera redutora, em função da dose gama aplicada. Nenhuma linearidade foi observada no processo..... | 111 |
| Figura 3.5- Comparação entre as dopagens da alumina micro.....                                                                                                                                                                           | 112 |
| Figura 3.6 – Comparação entre as curvas TL de aluminas micro, sinterizadas a 1300°C (eixo esquerdo) e a 1600°C (eixo direito), ambos em atmosfera redutora. ....                                                                         | 113 |
| Figura 3.7 – Comparação entre as curvas de emissão TL das aluminas micro sinterizadas a 1600°C, em atmosfera redutora (eixo esquerdo) e a ar (eixo direito). ....                                                                        | 114 |
| Figura 3.8 – Comparação dos processos das aluminas micro sinterizadas a 1600°C e a 1700°C, ambas em atmosfera redutora. ....                                                                                                             | 115 |
| Figura 3.9 – Comparação dos processos das aluminas micro sinterizadas a 1700°C e a 1750°C, ambas em atmosfera redutora. ....                                                                                                             | 116 |
| Figura 3.10 - Espectro de emissão óptica da alumina micro, excitado com uma luz, proveniente de um Led, centrado em 470nm. ....                                                                                                          | 117 |
| Figura 3.11 – Comparação entre os tratamentos térmicos de recozimento de pré-irradiação das aluminas micro dopadas com 0,01% de C sinterizadas a 1700°C, em atmosfera redutora. ....                                                     | 118 |

|                                                                                                                                                                                                                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 3.12 – Comparação das Aluminas Nano (eixo direito) e Microparticuladas (eixo esquerdo) dopadas com 1,0% de Carbono, expostas a uma dose de 1,0mGy. A carga elétrica normalizada medida foi cerca de 3,5nC para a alumina nano e 78nC para a micro..... | 119 |
| Figura 3.13 – Comparação das Aluminas Nano e Microparticuladas dopadas com 0,05% de Carbono. A carga elétrica normalizada medida foi cerca de 5,5nC para nano e 200nC para micro.....                                                                         | 120 |
| Figura 3.14 – Comparação das Aluminas Nano com o TLD-100. A carga elétrica medida foi de 4,2nC para nano e 54nC para TLD-100.....                                                                                                                             | 121 |
| Figura 3.15 – Comparação das Aluminas Micro com o TLD-100. A carga elétrica normalizada foi de 1755nC para as aluminas micro sinterizadas a 1600°C, para as 1700° foi de 2025nC e para TLD-100 foi cerca de 620nC. ....                                       | 122 |
| Figura 3.16 – Comparação entre as fontes de irradiação Gama e UV. ....                                                                                                                                                                                        | 123 |
| Figura 3.17 – Gráfico de normalização do grupo de amostras definido para caracterização do material..<br>.....                                                                                                                                                | 125 |
| Figura 3.18 – Reprodutibilidade da alumina micro irradiada a 10mGy. Obteve-se respostas reprodutíveis de dose com desvio padrão de $0,1 \pm 0,6\%$ . ....                                                                                                     | 126 |
| Figura 3.19 – Linearidade da alumina micro irradiada para as doses de 0,05, 0,10, 0,5, 1,0 3,0, 5,0, 10,0, 100 e 200mGy. ....                                                                                                                                 | 127 |
| Figura 3.20 – Investigação do limiar de detecção. ....                                                                                                                                                                                                        | 128 |
| Figura 3.21 – Linearidade da região do limiar de detecção. ....                                                                                                                                                                                               | 129 |
| Figura 3.22 – Carga TL da amostra para diferentes faixas de energia dos raios X.....                                                                                                                                                                          | 130 |
| Figura 3.23 – Dependência energética da alumina em função da radiação Gama. ....                                                                                                                                                                              | 131 |
| Figura 3.24 – Deconvolução dos picos da alumina micro, utilizando linhas Gaussianas (software Peak Fit). O pico TL pode ser decomposto em um pico menor (219°C) e outro maior (244°C). ....                                                                   | 133 |
| Figura 3.25 – Somatório das curvas dos picos: secundário (219°C) e principal (244°C) é igual à curva teórica no gráfico de deconvolução.....                                                                                                                  | 133 |

Figura 3.26 – Linearidade dos picos da alumina micro, utilizando linhas Gaussianas (software Peak Fit). O pico principal (Pico 2) e o pico secundário (Pico 1) apresentam excelente linearidade para a faixa de dose de 0,50 a 100mGy, não apresentando necessidade de ajuste linear. ....135

Figura 3.27 – Variação da temperatura do pico de emissão TL para diferentes taxas de aquecimentos. ..  
.....138

Figura 3.28 – Variação da carga elétrica sobre a curva de emissão para diferentes taxas de aquecimento, sendo elas: 1,0, 3,0, 5,0 e 10°C.s<sup>-1</sup>. ....139

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                       |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 1.1 - Principais características de alguns dos principais materiais TL .....                   | 19  |
| Tabela 1.2 - Principais TLD's e suas aplicações dosimétricas.....                                     | 44  |
| Tabela 1.3- Propriedades da alumina. ....                                                             | 55  |
| Tabela 1.4 – Impurezas do cristal $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ . ....                             | 77  |
| Tabela 2.1 – Especificações técnicas do carbono.....                                                  | 86  |
| Tabela 2.2 – Diferentes porcentagens preparadas com o dopante Carbono.....                            | 88  |
| Tabela 2.3 – Condições de sinterização. ....                                                          | 90  |
| Tabela 2.4 – Descrição dos tipos dos grupos para cada denominação de método. ....                     | 92  |
| Tabela 3.1 – Dimensões dos cristalitos das aluminas nano e microparticuladas .....                    | 104 |
| Tabela 3.2 – Tabelas de referência dos padrões JCPDS (ICDD).....                                      | 104 |
| Tabela 3.3 – Tabela de análise dos dados para normalização do grupo de amostras .....                 | 124 |
| Tabela 3.4 – Doses para estudo da linearidade da amostra. ....                                        | 127 |
| Tabela 3.5 – Doses para investigação do limiar de detecção .....                                      | 128 |
| Tabela 3.6 – Protocolo ISO 4037-1.....                                                                | 130 |
| Tabela 3.7 – Estudo de desvanecimento no período de 30 a 117 dias .....                               | 132 |
| Tabela 3.8 – Parâmetros da curva Gaussiana Amplitude de deconvolução .....                            | 134 |
| Tabela 3.9 – Relação de sensibilidade à luz entre alumina e TLD100.....                               | 136 |
| Tabela 3.10 – Relação de sensibilidade à umidade entre alumina e TLD-100 .....                        | 137 |
| Tabela 3.11 – Sensibilidade TL relativa entre os materiais TLD.....                                   | 140 |
| Tabela 3.12 – Comparando os métodos de síntese e suas sensibilidades TL relativa entre os TLD's ----- | 141 |

## LISTA DE SIGLAS

|                  |       |                                                              |
|------------------|-------|--------------------------------------------------------------|
| ACQ              | ----- | Setup de Aquisição                                           |
| BG               | ----- | Background                                                   |
| CDTN             | ----- | Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear              |
| CNEN             | ----- | Comissão Nacional de energia Nuclear                         |
| DEN              | ----- | Departamento de Energia Nuclear                              |
| ICDD             | ----- | International Centre for Diffraction Data                    |
| ICRP             | ----- | Comissão Internacional de Proteção Radiológica               |
| IPEN             | ----- | Instituto de Pesquisas Energéticas                           |
| ISO              | ----- | International Commission On Radiation Units And Measurements |
| JCPDS            | ----- | Joint Committee on Powder Diffraction Standards              |
| LET              | ----- | Transferência Linear de Energia                              |
| PMT              | ----- | Fotomultiplicadora                                           |
| RER              | ----- | Resposta Relativa de Energia                                 |
| RT               | ----- | Temperatura Ambiente                                         |
| TL               | ----- | Termoluminescência                                           |
| TLD              | ----- | Dosímetro Termoluminescente                                  |
| TTP              | ----- | Perfil de Tempo e Temperatura                                |
| UFMG             | ----- | Universidade Federal de Minas Gerais                         |
| $Z_{\text{eff}}$ | ----- | Número Atômico Efetivo                                       |

## RESUMO

Cristais de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopados com carbono são considerados excelentes materiais para aplicação em dosimetria das radiações ionizantes, em virtude de suas propriedades luminescentes. Tanto a fosforescência fotoestimulada quanto a termoestimulada tornam o  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  um dos melhores dosímetros do mundo em uso atualmente. Poucos pesquisadores detêm o conhecimento do método de síntese destas aluminas. O segredo reside no grau e na forma da dopagem com carbono.

Neste trabalho foram investigadas as dopagens de aluminas micro e nano particuladas com diferentes percentuais de carbono, sinterizadas em diferentes atmosferas, com temperaturas variando entre  $1300^\circ\text{C}$  e  $1750^\circ\text{C}$ . Todas as amostras produzidas foram expostas à radiação gama. Os sinais fotoluminescentes emitidos foram analisados por um espectrômetro na faixa de 190 a 900nm, após excitação das amostras com luz monocromática, obtida a partir de um sistema de lâmpadas de deutério e tungstênio acoplado a um monocromador, na faixa de 250nm até 700nm. Os sinais termoluminescentes foram registrados por um Leitor Termoluminescente, aquecendo-se as amostras de 25 a  $330^\circ\text{C}$ , com taxas de aquecimento que variaram entre  $1,0^\circ\text{C.s}^{-1}$  e  $10^\circ\text{C.s}^{-1}$ .

Tanto as aluminas nanoparticuladas quanto as micro particuladas não apresentaram sinal fotoluminescente (OSL) significativo, para nenhuma das dopagens e temperaturas de sinterização estudadas. Por outro lado, a investigação das propriedades termoluminescentes (TL) revelou que as aluminas nano particuladas apresentam um sinal TL bem inferior aos reportados na literatura. Entretanto, as aluminas microparticuladas apresentaram uma excelente sensibilidade TL, comparável à melhor sensibilidade já relatada até hoje.

Dentre os métodos de preparação de amostras investigados, a alumina microparticulada dopada com 0,01% de Carbono e sinterizada a  $1700^\circ\text{C}$  em atmosfera redutora apresentou a melhor resposta termoluminescente. O estudo de suas propriedades dosimétricas revelou uma sensibilidade TL relativa 50,8 vezes maior que o  $\text{LiF:Mg,Ti}$ , após irradiação com 10mGy. O pico principal de emissão TL está situado em torno de  $240^\circ\text{C}$  e pode ser decomposto em dois picos individuais situados em  $219^\circ\text{C}$  e  $244^\circ\text{C}$ , para uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C.s}^{-1}$  durante o processo de leitura.

O estudo da perda de sinal TL com o tempo de armazenamento (*fading*) indica que, quando exposto à luz visível as amostras possuem um desvanecimento deste sinal em torno de 96% e quando armazenados no escuro apresentam uma sobre resposta de até 40%. A influência da umidade no sinal TL foi medida, apresentando perda de apenas 4,0% para baixas umidades e manutenção do sinal para alta umidade. O estudo de dependência energética revelou que as amostras apresentam uma resposta 3,0 vezes maior para energia efetiva de 48keV quando comparada com a resposta para  $^{137}\text{Cs}$ .

Comparando todos estes resultados com os da literatura, conclui-se que a síntese em atmosfera redutora a 1700°C para o  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  dopado com 0,01% de Carbono produz um material com propriedades termoluminescentes semelhantes aos melhores materiais produzidos por metodologia patenteada, para dosímetros de alta sensibilidade. Assim, a alumina microparticulada dopada com carbono obtida neste trabalho apresenta-se como um excelente candidato para aplicações em dosimetria de radiações X e gama.

## ABSTRACT

$\text{Al}_2\text{O}_3$  crystals doped with carbon have been considered excellent materials for ionizing radiation dosimetry purposes, in view of their luminescent properties. As much the photostimulated as the thermostimulated phosphorescence properties make  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  one of the best doseimeters in use in the world, nowadays. A small number of researchers own the knowledge of how to produce these carbon-doped aluminum oxides. The secret resides in the grade and in the way of doping with carbon.

In this work, nano and micro-sized alumina doped with different percentages of carbon, sintered under different atmosphere conditions, at temperatures ranging from  $1300^\circ\text{C}$  to  $1750^\circ\text{C}$ , were investigated. All the produced samples were gamma irradiated. The emitted photoluminescent signals (OSL) were analyzed by a spectrometer in the range of 190nm to 900nm. Samples were excited by monochromatic light ranging from 250nm to 700nm using a system with Deuterium and Tungsten lamps coupled to a monochromator. Thermoluminescent signals (TL) were registered by a TL Reader, after heating the samples from  $25^\circ\text{C}$  to  $330^\circ\text{C}$ , with heating rates varying from  $1,0^\circ\text{C.s}^{-1}$  to  $10^\circ\text{C.s}^{-1}$ .

Both nano and micro-sized alumina have not shown any significant OSL signal, for the doping and sintering temperatures studied here. On the other hand, the investigation about the TL properties has revealed that the nano-sized alumina shown TL output lower than those reported in the literature. However, the micro-sized samples have shown an excellent TL sensitivity, comparable to the best TL sensitivities ever reported to alumina.

Among the investigated sample preparation methods, the micro-sized alumina doped with 0.01% of carbon and sintered at  $1700^\circ\text{C}$  under reducing atmosphere has presented the best TL output. The study of its dosimetric properties has revealed a TL response 50,8 times the response of  $\text{LiF:Mg,Ti}$ , when exposed to 10mGy. The main TL emission peak is situated around  $240^\circ\text{C}$  and it can be decomposed into two individual peaks at  $219^\circ\text{C}$  and  $244^\circ\text{C}$ , respectively, for a heating rate of  $10^\circ\text{C.s}^{-1}$  during the reading process.

The Fading studies indicate that when the irradiated samples are stored under visible light the loss of signal is about 96% and, when stored in the dark, there is an increase in the TL signal that can reach until 40%. The influence of humidity in the TL signal has been evaluated to be -4,0% for low humidity conditions and insignificant for high humidity conditions. The

investigation of the dependence of TL output with the energy of the photon beams has revealed that the TL response for photons with effective energy of 48keV is 3,0 times the relative response for gamma photons.

Finally, comparing all these results with the literature we conclude that the synthesis under reducing conditions at 1700°C for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals doped with 0.01% of carbon produces a TL material with thermoluminescent properties quite similar to the best alumina dosimeters produced by patented methodologies in the world. Thus, we can say that the micro-sized alumina obtained by the methodology used in this work is a good candidate for application in X and Gamma radiation dosimetry.

## INTRODUÇÃO

Desde o século XVII, quando Robert Boyle observou a luz que emitia de um diamante, que a luminescência atrai curiosidades e estudos. Mas somente dois séculos depois, em 1895, que Wiedemann e Schmidt usaram pela primeira vez o termo termoluminescência (TL) na literatura científica com o estudo do fósforo  $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ . (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

Nos séculos XIX e início do século XX, houve um aumento no interesse nas propriedades fosforescentes e suas relações com a absorção da radiação, depois que a exposição aos raios X, partículas beta, feixe de elétrons e raios gama foram investigados em detalhe. Sendo assim, em 1920, Lind e Bardwell continuaram os estudos de Marie Curie com o mineral fluoreto natural  $\text{CaF}_2$  e sua propriedade TL ao ser exposto ao raios X.

Na década de 50, o grupo de pesquisa de Farrington Daniels foi o primeiro a sugerir o uso da termoluminescência (TL) como uma técnica na dosimetria das radiações quando percebeu que os materiais TL, ao serem irradiados, armazenavam energia que poderia ser termicamente desprendida, e no caso dos cristais isolantes, esta carga era liberada em forma de luz.

A primeira aplicação de Daniels *et al* (1953) bem sucedida foi a utilização do fluoreto de lítio ( $\text{LiF}$ ) para a dosimetria das radiações durante testes com bomba atômica. O material  $\text{LiF}$  usado é praticamente idêntico ao dosímetro termoluminescente (TLD) comercialmente usado hoje, o TLD-100, dopado com manganês e titânio ( $\text{LiF}:\text{Mg,Ti}$ ). Contudo, neste momento, a relação da emissão TL com a presença de impurezas no material não foi explorada pelo grupo.

Por outro lado, a técnica de Luminescência Opticamente Estimulada (OSL) foi sugerida pela primeira vez para uso em dosimetria das radiações ionizantes por Antonov-Romanovskii *et al* (1956) e posteriormente utilizada neste contexto por Braünlich *et al* (1967) e Sanborn e Beard, (1967). Entretanto, desde estes pioneiros desenvolvimentos, o uso da OSL em dosimetria não foi muito investigado principalmente devido à ausência de bons materiais luminescentes que apresentassem uma alta sensibilidade à radiação e, simultaneamente, uma alta eficiência de estimulação óptica. Os materiais  $\text{MgS}$ ,  $\text{CaS}$ ,  $\text{SrS}$  e  $\text{SrSe}$  dopados com diferentes elementos de terras raras tais como o Ce, Sm e Eu estão entre os primeiros fósforos sugeridos para a dosimetria OSL. Atualmente, o material mais utilizado é o  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$

(alumina), que apresenta sensibilidade à radiação comparável aos melhores dosímetros termoluminescentes, entretanto necessitando de melhorias quanto à indução de sinal espúrio por exposição à luz visível e também com relação à perda de sinal OSL com o tempo (*fading*).

As diversas aplicações da TL descobertas na dosimetria de radiações ionizantes, tanto para monitoração de doses individuais quanto de níveis de radiação ambiental fazem com que as propriedades TL sejam cada vez mais exploradas com o fim de identificarem os fatores que interferem na sensibilidade do material e assim sua absorção de energia, já que quanto melhor o detector de radiação, melhor será o monitoramento, com uma conseqüente diminuição das doses de radiação em trabalhadores e indivíduos do público, e dos danos provocados pela radiação, oriundos do radiodiagnóstico, da radioterapia, ou da dosimetria “in vivo”.

Dentre os fatores que influenciam nas propriedades TL e OSL está o tipo e a preparação do material, a presença e a quantidade de dopantes, a temperatura de leitura e tratamento térmico, e a faixa e o tipo de fonte de energia a que ele será exposto.

O estudo de materiais ativadores da luminescência, isto é, dos dopantes, é conhecido desde quando o manganês em 1928 foi identificado como um deles, assim como posteriormente a família dos alcalinos e o carbono. Desde então, inúmeros materiais foram desenvolvidos para estudo de suas propriedades fluorescentes e fosforescentes.

A descoberta e a extensa investigação de vários dosímetros termoluminescentes e fotoluminescentes, tais como as fluoritas ( $\text{LiF}$ ,  $\text{CaF}_2$ ), os óxidos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$ ) e os sulfatos ( $\text{CaSO}_4$ ), dopados com os mais diversos elementos químicos, tais como  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Tb}$  entre outros, permanecem como tema para novas investigações, uma vez que inúmeras aplicações tecnológicas podem advir destes materiais, como a formação de imagem digital termoluminescente e fotoluminescente, além das já amplamente empregadas na dosimetria.

Apesar do óxido de alumina ser proposto na literatura como dosímetro termoluminescente desde 1950, apenas após o desenvolvimento de um cristal ânion-defeituoso de alta sensibilidade  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  para aplicação TL por Akselrod *et al* (1990) é que se intensificaram os estudos deste material. Dentre as principais linhas de investigação seguidas estão às voltadas para os métodos de síntese e suas influências nas características dosimétricas deste material. Em 2000 uma pesquisa concentrou-se no mecanismo de formação dos defeitos da

rede cristalina desta alumina através de tratamentos em alta temperatura em atmosferas redutoras e oxidantes (MOLNÁR *et al*, 2000). Já em 2001, foi feito um estudo da influência da sinterização no preparo da microestrutura da alumina dopada com carbono e sua importância para a viabilidade TL (SILVA, 2001). Recentemente, em 2008, foi proposto sínteses alternativas para  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ , através dos métodos combustão e eletroquímico (BARROS, 2008), e a confecção do óxido de alumina para diferentes dopagens de magnésio e sua caracterização para dosímetro TL (BITENCOURT, 2008).

Apesar das inúmeras investigações dos mecanismos de sínteses dos cristais  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ , ainda não há uma literatura totalmente clara das condições de preparação da alumina. Sendo assim, baseando-se nos bons resultados dosimétricos da alumina encontrados na literatura e encorajados pelos inúmeros estudos de sínteses deste material é que neste trabalho pretende-se investigar as metodologias de preparação dos cristais  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopados com Carbono de forma a obter uma síntese que conduza a uma melhor eficiência nas suas propriedades fosforescentes (TL e OSL).

Sendo assim este trabalho inicia-se, contextualizando os fenômenos da luminescência e o estudo da dosimetria, descrevendo as suas propriedades e os seus materiais.

No capítulo 1.2, o óxido de alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , objeto de estudo deste trabalho, tem suas características dosimétricas, conhecidas na literatura, descritas detalhadamente.

Da mesma forma, para inferir aos testes usados na metodologia, no capítulo 1.3 há o estado da arte dos métodos aplicados em preparações de amostra.

Na capítulo 2 há a descrição dos aparatos experimentais e da metodologia empregada neste trabalho. A análise e os resultados destes métodos estão no capítulo 3.

Por fim, no último capítulo está a conclusão de toda a investigação da preparação da amostra e o estudo de suas propriedades dosimétricas.

## **1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Para contextualizar os principais conceitos deste trabalho, seguirá uma revisão bibliográfica da termoluminescência (TL) e fotoluminescência (OSL), da alumina e das técnicas de sínteses existentes.

### **1.1 MATERIAIS TL E OSL**

A luminescência é o fenômeno de emissão de luz por alguns materiais quando expostos à radiação ionizante. A sua denominação é definida pelo tempo decorrido entre a irradiação e a posterior emissão de luz. Quando a emissão é quase simultânea com a excitação ( $t < 10^{-8}$  s), desaparecendo quando esta termina, a luminescência é denominada fluorescência. Quando a emissão de luz acontece após a excitação desaparecer ( $t > 10^{-8}$  s) e persiste por um tempo razoavelmente longo fenômeno é conhecido como fosforescência. Neste caso, se faz necessária a passagem por um estado de energia intermediária (estado metaestável) e a emissão tem que ser induzida pelo fornecimento de energia ao material, seja, por exemplo, através de calor (termoluminescência) ou fótons com comprimentos de onda específicos (fotoluminescência).

#### **1.1.1 ESTRUTURA CRISTALINA**

Para entender melhor o fenômeno da luminescência em materiais expostos à radiação, é importante conhecer a estrutura cristalina, por onde acontece todo o processo.

Estruturas cristalinas são arranjos regulares, tridimensionais, de átomos no espaço e 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 compacidade. Essas estruturas cristalinas observadas nos sólidos são descritas pelo conceito geométrico rede espacial, e podem ser explicadas pelo modo como os poliedros de coordenação se agrupam, a fim de minimizar a energia do sólido. Os fatores que determinam esta agregação e assim, possibilitam que um grupo de átomos se cristalize em uma estrutura, são descritos ao considerar um arranjo ideal de maior estabilidade cujos fatores estão relacionados com minimizar a energia por unidade de volume, preservando assim, a neutralidade elétrica, satisfazendo à direcionalidade e ao caráter discreto, não contínuo, que ocorre apenas num

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.

Uma rede espacial é um arranjo infinito, tridimensional de pontos, em que cada ponto, ou nós da rede, tem vizinhanças idênticas, e podem ser arranjos de 14 modos diferentes, chamados de redes de Bravais. Mais de um átomo pode estar associado a cada ponto da rede, mas para cada átomo ou grupo de átomos num ponto da rede deve haver, em outro ponto qualquer da rede, idêntico átomo ou grupo de átomos, com a mesma orientação, a fim de satisfazer à definição de rede espacial. 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.

Contudo, a rede tridimensional dos cristais não é perfeita, com discontinuidades da rede espacial, e muitas das propriedades importantes dos materiais policristalinos são determinadas pelas várias imperfeições da rede neles existentes. Num conceito geométrico, as imperfeições são de dimensões nulas (pontuais), unidimensionais (lineares) e bidimensionais (superficiais). Também existem imperfeições volumétricas, tais como excitação térmica de todos os átomos, para fora de suas posições na rede e as imperfeições na estrutura eletrônica dos átomos.

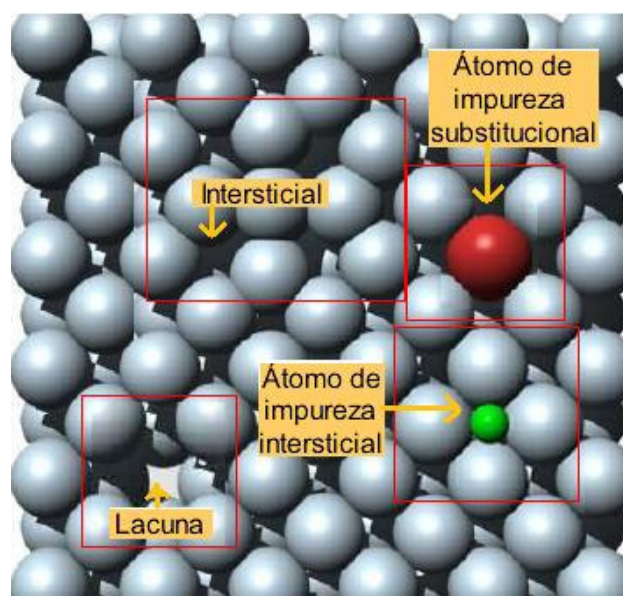


Figura 1.1 - Imperfeições pontuais num sólido cristalino. (CETEC-MG, 2009)

Como demonstrado na Figura 1.1, uma imperfeição pontual é uma interrupção muito localizada na regularidade da rede devida a uma ausência de um átomo da matriz, denominada lacuna ou vacância, ou a presença de um átomo de impureza, podendo ser uma impureza substitucional ou uma impureza intersticial.

### **1.1.2 FENÔMENO TERMOLUMINESCENTE**

O material termoluminescente é pressuposto por três premissas: é um isolante ou semicondutor, pois metais não apresentam propriedades TL, possui capacidade de armazenar energia durante sua exposição à radiação e a emissão luminescente é estimulada com o aquecimento do material.

A termoluminescência (TL) é um dos processos do Fenômeno Térmico Estimulado. Entre outros temos Condutividade Termicamente Estimulada (TSC), Capacitância Termicamente Estimulada (TsCap), Polarização Termicamente Estimulada (TSPC) e a Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (TSDC; incluindo Corrente Termoestimulada (ITC)), Espectroscopia de Transiente de Nível Profundo (DLTS).

Na dosimetria emprega-se amplamente o princípio da termoluminescência com o objetivo central de se associar a quantidade de luz emitida após aquecimento e a dose de radiação a qual o material foi exposto. Neste caso, a termoluminescência envolve dois estágios fundamentais, como representado na Figura 1.2. O primeiro estágio ocorre quando um material dosimétrico termoluminescente (TLD) em equilíbrio é exposto a uma energia externa radiativa entrando em um estado metaestável. No segundo estágio, o TLD é aquecido, retornando ao seu estado de equilíbrio, emitindo luz.

O que difere o fenômeno da termoluminescência (TL) com o fenômeno da fotoluminescência (OSL) é a fonte de energia fornecida ao material para se fazer a leitura do sinal armazenado. No caso da TL esta fonte é calor, e na OSL são fótons de comprimento de onda específicos. Por essa razão, descrevendo o fenômeno e o mecanismo TL está também compreendendo o fenômeno e o mecanismo OSL.

A intensidade termoluminescente depende do tipo, do número e da distribuição das diferentes espécies de defeitos presentes na estrutura cristalina do material que será irradiado, também depende da fonte e da energia dos fótons absorvidos ou partículas. Outros fatores também interferem como o tempo e a taxa de irradiação, assim como a temperatura e a taxa de aquecimento durante o processo de termo-estimulação para medição TL. A intensidade de luz emitida pode ser correlacionada com a dose após um processo de calibração. A curva de emissão TL representa a intensidade da luz emitida em função da temperatura.

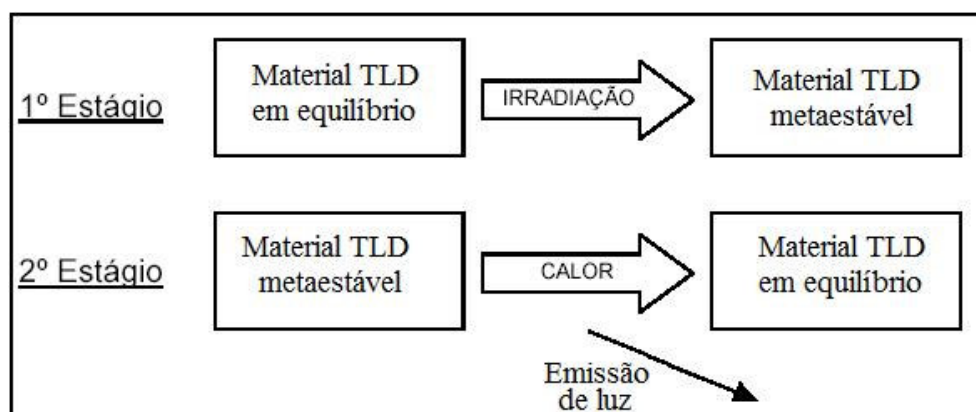


Figura 1.2 – Representação esquemática dos estágios fundamentais da Termoluminescência

### 1.1.2.1 MECANISMO DA TERMOLUMINESCÊNCIA

O mecanismo da termoluminescência emprega o conceito físico de teoria de bandas em sólidos com relação aos seus níveis eletrônicos de energia, como representado na Figura 1.3. Quando um cristal termoluminescente em seu estado fundamental é exposto à radiação ionizante, esta fornece energia aos seus elétrons da banda de valência (BV), de tal modo que se a energia for maior que a impedância gerada pela banda proibida (BP), também denominada gap, eles se tornam capazes de passar para a banda de condução (BC), deixando uma lacuna na banda de valência, denominada vacância ou lacuna. O elétron excitado e a lacuna 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, normalmente denominados de armadilhas e localizados na banda proibida. Estas armadilhas estão associadas a impurezas ou a imperfeições da rede cristalina que criam vários do que denominamos de poço de potencial local. (SQUAIR; SOUZA; OLIVEIRA; NOGUEIRA, 2005). No material TL estas impurezas e/ou imperfeições criam estados de energia eletrônica

que somente podem ser localizados 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 criam preferencialmente excitações eletrônicas enquanto que irradiações com partículas carregadas aumentam o número de defeitos criados por deslocamento de átomos, apesar do processo de ionização continuar significativo. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

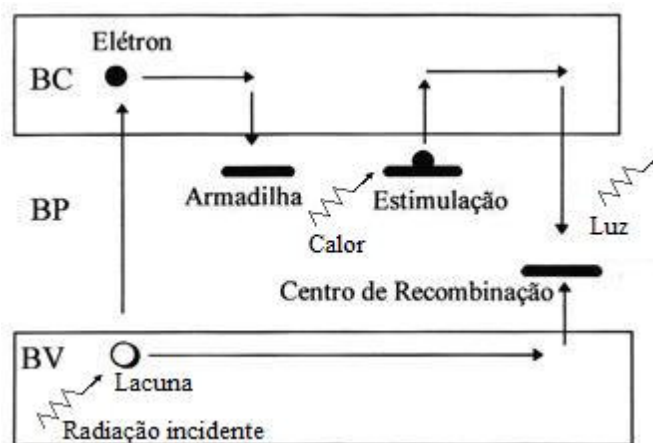


Figura 1.3 – Representação esquemática do mecanismo físico da Termoluminescência

A energia armazenada por excitação eletrônica cria o par elétron-lacuna, denominada de éxciton, que depois se recombina gerando outro fóton. Estas entidades eletrônicas possuem funções ondulatórias que não podem ser localizadas dentro da amostra e podem resultar em uma energia de migração depois da absorção. Para localização dos elétrons livres e lacunas usa-se o processo de armadilha de carga não-radioativa. Cada carga (elétron e lacuna) pode ser submetida a vários ciclos de armadilhas e capturas antes de ser estabilizado por um centro de luminescência (poço potencial específico) da amostra cuja energia de ligação deverá ser maior que aproximadamente  $25kT$ , onde  $kT$  é a energia de vibração da rede, evitando assim que este tenha energia térmica (vibracional) capaz de excitar os estados associados a este defeito. Cada carga se tornará localizada nestes sítios específicos da malha e armazenará parte de sua energia da radiação absorvida na amostra. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

As excitações dos pares elétrons-lacunas são de vida curta e movem-se através da rede até que as aniquilações ocorram pela atração coulombiana. As várias configurações de se promover

intencionalmente as armadilhas são pesquisadas na dosimetria para favorecer a localização destas entidades eletrônicas na amostra e assim, o armazenamento de suas energias.

São chamados de dopantes os materiais que são adicionados à estrutura cristalina de forma a gerar estes defeitos funcionando como impurezas. Estas armadilhas podem ser configuradas para que ocorra a repulsão coulombiana entre a molécula e os íons adjacentes oriundos do dopante, e assim, o desequilíbrio eletrônico a partir desta configuração instável. Por exemplo, neste trabalho, intencionalmente será adicionado na estrutura do cristal  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , conhecido como alumina, o dopante Carbono. Sendo assim, ao ser exposto a uma energia externa superior ao seu estado fundamental, como à radiação ionizante, os íons adjacentes do dopante que se encontram sobressalentes, movimentam-se na amostra em direção à molécula para se recombinarem. Dessa forma, a excitação eletrônica, na forma de éxciton, é transferida diretamente para a malha.

Os ânions defeituosos do cristal, e as impurezas dos centros das armadilhas de vacâncias geradas pelas colisões entre o dopante e a molécula de alumina se movimentarão na amostra para se recombinarem. O movimento efetivo dos íons em sequenciais colisões de substituições resulta na formação de um átomo intersticial (centro H) e a vacância em uma armadilha de elétron (centro F), formando os centros de luminescência. A estabilidade destas entidades depende do material, mas em geral ocorre rapidamente, em baixas temperaturas. Contudo, esta estabilização pode ser realçada por desordens da malha causadas por outros defeitos intrínsecos à amostra, como imperfeições estruturais, resultando em perturbações H e F centros que podem reiniciar o processo. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995). O material TLD em estudo neste trabalho, o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopado com carbono, com vacâncias de oxigênio possui o tempo de vida de seus centros de luminescência (centros F) de 35ms (AKSELROD; AKSELROD, 2006).

Nos cristais puros, sem impurezas, assim como nos dopados, o equilíbrio termodinâmico só é atingido a certa concentração de defeitos (intrínsecos), com a sua energia de Fermi localizada no meio do gap, no caso de materiais semicondutores ou dielétricos puros. Em alguns materiais, como nos halogenetos alcalinos, os principais defeitos intrínsecos são as vacâncias. 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 (armadilha de elétron).

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. A probabilidade de se encontrar um estado ocupado na energia de Fermi é sempre 0,5, mesmo para materiais com impurezas. Os elétrons mais externos dos ânions vizinhos às vacâncias de cátions estão mais fracamente ligados do que os dos demais ânions localizados longe das vacâncias catiônicas, encontrando-se menos ligados do que os demais. Estes elétrons geram um 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 uma lacuna.

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 uma quantidade controlada dos dopantes desejados no número de excesso de defeitos intrínsecos não controlados. Para os materiais TLD's mais sensíveis temos hoje o uso de dopantes específicos, como se observa nos cristais  $\text{LiF:MG,Cu,P}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  e  $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ . Os alcalinos, alcalinos terrosos, halogênios, e os óxidos estão bem presentes nos materiais TLD's.

Finalmente, quando a radiação ionizante interage com os elétrons de um material termoluminescente, cede energia aos mesmos que são aprisionados pelas armadilhas (imperfeições da rede cristalina assim como os centros de luminescência). Se o material for submetido a um aquecimento, os elétrons aprisionados nas armadilhas adquirem energia térmica suficiente para migrarem livremente pelo cristal até serem capturados novamente por armadilhas ou recombinados com portadores opostos, 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 alguns eV) e uma curva de emissão TL pode ser observada.

A curva de emissão TL de um material representa a luz emitida pelo cristal em função da temperatura, como demonstrado na Figura 1.4, consistindo em geral de vários picos, sendo que cada um deles está associado a um tipo de armadilha e recombinação, com diferentes valores de energia de ativação e fator de frequência. A cor da luz emitida (comprimento de onda associado à energia do fóton) é geralmente característica do centro de recombinação. Nesta figura, são apresentadas as curvas de emissão para os materiais TL LiF TLD-700 (LiF:Mg,Ti),  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ , LiF Chinês (LiF:Mg,Cu,P, recebe este nome devido seu fabricante) e o LiF:Mg,Cu,P (fabricante Harshaw-Bicron) sendo todos submetidos ao mesmo tratamento térmico e à mesma dose de irradiação, e durante a leitura TL foram aquecidos na taxa de  $5^\circ\text{C.s}^{-1}$ .

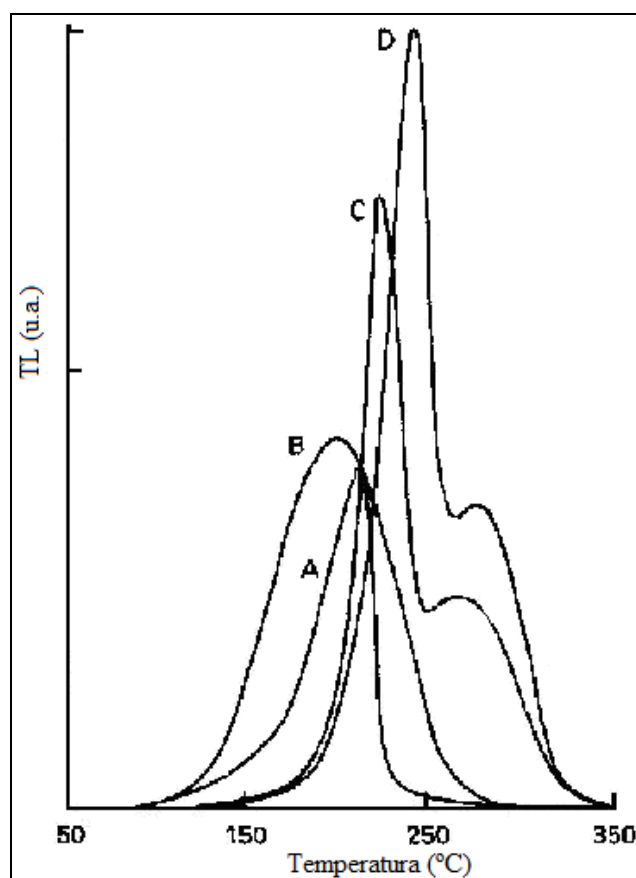


Figura 1.4: Curvas de emissão TL, aquecidos na taxa de  $5^\circ\text{C.s}^{-1}$  para os TLD's: (A) LiF TLD-700; (B)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ ; (C) LiF:Mg,Cu,P (Chinês); (D) LiF:Mg,Cu,P (Harshaw-Bicron). (PRADHAN, 1995)

### 1.1.2.2 MECANISMOS DE RECOMBINAÇÃO

Na termoluminescência, a liberação de energia é estimulada com o aumento da temperatura em um material. A liberação da energia vem da recombinação elétron-lacuna ou par lacuna-interstício. Nos dois casos, os elétrons sofrem uma desexcitação de estado metaestável para o estado estável, denominado fundamental.

O processo de liberação de energia é iniciado quando acontece o acoplamento de fônons, onda de perturbação semelhante à onda sonora que se propaga num cristal, entre o elétron e a rede cristalina resultando na absorção de energia térmica disponível na rede. A probabilidade  $p(T)$  por segundo desta quantidade de energia ser suficiente para liberar o elétron que se encontra na armadilha de seu estado localizado (poços potenciais) para possibilitar que ele se recombine, é dada por:

$$p(T) = s(T)e^{\left(-\frac{E_a}{kT}\right)} \quad (1.1)$$

Onde  $E_a$  é a energia de ativação,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura, e  $s(T)$  é um termo fracamente dependente da temperatura conhecido como fator de frequência, estando relacionado com a frequência de vibração da rede da malha e com a mudança de entropia associada à liberação da carga. Desta forma, o aumento da temperatura aumenta a probabilidade do elétron possuir energia suficiente para ser liberado para a banda de condução, e assim ficar livre para voltar à mesma armadilha ou ser capturado em outro estado localizado ou ainda se recombinar com as vacâncias. O processo de recombinação resulta na emissão de fônons (recombinação sem emissão de radiação eletromagnética) e na emissão de fótons (recombinação com emissão radioativa). Caso a recombinação ocorra com a emissão de fótons na região do visível (luz), uma curva de emissão TL pode ser observada, podendo ser representada em função do tempo ou da temperatura. Em processos não radioativos, a energia é transferida para outro elétron ou para a rede através de fônons. Assim, em qualquer um dos modos, têm-se um retorno termicamente estimulado do sistema de seu estado metaestável para o equilíbrio, com uma parte excedente sendo liberada em forma de luz.

Um mecanismo alternativo de liberação de energia envolve a recombinação por estimulação térmica entre átomos intersticiais (centros H) e vacâncias (centros F), sendo descrito pela reação:

$$F + H = \text{redeperfeita} + \text{fóton}_{TL} \quad (1.2)$$

Naturalmente, as vacâncias e os centros intersticiais podem ser perturbados por impurezas. A probabilidade para que esta reação ocorra a uma dada temperatura (T) também pode ser descrita pela equação 1.1, sendo  $E_a$  a energia de ativação necessária para fazer os íons intersticiais presos nas armadilhas se libertarem e difundirem para as vacâncias. Durante as recombinações dos centros F e H, a desexcitação ocorre com a emissão de comprimentos de ondas característicos da excitação original, e este espectro, em geral, não é discriminado nos equipamentos de medição (leitoras TL) que processam a termoluminescência integrando a curva de emissão TL em uma ampla faixa de comprimentos de onda.

Um terceiro mecanismo também é possível, envolvendo um elétron e/ou vacância liberado, mas sem envolver excitação para deslocamento de bandas. Isso é possível nas situações em que existe uma forte associação espacial entre a armadilha e um local de recombinação que pode transferir a carga entre estes locais via estados localizados (poços potenciais), ou seja, estados que não estão na banda de condução nem na banda de valência.

Independentemente do mecanismo de recombinação, a probabilidade de emissão TL aumenta com o aumento da temperatura devido ao aumento do número de portadores, sejam eles as cargas livres ou os átomos intersticiais, liberados das armadilhas para se recombinar, de acordo com a população existente nos centros de captura (estados populados), como visto na equação 1.1. Conforme a probabilidade da reação aumenta, a população diminui. Assim, a intensidade da luminescência, que está diretamente relacionada com as recombinações, cresce até uma determinada temperatura (temperatura do pico de emissão) e depois começa a diminuir até atingir um valor mínimo, ou seja, quando não há mais elétrons (ou átomos intersticiais) para serem liberados dos centros de captura e se recombinar.

### 1.1.2.3 MODELOS MATEMÁTICOS DA TERMOLUMINESCÊNCIA

Alguns modelos matemáticos são utilizados para descrever a curva de intensidade TL em função da temperatura e materiais termoluminescentes. A primeira descrição simplificada foi proposta por Randall-Wilkins em 1945 (RANDALL; WILKINS, 1945), cujo modelo adota a recombinação elétron-lacuna. Neste modelo, a liberação da carga era através do deslocamento de banda para o centro de recombinação, desconsiderando a probabilidade da carga ser

novamente capturada. Dessa forma, comparada com a probabilidade de recombinação, considera-se apenas um tipo de armadilha e um centro de recombinação. Esta análise é considerável quando os picos presentes na emissão estão suficientemente separados ou existem métodos eficientes para separá-los. Neste modelo, é considerada a probabilidade de captura em armadilhas relacionada com:

$(N - n)$  = concentração de lacunas, onde  $N$  é o número total de armadilhas e  $n$  é o número de armadilhas ocupadas.

Outros modelos foram sendo sugeridos. O modelo simplificado usado por Dussel e Bube, em 1967 e dois anos depois por Saunders, se aproxima mais da realidade por considerar um nível de ativação do elétron (AT), uma configuração de armadilhas de elétrons superficiais (ST), uma configuração de armadilhas de elétrons profunda e desconectada termicamente (DET) e uma configuração de armadilhas de lacunas desconectadas termicamente (DHT), como mostrado na equação 1.3. O termo termicamente desconectado se refere à estabilidade térmica da armadilha, como por exemplo, uma carga capturada em um centro profundo que se encontra estável durante a produção TL. Neste caso, a armadilha é denominada termicamente desconectada. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995).

Sendo assim, na equação 1.3 a concentração de elétrons capturados em um tempo  $t$  varia inversamente com a probabilidade por unidade de tempo  $p(T)$  do elétron escapar da armadilha, como vista na equação 1.1, e varia diretamente com a concentração dos elétrons livres na banda de condução,  $n_c$ , multiplicada pela diferença  $(N-n)$  da concentração de elétrons capturados nas armadilhas,  $N$ , com a de armadilhas de elétrons ativas disponíveis,  $n$ , multiplicados pela probabilidade de transição para a armadilha  $A$ .

$$\frac{dn}{dt} = -n.s.e^{\left(-\frac{E_a}{kT}\right)} + n_c (N - n)A \quad (1.3)$$

A concentração dos elétrons livres na banda de condução,  $n_c$ , em função do tempo é dada pela equação 1.4, onde  $\tau$  é a meia-vida da recombinação, definida pela equação 1.5:

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{dn}{dt} + \frac{n_c}{\tau} \quad (1.4)$$

$$\tau = n_h A_r \quad (1.5)$$

Onde  $n_h$  é a concentração de armadilhas de lacunas dos locais de recombinação e  $A_r$  é a probabilidade de recombinação transitória.

A variação da concentração de armadilhas de lacunas dos locais de recombinação  $n_h$  em função do tempo é dada pela equação 1.6:

$$\frac{dn_h}{dt} = -n_c n_h A_r \quad (1.6)$$

Dessa forma, a equação 1.4 pode ser reescrita pela equação 1.7:

$$\frac{dn_c}{dt} = \frac{dn_h}{dt} - \frac{dn}{dt} \quad (1.7)$$

Soluções aproximadas para estas equações normalmente procedem via a introdução da aproximação do quase-equilíbrio (QE), onde a taxa de elétrons entrando e saindo da banda de condução são iguais para todas as temperaturas, como na equação 1.8.

$$\frac{dn_c}{dt} \ll \frac{dn_h}{dt}, \frac{dn}{dt} \Rightarrow \frac{dn_h}{dt} \cong \frac{dn}{dt} \quad (1.8)$$

Dessa forma, a intensidade do pico TL emitido é definido pela equação 1.9:

$$I_{TL}(T) = \phi \frac{dn_h}{dt} = \frac{\phi n s e^{\frac{-E}{kT}}}{\frac{(N-n)A}{n_h A_r} + 1} \quad (1.9)$$

Onde,  $\phi$  é a eficiência da luminescência de recombinação.

Considerando o processo lento da nova captura ou a suposição de primeira ordem  $\tau^{-1} \gg (N-n)$  temos expressão do modelo de Randall e Willkins para a termoluminescência, após a integração da equação 1.10:

$$I_{TL} = \Phi n_0 s e^{(-\frac{E}{kT})} e^{-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{k\theta}} d\theta} \quad (1.10)$$

Onde  $n_0$  é o número original de armadilhas ocupadas na temperatura  $T_0$  e  $\beta$  é a taxa de aquecimento, dada para  $T = T_0 + \beta t$ .

Embora este modelo trate apenas de um processo de recombinação elétron-lacuna e das cargas liberadas que se dirigem para o deslocamento de banda (estado não localizado, como por exemplo, na banda de condução), a equação 1.10 continua sendo válida. Em transição localizada, via troca de estado localizada, a única diferença está relacionada à  $n_c$  que será a concentração de elétrons no estado localizado e  $E$  a diferença de energia entre o estado localizado e a armadilha. O mesmo será se a recombinação for intersticial-lacuna, cuja concentração de interstícios com mobilidade é dada por  $n_c$ , e a energia de ativação para liberar os interstícios é  $E_a$ , dentre outras pequenas modificações na interpretação dos demais termos.

Uma característica da curva TL exibindo a primeira ordem cinética é que a temperatura do pico independe do nível da armadilha preenchida,  $n_0$ , contudo, como é um fenômeno raro, McKeever *et al* (1995) concluíram que este modelo é normalmente suficiente para descrever o comportamento da maioria dos materiais TL comerciais, na faixa de dose e temperatura usuais em dosimetria.

### 1.1.3 MATERIAIS TERMOLUMINESCENTES APLICADOS À DOSIMETRIA DAS RADIAÇÕES

Desde a primeira aplicação de sucesso na dosimetria das radiações de Daniels *et al* (1953) com o fluoreto de lítio, LiF, os materiais termoluminescentes (TL) encontraram diversas aplicações e crescentes estudos de novos materiais.

Em 1957, começaram os estudos sobre as propriedades do  $Al_2O_3$  (RIEKE; DANIELS, 1957). Neste mesmo ano, as propriedades do fluoreto de cálcio dopado com manganês ( $CaF_2:Mn$ ) se

destacaram por apresentarem ótima sensibilidade TL, sendo o primeiro TLD a se manter no campo de pesquisa sem períodos de rejeição até hoje.

Nos anos 60, surgiram importantes materiais TL como os sulfatos de cálcio dopados com samário em 1961, o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Mn}$  em 1965 e, em 1968, o  $\text{CaF}_2\text{:Dy}$ , o  $\text{CaSO}_4\text{:Tm}$  e o  $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ . Adicionalmente, os materiais TL naturais  $\text{CaF}_2$  e o  $\text{LiF}$  voltaram a ser estudados. O óxido de magnésio também surgiu neste período.

Em 1961, as pesquisas sobre o  $\text{LiF}$  dopado com magnésio e titânio ( $\text{LiF:Mg,Ti}$ ) tiveram enfoque como dosímetro termoluminescente (HOROWITZ, 1984) e desde então, ele se tornou o material TLD mais usado e estudado até o presente momento.

Na década de 70, surgiram novos estudos com as aluminas,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , com os dopantes manganês e ítrio ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Mg,Y}$ ) e com silício e titânio ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Si,Ti}$ ). Outros importantes materiais desta década foram o  $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ , o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu}$ , o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ , o  $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Mn}$  e o  $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Tm}$ .

Dentre os estudos das propriedades de variação dos materiais baseados no  $\text{LiF}$ , existe o  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$ , que apresentou uma resposta 50 vezes maior que o  $\text{LiF:Mg,Ti}$ , em 1986.

Na década de 90 foi a vez da família da alumina ter destaque por sua sensibilidade, como no material ânion defeituoso  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentado pela equipe de Akselrod (AKSELROD; KORTOV; KRAVETSKY; GOTLIB, 1990). Por sua relevância neste trabalho desenvolvido, um estudo mais completo deste material será apresentado no capítulo 2, mostrando o método de preparação da amostra e suas características e propriedades dosimétricas, investigadas pelo grupo.

### **1.1.3.1 CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS DOSIMÉTRICOS**

Com o aumento das aplicações da dosimetria TL, tornou-se importante padronizar as características relevantes dos materiais pesquisados e comerciais. Sendo assim, algumas revisões detalhadas e livros sobre as propriedades e o uso de materiais termoluminescentes dosimétricos (TLD's) foram publicados.

Como características específicas relevantes para considerar um dosímetro termoluminescente de qualidade, com possíveis aplicações comerciais temos: (CAMPOS, 1998 e SILVA, 2008)

- Sensibilidade elevada, isto é, um sinal TL elevado por unidade de dose absorvida. Importante para o uso em dosimetria pessoal e clínica, bem como na monitoração ambiental da radiação. Isso é possível através da alta concentração de elétrons ou vacâncias e alta eficiência de emissão de luz associada com o processo de recombinação;
- Espectro de emissão TL que corresponda à sensibilidade máxima do espectro da fotomultiplicadora de forma a evitar interferência da emissão incandescente e infravermelha, do próprio equipamento de medida. O recomendado é um espectro com comprimentos de onda entre 300 e 500nm;
- Temperatura do pico principal entre 180 e 250<sup>0</sup>C;
- Curva TL simples, de preferência com um único pico, para maior facilidade de operação, interpretação da leitura e tratamento térmico, já que vários picos dificultam o protocolo de aquecimento do dosímetro;
- Fácil tratamento térmico de reutilização;
- Forte resistência mecânica, ser quimicamente inerte e resistente à radiação. Dessa forma, o TLD será resistente a diversos fatores ambientais, tais como luz, umidade, solventes orgânicos, poluição e gases;
- Baixo custo e facilidade de obtenção;
- Resposta que varie linearmente para um amplo intervalo de dose absorvida. Na maioria dos materiais, o intervalo linear é limitado pela supralinearidade e pela saturação (sublinearidade) da intensidade TL em altas doses (>1 Gy). A escala útil é normalmente restrita à faixa de dependência linear da dose;
- Baixa dependência da resposta TL com a energia da radiação incidente. Caso seja necessário, a dependência em energia pode parcialmente ser compensada por filtros metálicos;
- Baixo *fading*, isto é, ter habilidade de armazenar por muito tempo a informação dosimétrica, responsável pela estabilidade de captura dos elétrons ou lacunas nas armadilhas à temperatura em que o material vai ser utilizado (decaimento térmico);

Idealmente um dosímetro deveria encontrar todas estas características. Contudo, quanto mais próximo do ideal se conseguir aproximar o material, melhor ele será. Comercialmente, os TLD's mais utilizados são baseados em cristais de LiF, CaF<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Na Tabela 1.1 (SILVA, 2008; CAMPOS, 1998 e MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995) podem-se observar algumas características destes materiais TL.

Na Tabela 1.1 a maioria dos TLD's comerciais tem um *fading* que não ultrapassa 5% anualmente, com exceção dos dosímetros CaF<sub>2</sub> cuja perda do sinal TL mensal é de aproximadamente 25%, limitando o seu uso. O número atômico efetivo do LiF:Mg, Ti é, dentre todos os dosímetros, o que mais se aproxima do tecido-equivalente humano ( $Z_{\text{eff}}=7,4$ ), importante característica para dosimetria individual. Dessa forma, cada uma destas características vai sendo consideradas para determinar a aplicação do dosímetro.

Tabela 1.1 - Principais características de alguns dos principais materiais TL

| <b>Materiais</b>                                            | <b>LiF:Mg, Ti</b> | <b>CaF<sub>2</sub>:Dy</b> | <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C</b> |
|-------------------------------------------------------------|-------------------|---------------------------|--------------------------------------|
| <b>Tipo de dosímetro</b>                                    | TLD-100           | TLD-200                   | TLD-500                              |
| <b>Faixa de utilização</b>                                  | 0,1mGy – 10Gy     | 1,0μGy – 10Gy             | 2,0μGy – 1Gy                         |
| <b>Fading térmico</b>                                       | 5-10% por ano     | 16% em 2 semanas          | 3% ao ano                            |
| <b>Sensibilidade gama relativa</b>                          | 1                 | 16                        | 5                                    |
| <b>Número Atômico Efetivo (<math>Z_{\text{eff}}</math>)</b> | 8,2               | 16                        | 10,2                                 |
| <b>Dependência Energética 30keV</b>                         | 1,3               | 15,6                      | 4,5                                  |
| <b>Dcaimento Óptico</b>                                     | Não               | Sim                       | Sim                                  |

Com o advento de novas tecnologias de pesquisas, os materiais TL, mesmos os de suas características TL conhecidas, continuam sendo estudados extensivamente, como na absorção ótica, na espectrometria luminescente, na ressonância paramagnética eletrônica e em outras técnicas envolvendo a combinação com cálculos de Monte-Carlo e a deconvolução

computadorizada de curvas de Furrier. Além do mais, os materiais TL que eram aplicados tradicionalmente para a detecção das radiações ionizantes, como alfa, beta e gama estão tendo suas propriedades dosimétricas investigadas estendidas para medidas de partículas de alta energia (íons carregados e nêutrons rápidos) e na radiologia digital. O avanço da pesquisa espacial e do uso dos feixes de partículas carregadas na medicina favoreceu este avanço. Sendo assim, as características dos materiais TL, tais como a transferência linear de energia (LET), que caracteriza o poder de freamento das partículas com alta energia, estão ganhando importância.

### 1.1.3.2 PROPRIEDADES DOS MATERIAIS TERMOLUMINESCENTES

As principais propriedades requeridas para o uso dos materiais TL em dosimetria sugeridas na literatura, e descritas mais detalhadamente neste capítulo, são: resposta de dose, sensibilidade, limiar de detecção, resposta da energia, tratamento térmico, *fading* térmico e anômalo, sensibilidade à luz, forma do material e outros efeitos. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

#### A) RESPOSTA EM FUNÇÃO DA DOSE

A resposta em função da dose  $F(D)$  é definida como uma dependência funcional da intensidade do sinal TL medido sobre a dose absorvida. O material dosimétrico ideal teria uma resposta de dose linear sobre uma grande escala de dose, entretanto, a maioria dos materiais usados na prática dosimétrica mostra uma variedade de efeitos não-lineares, como mostrado na Figura 1.1.5. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

A normalização da função da resposta de dose (ou índice de supralinearidade)  $f(D)$  é definida como:

$$f(D) = \frac{(F(D)/D)}{(F(D_1)/D_1)} \quad (1.11)$$

Onde  $F(D)$  é a resposta para a dose  $D$  e  $F(D_1)$  é a resposta para a dose  $D_1$ , sendo  $D_1$  a menor dose para a qual a resposta é linear.

Assim, o dosímetro ideal deveria satisfazer a  $f(D)=1$  sobre uma escala larga da dose. Contudo, este valor é encontrado somente sobre uma escala estreita de dose em muitos materiais TL. A

supralinearidade é definida para  $f(D) > 1$ , enquanto a sublinearidade é para  $f(d) < 1$ , sendo esta freqüentemente observada durante a aproximação da saturação. Estas características são apresentadas na Figura 1.5.

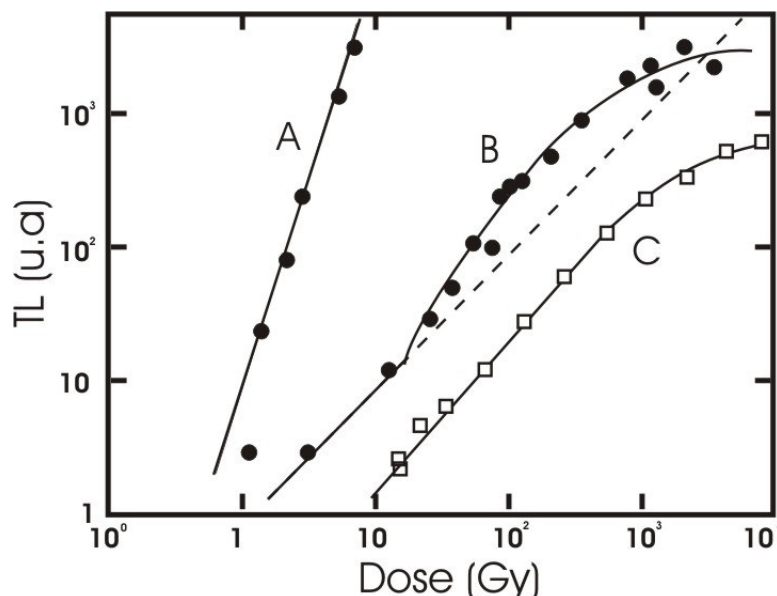


Figura 1.5 - Exemplos de curva de emissão TL para três materiais. (A) Resposta TL para o pico de 100°C no SiO<sub>2</sub>, exemplo de sinal TL exibindo uma supralinearidade acima da faixa examinada. (B) TLD-100, comportamento linear-supralinear-sublinear conhecido do pico 5. (C) Resposta de dose do TLD-400 (CaF<sub>2</sub>:Mn) no qual a supralinearidade é muito fraca. (SILVA, 2008)

Entre as muitas teorias para explicar as causas da supralinearidade em materiais termoluminescentes, em especial o LiF:Mg,Ti (TLD-100) estão os modelos que se baseiam nos processos críticos que ocorrem durante a absorção da radiação e os que ocorrem durante o aquecimento. Nos materiais baseados no LiF, existem evidências de que o mecanismo crítico é a competição de elétrons durante o processo de aquecimento de leitura TL, uma vez que ao se libertarem de suas armadilhas, eles podem recombinar com outras armadilhas para produzir a termoluminescência ou tornar-se a recombinar em armadilhas mais profundas, que agem como centros competidores. (SILVA, 2008)

A resposta do dosímetro reduz na região de baixa dose devida a grande distância entre as armadilhas e os locais de recombinação, dificultando a carga livre de encontrar o local de recombinação e cair na armadilha. Ao contrário, em altas doses, a resposta do dosímetro é melhorada e resulta em mais TL por unidade de dose. Isso se deve pelo fato de não somente

reduzir a distância entre as armadilhas e locais de recombinação, mas o número de centros competidores. Eventualmente, para muitas doses altas, o material satura.

## B) SENSIBILIDADE

A sensibilidade de um material TL é definida como a intensidade do sinal TL emitido por unidade de dose absorvida. Para definir cada parâmetro, entretanto, deve-se considerar o sistema de leitura utilizado para as medidas, os filtros ópticos, a taxa de aquecimento e o método utilizado para medida do sinal TL. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

A relevância destes fatores encontra-se nos muitos estudos feitos com estes parâmetros, como o levantado por Pradhan (PRADHAN, 1995), que constatou a influência da taxa de aquecimento para diferentes dosímetros, como demonstrado na Figura 1.6. Como é possível perceber no gráfico, cada material responde de uma maneira, e ao contrário dos outros TLD's estudados (LiF TLD-700, LiF:MG,Cu,P da fabricante Harshaw-Bicron e o LiF:MG,Cu,P da fabricante Chinesa Solid Dosimetric Detector and Method Laboratory) o dosímetro  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  apresentou redução na resposta TL à medida que se aumentava a taxa de aquecimento, mostrando uma resposta TL limitada para taxas acima de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ .

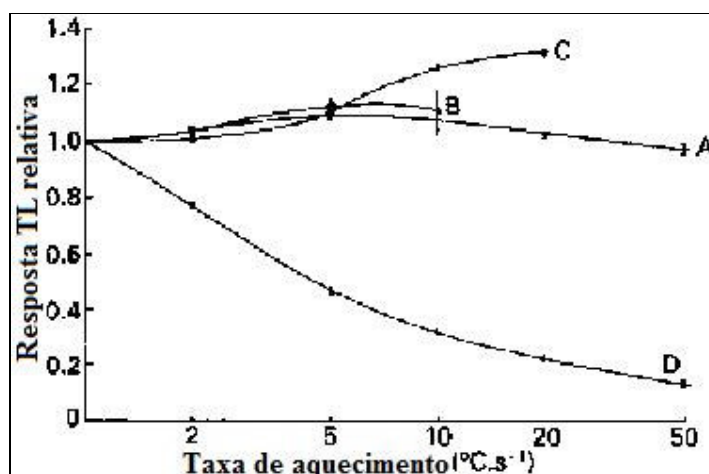


Figura 1.6: Influência da taxa de aquecimento na resposta TL e a intensidade dos picos de temperatura de: (A) LiF TLD-700; (B) LiF:MG,Cu,P (Harshaw-Bicron); (C) LiF:MG,Cu,P (Chinês); (D)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ . (PRADHAN, 1995)

De forma a superar as incertezas associadas com a medida absoluta da sensibilidade, define-se normalmente uma sensibilidade relativa, que compara o sinal TL do material de interesse com

o sinal TL do LiF-100, o TLD de referência. Considerando que o TLD-100 tenha uma sensibilidade igual a 1, a sensibilidade  $S(D)$  define-se por;

$$S(D) = \frac{F(D)_{material}}{F(D)_{TLD-100}} \quad (1.12)$$

Materiais crescidos (dopados) possuem frequentemente baixa sensibilidade. A sensitização é um processo que aumenta a sensibilidade de um material TLD depois de uma pré-exposição e/ou tratamento térmico. Metodologias e procedimentos de aprimoramento são pesquisados e sugeridos para cada tipo de material.

### C) LIMAR DE DETECÇÃO (LLD)

O limiar de detecção é o limite inferior de detecção, a dose mínima detectável, definida como sendo a menor dose que se pode distinguir da dose zero. Calcula-se como sendo 2 vezes o desvio padrão da leitura de dosímetros não irradiados, para 95% de grau de confiança. (SILVA, 2008). Contudo, o mínimo detectável não depende somente do material TL, mas de todo o sistema TL, que se compreende desde o tipo de material, o tamanho e a forma do dosímetro, até o instrumento de leitura e seus sistemas de algoritmos usados. O tratamento térmico adequado permite que os fatores de dependência do material para regeneração do sinal, assim como a radiação ambiente e residual não interfiram no LLD.

### D) RESPOSTA COM A ENERGIA

A resposta com a energia é a variação do sinal TL detectado (emitido), para uma dose fixada, em função da energia da radiação absorvida (incidente). Essa variação depende do coeficiente de absorção do material naquela energia de radiação, denominado este fenômeno físico como interação da radiação com a matéria. A resposta da energia para fótons é definida como:

$$S_E(E) = \frac{(\mu_{en} / \rho)_m}{(\mu_{en} / \rho)_{ref}} \quad (1.13)$$

Onde,  $S_E(E)$  é a resposta da energia para fótons de energia  $E$ , o  $\mu_{em}/\rho$  é o coeficiente de absorção de energia e mássico, o  $ref$  é o material de referência, geralmente o ar e o  $m$  é o

material TL utilizado. O  $(\mu_{em}/\rho)$  é o somatório de todos os coeficientes do material TLD por fração do peso.

Poderá haver perda de energia devido às interações da radiação com a matéria, denominadas efeito fotoelétrico, espalhamento Compton ou produção de pares. Estes efeitos não dependem somente da energia do fóton incidente, mas também das características do material, como o seu número atômico efetivo ( $Z_{eff}$ ). Dentro do coeficiente de absorção de massa, o componente fotoelétrico varia aproximadamente com  $Z_{eff}^3$ , já o componente Compton depende da relação com a massa molar (M) do material TL,  $Z_{eff}/M$ , e o componente de produção de pares variam com  $Z_{eff}^2$ . A probabilidade de que ocorra as interações fotoelétricas são maiores para fótons de baixa energia, de até 100keV aproximadamente, dependendo do material e sua energia de ligação da camada K, enquanto para energias maiores, entre 25KeV a 10MeV, o efeito Compton começa a dominar, principalmente nos materiais absorvedores com baixo  $Z_{eff}$ . A produção de pares ocorre somente para fótons de alta energias, acima de 1,02MeV. A Figura 1.7 demonstra as interações da radiação da matéria, em função de Z do material absorvedor (TLD) com a energia dos fótons incidentes.

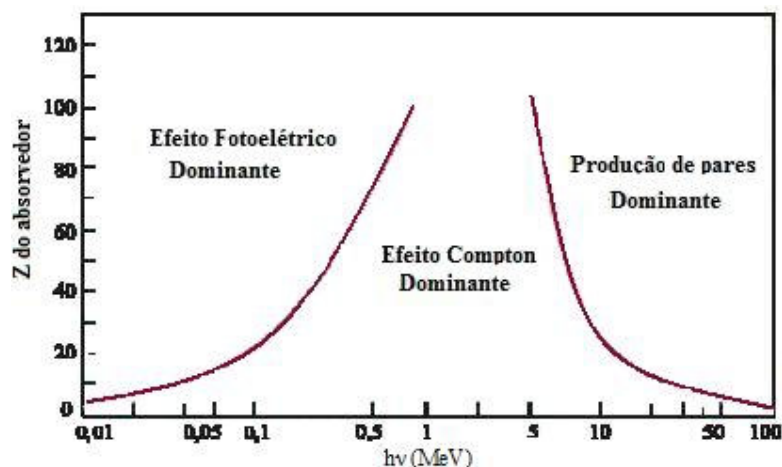


Figura 1.7 – A relação dos processos de interação de fótons com a matéria em função da energia do fóton e do número atômico do material. (TAUHATA; SALAT; PRINZIO; PRINZIO, 2003).

Na prática a resposta TL para radiação de fótons é fornecida calculando-se a resposta relativa com a energia (RER), definida com a relação da resposta do material à radiação gama do  $^{60}\text{Co}$ , de 1,25MeV, demonstrada na fórmula abaixo:

$$(RER)_E = S_E(E) / S_E(1,25MeV) \quad (1.14)$$

Ao contrário dos fótons, as partículas carregadas perdem sua energia em pequenos incrementos sofrendo muitas colisões e interações radioativas no material. Sendo assim, para se ter a resposta TL para partículas  $\beta$  é preciso considerar o poder de frenamento ( $dE/dx$ ), onde  $x$  é a distância percorrida pela partícula dentro do material, e novamente, o  $Z_{eff}$  do material.

O poder de frenamento é a dependência energética encontrada para um dado material, e a variação da profundidade da penetração do elétron depende da energia da partícula  $\beta$  incidente. A dose absorvida e consequentemente a medida do sinal TL dependerá da energia, sendo aumentada, quando a espessura do material TL é maior que o alcance das partículas  $\beta$ , ultrapassando a espessura do material. Por esta razão, os TLD's para partículas  $\beta$  têm a espessura fina, em torno de  $5-30g.cm^{-2}$ .

Para partículas fortemente carregadas, a energia é depositada em trilhas densamente ionizadas. O início da saturação do volume local se dá com o aumento não apenas para a resposta linear, mas também para uma baixa sensibilidade TL comparada com as partículas  $\beta$  ou irradiação com fótons de alta energia.

Já para a incidência de nêutrons, o sinal TL pode ser gerado através de interações do material com partículas secundárias produzidas por reações dentro do material. Os materiais TLD's para nêutrons térmicos, com energia em torno de  $0,025eV$ , são produzidos com isótopos de alta seção de choque para nêutrons são utilizados para a dosimetria de nêutrons, como o  $^6Li$  e o  $^{10}B$ . Para nêutrons rápidos a resposta TL vem da produção de fragmentos fissionados, como prótons e partículas de cargas pesadas, e resulta numa fraca resposta destes materiais TLD's, com sensibilidade baixa tão quanto para os nêutrons térmicos. Como as fontes de nêutrons emitem também raios gama, se faz necessário que os materiais TLD's discriminem estas radiações com a implementação de campos sensíveis a gama e a nêutrons no dosímetro.

## E) RECOZIMENTO

Uma das grandes vantagens e facilidade dos materiais TL é a sua possibilidade de reutilização sem perder as suas propriedades dosimétricas. Para isso, os TLD's são submetidos a

tratamentos térmicos de recozimento, conhecidos também como *annealing*. Estes são específicos para cada material, que restauram as suas propriedades originais ao restabelecer o equilíbrio termodinâmico dos defeitos que existiam antes da irradiação e da leitura, eliminando os sinais residuais, como os picos de baixa temperatura, permitindo o seu uso novamente, sem o problema de interferência na resposta do sinal TL.

Existem diferentes tipos de tratamentos: tratamento pré-irradiação com ou sem resfriamento rápido, tratamento pós-irradiação com ou sem resfriamento rápido, ou ainda a combinação de diferentes tratamentos térmicos.

Os vários estágios do tratamento de recozimento no processo de preparação e uso dos materiais TL estão ilustrados esquematicamente na Figura 1.8.

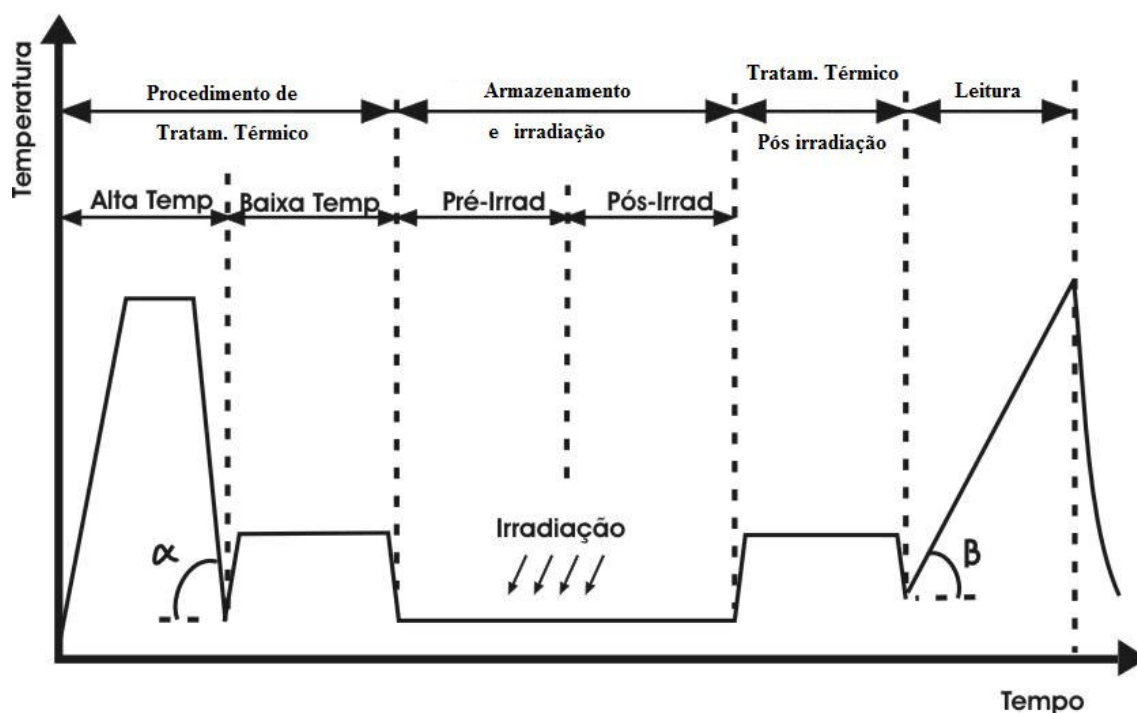


Figura 1.8 - Descrição geral de vários estágios do tratamento térmico de recozimento, armazenagem e leitura de um típico material TL, onde  $\alpha$  é a taxa de resfriamento seguido de um tratamento térmico de pré-irradiação e  $\beta$  é a taxa de aquecimento durante a fase de leitura. (SILVA, 2008)

A sensibilidade do material pode ser ajustada com o processo de aquecimento do material. Dessa forma, a sensibilidade TL de um determinado pico afetada pela mudança de armadilhas profundas, competitivas e desconectadas termicamente, é restabelecida quando se esvazia

estes centros mais estáveis, através de tratamento a temperaturas mais elevadas que a temperatura do pico em questão, levando em consideração o tipo de material e a metodologia correta do processo, para que não ocorra o efeito inverso ao desejado (MAURÍCIO, 1998).

Muitos materiais TL apresentam curvas de emissão com vários picos, alguns deles localizados a baixas temperaturas, e assim, sujeitos a um desvanecimento considerável à temperatura ambiente. Portanto, é conveniente aquecê-los a uma temperatura inferior àquela tratada antes da irradiação, após estes serem irradiados, para se eliminar picos indesejáveis. Este aquecimento é denominado tratamento térmico pós-irradiação ou pré-leitura, como no caso do LiF:Mg,Ti (TLD-100), que convencionalmente é submetido por 1,0 hora a 400°C e 2,0 horas a 100°C antes de irradiá-lo (*annealing*) e antes da leitura TL (processamento), pós-irradiado, é novamente submetido a um tratamento térmico por 15 minutos a 100°C.

#### F) DESVANECIMENTO TÉRMICO E ANÔMALO

Desvanecimento ou *fading* é a diminuição com o tempo da resposta TL de um dosímetro irradiado. Este decaimento na amplitude do sinal pode ter várias causas, principalmente em relação à temperatura (*fading* térmico). (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

Para se determinar a constante de tempo para a liberação termicamente induzida da carga capturada no defeito, aplica-se a equação 1.15 que fornece a taxa de decaimento do sinal TL em função da temperatura:

$$\tau_f = p^{-1} = s^{-1} e^{(-E/kT)} \quad (1.15)$$

$$\tau_{1/2} = \ln(2)\tau_f \quad (1.16)$$

Onde:  $\tau_{1/2}$  é o tempo de meia vida do material

A energia da profundidade da armadilha (E) e o fator de frequência (s) são os parâmetros que determinam a taxa de decaimento térmico ( $\tau_f$ ). O emprego de tratamentos térmicos em alta temperatura de pré-irradiação assegura a reutilização do dosímetro em estado termodinamicamente metaestável.

O *fading* anômalo ou não-térmico, ao contrário do *fading* térmico, tem o seu sinal TL decaído em armazenamento de baixa temperatura. Este efeito é possível devido aos túneis da mecânica quântica que possibilitam que as cargas das armadilhas se recombinem, sem que os locais de transição ocorram via deslocamento de bandas.

### **G) SENSIBILIDADE A LUZ**

A excitação óptica de cargas das armadilhas pode gerar um decaimento indesejado no sinal TL. A absorção de fótons de energia maior que a energia das armadilhas profundas podem resultar numa liberação das cargas das armadilhas, que ao contrário da liberação térmica, reduz o sinal TL por não haver nova captura, podendo decair para zero.

Ao contrário do efeito do decaimento óptico, o sinal TL é induzido com a exposição à luz, normalmente UV. A maioria dos TLD's possui uma larga banda isolante e a estimulação do sinal TL por luz de energia menor que esta banda pode ser causada por duas formas. A primeira, o fóton pode ser absorvido pelos elétrons localizados nos níveis de energia situados abaixo do nível de Fermi, que normalmente são preenchidos para equilíbrio. Na outra, o elétrons livres podem recombinar-se em outras armadilhas vazias acima do nível de Fermi, resultando em desequilíbrio quando aquecido o material. Um modelo alternativo, que envolve a transferência de carga dos estados profundos nas armadilhas do dosímetro durante a absorção óptica, é denominado de fator de fóton-transferência (PTTL) e é frequentemente usado para releitura de um dosímetro quando a primeira leitura é questionada. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

### **H) FORMA DO MATERIAL**

Os dosímetros termoluminescentes podem ser utilizados sob formas físicas variadas e dimensões típicas, dependendo do tipo de aplicação a que se destinam. As mais utilizadas são: (CAMPOS, 1998)

- Material particulado (em pó ou em grânulos);
- Material compactado: muitos materiais, após a compactação por prensagem mecânica, já possuem resistência mecânica suficiente para serem manuseados não necessitando, portanto, de tratamento térmico de sinterização, o que implica em redução de custos;

- Material prensado a quente: em alguns casos, por exemplo o LiF, o processo mais indicado é a prensagem a quente, no qual, a cerâmica adquire resistência adequada.
- Material prensado em temperatura ambiente e posteriormente sinterizado: é aplicado, principalmente, nos casos em que é necessária a adição de um material agregante, por exemplo, o  $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$  + Teflon, produzido no IPEN, ou na ausência do equipamento que acopla as duas funções. Neste trabalho foi usado este método, como será visto no capítulo 4.
- Material em forma de pó encapsulado a vácuo em capilares de vidro.
- Material compactado em polímeros, em forma de finos filmes.

#### **I) OUTROS EFEITOS**

Dentre as propriedades ambientais vistas, o aquecimento e a luz, a umidade também é um importante fator a ser observado. Devido a isso que os materiais não higroscópios, que não absorvem umidade e não interagem com o ambiente, são preferencialmente utilizados para a dosimetria termoluminescente, uma vez que a absorção de água altera completamente a forma da curva de emissão, a reprodutibilidade, entre outros fatores.

Outra característica importante é que estes materiais sejam quimicamente inertes, principalmente quando existe a possibilidade de sinais TL espúrios provenientes de reação com a atmosfera ou durante a irradiação ou leitura.

A triboluminescência, luminescência provocada por choque ou atrito, pode ser um sério problema com alguns materiais, uma vez que as tensões superficiais criadas através deste fenômeno liberam energia em forma de luz durante o processo de aquecimento. Sendo o fenômeno superficial, a triboluminescência depende fortemente da forma física do material, sendo mais intensa quanto maior for a área superficial em relação ao volume, sendo mais freqüente com materiais particulados. (SILVA, 2008)

### 1.1.3.3 PRINCIPAIS MATERIAIS TERMOLUMINESCENTES

Para se ter uma noção dos principais materiais TL utilizados em dosimetria serão descritas resumidamente as principais características das famílias dos fluoretos, dos óxidos, dos sulfatos e dos boratos. O óxido de alumina,  $Al_2O_3$  será descrito no capítulo 2, por ser o material dosimétrico deste trabalho.

## I. FLUORETOS

### A) FLUORETO DE LÍTIO

O LiF consiste em duas interpenetrações na malha, uma de íons  $Li^+$  e outra de íons  $F^-$  e a cada temperatura, o equilíbrio termodinâmico pressupõe uma concentração de pares de vacâncias destes ânions e cátions, denominados de defeitos termodinâmicos, assim como os pares  $Li^+$  ou  $F^-$  vacância-intersticial.

A família do Fluoreto de Lítio (LiF) possui o TLD comercial mais utilizado no mundo, o TLD-100, por aproximadamente três décadas, na forma de  $LiF:Mg,Ti$ , sendo o principal material termoluminescente usado nas indústrias, hospitais e clínicas por sua importante característica de possuir um valor de número atômico efetivo próximo do tecido humano, apesar da sua complexa curva de emissão TL, uma moderada sensibilidade e dependência quase nula com a energia. Outros dosímetros LiF foram desenvolvidos e alguns com sensibilidade TL superior, como o  $LiF:Mg,Cu,P$ .

Os dosímetros de  $LiF:Mg,Ti$  possuem como principal fornecedora a Bicron-NE (Harshaw) dos EUA, que produzem o TLD-100, TLD-600, TLD-700, dependendo do conteúdo isotópico do Li. É fabricado em uma variedade de formas físicas, tendo sua forma mais popular a de pastilhas prensadas a quente com dimensões de  $3,2 \times 3,2 \times 0,90\text{mm}^3$ . O seu mais sensível material é obtido com aproximadamente  $180\mu\text{g.g}^{-1} \text{Mg}^{+2}$  e  $10\mu\text{g.g}^{-1} \text{Ti}^{+4}$ . A maioria das amostras contém uma quantidade grande de íons  $OH^-$  assim como de impurezas. O TLD-100 possui o Li na sua abundância isotópica natural (7,5%  $^6\text{Li}$  e 92,5%  $^7\text{Li}$ ).

Já o  $LiF:Mg,Cu,P$  é geralmente encontrado na forma de pó, policristais em forma de pastilhas prensadas a quente ( $4,0 \times 4,0 \times 0,80\text{mm}^3$ ), pastilhas sintetizadas na forma circular (4,5mm de diâmetro  $\times$  0,80mm) e filmes finos ( $3,5\text{-}5,0\text{mg.cm}^{-2}$ ) em substratos de Kapton. Versões

enriquecidas com  $^6\text{Li}$  e  $^7\text{Li}$  também são disponíveis. Este material, de nome comercial GR-200, foi desenvolvido primeiramente pelo grupo do Laboratório de Detectores e Sólidos Dosimétricos, em Beijing na China, e por isso também é conhecido como “LiF chinês”.

A curva de emissão TL do TLD-100, representado na Figura 1.9A, possui vários picos que dependem de vários fatores, entre eles o tratamento térmico antes e pós-irradiação, a dose e o tipo de radiação usada, o espectro de comprimento de onda no qual os dados são registrados e o lote no qual as amostras foram obtidas. A curva representada teve como tratamento térmico a pré-irradiação a  $400^\circ\text{C}$  por 1 hora, seguido de um rápido resfriamento para a temperatura ambiente (neste caso, a  $6,0^\circ\text{C.s}^{-1}$ ) e irradiado com  $1,0\text{Gy}$  em  $^{137}\text{Cs}$ . A curva é caracterizada por um pico dominante a aproximadamente  $235^\circ\text{C}$  (para uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C.s}^{-1}$ ), popularmente conhecido como pico 5, com emissão dominante de pico a  $3,01\text{eV}$  ( $412\text{nm}$ ). Este possui um pico “ombro” em temperatura mais baixa, conhecido como pico 4. Aparecem em temperatura mais baixas os picos 1 a 3 entre  $50^\circ\text{C}$  e  $150^\circ\text{C}$  e entre  $200^\circ\text{C}$  e  $400^\circ\text{C}$  aparecem adicionalmente, picos numerados de 6 a 10. Os picos que aparecem abaixo da temperatura ambiente quando a amostra é irradiada na temperatura do nitrogênio líquido não possuem nenhuma aplicação em dosimetria, e podem ser descritos usando duas ou três emissões de componentes, mas com diferentes raios para as intensidades dos componentes da banda. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

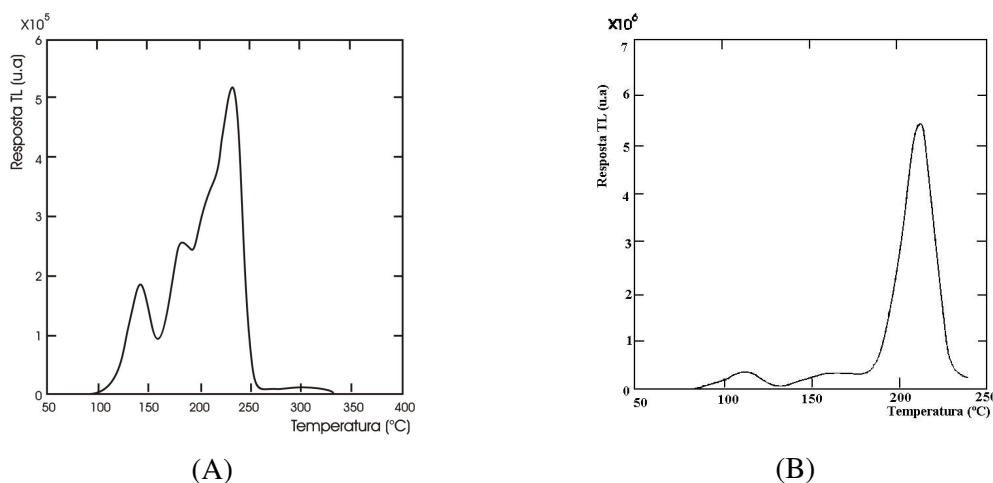


Figura 1.9 – Representação da curva de emissão TL, irradiados com  $1,0\text{Gy}$  em uma fonte de  $^{137}\text{Cs}$ , dos materiais: A) TLD-100; B) LiF:Mg,Cu. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995).

A curva típica do LiF:Mg,Cu,P é mostrada na Figura 1.9B onde observa-se um pico principal, conhecido como pico 4, próximo a  $200^\circ\text{C}$ , de elevada energia de ativação ( $>2,0\text{eV}$ ) e largo

fator de frequência, com picos satélites de baixa intensidade a baixa e a altas temperaturas. Observa-se também o pico 5, que é considerado problemático e representa um sinal residual conseqüente de reutilizações. Este problema resulta da baixa sensibilidade observada se o material é aquecido acima de  $240 \pm 5^\circ\text{C}$ , por isso a importância de aquecer o material suficientemente durante a leitura TL para que as armadilhas referentes ao pico 5 sejam completamente liberadas, e conseqüentemente, esvaziado o sinal residual. Entretanto, estudos recentes mostraram que com uma pequena duração do aquecimento acima de  $240^\circ\text{C}$ , como durante a leitura TL, reduz significativamente este sinal residual, não afetando sua sensibilidade. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

É importante considerar que os dosímetros não possuem exatamente o mesmo comportamento TL para diferentes lotes, como a resposta para tratamentos térmicos, a intensidade da curva de emissão TL, o desvanecimento (*fading*), dentre outros. O LiF:Mg,Ti tem o agravante do sinal residual remanescente do pico 5 depois da leitura da curva de intensidade que pode ser registrado de 30 a 40% do sinal dosimétrico em certas condições, embora seja mais típico de 5,0 a 10%. Todos estes fatores se explicam principalmente porque os dosímetros não possuem em sua rede cristalina um número igual de defeitos, fazendo-se necessário que cada lote seja calibrado e cada dosímetro tenha um fator de calibração individual para normalizar o resultado e melhorar a confiabilidade em sua resposta.

O comportamento da resposta de dose do LiF:Mg,Ti é linear-supralinear-sublinear, tendo sua linearidade até 1,0Gy, tornando-se supralinear até  $10^3\text{Gy}$ . Isso caracteriza a dependência do material com a dose de radiação, que tem entre os fatores determinantes, a transferência linear de energia (LET), a temperatura do pico de emissão, o lote do material, a taxa de aquecimento e o tratamento térmico. Diferentemente, para o LiF:Mg,Cu,P temos o comportamento linear-sublinear. A falta de supralinearidade é uma vantagem para aplicações em radioterapia onde o nível de dose é da ordem de 10Gy, bem dentro de região de supralinearidade do LiF:Mg,Ti e do  $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$  (freqüentemente usados para dosimetria em radioterapia). A alta sensibilidade do LiF:Mg,Cu,P é a principal vantagem deste material em aplicações em dosimetria pessoal e ambiental. (SILVA, 2008)

## B) FLUORETO DE CÁLCIO

O fluoreto de cálcio ( $\text{CaF}_2$ ) está disponível como dosímetro em sua forma natural e na forma sintética. As três formas sintéticas do  $\text{CaF}_2$  geralmente são encontradas com os dopantes manganês (Mn), disprósio (Dy) e túlio (Tm).

A grande aceitação do  $\text{CaF}_2$  como TLD se deve ao fato de possuir maior sensibilidade comparada ao do  $\text{LiF:Mg,Ti}$ , e pela simples estrutura de sua curva de emissão TL, dependendo do dopante, sendo altamente aplicado na dosimetria ambiental. Contudo, o fato de seu número atômico efetivo não ser próximo do tecido equivalente humano, restringi-se o uso para dosimetria pessoal, sendo necessária a utilização de um conjunto de filtros. (SILVA,2008)

Considerando primeiramente os sintéticos temos os dosímetros  $\text{CaF}_2\text{:Mn}$ , que podem ser obtidos como cristais simples, varetas prensadas e pastilhas prensadas a quente, com diferentes tamanhos. Os seus primeiros TLD's comerciais foram fabricados pela Bicron-NE (Harshaw - EUA), como TLD-400 e pela Victoreen Inc, EUA, como 2600-14, -49 ou -50, dependendo do tipo de formato e tamanho. Já o fluoreto de cálcio dopado com disprósio,  $\text{CaF}_2\text{:Dy}$ , tem sua forma mais popular em pastilhas de  $3,2 \times 3,2 \times 0,90\text{mm}^3$ . Os procedimentos de preparação são similares ao  $\text{CaF}_2\text{:Mn}$  e são comercializados pela mesma fabricante, como TLD-200. Os dosímetros  $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ , denominado TLD-300, podem ser obtidos como cristais simples, varetas prensadas e pastilhas prensadas a quente com o mesmo tamanho do  $\text{CaF}_2\text{:Dy}$ . (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

As características da curva de emissão para o  $\text{CaF}_2\text{:Mn}$  são mostradas na Figura 1.10A, cujo tratamento térmico usado foi de pré-irradiação a  $500^\circ\text{C}$  por 1,0 hora, acompanhado de rápido resfriamento ( $6,0^\circ\text{C.s}^{-1}$ ). Um sinal máximo é observado em um pico centrado em  $313^\circ\text{C}$ , para uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C.s}^{-1}$ . Pequenos picos de emissão são as vezes observados, provavelmente pela presença de algum background e/ou impurezas das terras raras. Assim como no TLD-100, levando em consideração sua extrema sensibilidade, a presença de pequenas impurezas pode causar uma não universalidade no comportamento destes materiais. Já a curva de emissão TL típica do TLD-200, representada na Figura 1.10B, consiste de quatro picos cujas temperaturas aproximadas são  $160^\circ\text{C}$ ,  $185^\circ\text{C}$ ,  $245^\circ\text{C}$  e  $290^\circ\text{C}$ , além de dois picos de temperaturas mais altas, entre  $350^\circ\text{C}$  e  $400^\circ\text{C}$ . O tratamento térmico submetido foi o mesmo usado pelo  $\text{CaF}_2\text{:Mn}$ . Diferentemente, o  $\text{CaF}_2\text{:Tm}$  teve seu tratamento de pré-

irradiação a 400°C por 1,0 hora, acompanhado de rápido resfriamento ( $6,0^{\circ}\text{C.s}^{-1}$ ), tendo sua curva de emissão TL na Figura 1.10C, consistida por picos sobrepostos, com o pico 2 próximo a 120°C, o principal em 170°C e o de alta temperatura, que é um pico mais complexo em aproximadamente 270°C. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

A curva de resposta para dose destes materiais TLD's tem alguns pontos de supralinearidade. Para o  $\text{CaF}_2\text{:Mn}$  o grau de supralinearidade aumenta com a diminuição da espessura para cada dosímetro e também depende do método de análise dos dados. A resposta para dose do  $\text{CaF}_2\text{:Dy}$  é linear até 600R, acima deste valor torna-se supralinear e satura em aproximadamente em  $5,0 \times 10^4$  R para uma fonte de  $^{137}\text{Cs}$ . Para baixos níveis de dose a área da curva global do  $\text{CaF}_2\text{:Tm}$  apresenta-se com resposta linear na faixa de 100Gy a 500Gy, apresentando saturação acima de 10Gy no pico 3 e supralinearidade no pico 5 acima de 1,0Gy.

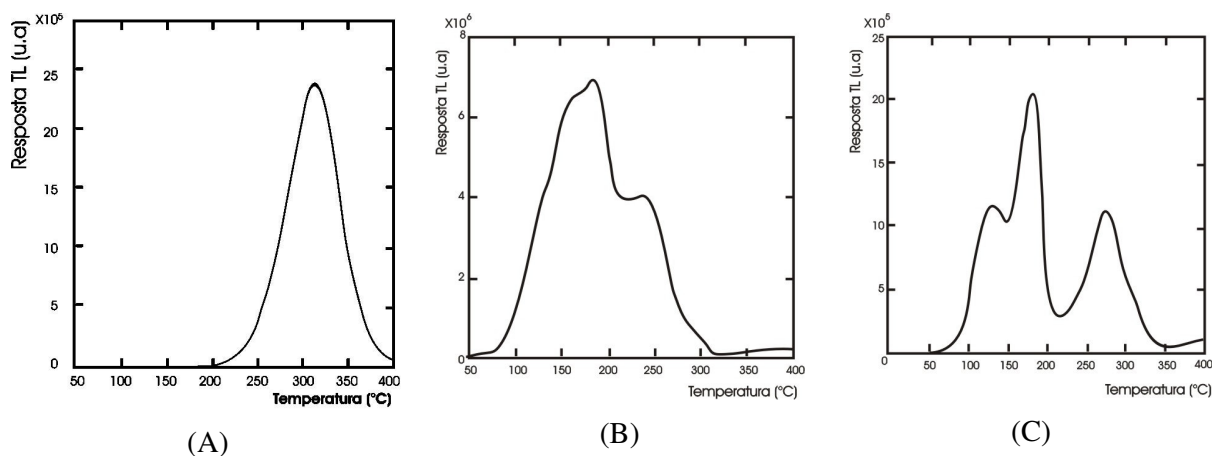


Figura 1.10 – Representação da curva de emissão TL submetido a uma irradiação de 1,0Gy, com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C.s}^{-1}$ , em uma fonte  $^{137}\text{Cs}$ , dos materiais sintéticos: A)  $\text{CaF}_2\text{:Mn}$  B)  $\text{CaF}_2\text{:Dy}$  (TLD-200) C)  $\text{CaF}_2\text{:Tm}$  (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995).

A sensibilidade do  $\text{CaF}_2\text{:Tm}$  é comparável com a sensibilidade do  $\text{CaF}_2\text{:Mn}$  e aproximadamente três vezes maior que o TLD-100. Já o  $\text{CaF}_2\text{:Dy}$  é altamente mais sensível que o  $\text{LiF:Mg,Ti}$ . Contudo, estas sensibilidades estão condicionadas a variação de parâmetros experimentais, método de fabricação do lote e técnicas de medidas, assim como da resposta espectral do tubo da (PMT) fotomultiplicadora. Como por exemplo, descrito por McKeever et al (1995), que usando uma leitora TL Harshaw 2000, consegue-se obter uma sensibilidade do

$\text{CaF}_2\text{:Mn}$  de aproximadamente dez vezes maior que a do TLD-100, assim como é aproximadamente 20 vezes maior para o TLD-200,  $\text{CaF}_2\text{:Dy}$ , em uma fotomultiplicadora com curva de resposta S-20.

A dependência energética para o TLD-200 é comparada com a do  $\text{LiF:Mg,Ti}$ , para fótons com energia de 20 keV a 1,25 MeV e tem um máximo de aproximadamente 18 a 30 keV. Para fótons do  $\text{CaF}_2\text{:Tm}$  segue aproximadamente a proporção do coeficiente de absorção de massa, tendo a sensibilidade tanto para o pico 3 quanto para o pico 5 aumentando a medida que a energia do fóton diminui, alcançando um máximo entre 15 a 30 keV. No  $\text{CaF}_2\text{:Mn}$  a sua saturação de resposta de aproximadamente 12 a 40keV é considerado um limitador para a aplicação de dosimetria ambiental e pessoal, sendo necessário algoritmos de correções de dose e uso de filtros.

Analizando agora o  $\text{CaF}_2$  Natural, comercialmente, é encontrado na forma de discos de  $\text{CaF}_2\text{:NaCl}$  na proporção de 60%:40%, de 0,75mm de espessura e 5,0mm de diâmetro. Entre os muitos estudos desenvolvidos deste material, o fluoreto verde desenvolvido no Brasil possui extensiva aplicação nos programas de dosimetria da Universidade de São Paulo.

A curva de emissão TL obtida para os  $\text{CaF}_2$  brasileiros (fluoreto dopado com NaCl) é mostrada na Figura 1.11, e tem sua emissão principal aparecendo em alta temperatura, próximo a 310°C, com proeminentes picos em torno de 110°C e 200°C. O tratamento térmico aplicado foi de pré-irradiação a 400°C por 20 minutos no escuro, prosseguido de resfriamento a 6,0°C.s<sup>-1</sup>.

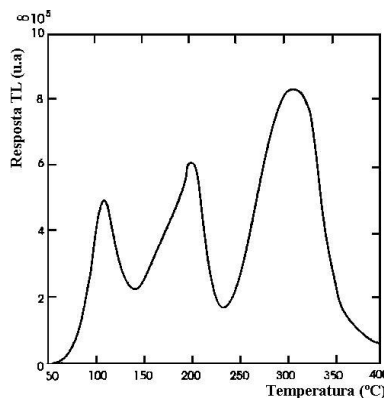


Figura 1.11 - Curva de emissão TL para o  $\text{CaF}_2\text{:NaCl}$  (60:40) fabricado no Brasil irradiados com 1,0Gy, com taxa de aquecimento de 10°C.s<sup>-1</sup>, em uma fonte de <sup>137</sup>Cs. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

Na maioria das amostras deste material, a curva de resposta de exposição é linear até aproximadamente  $10^4\text{R}$ , tendo sua não-linearidade e saturação na faixa de  $10^4$ - $10^5\text{R}$ . Vários picos saturam em diferentes níveis de dose e em muitas amostras alguns picos são supralineares acima de  $10^3\text{R}$ . A sensibilidade de algumas amostras de  $\text{CaF}_2$  natural podem ser 50 vezes mais sensíveis do que o  $\text{LiF:Mg,Ti}$ , possibilitando medidas de baixas doses, menores que  $1,0\mu\text{Gy}$ .

## II. ÓXIDOS

Na família dos óxidos, os TLD's mais conhecidos temos a família das aluminas, do óxido de Berílio e de Manganês. Como já dito, a família das aluminas será detalhada no próximo capítulo.

O óxido de berílio,  $\text{BeO}$ , que faz parte da família dos materiais cerâmicos, apresenta boa resistência mecânica, é de fácil manuseio por sua forma de disco, possui boa condutividade térmica e é de custo baixo de fabricação. Durante alguns anos foi um forte concorrente do  $\text{LiF-100}$  por ser um material tecido equivalente (número atômico efetivo = 7.13). Sua sensibilidade TL é similar ao TLD-100, em uma faixa de exposição de 250 mR a 100 R onde a resposta de dose de ambos é linear. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995).

O  $\text{BeO}$  é considerado um material viável para a dosimetria por suas características. Contudo, a fabricação de suas pastilhas necessita de medidas de segurança, sendo normalmente produzidos somente em laboratórios comerciais, por possuir alta toxicidade na forma particulado.

Já os óxidos de magnésio,  $\text{MgO}$ , foram inicialmente sugeridos para dosimetria ultravioleta (UV) e de nêutrons. A resistência de sua maior exploração está nas suas perigosas propriedades na radiação que envolve ciência dos materiais e física dos estados sólidos. Por outro lado, possui interessantes características para outras aplicações, como as suas propriedades ópticas e seu potencial uso para cristal *laser host*, que é a fixação de íons laser-ativos em certas posições no cristal para gerar amplificação do sinal do laser. Possui número atômico efetivo similar ao  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , portanto, com uma dependência de energia teoricamente similar a do fóton. Nos estudos TL, tem demonstrado a importância do processo de transferência de carga e de criação de defeitos por radiação ionizante. Contudo, suas

propriedades TL são altamente variáveis com os grupos de amostras, os tratamentos térmicos, a radiação e o histórico térmico. Dessa forma, a sua instabilidade térmica o torna inadequado para dosimetria. Geralmente estes materiais estão disponíveis como cristais simples, apesar de serem encontrados também na forma de pó para serem utilizados em aplicações em cabos elétricos. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995).

A curva de emissão TL para pastilhas de BeO com 9,0mm x 1,5mm fabricados pela Thermalox<sup>TM</sup> 995 é representada na Figura 1.12(A), submetido a tratamento térmico pré-irradiação de 100°C por 15 minutos e resfriado em temperatura ambiente a 6,0°C.s<sup>-1</sup>, de forma a reduzir possíveis sinais piroelétricos. As curvas TL são altamente variáveis dependendo do material de origem. Em geral, é composta de dois picos, aproximadamente a 210°C e 333°C como mostrados na figura, entretanto a sua estrutura aparentemente consiste de muitos componentes sobrepostos em cada pico, como identificado em sua dependência de dose. Um problema potencial encontrado nestes materiais são os sinais termoluminescentes espúrios, sinais luminescentes que não são induzidos pela radiação.

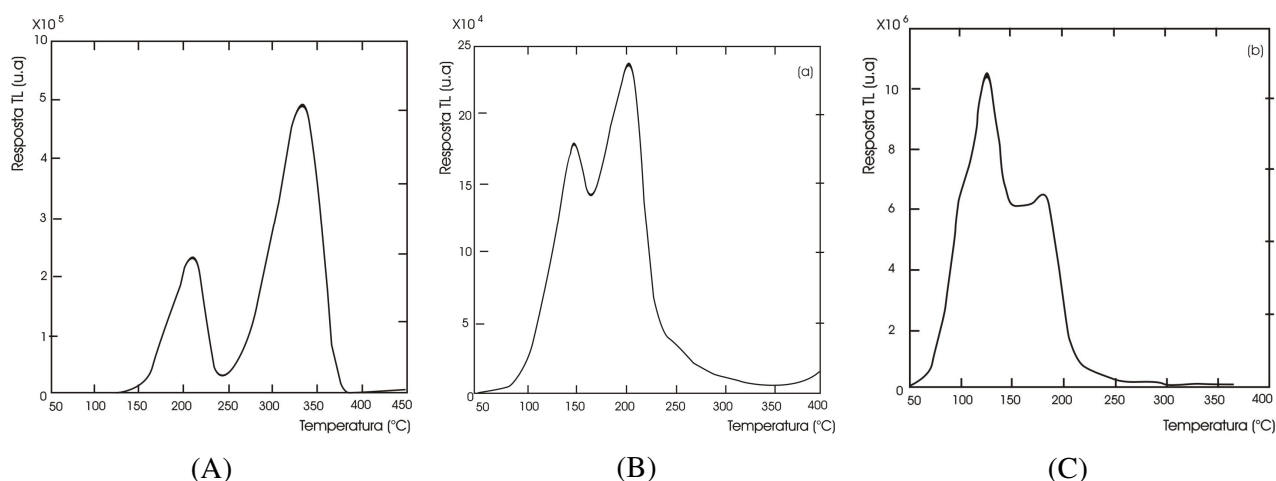


Figura 1.12 – Curva de emissão TL para os materiais: A) BeO Thermalox<sup>TM</sup> 995 irradiado com 1 Gy em uma fonte de <sup>137</sup>Cs com uma taxa de aquecimento de 1,0°C.s<sup>-1</sup>. B) MgO irradiada com raios X de 6 MV em temperatura ambiente, com uma taxa de aquecimento de 10°C.s<sup>-1</sup>. C) MgO irradiado com UV. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

O formato da curva de emissão TL do MgO é bastante instável, não sendo possível uma curva representativa. O pico principal ocorre em aproximadamente 125°C em todas as amostras, e estudos revelam que ele é composto por pelo menos dois picos sobrepostos, tendo diferentes intensidades em diferentes amostras. Outros picos como os de 150°C e 175°C podem ser

vistos, como na Figura 1.12(B), e estes mesmos podem ser estimulados, como vemos na Figura 1.12(C) por radiação UV ou por radiação ionizante, tais como raios X ou gama, contudo, com diferentes intensidades e também parecem consistir de mais de um componente. Esta variação de intensidade em parte, relaciona-se com a diferença de impurezas entre as diferentes amostras. Em geral, materiais com baixa impureza apresentam alta sensibilidade TL, apesar da importância destas para produção TL.

A curva de resposta do pico dosimétrico principal (220°C) do BeO (Thermalox<sup>TM</sup>)995 em função da dose aplicada, é linear-supralinear-sublinear, com linearidade na faixa de 10mR a 100R, onde se torna supralinear. A curva começa a saturar em aproximadamente 10<sup>4</sup>R. Diferentemente, para o MgO a sua resposta é linear-sublinear, tendo sua faixa de linearidade de 10<sup>-4</sup>Gy a aproximadamente 10<sup>4</sup>Gy.

### III. SULFATOS E BORATOS

Os boratos têm sido estudado durante décadas por serem materiais tecido-equivalente, como os boratos de lítio, Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, e de magnésio, MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, além da adicional característica de serem sensíveis também a nêutrons. São mais sensíveis do que o LiF, entretanto, devido aos problemas de *fading*, a interferência da umidade e sensibilidade a luz, tem sua aplicação limitada.

Apesar de número atômico efetivo ser significativamente diferente do tecido-equivalente humano, e por isso não ter aplicação na dosimetria de monitoração pessoal, o interesse por dosímetros à base de sulfato de cálcio e seus variantes foram propostos desde a década de 60 para a aplicação em monitoração de radiação de fundo (background) de fontes naturais, como os usados durante datação geológica e arqueológica baseados em dosimetria TL com quartzo, feldspato e calcitas. O CaSO<sub>4</sub>:Dy e o CaSO<sub>4</sub>:Tm são versões de dosímetros que apresentam uma resposta de dose 30 vezes maior em comparação ao LiF-100. Possui uma resposta linear acima da faixa de interesse para monitoração pessoal e a sua saturação ou fatores de não-linearidade não precisam ser considerados até doses maiores de 10Gy. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

## A) SULFATOS

Um exemplo de curva de emissão TL obtida para o sulfato  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  produzido pelo Instituto de Ciência Nuclear da Bélgica, Iugoslávia, denominado TLD-900 está representada na Figura 1.13. Há linearidade de resposta TL até 10Gy, onde torna-se supralinear até 5,0kGy, tendo sua saturação em níveis de dose acima de  $10^5$ Gy. Em diferentes amostras com diferentes dopantes de terras raras há em comum as curvas de emissão TL com um pico principal em aproximadamente 220°C.

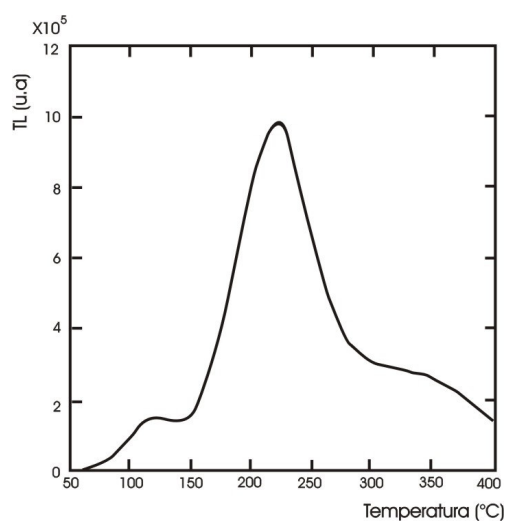


Figura 1.13 - Curva de emissão TL do  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  após irradiação com 1,0Gy em uma fonte de  $^{137}\text{Cs}$  e taxa de aquecimento de  $1,0^\circ\text{C}.\text{s}^{-1}$ . (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

Ótimas respostas TL são obtidas quando usado um tratamento térmico pré-irradiação de 600°C, tendo 10% de melhora para 400 ou 700°C. Contudo, para o  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ , na faixa de 400 a 700°C o material tem 50% de aumento da temperatura de recozimento permitindo maior solubilidade e separação dos íons Dy.

O tamanho dos grãos que formam o cristal ou as impurezas pode influenciar na intensidade relativa dos picos de emissão TL, bem como a sensibilidade. A sensibilidade destes materiais é aproximadamente de 30 a 50 vezes maior em relação ao TLD-100. Esta alta sensibilidade combinada ao baixo *fading* permite que estes materiais sejam utilizados especialmente em aplicações dosimétricas ambientais.

## B) BORATOS

Pelo fato do borato de lítio,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Mn}$  ser um material tecido equivalente com um número atômico efetivo de 7,3, ele tem sua sensibilidade inalterada para fótons com energia menor que 100keV. Assim como o borato de magnésio que é um material tecido-equivalente, com número atômico efetivo de 8,4, possui similar dependência de energia do  $\text{LiF:MG,Ti}$ , que possui número atômico efetivo de 8,2. Para aumentar a sensibilidade destes materiais, utilizam-se o Dy, Mn ou Dy com C como dopantes. Com a presença do boro, estes se tornam aptos à detecção de nêutrons. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

O pico de emissão luminosa dos boratos de lítio está em 600nm, o que dificulta a comparação com outros dosímetros porque, tipicamente, as fotomultiplicadoras dos equipamentos de leitura TL têm sua sensibilidade máxima em 400nm, uma vez que atende a maioria dos TLD's. Portanto, na maioria dos leitores comerciais, a sensibilidade do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Mn}$  é menor que a do TLD-100.

A curva de emissão TL para o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  está representada na Figura 1.14(A), com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C.s}^{-1}$ . Ela consiste em um pico centrado em  $185^\circ\text{C}$ , sendo que esta posição depende da quantidade de manganês presente. Curvas típicas do borato de magnésio com os dopantes disprósio, na Figura 1.14(B), e magnésio, na Figura 1.14(C), ambos com taxa de aquecimento de  $1,0^\circ\text{C.s}^{-1}$ , demonstram em ambos os casos, o pico principal próximo de  $200^\circ\text{C}$ , embora este possa se mover para uma temperatura mais alta após um tratamento térmico adequado. Também com a mesma taxa de aquecimento, tem-se outra versão de borato de magnésio, o  $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Mn}$  e sua curva de emissão representada na Figura 1.14(D), com o pico principal em torno de  $383^\circ\text{C}$ . (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

O  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  apresenta linearidade até 100Gy, início da supralinearidade. Para o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu}$ , a resposta de dose é linear em um nível de exposição de aproximadamente  $10^5\text{R}$ , onde começa a ficar sublinear. A sensibilidade para o  $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$  em função de exposição é linear a  $1,25 \times 10^{-2} \text{ C.Kg}^{-1}$  ( $5,0 \times 10^3\text{R}$ ), onde começa sua supralinearidade.

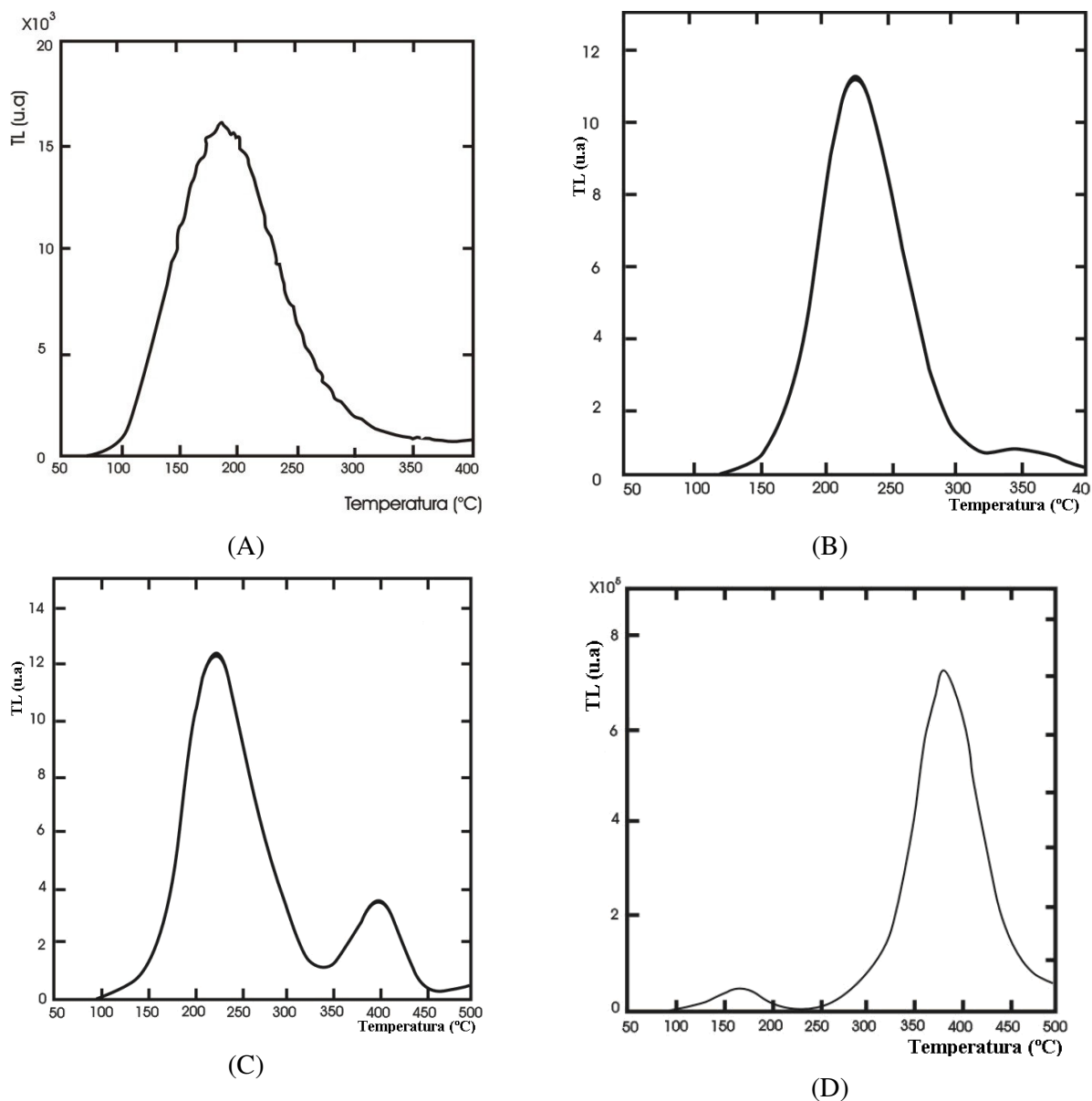


Figura 1.14 - Curva de emissão TL dos materiais irradiados com 1,0Gy em  $^{137}\text{Cs}$ : A)  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$  (TLD-800); B)  $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ ; C)  $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{TM}$ ; D)  $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ . (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

#### 1.1.4 APLICAÇÕES

Entre tantas aplicações existentes para os materiais TL e OSL, a aplicação mais estudada é, sem dúvida, no que se refere à dosimetria das radiações, a qual se expande para as áreas de saúde, ciências biomédicas, proteção radiológica, controle, e datação geológica e arqueológica. Interessantes mas, ainda não suficientemente desenvolvidas, são as aplicações

nas ciências forenses, na identificação de falsificações de cerâmicas, vidros e outros materiais que possuam componentes que permitam medição TL. Na Figura 1.15 é possível compreender numa visão geral, as áreas existentes e suas categorias.

A aplicabilidade de um material fosforescente define-se pelas suas características e limitações dosimétricas, assim como pela energia que se pretende medir. Entre os diferentes tipos e qualidades existentes, temos: (CAMPOS, 1998)

- Fótons de energia alta (raios X e gama);
- Fótons de energia baixa (raios X moles);
- Partículas carregadas de baixa transferência linear de energia - LET (partículas betas e prótons de energias altas);
- Partículas carregadas pesadas (partículas alfa, prótons de energia baixa e fragmentos de fissão);
- Nêutrons (rápidos e térmicos);
- Radiações não ionizantes (UV e Laser).

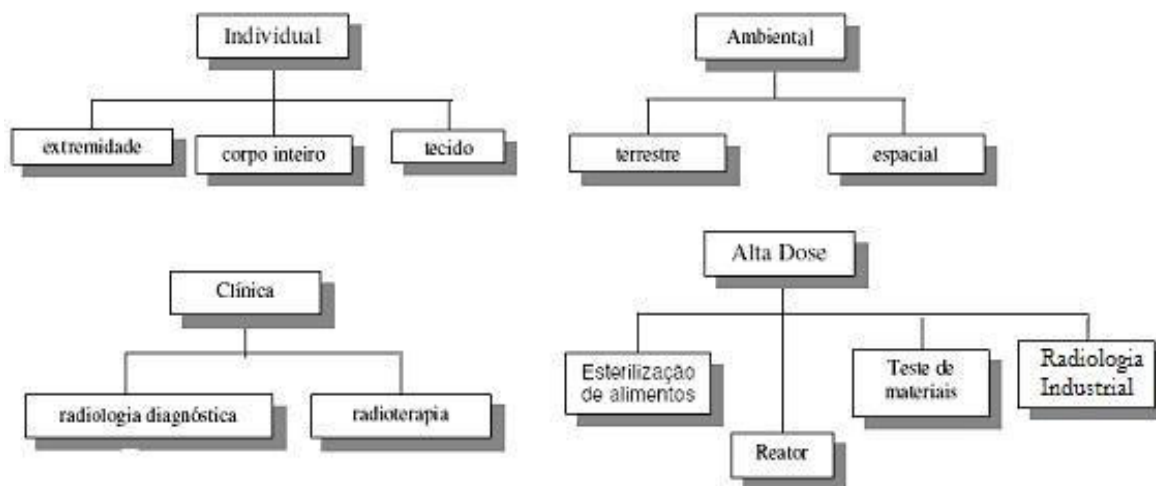


Figura 1.15 - Áreas de aplicações de materiais TL e OSL numa visão geral de categoria e áreas.

Para entender melhor as especificidades para as aplicações dos dosímetros TL em diferentes tipos de energia, temos a monitoração para campos mistos de radiação  $\beta$  e  $\gamma$ , onde se precisa estimar a dose equivalente na pele e no corpo todo. Para isso, o monitor deve conter pelo menos dois elementos TL equivalentes a tecido, com blindagens, ou filtros, diferentes, que podem ser cerca de  $7,0\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  e 500 ou  $1000\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ , respectivamente. Entretanto, a adição

de filtros pode contribuir para piorar a dependência angular, a influência do ângulo de incidência da radiação sobre a resposta TL. Portanto é imprescindível a caracterização total do monitor como um todo e não em partes.

Idealmente, a dose na pele devida a radiações pouco penetrantes, como elétrons de energia menor que 1,0MeV, deve ser medida por um TLD equivalente a tecido com espessura de  $5,0\text{mg.cm}^{-2}$  coberto por um material também equivalente a tecido de  $5,0\text{mg.cm}^{-2}$  de espessura. Espessuras maiores tanto do detector quanto de sua cobertura subestimam a dose e fatores de correção devem ser usados.

Para monitoração de fótons de baixa energia, menores de 20keV, pode ocorrer a subestimativa na avaliação por sua dependência com a espessura e a forma do TLD e da auto-absorção no monitor. Com isso, empregam-se detectores finos para melhorar a resposta TL. Da mesma forma, a monitoração para fótons de alta energia, acima de 1,0MeV, também resulta numa subestimativa da dose, que dependerá da espessura e da forma do TLD e, acima de tudo, dos filtros do monitor. Para o LiF, um filtro de alumínio de 1,0cm parece ser suficiente para corrigir doses devidas a fótons de até 6,0MeV.

A técnica de albedo é normalmente utilizada para monitoração individual em campos de nêutrons. Nêutrons de albedo são aqueles refletidos pelo corpo humano, após espalhamentos múltiplos dentro do corpo e por ser de fluxo bastante moderado pode ser detectado através de um TLD sensível a nêutrons térmicos, como o  $^6\text{LiF}$  (TLD600). Os dosímetros de albedo utilizam normalmente uma blindagem de cádmio ou boro para eliminar a contribuição dos nêutrons térmicos incidentes no corpo e medir apenas o fluxo dos nêutrons de albedo, que precisa ser convertido em dose de nêutrons a partir da calibração destes TLD's nos locais aonde serão utilizados.

Para exemplificar, na Tabela 1.2 encontram-se alguns dos principais dosímetros comerciais com suas aplicações dosimétricas segundo a tabela *TLD Materials Specifications* da fabricante Harshaw-Bicron.

Tabela 1.2 - Principais TLD's e suas aplicações dosimétricas (HARSHAW-BICRON, 2010)

| Material                                                                                 | Nomenclatura | Aplicação Dosimétrica                  | Zeff | Faixa usual                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|----------------------------------------|------|-----------------------------|
| Fluoreto de Lítio (Li natural)<br>LiF:Mg,Ti                                              | TLD-100      | Saúde e física médica                  | 8,2  | 0,1mGy – 10Gy               |
| Fluoreto de Lítio (Li natural)<br>LiF:Mg,Cu,P                                            | TLD-100H     | Ambiental, pessoal e de<br>extremidade | 8,2  | 1μGy – 10Gy                 |
| Fluoreto de Lítio (isótopo <sup>6</sup> Li)<br>LiF:Mg,Ti                                 | TLD-600      | Nêutron                                | 8,2  | 10μGy – 10Gy                |
| Fluoreto de Lítio (isótopo <sup>6</sup> Li)<br>LiF:Mg,Cu,P                               | TLD-600H     | Nêutron                                | 8,2  | 1μGy – 10Gy                 |
| Fluoreto de Lítio (isótopo <sup>7</sup> Li)<br>LiF:Mg,Ti                                 | TLD-700      | Gama e beta                            | 8,2  | 10μGy – 10Gy                |
| Fluoreto de Lítio (isótopo <sup>7</sup> Li)<br>LiF:Mg,Cu,P                               | TLD-700H     | Gama e beta                            | 7,4  | 1μGy – 10Gy                 |
| Fluoreto de Cálcio dopado<br>com Disprósio CaF <sub>2</sub> :Dy                          | TLD-200      | Ambiental                              | 16,3 | 0,1μGy – 10Gy               |
| Fluoreto de Cálcio dopado<br>com Manganês CaF <sub>2</sub> :Mn                           | TLD-400      | Ambiental e altas doses                | 16,3 | 0,1μGy – 10Gy               |
| Óxido de Alumínio dopado<br>com Carbono Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :C                | TLD-500      | Ambiental                              | 10,2 | 0,05μGy – 1Gy               |
| Borato de Lítio dopado com<br>Manganês Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :Mn | TLD-800      | Dosimetria em altas<br>faixas de dose  | 7,4  | 0,5μGy – 10 <sup>5</sup> Gy |
| Sulfato de Cálcio dopado com<br>Disprósio CaSO <sub>4</sub> :Dy                          | TLD-900      | Ambiental                              | 15,5 | 1μGy – 100Gy                |

#### **1.1.4.1 DOSIMETRIA PESSOAL**

Na dosimetria pessoal objetiva-se principalmente a monitoração da dose de radiação ocupacional, aquela proveniente de uma atividade de trabalho, como por exemplo, na radiologia diagnóstica, na radioterapia em hospitais, nos reatores nucleares e em embarcações navais nucleares. Esta monitoração baseia-se nas recomendações internacionais da Comissão Internacional de Proteção Radiológica (ICRP) e tem como função manter este controle individual, para poder limitar as doses absorvidas por cada trabalhador. Adicionalmente, a monitoração individual serve para dar informação suplementar sobre práticas de trabalho e tendências de dose, além de dar suporte na determinação da dose absorvida no caso de uma superexposição acidental. Dessa forma, a monitoração de rotina para a dosimetria pessoal e ambiental também é aplicada à dosimetria crítica.

Para uma monitoração efetiva no controle da dose permissível para cada região do corpo, divide-se a monitoração individual em 3 subcategorias: corpo inteiro, extremidade e pele. A dosimetria individual de corpo inteiro visa a determinação do equivalente de dose em uma profundidade de  $1000\text{mg.cm}^{-2}$  (1,0cm) no tecido humano abaixo de um ponto da superfície do corpo e/ou do equivalente de dose em órgãos críticos. O interesse, neste caso, é a radiação penetrante, como raios  $\gamma$ , raios X acima de 15keV e nêutrons. A dosimetria individual de extremidade deve determinar o equivalente de dose máximo recebido em qualquer parte das mãos, braços ou pernas das pessoas expostas. A dosimetria de pele visa determinar o equivalente de dose em uma profundidade de 5,0 a  $10\text{mg.cm}^{-2}$ . Neste caso, o interesse recai sobre as radiações pouco penetrantes, como partículas  $\beta$  e raios X abaixo de 15keV.

Uma característica importante do TLD para aplicação em dosimetria individual é a sua equivalência ao tecido humano, que depende do número atômico efetivo do material. A faixa de doses de interesse varia de cerca de  $10^{-5}$  a  $10^{-1}\text{Sv}$ , com uma incerteza da ordem de mais ou menos 10 a 20%.

#### **1.1.4.2 DOSIMETRIA AMBIENTAL**

A dosimetria ambiental ganhou notoriedade na sociedade após adventos de incidentes e acidentes de estações nucleares, com o escapamento de radionuclídeos gasosos, como resultado, a monitoração contínua da liberação da radiação ao ambiente transformou-se em

um procedimento obrigatório para as nações industrializadas, e os TLD's contribuem para este procedimento. Assim como a crescente prática de vôos espaciais levou a um interesse em dosimetria espacial. Na ausência de atmosfera, existe uma grande exposição à radiação, composta basicamente por raios gama, prótons de alta energia e raios cósmicos, prejudicial à saúde dos profissionais (astronautas). Neste caso, detectores de radiação de pequenas dimensões para dosimetria pessoal e ambiental se fazem necessários (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995).

### **1.1.4.3 DOSIMETRIA CLÍNICA**

Para inferir a dose recebida em órgãos críticos internos durante os procedimentos clínicos envolvendo as radiações ionizantes e obter informações para a necessidade de tratamentos adicionais os TLD's são introduzidos na região de interesse durante o diagnóstico e/ou a terapia, tendo suas leituras dosimétricas feitas posteriormente.

A dosimetria clínica atua nas áreas da radiologia diagnóstica, como na mamografia, odontologia e radiologia clínica em geral. Também se encontra na radioterapia, e atualmente se faz crescente a aplicação nas áreas intervencionistas fluoroscópicas, pela alta dose e maior tempo de exposição, como nos exames de cineangiocoronariografia. Tipos de radiação incluem raios X (abaixo de 10 keV), raios gama ( $^{137}\text{Cs}$  ou  $^{60}\text{Co}$ ), elétrons (acima de 40 MeV), partículas pesadas e nêutrons. Doses na faixa de  $10^{-5}$  a  $10^{-2}$  Gy em radiologia e acima de 20 Gy para radioterapia.

Com o crescente estudo das propriedades dos materiais TL se faz possível ter dosímetros para monitorações em altas doses, como por exemplo, acima de  $10^2$  a  $10^6$  Gy, que podem ser, entre outras aplicações, encontradas em reatores nucleares e irradiação de alimentos. Neste caso, os TLD's convencionais podem ser bastante limitados, principalmente pela saturação da resposta TL. Por isso, alguns picos de alta temperatura de alguns materiais, como do  $\text{LiF:Mg,Ti}$ , tem sido usados para esse fim, desde que estes apresentem uma saturação a níveis de altas doses. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

#### 1.1.4.4 DATAÇÃO GEOLÓGICA

A determinação da idade de amostras geológicas, isto é, a datação geológica, pelos materiais TLD's partiu da premissa que a TL natural das rochas é diretamente proporcional à radioatividade do Urânio, Tório e Potássio presentes no material, mas, somente teve início após a descoberta da termoluminescência natural de cerâmicas antigas.

Nas rochas ou cerâmicas enterradas contendo quartzo, cujo material possui propriedade termoluminescente, a radiação natural é acumulada desde a idade zero, que corresponde para as rochas à época de sua formação e para as cerâmicas, o momento em que o artesão leva ao fogo a peça moldada para adquirir a consistência desejada. Com o aquecimento, a termoluminescência existente no material é liberada naquele momento e a peça começa a acumular uma nova TL nos seus grãos de quartzo, relacionada com a radiação ambiente. Determina-se, então, a datação do material através da quantidade total de radiação acumulada nos cristais. (SILVA, 2008)

Na Figura 1.16 encontra-se um exemplo da curva de emissão da datação por termoluminescência, caracterizada por picos, sendo que as alturas desses picos estão relacionadas com a quantidade de radiação absorvida pela amostra, proporcional ao tempo em que esteve exposto à radiação ambiente.

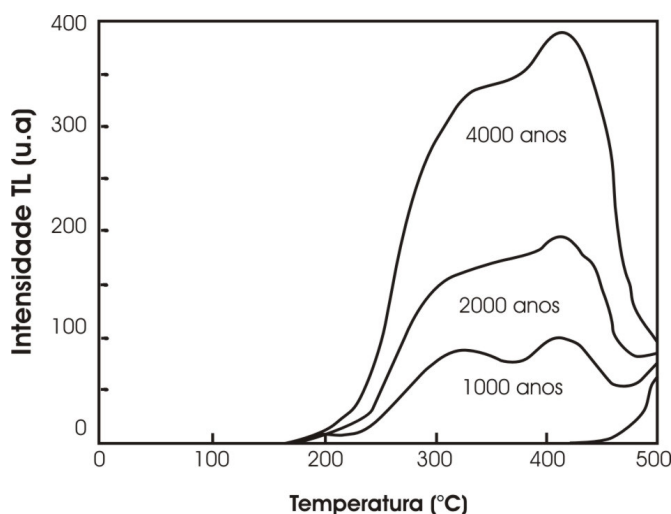


Figura 1.16 – Representação de uma curva de emissão TL crescendo com a idade arqueológica. (SILVA, 2008)

A dose arqueológica ( $D_A$ ) é determinada pela diferença de intensidade entre os sinais TL de parte do material da peça cerâmica medida apenas com a TL obtida originalmente e a parte induzida por radiação artificial. Comparando-as, em tese, é possível determinar a dose natural acumulada pelo material. Caso seja possível determinar a taxa anual ( $D'$ ) com que a cerâmica foi irradiada pela radioatividade natural e raios cósmicos, pode-se determinar a idade da peça estabelecendo a razão entre estas grandezas:

$$Idade = \frac{D_A}{D'} \quad (1.17)$$

Alguns fatores, contudo, podem alterar o sinal TL, como na preparação das amostras, a influência da luz visível, o tratamento térmico, o tamanho dos grãos, a supralinearidade e a superlinearidade do sinal TL em um determinado intervalo de dose até a análise dos resultados. (SILVA, 2008)

## 1.2 A ALUMINA ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

A alumina é um material cerâmico que se apresenta em diversas formas estruturais. Os fósforos de base  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram, entre outros, os primeiros materiais TLD'S sintetizados e estudados, tendo seus primeiros registros na literatura em 1957 (RIEKE; DANIELS, 1957). Contudo, até então, apresentavam baixa sensibilidade para radiação gama (0,12 relativa ao LiF). Ao longo dos anos seu emprego foi estendido na área industrial, com amostras de cristal de safira e rubi, e na área comercial, com cerâmicas de diferentes purezas detectadas (AKSELROD; KORTOV; KRAVETSKY; GOTLIB, 1990).

O óxido de alumínio atrai interesse científico por sua alta estabilidade óptica, química e térmica, quando submetidos à radiação ionizante. O desafio de fazê-lo sensível à radiação impulsionou investigações para diversos tipos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , seja com cristais simples ou policristais, seja em pó ou em filmes secos, entre outros. (AKSELROD; KORTOV; GORELOVA, 1993).

O  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopado com cromo resultou num aumento da sensibilidade TL do material, mas a temperatura do pico de emissão ( $T_{\text{max}}=307^\circ\text{C}$ ) e de espectro de emissão ( $\lambda_{\text{max}}=699\text{nm}$ ) mostraram-se inconvenientes para a aplicação em dosimetria TL. Uma busca de outras impurezas capazes de aumentar a sensibilidade TL foi conduzida e amostras dopadas com Mg, Ti e Y foram investigadas. Cientistas indianos desenvolveram uma técnica capaz de obter a cerâmica, óxido de alumínio, dopado com Si e Ti aquecido por uma chama de acetileno oxigênio, conseguindo um detector com sensibilidade cinco vezes maior que o LiF (TLD100). Na Checoslováquia detectores capazes de medir doses em torno de  $10^{-6}\text{Gy}$  foram feitos com base em cristais simples crescidos por cadinhos de molibdênio pelo método Czochralski. A alta emissão TL destes cristais, segundo os autores, seria devido às impurezas Ti e Mo. A criação de um detector de alta sensibilidade com base em amostras ânion-defeituosas foi um resultado da investigação não estequiométrica do óxido  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ , realizada usando métodos de espectroscopias ESR, de exoemissão, luminescente e óptica, do Instituto Politécnico Urals (Moscou), obtendo uma sensibilidade gama de 50 vezes maior que do LiF-100 com baixo background, limiar de dose por volta de  $10^{-6}\text{Gy}$  e um simples pico TL a  $187^\circ\text{C}$ , com banda azul de luminescência a  $420\text{nm}$ , e *fading* desprezível. (AKSELROD; KORTOV; KRAVETSKY; GOTLIB, 1990)

### 1.2.1 PROPRIEDADES DO MATERIAL

A constituição química da alumina é o óxido de alumínio,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , encontrado na natureza na forma minério de coríndon e de esmeril (coríndon natural impuro), como nas pedras preciosas safira e rubi. Também pode ser encontrada na forma de óxido hidratado, componente da bauxita e da laterita. Esta consta principalmente de hidróxidos de alumínio e ferro, silício e outros óxidos em menores proporções.

Sinteticamente, a alumina pode ser produzida em diferentes fases cristalinas, como  $\gamma$ -alumina e ou  $\alpha$ -alumina, contudo, na fase alfa é que apresenta sua maior estabilidade termodinâmica em todas as temperaturas.

O óxido de alumínio fundido e novamente cristalizado possui propriedades químicas e físicas idênticas ao coríndon natural. Apenas o diamante e algumas substâncias sintéticas, como o carbetto de silício ou carborundum, superam a dureza da alumina. Em baixa temperatura é insolúvel em todos os reativos químicos comuns.

#### 1.2.1.1 ESTRUTURA CRISTALINA

A estrutura cristalina da alumina alfa, conhecida como coríndon, apresenta uma estrutura cristalina romboédrica, compreendendo uma rede hexagonal de empacotamento onde os íons  $\text{Al}^{3+}$  estão ordenados simetricamente em dois terços dos interstícios octaédricos, como mostrado na Figura 1.17.

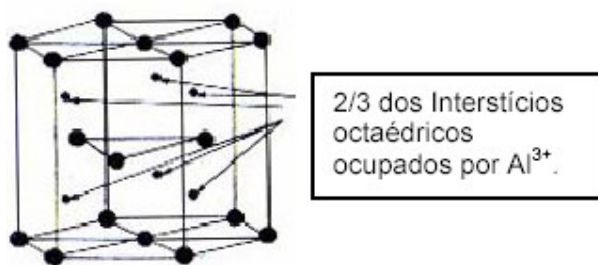


Figura 1.17 – Representação dos 2/3 dos interstícios octaédricos ocupados por  $\text{Al}^{3+}$ . (SÁ; MORAES, 2004)

Na estrutura coríndon os íons  $\text{Al}^{3+}$  estão ligados a seis íons de oxigênio. Os átomos de oxigênio estão dispostos nos seis grupos de hidróxilos ( $\text{OH}^-$ ) de tal forma que cada um forma um vértice do octaedro que se mantém unido pelo átomo de alumínio no centro, como

representado na Figura 1.18(A), numa visão mais simplificada, e 1.18(B), numa visão mais completa.

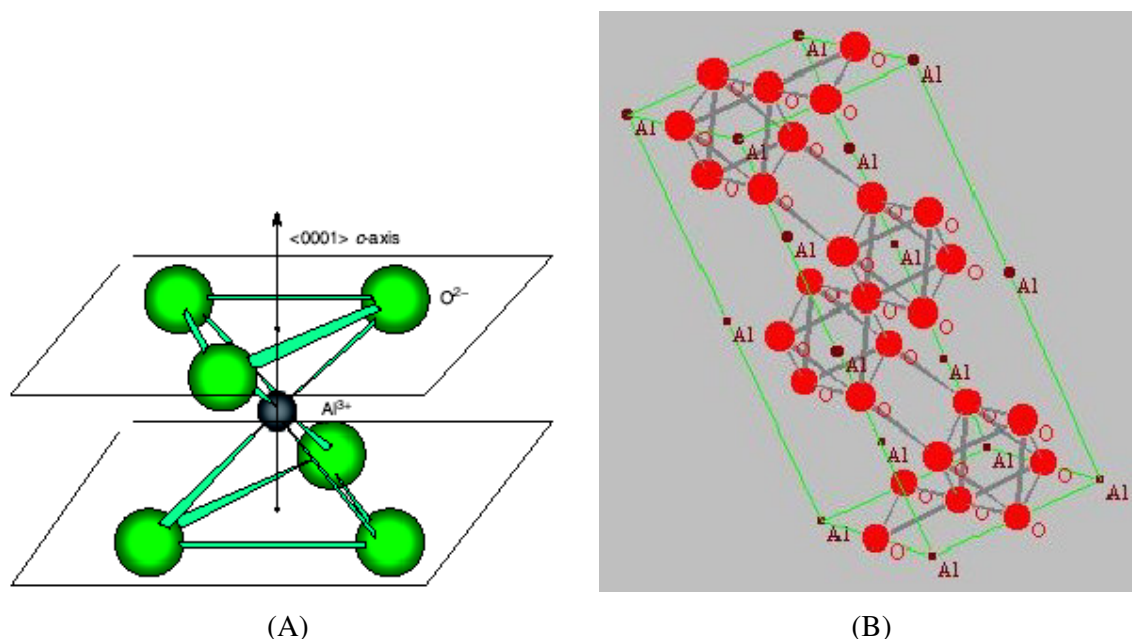


Figura 1.18 – Estrutura cristalina da alumina representada na forma: A) Simplificada (AKSELROD; BZTTER-JENSEN; MCKEEVER, 2007). B) Completa (SÁ; MORAES, 2004).

### 1.2.1.2 TIPOS DE ALUMINA

A alumina existe na forma de várias estruturas cristalinas, como na forma estável à temperatura ambiente,  $\alpha$ , e outras fases metaestáveis ( $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\kappa$ ,  $\rho$ ,  $\eta$ ,  $\theta$  e  $\chi$ ). (FARIAS; COSTA; SANTOS; RAMOS, 2006)

A  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  será vista no capítulo 1.2.2 de forma mais detalhada por ser o material estudado neste trabalho.

Segue-se uma breve citação dos tipos de aluminas existentes, referenciadas pelos estudos publicados por Castro (CASTRO, 2009).

#### A) ALUMINA ATIVADA OU ABSORVENTE

A alumina ativada é uma forma porosa e absorvente que é produzida aquecendo os hidratos a temperatura superfície para expulsar a maior parte da água combinada, contudo, deve-se regular esta temperatura porque se ela for bastante alta não se obtêm a máxima extensão da

superfície. Comercialmente ela se encontra em grãos grossos, discos e em pastilhas de diversos tamanhos, tendo em sua maioria, o carbonato de sódio como impureza, não chegando a 0,1%. Possuem alta resistência ao calor, conservando-se a 800°C.

Uma de suas aplicações mais importante é como dessecante de gases e líquidos, uma vez que ela tem a propriedade de retirar a umidade do ar. Dessa forma, é empregado nas reações de desidratação, como converter o álcool etílico em etileno. É também um dos materiais mais usados para absorver o flúor da água, entre outras reações como decomposição pirogenada, isomeração, deshidrogenação, desfluoração e desulfuração. Os óxidos de molibdeno, cromo e vanádio atuam como catalisadores para a deshidrogenação e níquel, ferro, cobalto e platino para de hidrogenação e sínteses.

### **B) ALUMINA TABULAR**

A alumina tabular é uma variedade porosa de pouca área, que conserva sua porosidade a temperaturas compreendidas no intervalo de fusão da alumina. É obtida em variedades com menos de 0,05% de carbonato de sódio. Por sua grande pureza e estabilidade, é considerado material inerte, sendo recomendado como portador de catalisadores, quando é indispensável à estabilidade a altas temperaturas. Também é usada como portadora de agentes ativos em reações que não precisam de grande superfície, como as reações de oxidação.

Sua preparação consiste em aquecer a alumina calcinada pelo processo Bayer, a uma temperatura não muito menor do que seu ponto de fusão. Possui a forma cristalina do coríndon. Em função de seu ponto de fusão relativamente alto, de sua pouca contração e de sua inércia química, é utilizada como matéria refratária para altas temperaturas.

Possuem muita aplicação na fabricação de tijolo de alta qualidade e formas para fornos de fusão de metais, tanques de vidro, corpos de isolantes elétricos entre outros serviços similares.

### **C) ALUMINA BETA ( $\beta$ -alumina)**

O  $\beta$ -Alumina (alumina beta *prime-prime*) é uma forma isomórfica de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), uma cerâmica policristalina de alta dureza, que, quando preparada como um eletrólito, se obtêm íons móveis, tais como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Pb}_2^+$ ,  $\text{SR}_2^+$  e  $\text{Ba}_2^+$ , dependendo da aplicação. A alumina beta é um bom condutor de íons, permitindo ainda a

condutividade não-iônica (por exemplo, eletrônica). A  $\beta$ -alumina só se forma em presença de um alcalino, por conseguinte, é essencialmente um aluminato cuja composição aproximada é  $\text{Na}_2\text{O}_{11}\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Na}_2\text{O}_{12}\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Alumina beta de sódio não é um estequiométrico aluminato de sódio, sendo conhecido pelo seu transporte rápido de íons  $\text{Na}^+$ . Este material seletivamente passa íons de sódio, bloqueando outras espécies, incluindo líquido de sódio e enxofre líquido. É uma cerâmica que pode ser formada e sinterizada por técnicas comercialmente disponíveis e sua condutividade em temperaturas de operação (250 a 300°C) é comparada favoravelmente com os eletrólitos utilizados em sistemas de baterias convencionais, tais como ácido sulfúrico e hidróxido de potássio. A estrutura cristalina do  $\text{Na-Al}_2\text{O}_3$  fornece um composto essencialmente rígido com canais ao longo dos quais as espécies iônicas do sólido podem migrar. O transporte de íons envolve saltar de lugar para lugar ao longo desses canais.

#### **D) ALUMINA GAMA ( $\gamma$ -alumina)**

Quando se aquece a alumina a temperaturas suficientemente altas, os tri-hidratos de alumina ou alfa-monohidrato perde sua água combinada e, a 900°C, forma a  $\gamma$ -alumina. Aquecendo a mais de 1000°C ela se converte em  $\alpha$ -alumina. Em conseqüência, a alumina gama é uma forma cristalina intermediária do óxido. A sua formação na decomposição do hidrato é progressiva e a imagem da difração de raios X muda em complexidade e precisão de linhas ao aumentar a temperatura de aquecimento. A crescente perfeição da sua estrutura cristalina pela ação do calor tem relação íntima com o crescimento dos cristalitos.

#### **E) ALUMINAS HIDRATADAS**

As aluminas hidratadas são sais de alumínio com íons hidróxilos, denominados hidróxidos de alumínio. Os monohidratos alfa e beta e os trihidratos alfa e beta são aluminas hidratadas com estrutura cristalina difratada bem definida. Ela se forma rapidamente ao aquecer o alfa tri-hidrato em solução aquosa, diluída de álcali a temperatura em torno de 200°C. O monohidrato preparado nesta maneira terá cristais extremamente finos.

O monohidrato de beta alumina é encontrado na natureza em forma de mineral diásporo, e pelo solo ser contaminado com argila e outros minerais, é difícil de obtê-lo em forma pura. É

menos solúvel que na forma alfa e se converte em alfa-alumina por calcinação. Já o tri-hidrato de alfa alumina é encontrado na natureza como principal componente de uma variedade de bauxita.

O trihidrato é uma boa matéria prima para a preparação da alumina ativada e são bons, entre outros, como pigmentos reforçadores da borracha e material de preenchimento para plásticos moldados.

O alfa trihidrato começa a perder água ao passar por 150°C e sua perda é rápida até 300°C, observando aí uma detenção térmica. É muito usado para produção de compostos de alumínio, como o aluminato de sódio. Outras importantes aplicações são na fabricação de vidro, esmaltes de vidro, esmaltes de cerâmica e artigos de cerâmica e vidrados para porcelana.

#### **1.2.1.3 PROPRIEDADES GERAIS**

As características de um material o qualifica para uma aplicação específica. Na Tabela 1.3 é demonstrada uma visão geral das propriedades da alumina.

Tabela 1.3- Propriedades da alumina. (CASTRO, 2009)

| Propriedades Eléctricas                        |          | Propriedades Mecânicas                                               |           |
|------------------------------------------------|----------|----------------------------------------------------------------------|-----------|
| Constante Dielétrica                           | 9,0-10,1 | Dureza –Knoop ( kgf.mm <sup>-2</sup> )                               | 2100      |
| Resistência Dielétrica ( kV.mm <sup>-1</sup> ) | 10-35    | Dureza – Vickers ( kgf.mm <sup>-2</sup> )                            | 1500-1650 |
| Resistividade de Volume a 25°C (Ohm.m)         | >1014    | Módulo de Tração ( GPa )                                             | 300-400   |
| Propriedades Físicas                           |          | Resistência a Tesoura Mecânica (MPa)                                 | 330       |
| Absorção de Água - saturação (%)               | 0        | Resistência a Compressão (MPa)                                       | 2200-2600 |
| Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )                | 3,9      | Resistência a Tração (MPa)                                           | 260-300   |
| Porosidade Aparente (%)                        | 0        |                                                                      |           |
| Resistência Química                            |          | Propriedades Térmicas                                                |           |
| Ácidos – concentrados                          | Boa      | Calor Específico a 25°C ( J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )      | 850-900   |
| Ácidos – diluídos                              | Boa      | Temperatura Máxima de Utilização Contínua (°C)                       | 1700      |
| Alcalinos                                      | Boa      | Dilatação Térmica em 20-1000°C (10 <sup>-6</sup> . K <sup>-1</sup> ) | 8,0       |
| Metais                                         | Boa      | Condutividade Térmica a 20°C (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )   | 26-35     |
| Halogênios                                     | Boa      | Ponto de Recozimento (°C)                                            | 2100      |

#### 1.2.1.4 DOPANTES

Cada dopante atua numa propriedade da alumina com algum fim específico. A implantação de íons com energia pode produzir armadilhas de elétrons, armadilhas de lacunas, íons intersticiais e íons de substituição, e quando submetidos à radiação ionizante podem ter suas armadilhas preenchidas.

Apesar da ampla aplicação dos dopantes, é na área da dosimetria das radiações ionizantes é que se concentram os muitos estudos realizados até hoje. Dentre os diferentes dopantes, o que

teve impacto mais significativo na área de materiais TL foi o carbono, como será visto no capítulo 1.2.2.

Para efeito de comparação, na Figura 1.19 mostra as curvas de emissão TL do  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  sem dopagem e com diferentes dopantes.

Na Figura 1.19(A) representa a alumina sem dopante medida com um filtro U-340 depois de irradiado com 0,12Gy raios beta  $^{90}\text{Sr}$  com taxa de aquecimento de  $5,0^\circ\text{C.s}^{-1}$ . (ZHANG; TANG; LIN; LUO, 2006)

Na Figura 1.19(B), os cristais  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Mg,Y}$  foram produzidos pelo Instituto de Isótopos da Academia Húngara de Ciência de Budapeste, com concentrações de  $\text{MgSO}_4$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  de 0,5 em porcentagem de peso em cada, denominado D-2, e com concentrações de 1,0 em porcentagem de peso para cada sal, denominado D-3. Nos dois casos, os dosímetros tinham aproximadamente 150mg com 8,0mm de diâmetro e 1,0mm de espessura e atuam nas faixas de dose  $10^{-3} - 10^{-2}$  Gy para o material D-3 e em altas doses,  $10^{-1} - 5 \times 10^3$  Gy, para D-2. Na curva de emissão TL de uma amostra D-2, mostrada na Figura 2.3B irradiado com 1,0Gy em uma fonte de  $^{137}\text{Cs}$  e taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C.s}^{-1}$ , submetidas a um tratamento térmico pré-irradiação a  $300^\circ\text{C}$  por 1,0h seguido de um resfriamento a temperatura ambiente de aproximadamente  $6,0^\circ\text{C.s}^{-1}$ , observa-se um pico principal em  $208^\circ\text{C}$  com um ombro de pequena intensidade em aproximadamente  $190^\circ\text{C}$ . Com relação ao D-3 varia-se a posição do pico principal, apresentando um sinal principal de menor temperatura. Em relação ao pico dosimétrico destes materiais, a resposta de dose é linear em uma faixa de 1,0mGy a 10kGy. (SILVA,2008)

O  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr,Ni}$  é cerca de 150 vezes mais sensível do que o LiF-100 para uma dose em torno de 330Gy, contudo, para monitoração pessoal é em torno de 0,1Gy. Conhecidos como rubi, geralmente apresentam um pico de emissão TL simples, como na Figura 1.19(C), contendo um pico principal em  $330^\circ\text{C}$ , após irradiação com raios X, com doses variando de 10Gy a  $10^4$ Gy e submetidas a um tratamento térmico pré-irradiação a  $1000^\circ\text{C}$  por 15 minutos e resfriadas a temperatura ambiente a  $6,0^\circ\text{C.s}^{-1}$ . (SILVA,2008)

Para o  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Si,Ti}$ , as formas encontradas são em pó e em forma de grânulos e sua curva de emissão TL consiste em picos múltiplos, com um pico principal em aproximadamente  $250^\circ\text{C}$ ,

para uma taxa de aquecimento de  $3,0^{\circ}\text{C.s}^{-1}$ , como mostrado na Figura 1.19(D), após uma exposição de 1,5kGy (gama). (SILVA,2008)

A termoluminescência das amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  implantadas com  $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$  de íons de  $\text{Na}^+$  de 6,0keV induzida por raios gama do  $^{137}\text{Cs}$  foi outro método de dopagem também experimentado, dessa vez, pelo grupo coreano Kim *et al.* (KIM; CHOE; WHANG, 1996). A  $179^{\circ}\text{C}$  o pico de intensidade TL para as amostras com íons implantados  $\text{Na}^+$  irradiadas (linha sólida) foi 20 vezes maior que as amostras com os íons  $\text{Na}^+$  implantados não irradiadas (linha pontilhada) e 5,0 vezes maior que as amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  não dopadas irradiadas (linha tracejada), como mostra a figura 1.2.3(E). As amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram submetidas a um tratamento térmico de pré-irradiação e pré-implantação a  $800^{\circ}\text{C}$  por 1 hora e irradiados com 10Gy por raios gama  $^{137}\text{Cs}$ .

Na linha pontilhada da Figura 1.19(E), referente à curva do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  implantado com íons  $\text{Na}^+$ , sendo este não irradiado, tem sua intensidade TL restrita à concentração das armadilhas carregadas, oriundas da excitação produzida pela implantação de íon. As cargas são excitadas por colisões eletrônicas e capturadas por defeitos de armadilhas. As armadilhas por defeito decorrente da implantação do íon é adicionada aos defeitos originais nos quais já foram produzidos no crescimento. O pico TL da amostra  $\text{Al}_2\text{O}_3$  implantada ocorre aproximadamente a  $179^{\circ}\text{C}$  com um pico ombro a  $142^{\circ}\text{C}$ .

Na linha tracejada, referente ao  $\text{Al}_2\text{O}_3$  não dopado irradiado, o sinal TL é dependente da dose da irradiação gama. A concentração de armadilhas induzidas pela radiação gama é maior que a excitada pela implantação dos íons. O pico TL dos raios gama do  $^{137}\text{Cs}$  da amostra  $\text{Al}_2\text{O}_3$  irradiada com a dose de 10Gy ocorre aproximadamente a  $179^{\circ}\text{C}$  e  $295^{\circ}\text{C}$  com um pico ombro a  $142^{\circ}\text{C}$ .

A linha sólida da curva TL referente ao  $\text{Al}_2\text{O}_3$  implantado com íons  $\text{Na}^+$  seguido por irradiação de raios gama de  $^{137}\text{Cs}$  com a dose de 10Gy. A intensidade TL é maior que nas outras amostras porque a concentração de cargas e das armadilhas dos defeitos produzidos no crescimento são aumentadas devido a excitação dos íons implantados e a indução gerada pelos raios gama do  $^{137}\text{Cs}$ .

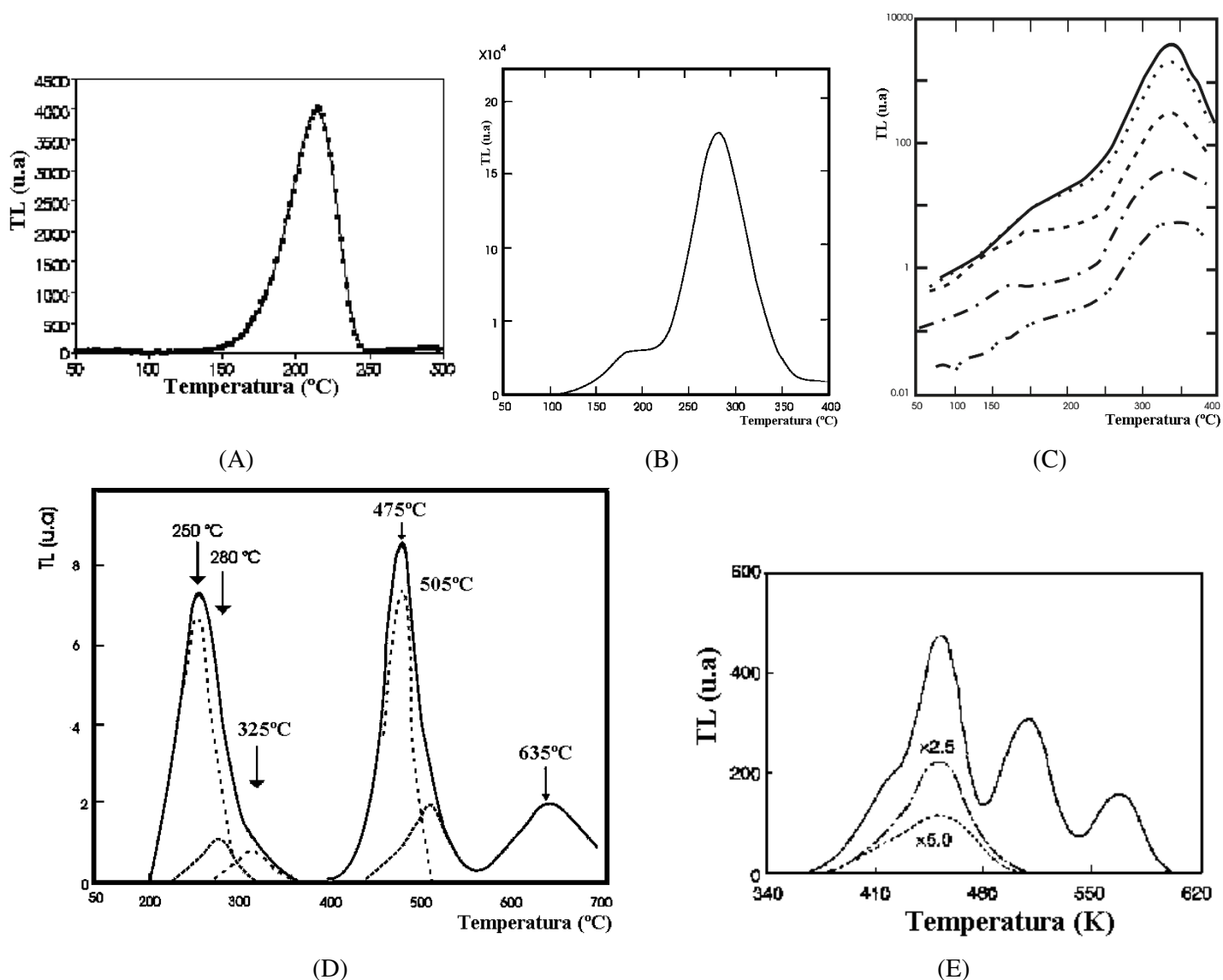


Figura 1.19 - Curva de emissão TL para os materiais: A)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  sem dopagem, irradiado com 0,12Gy. B)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :Mg,Y irradiado com 1 Gy. C)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :Cr,Ni irradiado com doses variando de 10 Gy a  $10^4$  Gy. D)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :Si,Ti irradiado com 1,5kGy. E)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com íons  $\text{Na}^+$  implantados (sólida linha),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sem íons  $\text{Na}^+$  implantados (linha tracejada), sendo ambas irradiadas com 10 Gy, e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com íons  $\text{Na}^+$  implantados na irradiadas (linha pontilhada). (ZHANG; TANG; LIN, LUO, 2006 e SILVA, 2008 e KIM; CHOE; WHANG, 1996)

### 1.2.1.5 APLICAÇÕES

A alumina é um material cerâmico muito versátil e suas propriedades a torna apta especialmente para aplicações onde a temperatura é um fator crítico. Juntamente com a sílica,

é um dos compostos mais importantes da constituição das argilas e vernizes, transmitindo-lhes resistência e aumentando a temperatura de maturação.

Tanto o coríndon natural impuro (esmeril), como o coríndon artificial puro (alunda) são utilizados como abrasivos, pela dureza que o material apresenta, permitindo, na área industrial por exemplo, moldar as peças de manufatura.

Na dosimetria luminescente, a alumina vem apresentando diversas aplicações e estudos. O  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C},\text{Mg}$  é um dos exemplos, sendo sugerido na dosimetria fotoluminescente, termoluminescente e radiografia digital. Com bandas de absorção óptica centradas em 335 e 620nm, banda de emissão fluorescente centrada em 750nm com  $75 \pm 5\text{ns}$  de meia vida, não sofrendo interferência da luz ambiente após irradiação, armadilhas estáveis a  $600^\circ\text{C}$  e com medição de doses entre 5,0mGy a 200Gy, favorece sua aplicação nas diversas áreas da radiologia terapêutica e nas aplicações de imagem digital. (AKSELROD; AKSELROD, 2006)

### 1.2.2 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$

O material termoluminescente  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  teve seu primeiro detector de alta sensibilidade baseado em cristais ânion-defeituosos com as impurezas dos centros aprisionadores de buracos, desenvolvido e produzido pelo Instituto Politécnico Urals (UPI) de Moscou, na forma de monocristal, em 1990. Passado três anos e mais de 300 mil detectores começaram a ser produzidos anualmente em Ekaterinburg e são largamente usados na Rússia, Ucrânia, França, EUA e outros países para dosimetria pessoal e ambiental. Também começaram a ser vendidos pela Victoreen, Inc. através da Joint Venture Lalks em Latvia como TLD-500. (AKSELROD; KORTOV; GORELOVA, 1993)

Com a crescente demanda, a obtenção do dosímetro TL  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  pode ser conseguida também por outras empresas, como a Rados da Finlândia e a Bicron-NE (Harshaw) nos EUA. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995).

Entretanto, tanto a metodologia, quanto os níveis de dopagens de carbono utilizados por estes fabricantes são protegidos por patentes internacionais. Um dos objetivos deste trabalho é descobrir o caminho tecnológico para a obtenção dos cristais  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  com respostas TL comparáveis às obtidas por estes fabricantes.

### 1.2.2.1 MECANISMO DE SÍNTESE

Dentre os mecanismos de síntese do material existem os de cristalização, para formação de monocristais, e os de sinterização. Em ambos os mecanismos há a formação de grãos e de seus respectivos contornos e a formação dos defeitos cristalinos, sendo diferenciados apenas quanto ao método aplicado, e este será determinante para a qualidade final da síntese e a eficiência fosforescente do material.

A síntese desenvolvida por Akselrod *et al* (1990) a partir do  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  baseado em cristais ânion-defeituosos aprimorou as características dosimétricas do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de inclusão intencional de vacâncias de oxigênio em sua estrutura. Neste mecanismo, vacâncias de carbono são induzidas intencionalmente quando o material é fundido em atmosfera fortemente redutora, na presença de uma fonte de átomos de carbono, como o grafite.

Os íons de oxigênio, denominados ânions defeituosos do cristal, e os centros aprisionadores de buracos se movimentarão na amostra para se recombinar. O movimento efetivo dos íons de carbono em sequenciais colisões de substituições dos íons de oxigênio resulta na formação de um átomo intersticial (centro H) e a vacância  $\text{Al}^+$  em uma armadilha de elétron (centro F), formando os centros de luminescência.

Após a apuração da formação da lacuna do carbono por Akselrod *et al* (1990) através dos métodos de espectroscopia óptica, luminescente e de exoemissão, o novo fósforo TL monocristal sintetizado,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  foi manufaturado na forma e dimensões desejadas.

No espectro de absorção óptica obtido por Akselrod *et al* (1990), demonstrado na Figura 1.20, curva 1, se vê a transição dos centros F (dois elétrons no campo da vacância ânion) a 205nm e a 230nm e 255nm os centros  $\text{F}^+$  (um elétron no campo da vacância). Os centros  $\text{F}^+$  de intensidade de banda de absorção aumentam com a introdução de mais carbonos no cristal. O recozimento no vácuo a 1927°C por 5 horas destrói os centros F e  $\text{F}^+$  e suprime a sensibilidade TL do cristal, como mostrado na curva 2.

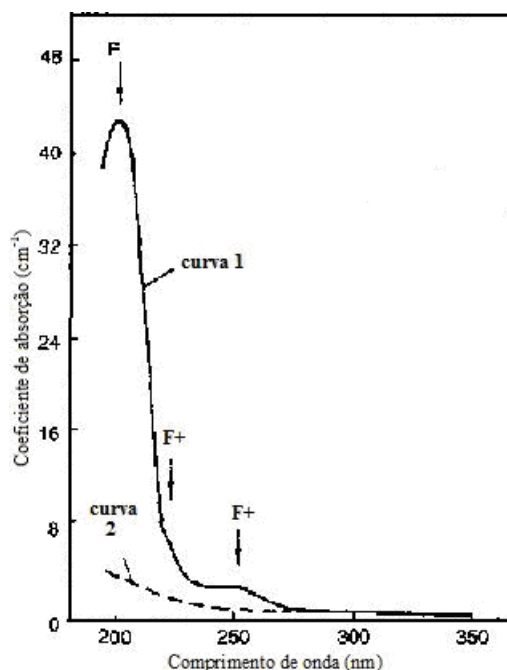


Figura 1.20 – Espectro de absorção óptica do  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  crescido sob condições de atmosfera redutora, curva 1, e tratado no vácuo a 2200K por 5 horas, curva 2. (AKSELROD; KORTOV; KRAVETSKY; GOTLIB, 1990).

#### 1.2.2.2 MECANISMO TERMOLUMINESCENTE

A cristalização do  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  que ocorre em extremas condições redutoras propicia que os íons de  $\text{C}^{2-}$  da impureza substituam os íons  $\text{Al}^{3+}$  na estrutura do óxido, levando à formação dos centros aprisionadores de buracos. Dessa forma, segundo o modelo de sistema de dois centros Auger, há probabilidade de exoemissão e processos de luminescência no cristal ânion-defeituoso com as impurezas dos centros aprisionadores de buracos. A presença de carbono e das vacâncias de oxigênio exerce pouca influência nas características óticas da alumina formada, mas contribuem muito para as propriedades TL e exoemissão. (AKSELROD; KORTOV; KRAVETSKY; GOTLIB, 1990)

O mecanismo TL ocorre quando o cristal é submetido a uma energia externa superior ao seu estado fundamental, como a radiação ionizante, capaz de induzir o movimento dos elétrons e as vacâncias da amostra. Dessa forma, a excitação eletrônica, na forma de éxciton, é transferida diretamente para a rede que vai buscar se recombinar nos centros de luminescência do cristal.

### 1.2.2.3 PROPRIEDADES DOSIMÉTRICAS

A curva de emissão TL da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ , constituído aparentemente, de um pico simples centrado em 209°C, está representado na Figura 1.21, após uma irradiação de 1,0Gy em uma fonte de  $^{137}\text{Cs}$  para uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C.s}^{-1}$  e um tratamento térmico pré-irradiação de 800°C por 15 minutos e resfriado a temperatura ambiente a  $6,0^\circ\text{C.s}^{-1}$ . A eficiência luminescente deste material é extremamente dependente da temperatura e exhibe forte perda de sinal em temperaturas acima de 150°C. Como consequência, em resposta a um aumento da taxa de aquecimento, a forma do pico é assimétrica no lado da alta temperatura e a intensidade do pico TL é reduzida. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995).

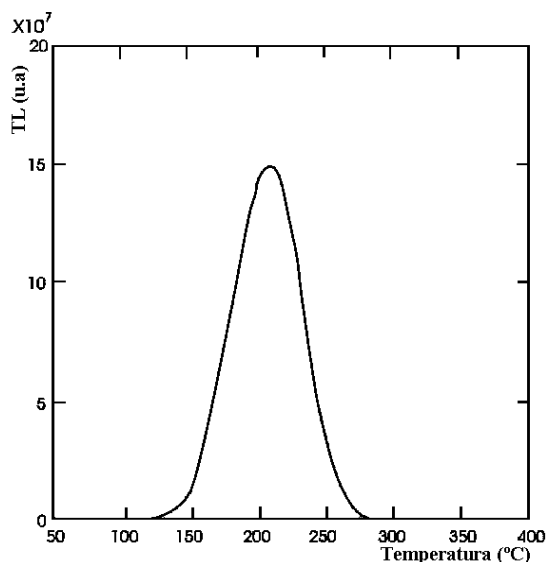


Figura 1.21 - Curva de emissão TL para o  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  (TLD-500K). (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995).

Para algumas amostras, um fraco pico, próximo de 100°C é observado, enquanto para altas temperaturas, próximo de 300°C um pico LET-sensível pode, às vezes, ser observado em taxas de aquecimento muito baixas, quando ocorre na região de temperatura em que a eficiência de luminescência é quase zero e a irradiação é de alto LET.

A sensibilidade da curva de emissão, definida pela altura do pico, para radiações penetrantes é reproduzível dentro de mais ou menos 3 a 4%, para amostras sem qualquer tratamento térmico pós e pré-irradiação, dentro do mesmo grupo de amostras. Esta reprodutibilidade vai para mais ou menos 6,0 a 7,0% para amostras submetidas a um tratamento de pré-irradiação a 800°C por 15 minutos. Do mesmo modo, a posição do pico é reproduzível mais ou menos 1,0 a 4,0°C para amostras não tratadas e mais ou menos 4,0 a 5,0°C para amostras tratadas. A

resposta TL para radiações penetrantes é um pouco insensível a tratamentos térmicos de pré-irradiação, diminuindo levemente para temperaturas além de 800°C. Entretanto, uma maior diminuição na resposta TL para radiações não-penetrantes, como partículas alfa, é observada em estágios de alta temperatura no tratamento pré-irradiação. Uma completa remoção da sensibilidade é observada para tratamentos térmicos maiores que 1000°C. Este efeito mantém a visão da importância dos centros das vacâncias de oxigênio no processo TL. Dessa forma, a alta temperatura de recozimento resulta na difusão de oxigênio na camada da superfície, removendo as vacâncias. Adicionalmente, as amostras em pó mostram pequena sensibilidade para tamanhos de grãos até 40µm e vai aumentando a sensibilidade para tamanhos de grãos até 100µm, permanecendo essencialmente constante acima deste valor. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

#### A) RESPOSTA DE DOSE

A resposta de dose TL para o  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C é linear-supralinear-sublinear, como pode ser observado na Figura 1.22. Como resultado da alta sensibilidade e baixo *background* deste material, a faixa de linearidade começa com baixos níveis de dose, até, aproximadamente, 1,0µGy e acima desta dose a resposta é linear onde se torna lentamente supralinear e satura-se aproximadamente em 30Gy. Devido esta faixa útil de dose, este material pode ser indicado para aplicações incluindo dosimetria ambiental, pessoal, de extremidade e dosimetria de acidente. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995).

Para medir o mínimo mensurável de dose (MMD) e compará-lo com o LiF:Mg,Ti, o desvio padrão relativo ( $\sigma/D$ ) foi plotado em função da dose (D), pelo método de deconvolução computadorizada da curva de emissão (CGCD), como mostrado na Figura 1.23. A linha sólida foi modelada usando a equação 1.18, onde B representa a dose limite superior do sistema do TLD e A é a dose inferior desempenhada pelo sistema. O fator (1/kD) é a contribuição aleatória (ajuste de Poisson) para o erro. Como pode se observar no gráfico, o desvio padrão relativo aumenta à medida que o nível de dose diminui. Dessa forma, adota-se o critério de que  $1,0\sigma = \pm 10\%$  produz um MMD de 1,5. Usando  $1,0\sigma = \pm 20\%$ , o MMD é 0,30µGy. (MOSCOVITCH; KAUFMAN; RODGERS; NIROOMAND-RAD, 1993)

$$\sigma / D = (A^2 / D^2) + (1 / kD + B^2)^{0,5} \quad (1.18)$$

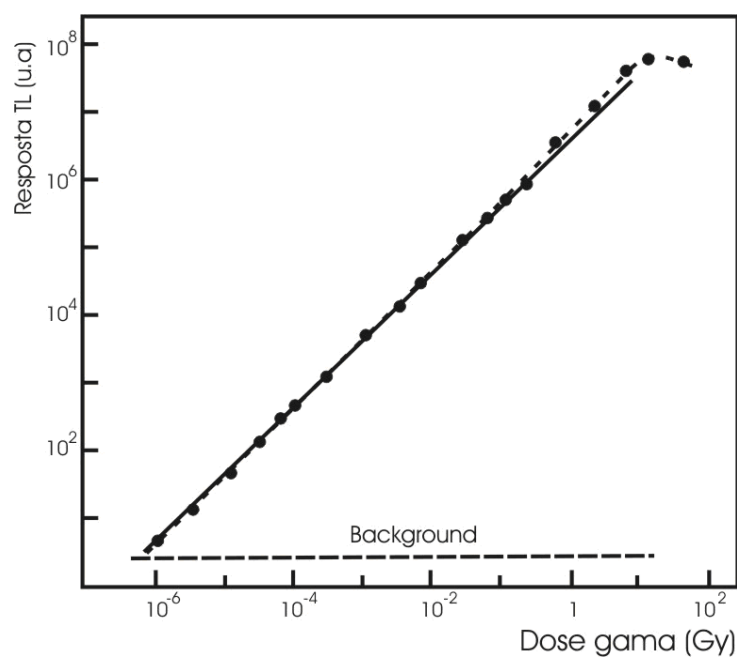


Figura 1.22 - Resposta TL em função da dose para o  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  mostrando o comportamento linear-supralinear-sublinear. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

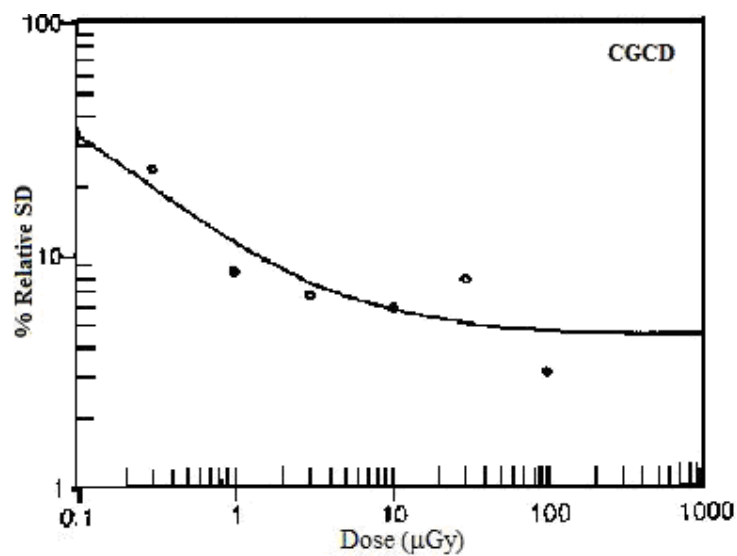


Figura 1.23 – Desvio padrão relativo em função da dose para o método CGCD. (MOSCOVITCH; KAUFMAN; RODGERS; NIROOMAND-RAD, 1993)

## B) SENSIBILIDADE

A sensibilidade destes óxidos é de 40 a 60 vezes maior em relação ao LiF:Mg,Ti na Figura 1.24, para uma taxa de aquecimento de  $4,3^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ , e dose de  $0,1\text{mGy}$  de uma fonte  $^{60}\text{Co}$ . Há um pico em  $187^{\circ}\text{C}$ , com largura a meia altura (FWHM) de cerca de  $60^{\circ}\text{C}$ , que pelo método rápido e simplificado de integral pode ser utilizado para dosimetria. Comparando as curvas TL, o FWHM do  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  é a resolução do LiF:Mg,Ti, mas a temperatura de máximo da alumina é  $45^{\circ}\text{C}$  menor. (AKSELROD; KORTOV; KRAVETSKY; GOTLIB, 1990)

A sensibilidade para baixas doses da alumina é ainda mais realçada em função do baixo *background* (BG), isto é, a radiação de fundo expressa em termos do valor da leitura de um dosímetro não irradiado. A razão do BG a  $1,0\mu\text{Gy}$  é maior que 3,0, o que o torna importante na dosimetria de baixas doses, particularmente, na monitoração ambiental. Na Figura 1.25 são mostrados vários exemplos de curvas de emissão do  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  para vários níveis de baixas doses. A  $1,0\mu\text{Gy}$  a curva de emissão já é definida e o sinal TL é bem acima do BG. Em  $0,30\mu\text{Gy}$ , o pico de emissão TL ainda pode ser distinguido do BG, enquanto que em  $0,10\mu\text{Gy}$  o pico de emissão não é medido. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995).

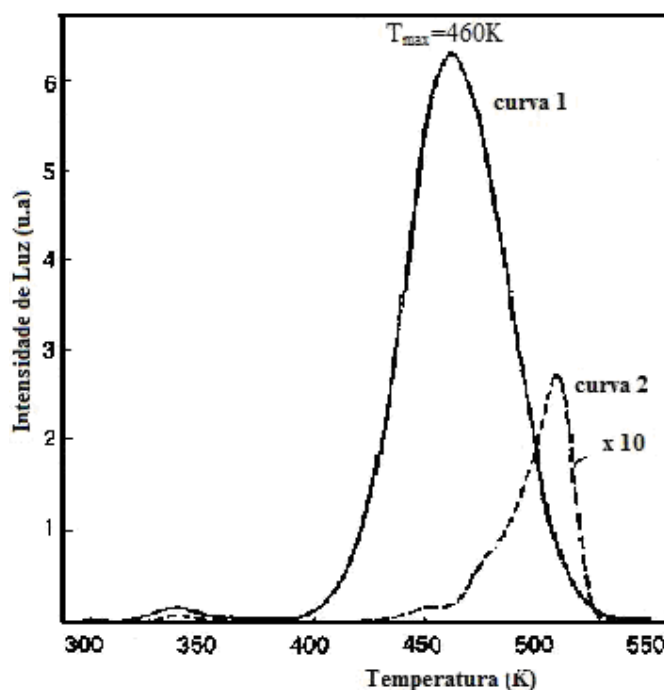


Figura 1.24 – Gráfico comparativo das respostas TL do  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  (curva 1) e do LiF:Mg,Ti (curva 2). (AKSELROD; KORTOV; KRAVETSKY; GOTLIB, 1990)

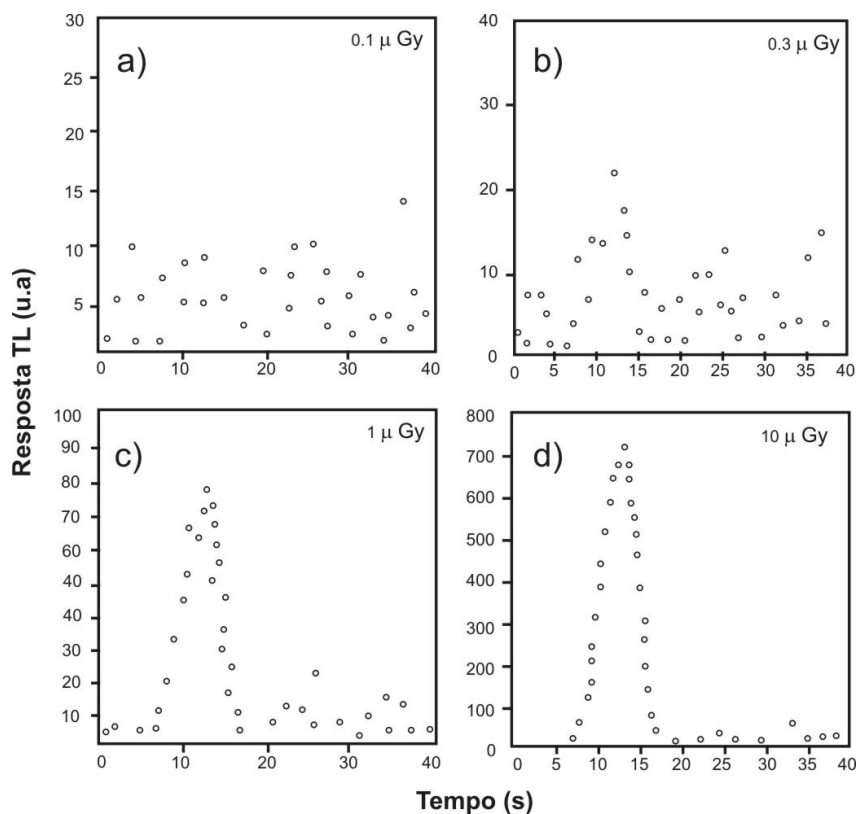


Figura 1.25 - Exemplos de curva de emissão TL para o  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  em vários níveis de dose. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

### C) DEPENDÊNCIA ENERGÉTICA

O número atômico efetivo ( $Z_{\text{eff}}$ ) para o  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  é 10,2, resultando em uma sobre resposta para fótons de baixas energias, como demonstrado na curva 1 da Figura 1.26(A). Para fótons de energia de 30keV, a resposta TL é 2,9 vezes mais intensa que a resposta do detector para irradiação com energia média de 1,25 MeV ( $^{60}\text{Co}$ ) (AKSELROD; KORTOV; KRAVETSKY; GOTLIB, 1990). A dependência energética do fóton pode ser reduzida usando-se um filtro de chumbo com 0,20mm de espessura, como mostrado na curva 2 da Figura 1.26(A). (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

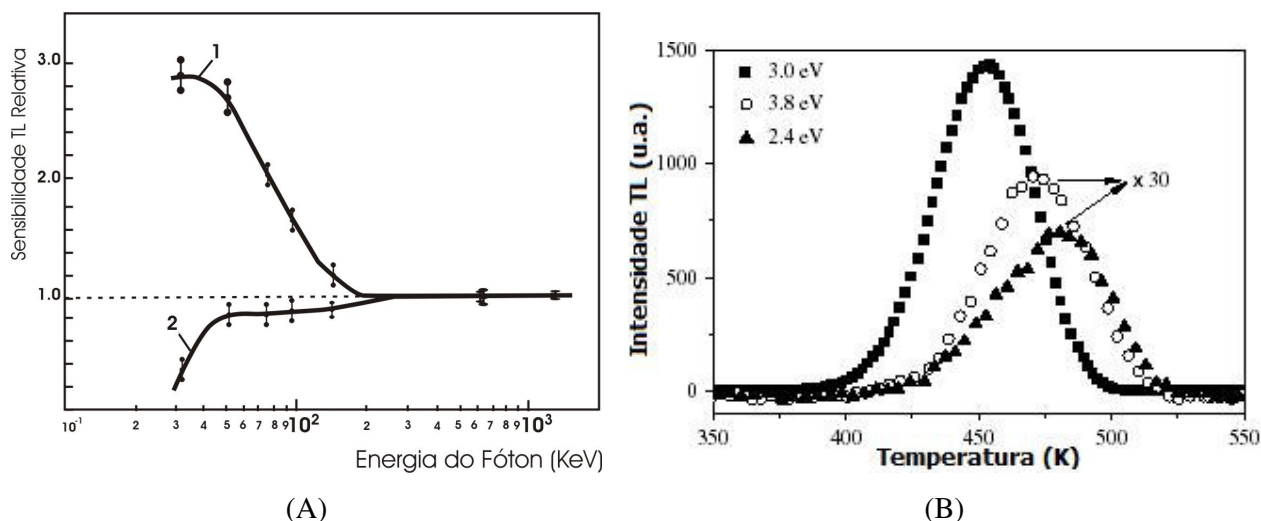


Figura 1.26 - Dependência energética para fótons do  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ : A) sem filtração, curva 1, e com filtração, curva 2 (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995). B) Curvas TL nas bandas a 2,4, 3,0 e 3,8eV (WEINSTEIN; VOKHMINTSEV; KORTOV, 2008).

A resposta relativa (RR) para a maioria dos TLD's diminui com o aumento linear da energia transferida (LET) das partículas depositantes de energia no TLD. Expondo o  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  a partículas carregadas de alta energia, acima de  $1,0\text{GeV}\cdot\text{amu}^{-1}$ , e LET acima de  $600\text{KeV}\cdot\text{m}^{-1}$  na água há uma diminuição do RR com aumento do LET, mais rápido que para os TLD's  $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$  e  $\text{Al-P}$  de vidro submetidos às mesmas condições. A estabilidade do espectro do LET demonstra uma estabilidade nas características dosimétricas para fontes de radiação de alta energia, favorecendo a aplicação para terapia com hádrons. (SPURNÝ; JADRNÍČKOVÁ, 2008)

A dose TL absorvida nos detectores de radiação ionizante do tipo TLD-500, baseados no monocristal ânion-defeituoso  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ , é determinada pelo pico dosimétrico principal próximo de  $177^\circ\text{C}$ . Contudo, este pico tem composições não homogêneas em seu espectro caracterizados por 3 bandas luminescentes básicas a 3,0, 3,8 e 2,4eV, devido a defeitos de diferentes origens. Na Figura 1.26(B) estão presentes as curvas TL medidas nestas 3 bandas luminescentes para a mesma amostra, após exposição a dose de  $0,64\text{Gy}$ . As intensidades das bandas de 2,4 e 3,8eV foram 30 vezes ampliadas. Como é possível perceber, a luminescência a 3,0eV é dominante e possui uma maior contribuição para a resposta do dosímetro. As bandas a 3,8 e 2,4eV são de menor intensidade e seus máximos variam para a região de alta temperatura, além de terem seus espectros de emissão menos estáveis nos ciclos de

aquecimento-irradiação e não são usados na prática como sinais dosimétricos. (WEINSTEIN; VOKHMINTSEV; KORTOV, 2008)

#### D) RECOZIMENTO

O tratamento térmico de recozimento depende de vários fatores. Entre eles, a aplicação que se dará ao TLD e a faixa de dose e a qualidade de radiação que se pretende medir. Por exemplo, os dosímetros  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C podem ser submetidos a tratamento térmico pré-irradiação de 1000°C por 15 minutos sob atmosfera a ar e irradiá-lo com fontes ionizantes de raios beta  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  ( $E_{\text{max}}=2,27\text{MeV}$ ), fonte alfa  $^{241}\text{Am}$ , gama  $^{60}\text{Co}$  e fonte UV de uma lâmpada de mercúrio de potência de 36W para estudar as suas respostas TL (PRADHAN; DASH SHARMA; SHIRVA, 1996).

Para baixas doses, o  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C não precisa de tratamento térmico para ser reutilizado, dessa forma, simplifica o processo e minimiza o custo. (AKSELROD; KORTOV; KRAVETSKY; GOTLIB, 1990)

Para níveis de dose acumuladas aproximadas em 100mGy recomenda-se que o dosímetro da alumina seja tratado a  $777\pm30^\circ\text{C}$  por 10 a 15 minutos seguido de um rápido resfriamento a ar, reduzindo assim, a sensibilidade a luz pela liberação das armadilhas profundas, através da foto-transferência para as armadilhas associadas com o principal pico dosimétrico e para os centros de recombinação luminescentes. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

Outro fator associado com o tratamento térmico do material é a taxa de aquecimento durante a leitura TL e sua considerável dependência da resposta TL integral. A perda de sensibilidade TL pode ser um problema grande quando usando aquecimento a laser com taxas acima de  $10^4^\circ\text{C.s}^{-1}$ . As respostas medidas na técnica de emissão exoeletrônica termicamente estimulada (TSEE) apresentam outra dependência com relação à taxa de aquecimento. Aumentando a taxa de aquecimento, aumenta o número de elétrons emitidos da superfície do cristal consideravelmente. A Figura 1.27 representa estas dependências relativas às taxas de aquecimento térmico. (AKSELROD; KORTOV; GORELOVA, 1993)

A sensibilidade TL diminui em um fator de 4.5 quando a taxa de aquecimento aumenta de 1 para  $10^\circ\text{C.s}^{-1}$  e um fator de 20 quando aumenta para  $50^\circ\text{C.s}^{-1}$ . Dessa forma, percebe-se que a

sensibilidade de resposta TL vai diminuindo com o aumento das taxas de aquecimento. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

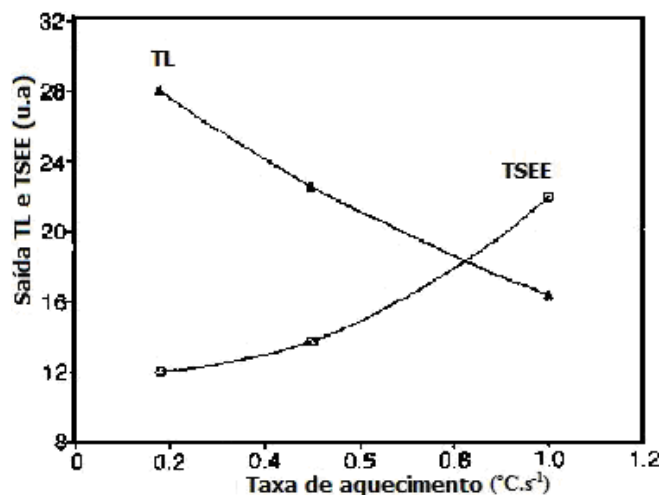


Figura 1.27- Respostas TL e TSEE em função da taxa de aquecimento. (AKSELROD; KORTOV; GORELOVA, 1993)

### E) DESVANECIMENTO

Há uma divergência literária quanto ao *fading*, o desvanecimento do sinal armazenado, do material  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ . Há referência de baixo *fading* durante armazenamento sem a presença de luz, menor que 5,0% ao ano, contrapondo com a referência que afirma este baixo *fading* apenas nos primeiros quatro dias, tendo aumento de 11% de *fading* e depois de 3 meses para próximo de 21%. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

### F) SENSIBILIDADE A LUZ

Podem-se estudar os efeitos do TLD quanto à sensibilidade à luz de duas formas: TL de luz induzida (sensibilidade a luz) e *fading* de luz induzida. Neste último, foi sugerido que a sensibilidade a luz é devido à intrínseca sensibilidade TL à UV, que ionizam os elétrons dos centros F, ou a liberação óptica das cargas das armadilhas profundas, seguido de rearmadilhamento correspondente ao pico dosimétrico principal. A sensibilidade à luz é em função do histórico de dose, como por exemplo, para uma dose acumulada de 2,0Gy, o sinal induzido pela luz do dia em 20 minutos de exposição a 300lux é equivalente ao sinal TL obtido com uma dose irradiada gama de 0,10mGy. Comparando a exposição à luz

incandescente com a luz amarela de intensidade de 300 a 450lux, inicialmente, a indução de fading é menor para a luz amarela, mas depois de 3 horas elas se equiparam. Em 10 minutos, sob as mesmas condições, a perda de sinal TL para exposição à luz fluorescente é de 83%, enquanto para incandescente é de 33%. Já para a luz amarela é de 16%. Esta sensibilidade a luz pode ser uma vantagem para aplicações dosimétricas OSL. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995)

Na Figura 1.28(A) é possível comparar o *fading* de luz induzida entre os dosímetros  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  e  $\text{LiF:Mg,Ti}$ , irradiados com 0,01Gy, de raios betas  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ , e expostos, subsequentemente, a uma luz fluorescente de 400lux durante 7 dias. Mais de 95% do sinal da alumina é perdido enquanto o LiF é mínima. Acredita-se que os 5,0% restantes de sinal TL observados várias horas após a exposição à luz visível sejam devidos à esta própria luz e não à radiação ionizante. Já na Figura 1.28(B) é mostrada a comparação entre os tipos de luz induzidas: fluorescente de 450lux, incandescente 300 lux e luz amarela de 300 lux. A exposição é feita depois dos dosímetros  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  serem irradiados com 0,01Gy de raios betas  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ . Como visto no parágrafo acima, depois de 3,0 horas elas se interceptam, contudo, a luz amarela apresenta menor perda, seguido da incandescente, e por fim a fluorescente, com maior desvanecimento do sinal em menor tempo. (MOSCOVITCH; TAWIL; SVINKIN, 1993)

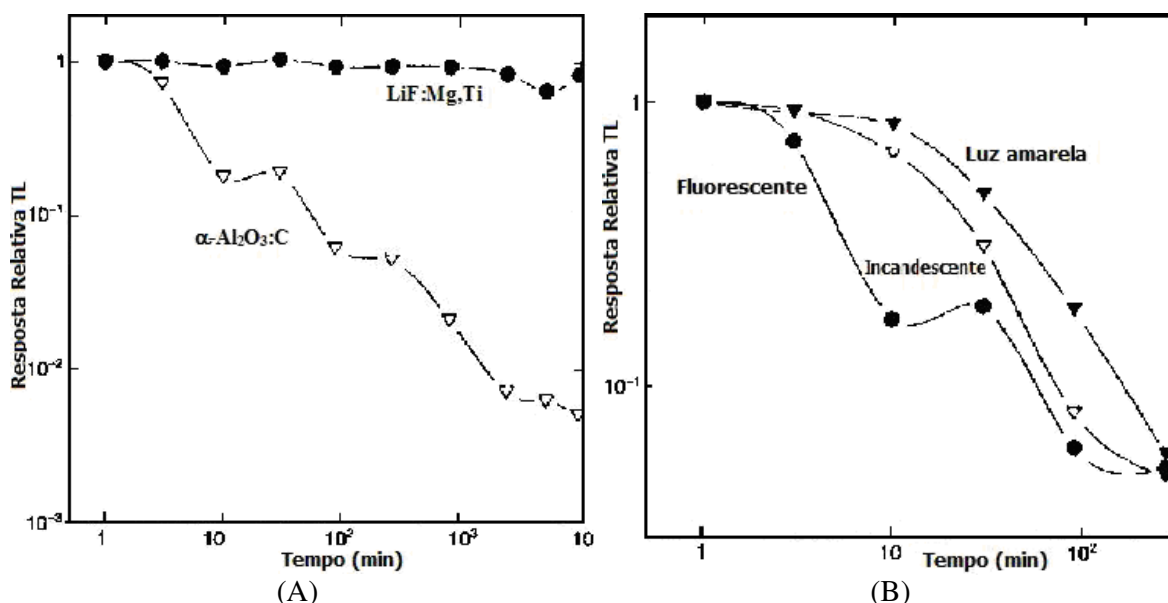


Figura 1.28 – Curvas representativas de resposta relativa TL: A) Comparação entre  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  e  $\text{LiF:Mg,Ti}$ . B) Comparação entre tipos de fontes de luz diferentes. (MOSCOVITCH; TAWIL; SVINKIN, 1993)

#### 1.2.2.4 APLICAÇÕES

O processo de refinar a alumina encontrada na forma de óxidos hidratados, nos componentes da bauxita, é econômico, tornando-se a sua principal forma de obtenção. O processo Bayer, geralmente, é o método empregado para refinar a bauxita. Dessa forma, é produzida a  $\alpha$ -alumina sem outras fases cristalinas quando por várias horas se aquece qualquer uma das aluminas hidratadas puras ou a  $\gamma$ -alumina a 1250°C ou mais. (CASTRO, 2009)

A alumina é usada principalmente para a obtenção de alumínio metálico, ajustando-se a certas normas de pureza, com propriedades físicas adequadas para a redução eletrolítica. Entre as muitas aplicações na indústria, destaca-se a dureza característica da  $\alpha$ -alumina, 9 na escala Mohs, que a torna apta como abrasivo. Também é empregada como componente para vidros de pouca dilatação térmica, de vidrados para porcelana e como matéria prima para fabricação de porcelanas dentárias. (CASTRO, 2009). A estrutura eletrônica do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é interessante na aplicação do material como substrato na fabricação de silicone em dispositivos microeletrônicos de safira (KIM; CHOE; WHANG, 1996).

A sinterização é o método mais antigo para a fabricação de cerâmicas, especialmente de tijolos, telhas, pisos, azulejos e utensílios. A sinterização de pós é também largamente aplicada na produção de refratários, polímeros, metais e de alguns tipos de materiais compósitos. Cerâmicas especiais se diferenciam das tradicionais porque, em sua maioria, são desenvolvidas para aplicações industriais específicas, como o nitreto de silício com aplicações que exigem altas temperaturas e resistência mecânica, como em paletas de turbinas, e as cerâmicas de alumina e zircônia como peças para velas de ignição e injeção eletrônica de automóveis.

Na dosimetria de radiações ionizantes, a alfa-alumina é aplicada para monitoração pessoal e ambiental, e monitoração *in vivo* na radioterapia e mamografia (AKSELRODA; BZTTER-JENSENB; MCKEEVERC, 2007). Nestas aplicações, a propriedade fotoluminescente do  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ , isto é, OSL, é a que mais se destaca.

Também são desenvolvidas novas aplicações, como um sistema de fibra óptica baseado na radioluminescência e luminescência opticamente estimulada (OSL) do  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  para medições de taxas de dose *in vivo* em tempo real na radioterapia e mamografia (MARCKMANN; ANDERSEN; AZNAR; BØTTER-JENSEN, 2006). Ou também, na

produção de novos dosímetros OSL nêutron-sensíveis apropriados, para monitoração pessoal (Yukihara; Mittani; Vanhavere; Akselrod, 2008).

### 1.3 TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS TL

Amostras de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  geralmente apresentam-se de forma longa, acicular, cortadas em tamanhos em forma de discos de aproximadamente 5,0mm de diâmetro e 1 mm de espessura. São produzidos outros tamanhos e formatos ( $5,0\text{-}20\text{mg.cm}^{-2}$ ) em substrato de alumínio. Após o crescimento, é aplicado ao material um único tratamento térmico a  $950^\circ\text{C}$ , para a remoção de qualquer carga elétrica das armadilhas profundas. O crescimento do cristal é realizado em uma atmosfera altamente redutora, na presença de grafite induzindo larga concentração de vacâncias de oxigênio (centros F e  $\text{F}^+$ ). O resultado final é um monocristal de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  de alta qualidade, dopado com 100 a  $5000\mu\text{g.g}^{-1}$  de carbono. Na forma de pó ele é triturado e os grãos são lavados primeiro com HCl, então água, depois secados ao ar quente, possibilitando a distribuição dos grãos para  $10\mu\text{m}$  para  $200\mu\text{m}$ . Grãos maiores que  $100\mu\text{m}$  são mais utilizados para a manufatura de materiais TL. (MCKEEVER; MOSCOVITCH; TOWNSEND, 1995).

É importante salientar que a forma de preparo das amostras até seu tratamento térmico pode variar de acordo com o propósito do experimento e aplicação. Por exemplo, podem ser submetidas a um tratamento térmico de pré-irradiação de  $1000^\circ\text{C}$  por 15 minutos sob atmosfera a ar (PRADHAN; DASH SHARMA; SHIRVA, 1996) ou crescer os cristais na forma acicular de 5,0mm de diâmetro e comprimento 500mm e cortá-los em discos de 1,0mm de espessura e ter todo o processo de recozimento e fundição sobre extremas condições redutoras na presença de grafite (AKSELROD; KORTOV; KRAVETSKY; GOTLIB, 1990).

#### 1.3.1 MANUFATURA DO PÓ

As propriedades dos pós incluem o tamanho e a distribuição de tamanhos (granulometria), forma, resistência mecânica, teor de contaminantes e densidade aparente, que inclui os poros dentro de cada partícula, e muitas destas, estão relacionadas com o modo de manufaturar o pó. A adaptabilidade de um material à fabricação por sinterização depende das propriedades do pó.

A distribuição do tamanho das partículas afeta as propriedades das amostras sinterizadas. Quando as amostras são produzidas, o volume da massa das esferas de mesmo tamanho empacotadas num sistema cúbico simples é usualmente ocupado 52% pelas próprias partículas e 48% pelos espaços entre as partículas. Dessa forma, de acordo com a finalidade, podem-se manter as amostras com partículas de mesmo tamanho ou adicionar partículas de menor tamanho, para tenderem a ocupar primeiros os espaços vazios. Então, ocorrerá uma redução do volume de vazios, apresentando maior densidade aparente que a de tamanho único. (CETEC-MG, 2009)

Na granulometria, o desenvolvimento de nanopartículas de alumina tem despertado grande interesse por parte dos pesquisadores, uma vez que materiais em nanoescala possuem grande dimensão de superfície, ideais para armazenamento de energia. Na escala nanométrica, tensão de superfície e efeitos eletromagnéticos locais permite a obtenção de materiais nanoestruturados mais duros. (CREMONA, 2009)

Dentre as tecnologias de pós existentes, a Sol-Gel e a Síntese Hidrotermal são algumas das técnicas utilizadas na produção de pós cerâmicos especiais, como a alumina. Também, entre os métodos de sínteses químicas na preparação destes pós encontram-se precursores poliméricos, precipitação, microondas e combustão. Estudos com o método de síntese utilizado para a produção dos pós de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , através de duas rotas de sínteses, Pechini e Sol-Gel mostraram-se eficientes para obtenção de materiais homogêneos e de alta pureza, através de rotas simples e de baixo custo. (CAMPOS; PIMENTEL; SANTOS; RIBEIRO; MELO)

Sejam os pós metálicos ou não-metálicos, podem ser produzidos por fratura mecânica e moagem. Há também a técnica de moagem de alta energia, como no trabalho realizado por Farias *et al* (2006) que após 10 horas de moagem os pós  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5\%molY}_2\text{O}_3$  foram consolidados por prensagem uniaxial a  $1500^\circ\text{C}$  por 1,0 hora, resultando numa redução e alargamento dos picos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  após análise por difração de raios X.

A moldagem de uma amostra em pó envolve técnicas de processamento, tais como prensagem ou consolidação, a fim de provocar um contato íntimo entre as partículas adjacentes e romper as películas superficiais. O método depende da forma do pó e de sua compressibilidade, que por sua vez, relacionam-se com o seu processo de produção do pó e sua resistência mecânica. Entre as técnicas de prensagem, existe a prensagem a frio em moldes, a prensagem isostática

dentro de um invólucro flexível num líquido sob alta pressão e a colagem, na qual a suspensão concentrada do pó é vertida num molde absorvente. (CETEC-MG, 2009)

### **1.3.2 TRATAMENTO TÉRMICO**

Um material pode ser submetido ao tratamento térmico para diversas finalidades, seja entre elas, o recozimento do material, de forma a liberar as armadilhas do material, tornando-o apto para reutilização, pode ser utilizado para propiciar a fusão dos grãos do material, como na sinterização, e para mudar as fases cristalinas do material. As temperaturas do tratamento térmico variam para cada material e para cada fim, assim como todo o procedimento adotado.

A estrutura e a morfologia do material sofrem modificações com a exposição ao calor, podendo obter mudança de fases cristalinas, como a da alumina gama para alumina alfa após intencionalmente submetê-la a um processo adequado para tal. Por conseguinte, todas estas modificações do material são diretamente relacionadas com a temperatura e a duração do processo. Para se ter a confirmação da alteração da fase é comum submeter o material a uma difração de raios X.

#### **1.3.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

No século XIX, o cristalógrafo britânico W. H. Miller desenvolveu um sistema de índices cristalográficos capaz de descrever também, planos e direções numa rede cristalina, e não apenas a descrição das posições atômicas numa célula unitária, muito embora esta informação já constitua uma descrição completa da estrutura cristalina. Desde então, devido a sua importante aplicação, as orientações de planos e direções numa rede cristalina são simbolicamente descritas por índices inteiros denominados *índices de Miller*.

Se o propósito do tratamento térmico é a alteração da fase cristalina da amostra, é comum que após procedimento a amostra seja submetida à difração de raios X. Neste processo é possível verificar os índices cristalográficos do material e compará-los com um modelo padrão internacional de forma a garantir se a estrutura cristalina está mesmo na fase desejada. Este modelo pode ser encontrado no banco de dados patentado de difrações de pós da JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) fundada em 1941, que em 1978 passou a

ser chamada de ICDD( *International Centre for Diffraction Data*). (SCAPIN, 2003 e CETEC-MG, 2009)

A difração é um fenômeno de espalhamento de ondas eletromagnéticas que ocorre quando uma onda encontra algum tipo de obstáculo ou fenda. Se a largura da fenda for da mesma ordem de grandeza do comprimento da onda, ocorrerá interferência e do outro lado da fenda surgirá uma mesma onda. Quando raios X incidem num cristal, estes são espalhados por cada átomo, produzindo ondas esféricas. Os raios X espalhados têm o mesmo comprimento de onda dos incidentes e resultam da aceleração e desaceleração de elétrons (efeito frenagem) cujo movimento foi alterado pelos raios X incidentes. Somando este fato, à regularidade da distribuição dos átomos num cristal, numa sequência ordenada e periódica, permite tratar este como uma rede de espalhamento tridimensional no conjunto de planos cristalográficos indexados por meio dos índices de Miller (hkl). Entre os raios refletidos ocorrerão interferências construtivas e destrutivas. A interferência construtiva dos raios X difratados ocorre quando a diferença na distância percorrida por duas ondas difratadas idênticas for um número inteiro de comprimentos de onda, de modo que as duas ondas estejam em fase. O espalhamento coerente dos raios X, de mesma energia da radiação incidente, por estes conjuntos de planos cristalinos (hkl), ocorre em um ângulo bem definido, denominado ângulo de Bragg. A condição é estabelecida pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.19)$$

Onde  $n$  é a ordem de difração, que normalmente considera-se 1,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  é a distância interplanar, e  $\theta$  é o semi-ângulo de difração medido em relação aos raios incidentes. Para compostos padrões, o  $d$  se encontra na tabela ICDD (JCPDS).

Num difratômetro de raios X, Figura 1.29, a amostra pode ser um sólido de superfície plana ou então um pó, a fim de se exporem todas as orientações possíveis do cristal ao feixe de raios X. Obtêm-se a constante  $\lambda$  pelo uso de radiação X filtrada, que é aproximadamente monocromática. Já  $d$  pode ter qualquer valor consistente com a estrutura cristalina. E  $\theta$  é o parâmetro variável, em função do qual se medem os picos de difração.



Figura 1.29 – Difratorômetro de raios X. (CETEC-MG, 2009)

Na alta colimação ou na baixa divergência angular do feixe de raios X na difratometria de pó as reflexões de Bragg em diagramas de difração possuem alargamentos instrumentais bem menores do que nos diagramas obtidos com difratômetros e fontes de raios X clássicas. Dessa forma, permitem-se resolver picos de Bragg poucos separados angularmente e, assim, investigar em condições mais favoráveis sistemas cristalinos de baixa simetria que dão geralmente diagramas de difração com muita superposição de linhas e, também, transições estruturais que envolvem pequenas deformações de células unitárias de alta simetria, como por exemplo, os primeiros estágios de transições contínuas entre estruturas com rede cúbica e tetragonal.

### 1.3.3 DOPAGEM

Os métodos de dopagem podem fazer uso de processos de homogeneização mecânica, de indução por energia, de reações químicas, entre outros. O processo de homogeneização por incremento gradativo do material dopante, na concentração desejada, pode ser feita através de mistura mecânica manual ou por um instrumento com o mesmo fim.

O implante de íons por energia pode produzir armadilhas de elétrons, armadilhas de lacunas, íons intersticiais e substituição de íons.

Sabendo da importância do processo de crescimento do material  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  para se obter propriedades dosimétricas de alta sensibilidade, Akselrod *et al* (1993) se baseou na formação

de um cristal ânion-defeituoso. A preparação foi feita com detectores em formato de discos de 5,0mm de diâmetro e 1,0mm de espessura que são crescidos pela fundição a 2050°C. A matéria prima usada foi o cristal coríndon crescido pelo método Verneuil com as impurezas demonstradas na Tabela 1.4. No final do estágio de produção, para uma estabilização, as amostras são recozidas no forno a ar a 950°C por 30 minutos, removendo os estresses decorrentes durante o crescimento, corte e moagem dos cristais. Também, armadilhas profundas responsáveis pela sensitização e a sensibilidade a luz do detector são esvaziadas. Já as amostras usadas para as medidas de TSEE não foram recozidas no forno a ar, mas depois da lavagem nos solventes foram tratadas em alto vácuo,  $10^{-4}$ Pa, a 500°C por 10 minutos. Um tratamento isócrono por 15 minutos a ar na temperatura entre 300-1400°C, com um intervalo de 100°C foi usado para investigar a difusão do oxigênio, contando as vacâncias de oxigênio e a profundidade das camadas da superfície que fazem parte dos processos de recombinação TSEE e TL.

Tabela 1.4 – Impurezas do cristal  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ . (AKSELROD; KORTOV; GORELOVA, 1993)

| Elemento              | Fe  | Si  | Mg  | Cu  | Cs | Cr | Ti | Ni | C        |
|-----------------------|-----|-----|-----|-----|----|----|----|----|----------|
| Concentração<br>(ppm) | 0,8 | 4,1 | 1,2 | < 2 | 29 | 10 | 10 | 5  | 100-5000 |

### 1.3.3.1 SINTERIZAÇÃO

Em um estudo da alumina microparticulada dopada com carbono é possível perceber que a metodologia empregada durante a sinterização é um fator determinante para o favorecimento das características dosimétricas. Para as amostras  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  sinterizadas a 1650°C em forno de grafite em atmosfera de argônio não obteve-se características dosimétrica. Enquanto que a alumina sinterizadas a 1650°C em forno tipo caixa em atmosfera normal durante 1,0 e 3,0 horas apresentaram características TL satisfatórias. Contudo, quando as mesmas foram submetidas a 5,7 e 10 horas percebeu-se diminuição das propriedades TL à medida que se aumentou o tempo de sinterização. (SILVA, 2001)

Para investigar um mecanismo que melhor explicasse as reações de formação dos ânions-defeituosos dos cristais de alta sensibilidade  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  desenvolvido por Akselrod *et al* (1990)

aluminas dopadas com carbono foram submetidas a tratamentos térmicos em diferentes atmosferas ( $O_2$ , Ar, Ar +2%  $H_2$  ou Ar + 5%  $H_2$ ) a 1450°C por 2,0 horas em um forno tubular horizontal. As amostras tratadas em atmosfera redutoras (Ar, Ar +2%  $H_2$ ) não tiveram suas propriedades TL e ópticas notadamente afetadas. Ao contrário, nas atmosferas oxidantes tiveram redução de 2 vezes na magnitude dos picos principais (a -13°C e 177°C) além do aparecimento de outros picos, cerca de 107°C, 137°C e 257°C. O uso da atmosfera redutora Ar + 5%  $H_2$  foi para estudar a reversibilidade dos efeitos dos cristais oxidados. Neste caso percebeu-se ligeira melhora nos picos principais e diminuição dos picos adicionais. O espectro de emissão TL foi similar aos cristais oxidados (565, 695 e 740nm). (MOLNÁR *et al*, 2000)

### 1.3.3.2 FENÔMENO DA SINTERIZAÇÃO

A sinterização é um fenômeno de caráter universal e se realiza quando as partículas micrométricas ou submicrométricas do pó estão em estreito contato entre si, submetidos a uma temperatura que supera aproximadamente 80% da temperatura de fusão do material tal que seja suficientemente alta para produzir a união por coalescência, isto é, pela fusão de superfícies adjacentes. Contudo, se a temperatura do ambiente ultrapassar o ponto de fusão de algumas partículas, a sinterização pela formação de uma fase líquida acontecerá. Em ambas as situações para que a sinterização ocorra é necessário que o sistema de partículas esteja o mais empacotado possível e que os vazios existentes entre elas sejam também, no máximo, micrométricos.

Para realizar a sinterização, fornos com temperaturas muito altas, no caso de cerâmicas entre 900 a 2000°C, são utilizados, geralmente, sob uma atmosfera controlada ou protetora. O processo pode ser submetido a uma atmosfera redutora com a purga, limpa de  $O_2$  do ambiente, feita por gases  $N_2$  e  $H_2$ , ou com a atmosfera ao ar, com presença de  $O_2$ .

Portanto, dentre todos os fatores que influenciam o processo de sinterização, pode-se dizer que ele é controlado pelas propriedades características do compacto (densidade a verde, estrutura de poros, tamanho e distribuição de partículas), pela atmosfera de sinterização (oxidante, redutora ou inerte), pela pressão, pela temperatura (incluindo as taxas de aquecimento e resfriamento) e pelo tempo de permanência na temperatura de sinterização (patamar). (SÁ; MORAES, 2004)

A sinterização de um material provoca usualmente muitas mudanças nas suas propriedades, como nas cerâmicas, que aumenta a resistência mecânica, a condutividade térmica e muitas vezes, possibilita a produção de peças transparentes ou translúcidas.

Quando um material está submetido a um processo de sinterização é importante saber o comportamento dos grãos e dos seus contornos na estrutura do material. O grão é a região monocristalina e delimitada num agregado policristalino e os contornos de grãos são as imperfeições superficiais que separam cristais de diferentes orientações neste agregado.

A Figura 1.30 representa a partícula antes e o processo durante as três etapas da sinterização: inicial, intermediária e final. Na fase inicial, quando chega à temperatura necessária para que o fenômeno de formação de "pescoços" ocorra entre um sistema de partículas em contato. Na fase intermediária, a área de contato entre as partículas aumenta e os poros começam a ser suavizados, não existindo poros fechados nesta etapa. A fase final da sinterização começa quando a densidade real do material é 92% de sua densidade teórica. Neste estágio, os poros são fechados, não se comunicam entre si, e estão localizados no contorno de grão. A densificação completa ocorre quando todos os poros são fechados. (CETEC-MG, 2009)

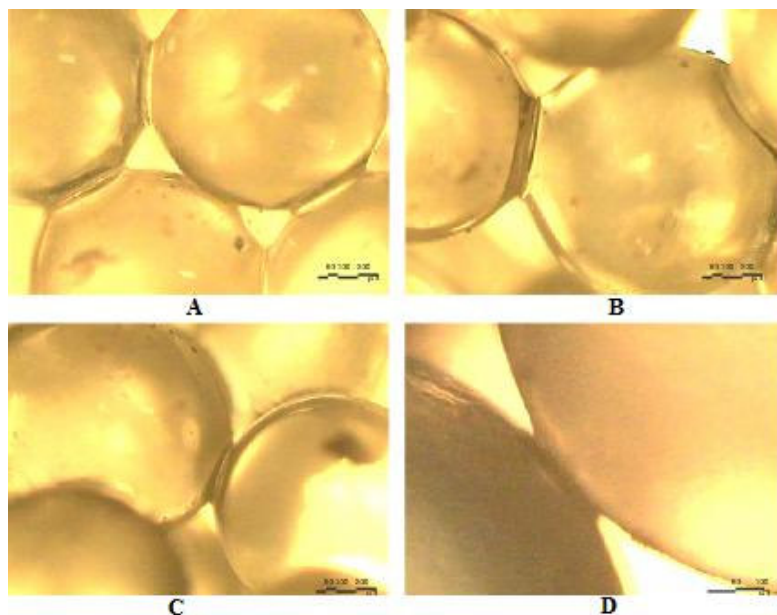


Figura 1.30 - Desenvolvimento da microestrutura no processo sinterização: A) Amostra antes da sinterização. B) Fase inicial da sinterização: inicia-se a formação de "pescoços". C) Fase intermediária da sinterização: a área de contato entre as partículas aumenta e os poros começam a ser suavizados. D) Fase final da sinterização: os poros são fechados e localizam-se no contorno do grão. (CETEC-MG, 2009)

Dessa forma, a Figura 1.30 demonstra o desenvolvimento da microestrutura no processo de sinterização, onde partículas individuais com poros abertos e interconectados coalescem formando uma microestrutura final de grãos com a porosidade localizada no contorno de grão.

A densidade real é dada pela massa dividida pelo volume do corpo, e a densidade teórica é dada pela massa dos átomos da célula unitária dividida pelo volume da célula unitária.

Durante a reação de sinterização, os átomos do material podem se difundir mais rapidamente ao longo do contorno do grão do que no seu interior, no seu volume, por estarem submetidos a restrições menores nos contornos, que possuem muitos vazios que propicia os deslocamentos dos átomos para se difundirem, além de precisar de menor energia de ativação que a necessária para difusão no volume.

Num metal policristalino, a soma das áreas dos contornos de grãos é, muitas vezes, maior do que a soma das áreas das superfícies do corpo e formam uma rede por toda a amostra. Em geral, quanto menor o tamanho do grão, maior é a área dos contornos e maior é a importância dos contornos no processo.

A difusividade da reação de sinterização depende da energia de ativação e temperatura. A difusão no contorno de grão predomina para baixas temperaturas, definida pela energia de ativação. Para temperaturas mais elevadas há uma maior mobilidade dos átomos e a difusão volumétrica passa a ser predominante, pois a energia de ativação passa a ser um caráter secundário.

O processo de sinterização é não-linear e a fase final caracteriza-se pelo crescimento de grãos e surgimento de poros fechados e isolados no contorno do grão. Dessa forma, a estrutura não é mais composta de partículas isoladas em contato, mas de grãos contendo poros isolados nos seus contornos.

Para escolher o método de sinterização em que o material vai ser submetido é importante conhecer suas propriedades. Dessa forma, submetendo este material a um tratamento térmico, como a sinterização, poderá haver um aumento do tamanho médio de grão, cujo processo é denominado crescimento de grão. Os grãos livres de deformação continuarão a crescer, se o material é deixado a uma temperatura elevada. Quando os grãos crescem em tamanho e decrescem em número, a área do contorno de grão diminui e, assim, a energia de superfície  $\gamma$

decrece. Um exemplo disso é a sinterização da alfa-alumina que em temperaturas superiores a 1600°C, leva ao crescimento exagerado dos grãos de alumina, reduzindo muito a resistência mecânica da peça de cerâmica.

O fenômeno de crescimento exagerado de grão ocorre quando o grão cresce tão rapidamente que ultrapassa os poros, que ficam presos dentro do grão. Consequentemente, estes não serão fechados, pois os processos difusionais são extremamente lentos e a amostra não densificará. A separação entre contornos e poros não possibilita a densificação porque poros no interior do grão não serão eliminados. Alguns materiais cerâmicos, como a alumina, apresentam este fenômeno, como representado na Figura 1.31. Portanto, para minimizar a ocorrência deste fenômeno em amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  normalmente adiciona-se 1% de óxido de magnésio (MgO). Estas partículas de MgO ficam localizadas no contorno de grão e funcionam como "pinças" que impedem o crescimento dos grãos da alumina. Assim, os poros localizados no contorno de grão possibilitam a densificação, pois os grãos que crescem pressionam o poro, que pode ser fechado pela difusão dos gases do seu interior para os contornos de grão. (CETEC-MG, 2009)

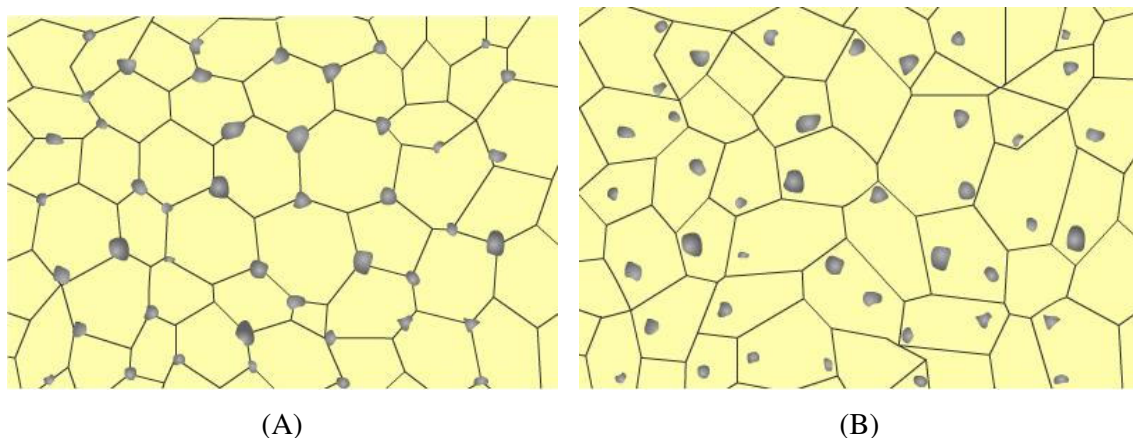


Figura 1.31 - Relação contorno de grão-poros. A) Poros localizados no contorno do grão. B) Poros dentro do grão. (CETEC-MG, 2009)

### 1.3.3.3 MECANISMOS DE SINTERIZAÇÃO

A energia livre total, responsável pela força impulsora da sinterização, está relacionada com o quociente da área superficial pelo volume da partícula, que depende da forma da partícula e, em geral, esta razão varia inversamente com o diâmetro da partícula. Assim, a energia

disponível para a reação de um grande número de partículas finas é maior do que a de um número menor de partículas maiores ou a de um bloco sólido de igual volume, porque quanto maior a partícula (grão), menor é a relação área/volume da partícula e menor é a tendência à sinterização.

Os mecanismos de sinterização levam em consideração o material em que se é composta a amostra. Para materiais monofásicos, I. Frenkel propôs um modelo para o surgimento e crescimento de um "pescoço" entre esferas de vidro isotrópicas de mesmo raio. Esta transferência de massa ocorre por fluxo viscoso, que é o movimento macroscópico de massa que escorre e difere da difusão, onde o fluxo ocorre em escala atômica. Dessa forma, este crescimento do pescoço dependerá da relação de duas propriedades: a tensão superficial e a viscosidade do vidro, como são demonstrados na equação 1.20:

$$\frac{x^2}{r_0} = \frac{3\gamma}{2\eta}t \quad (1.20)$$

Onde  $x$  é raio do pescoço,  $r_0$  é o raio da partícula,  $\gamma$  é tensão superficial,  $\eta$  é a viscosidade e  $t$  é o tempo.

Como pode ser visto na Figura 1.32(A), a formação do pescoço considera duas possibilidades: (1) não ocorre contração, pois a formação do pescoço se dá por evaporação na região da fronteira entre as partículas, e (2) ocorre contração porque a formação do pescoço se dá pelo transporte de material das duas esferas (aproximação dos centros das duas esferas). Este último pode ser explicado pela alta concentração de lacunas na região do pescoço, principalmente nas regiões de curvatura negativa. Consequentemente, os átomos do volume e da superfície das partículas se moveriam para o pescoço, aumentando a área de contato.

A velocidade com que varia o volume do pescoço é uma indicação da velocidade de sinterização e é determinada pela velocidade com que os átomos se movem para a região do pescoço. Os mecanismos de transporte de massa, no processo de sinterização por fase sólida de materiais monofásicos II, evaporação/condensação, escoamento viscoso, difusão superficial, difusão volumétrica, difusão pelo contorno de grão são representados na Figura 1.32(B).

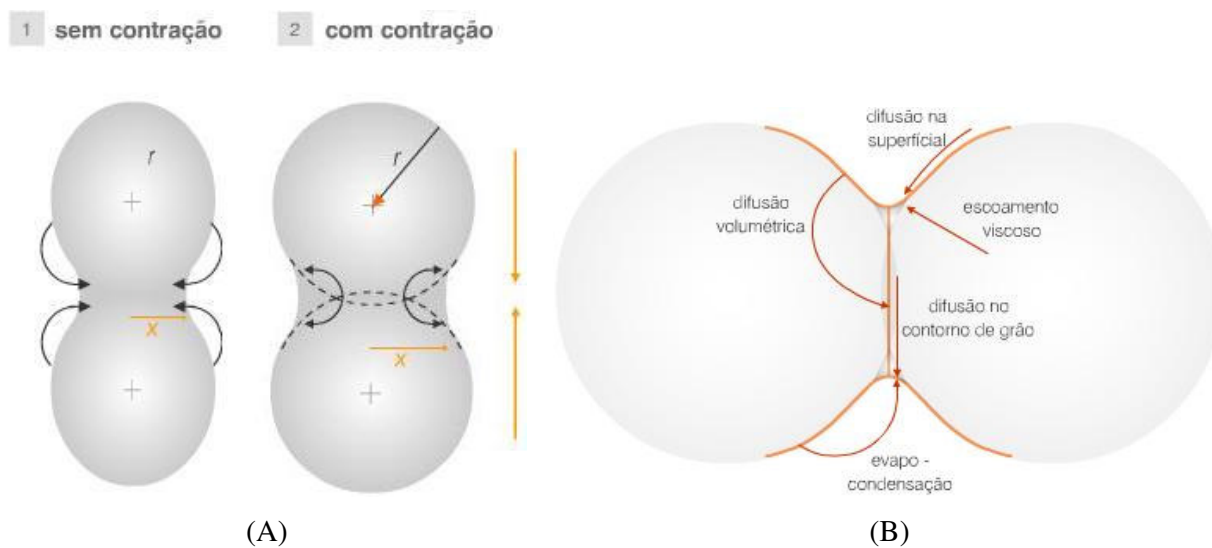


Figura 1.32 – A) Mecanismos de sinterização I. B) Mecanismos de sinterização II (CETEC-MG, 2009)

A evapo-condensação é a evaporação, a partir da superfície convexa de uma partícula e condensação na superfície côncava do pescoço, não ocorrendo contração entre as partículas. Este tipo de sinterização é pouco comum em materiais cerâmicos.

Na difusão da superfície para a região do pescoço também não ocorre contração entre as partículas. A difusão pelo contorno de grão envolve a remoção de matéria ao longo do contorno e deposição na interseção dos contornos com a superfície do pescoço. Há um transporte de poros via contornos de grão com o prosseguimento da sinterização. Este mecanismo é dominante para a densificação na maior parte dos cerâmicos, como por exemplo, a alumina. Já o mecanismo de difusão pelo volume, processo que produz contração volumétrica, geralmente fica restrito a estrutura de defeitos nos cerâmicos, e são os mais comuns em sinterização. (SÁ; MORAES, 2004)

Os mecanismos de transporte de massa são: por escoamento viscoso, onde a superfície ou toda a partícula encontra-se num estado de líquido de alta viscosidade, resultado do escoamento de material para o pescoço macroscopicamente e por difusão atômica, que pode ocorrer por difusão volumétrica, a partir da região de contato entre partículas para o pescoço e por difusão no contorno de grão entre as partículas.

Para descrever o crescimento do pescoço, de forma prática, relacionando-o com a contração linear,  $\frac{\Delta l}{l_0}$ , como mostra a equação 1.21 e 1.22:

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{h}{r} \quad (1.21) \qquad \Delta l = |l - l_0| \quad (1.22)$$

Onde,  $l$  é a dimensão final da amostra,  $l_0$  é a dimensão inicial,  $h$  é o raio do pescoço e  $r$  é o raio da partícula.

A sinterização com fase líquida em sistemas polifásicos é fortemente não-linear, tanto no tempo, tanto na contração da amostra. Contudo, a presença de uma segunda fase pode acelerar o transporte de massa porque pode transportar muito mais material em muito menos tempo, se comparado com os processos difusionais que são em escala atômica.

#### 1.3.3.4 NOVAS TÉCNICAS

Várias técnicas têm sido testadas para o processo de sinterização, como o uso de raios *laser* e microondas. No caso do *laser*, o feixe é dirigido para o pó do material que sinteriza e forma a camada inicial, adicionando outra camada de pó que também é aquecida pelo *laser* e sinteriza, formando camadas sucessivas. Na técnica de microondas, a amostra é exposta à radiação de microondas produzindo o aquecimento e a sinterização das partículas, ocorrendo dessa forma, um aquecimento uniforme, pois cada partícula individualmente absorve a radiação de microondas.

As técnicas de sinterização também podem utilizar os líquidos ou os gases que ativem o processo ao criar caminhos rápidos de transporte de massa. Também, o mesmo ocorre com a adição de pequenas quantidades (<1%) de pós de metais de transição, como o níquel (Ni) e o paládio (Pd), ao tungstênio (W) ou molibdênio (Mo).

A técnica de prensagem a quente é utilizada para se obter a sinterização de peças cerâmicas em temperaturas muito menores com a utilização de altas pressões. Na Figura 1.33 é apresentado um gráfico da sinterização, em diferentes temperaturas e diferentes pressões, da alumina,  $Al_2O_3$ , cujo ponto de fusão é de 2054°C. A mesma densidade final pode ser atingida em temperaturas menores se aumentarmos a pressão (valores em MPa). (CETEC-MG, 2009)

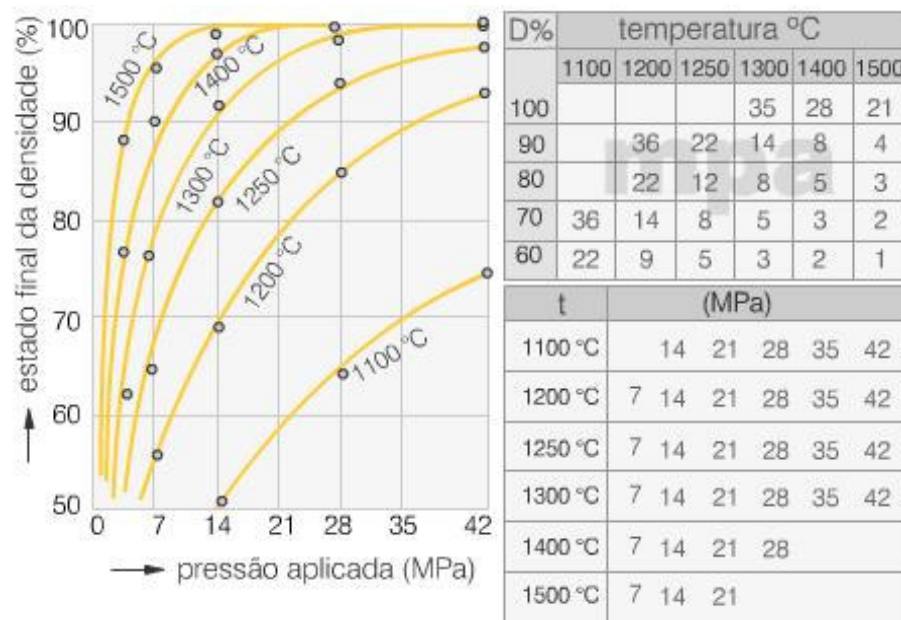


Figura 1.33 - Pressão e temperatura na sinterização da alumina. (CETEC-MG, 2009)

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

A investigação dos cristais de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), também denominada alumina, foi realizada a partir das análises do comportamento fluorescente de dois tipos de aluminas (nano e micro), com porcentagens variáveis do Carbono de alta pureza, sinterizadas em quatro procedimentos diferentes. Foram aplicadas diversas doses de radiação gama e ultravioleta, separadas em grupo, medidas em sistemas de Fotoluminescência (OSL) e Termoluminescência (TL).

### 2.1 MATERIAL

Dois tipos de materiais de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram empregados, com granulometria e purezas diferentes:

- Alumina microparticulada, com pureza de 99,999%, na fase gama ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), com tamanho médio de 110 $\mu\text{m}$  dos grãos, da fabricante Alfa Aesar.
- Alumina nanoparticulada, com 99,0% de pureza, na fase alfa ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), com tamanho médio de 80-100 nm dos grãos, da fabricante Nanum Nanotecnologia.

O material dopante utilizado nos experimentos foi o Carbono de alta pureza da fabricante Carbono Lorena Ltda. obtido na forma de placa grafite e desbastado posteriormente no laboratório para ser homogeneizado com a alumina na forma de pó. A Tabela 2.1 corresponde às especificações técnicas fornecida pela fabricante do carbono.

Tabela 2.1 – Especificações técnicas do carbono. (CARBONO LORENA, 2010)

| <b>GRAFITE GRADE 2158</b>            |              |                                            |
|--------------------------------------|--------------|--------------------------------------------|
|                                      |              | <b>Unidade</b>                             |
| <b>Densidade Aparente</b>            | <b>1,82</b>  | <b>g / cm<sup>3</sup></b>                  |
| <b>Dureza</b>                        | <b>65</b>    | <b>Shore</b>                               |
| <b>Resistência a Flexão</b>          | <b>58</b>    | <b>MPa</b>                                 |
| <b>Resistividade Elétrica</b>        | <b>1.400</b> | <b><math>\mu\Omega\cdot\text{m}</math></b> |
| <b>Teor de Cinzas</b>                | <b>0,15</b>  | <b>%</b>                                   |
| <b>Tamanho Médio do Grão</b>         | <b>10</b>    | <b><math>\mu\text{m}</math></b>            |
| <b>Porosidade</b>                    | <b>8</b>     | <b>%</b>                                   |
| <b>Nota: material eletrografite.</b> |              |                                            |

## 2.2 TRATAMENTO TÉRMICO

A alumina na fase gama foi tratada termicamente para que mudasse sua fase cristalina para a fase alfa, possuindo assim, maior estabilidade termodinâmica. Dessa forma, a fim de modificar a fase gama da estrutura cristalina da alumina de alta pureza para a fase alfa foi realizado um tratamento térmico a 1300°C em atmosfera ao ar, com patamar de 2,0 horas na temperatura no forno tubular Linderberg, com o termopar tipo B de Platina-Ródio, com a velocidade de aquecimento de 10°C por minuto para a amostra  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  da fabricante Alfa Aesar.

Após tratamento o material foi submetido a uma difração de raios X para fazer uma análise cristalográfica e compará-la com o espectro padrão da alumina na fase alfa do banco de dados JCPDS (ICDD). A análise é feita a partir de um programa Peak Search que a partir de algoritmos específicos registra os picos, a intensidade e o d-value, que corresponde a distância interplanar dos planos que difratam (distância *Miller*, referente a lei de *Bragg*), possibilitando a comparação com os padrões de fase de cada elemento da tabela JCPDS.

A configuração do difratômetro usado é theta-theta, cuja amostra permanece estacionária enquanto o tubo de raios X e o detector estão rotacionando ao seu redor. O ângulo formado entre o tubo e o detector é 2theta ( $2\theta$ ). A sua especificação é fabricação Rigaku, modelo DMAX ÚLTIMA automático, com goniômetro  $\theta$ - $\theta$  e tubo de raios X de cobre.

## 2.3 HOMOGENEIZAÇÃO E PRENSA

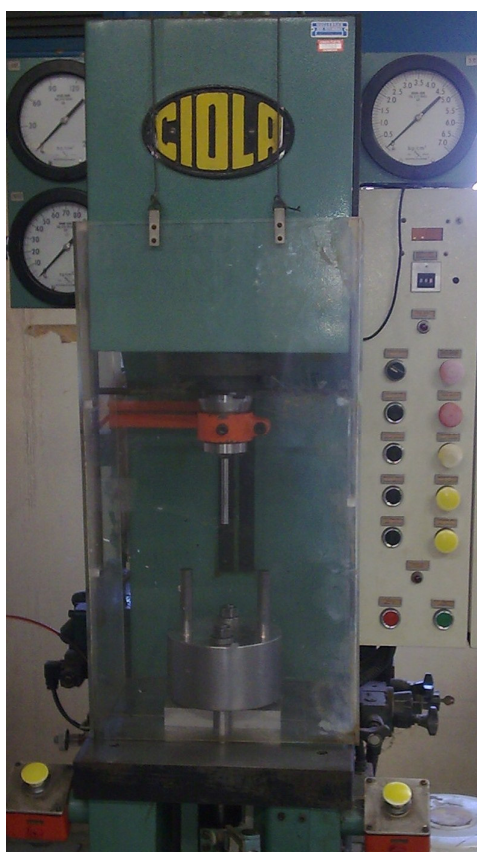
As aluminas foram misturadas com Carbono de alta pureza pelo processo de homogeneização, por incremento gradativo do material dopante na matriz  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  através de mistura mecânica manual. Estas medidas foram feitas pela Balança Bel Engineering de alta precisão (5 dígitos).

Inicialmente, definiram-se duas porcentagens (0,05 e 1%) de concentração do material dopante nas amostras nano e micro da alumina. Após análises dos primeiros resultados, os estudos de porcentagens na alumina micro foram estendidos. As dopagens preparadas durante todo o processo encontram-se na Tabela 2.2.

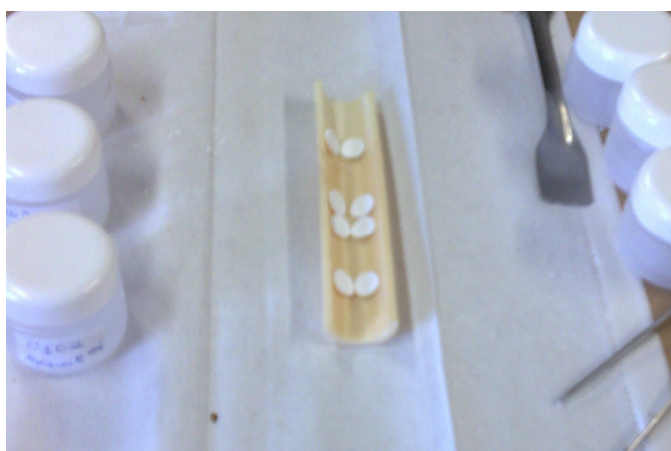
Tabela 2.2 – Diferentes porcentagens preparadas com o dopante Carbono

| Material                             |       | Dopante Carbono (%C) |      |     |   |   |   |    |
|--------------------------------------|-------|----------------------|------|-----|---|---|---|----|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Micro | 0,005 | 0,01                 | 0,05 | 0,1 | 1 | 2 | 5 | 10 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Nano  | -     | -                    | 0,05 | -   | 1 | - | - | -  |

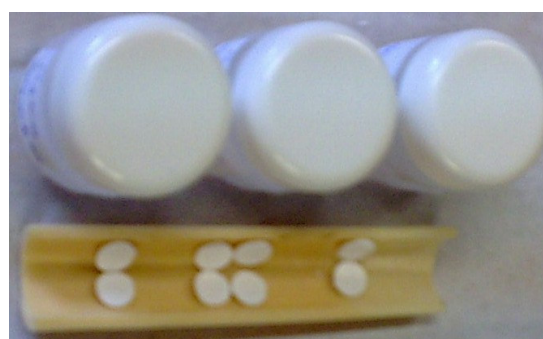
As amostras em pó foram prensadas a 600MPa, no equipamento modelo padrão de prensa tipo “C” modificado segundo projeto do CDTN-MG, pela Ângelo Ciola & Filhos, como ilustra a Figura 2.1(A). Após prensagem, formam-se pastilhas cilíndricas, demonstradas nas Figuras 2.1(B) e 2.1(C).



(A)



(B)



(C)

Figura 2.1 – A) Equipamento utilizado para prensagem das amostras. B) e C) As amostras prensadas cilíndricas foram divididas em grupos e colocadas em suporte de alumina para sinterização.

Dentre as modificações da prensa, foi obtida punção inferior fixo, com a matriz flutuante de compactação resultando no chamado duplo efeito, isto é, graus idênticos de compactação, tanto na região superior, quanto na região inferior da pastilha, evitando-se assim que as pastilhas fiquem cônicas após a sinterização. Dessa forma, consegue-se obter um menor gradiente de densidade ao longo da pastilha, como mostra a Figura 2.2. (FERREIRA, 1999; FERREIRA, 2000)

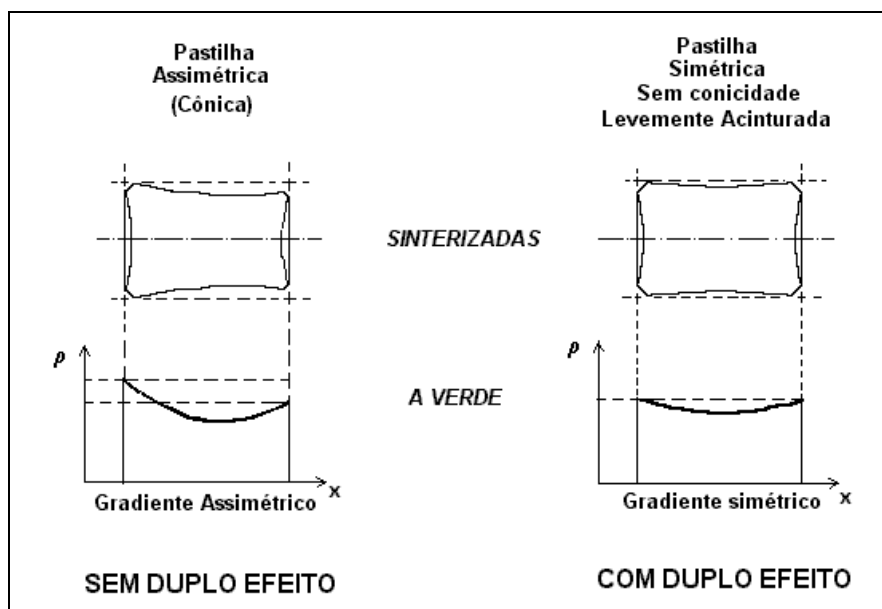


Figura 2.2 – Diferença entre as formas de prensagem e a simetria do gradiente da amostra. (FERREIRA, 2000)

A dimensão média inicial do primeiro grupo das pastilhas verdes inteiras era 0,19cm de altura e 1,1cm diâmetro com 0,4g de massa.

Depois, para extensão dos estudos da alumina micro, na preparação de novos lotes definiu-se que as pastilhas teriam espessura mais fina, para possibilitar um aquecimento mais homogêneo durante a leitura, e assim, menor perda do sinal gerado com a radiação (UV-VIS) emitida do interior do material, reduzindo assim as dimensões para uma média de 0,07cm de altura, mantendo o diâmetro de 1,1cm, com 0,20g de massa.

Estas amostras foram divididas em grupos de acordo com a porcentagem de dopagem e o tipo de material da alumina (nano ou micro), sendo armazenadas em seus respectivos potes, Figuras 2.2(B) e 2.2(C).

## 2.4 SINTERIZAÇÃO

Uma das finalidades da sinterização é o aumento da resistência mecânica do material. Mas é a significativa melhora do sinal TL que se obtêm ao sinterizar o óxido de alumina em atmosfera redutora, na presença do dopante Carbono que se enfatiza sua finalidade na literatura. Este desempenho do comportamento TL é resultante da indução à formação de cristais ânion-defeituosos com a impureza dos centros aprisionadores de buracos.

Dessa forma, cada grupo de pastilhas foi sinterizado dentro de um método diferente, obtendo amostras monolíticas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  dopadas. A contribuição de cada método na resposta TL foi analisada.

As pastilhas foram colocadas em suportes (botes) de alumina, Figuras 2.2(B) e 2.2(C), por suportarem temperatura alta, além do fator favorável de serem do mesmo material.

As condições das sinterizações estão representadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Condições de sinterização.

| Sinterização   | Condições de Sinterização |                    |                               |                       |                                                   |
|----------------|---------------------------|--------------------|-------------------------------|-----------------------|---------------------------------------------------|
|                | Temperatura<br>(°C)       | Duração<br>(Horas) | Atmosfera                     | Forno                 | Purga                                             |
| 1 <sup>a</sup> | 1300                      | 02                 | Redutora<br>(H <sub>2</sub> ) | Tubular<br>Linderberg | 30 min – N <sub>2</sub><br>1H30m – H <sub>2</sub> |
| 2 <sup>a</sup> | 1600                      | 02                 | Redutora<br>(H <sub>2</sub> ) | Tubular<br>Linderberg | 30 min – N <sub>2</sub><br>1H30m – H <sub>2</sub> |
| 3 <sup>a</sup> | 1600                      | 02                 | Ao ar<br>(O <sub>2</sub> )    | Tubular<br>Linderberg | N.A.*                                             |
| 4 <sup>a</sup> | 1700                      | 02                 | Redutora<br>(H <sub>2</sub> ) | Tubular<br>ROM        | 30 min – N <sub>2</sub><br>1H30m – H <sub>2</sub> |

\*N.A. = não se aplica.

As sinterizações em atmosfera redutora foram antes purgadas, retirando o O<sub>2</sub>, com fluxo de nitrogênio (N<sub>2</sub>) por 30 minutos e de 1,0 hora e 30 minutos com o hidrogênio (H<sub>2</sub>) com vazão média de 2,0L.min<sup>-1</sup>, antes de ligar o forno. Durante todo o processo de aquecimento, patamar

e resfriamento do forno mantiveram-se na atmosfera redutora com  $H_2$  de alta pureza. Na sinterização oxidante (ao ar) não se aplica a purga.

O forno usado para as sinterizações a 1300°C e a 1600°C foi o Linderberg, com o termopar tipo B de platina(Pt)-ródio(Rh). Já o usado para 1700°C foi o forno fabricado no CDTN, com resistência de molibdênio (Mo), com o termopar de tungstênio(W)-ródio(Rh), W-5% Rh/W-26%Rh. Ambos são tubulares e tiveram suas taxas de aquecimento a 10°C.minuto<sup>-1</sup>.



(A)



(B)



(C)

Figura 2.3 – 4º Método de sinterização da Tabela 4.2. A) Controlador do forno. B) Sistema de gás interligado ao forno. C) Forno aquecido a 1700°C.

O 4º método de sinterização da Tabela 2.3 está representado pelo controlador modelo AN2312, da fabricante Analógica Instrumentação e Controle Ltda, estabilizando no patamar da temperatura, Figura 2.3(A), o sistema de gás interligado ao forno, Figura 2.3(B) e o forno aquecido a 1700°C, Figura 2.3(C).

As pastilhas sinterizadas foram novamente reagrupadas por cada método submetido. Posteriormente, estas pastilhas inteiras foram cortadas em quatro partes, aproximadamente iguais, com o equipamento Isomet Low Speed 5aN da fabricante Buehler. Parte dos corpos de prova foi separada para moagem no graal de Agatha para preparação das amostras a serem estudadas para dosimetria OSL, e parte foi destinada aos estudos dosimétricos TL, mantendo-as na forma de pastilhas.

## 2.5 GRUPOS DAS AMOSTRAS

Cada grupo de amostras foi submetido a um diferente método de manufatura. O resumo final dos grupos das amostras da alumina alfa é apresentado na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Descrição dos tipos dos grupos para cada denominação de método.

| Denominação                                                    | Descrição                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Material da matriz</b><br>(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 1: Alumina microparticulada , 99.999% de pureza, na fase gama ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), da fabricante Alfa Aesar, submetida ao tratamento térmico para alteração da fase cristalina para fase alfa.<br>2: Alumina nanoparticulada, 99,0% de pureza, na fase alfa ( $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), da fabricante Nanum Nanotecnologia. |
| <b>Concentração do Dopante (C)</b>                             | A: 0.05%      C: 0,01%      E: 2%      G: 10%<br>B: 1%      D: 0,1%      F: 5%      H: 0,005%                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <b>Procedimento da Sinterização</b>                            | 1: 1300°C, na atmosfera redutora com H <sub>2</sub> , 2 horas de patamar.<br>2: 1600°C, na atmosfera redutora com H <sub>2</sub> , 2 horas de patamar.<br>3: 1600°C, na atmosfera ao ar, 2 horas de patamar.<br>4: 1700°C, na atmosfera redutora com H <sub>2</sub> , 2 horas de patamar.                                                                              |

## **2.6 PARÂMETROS DE IRRADIAÇÃO**

O cristal TLD-100 foi usado durante os experimentos como amostra de referência para analisar e comparar resultados de intensidade TL com os cristais de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nos campos de radiação gama e UV.

Para o estudo dosimétrico TL e OSL, as amostras foram submetidas a métodos diferentes de irradiação. irradiação UV

A irradiação com fonte ultravioleta foi usada nos testes iniciais. Usando uma lâmpada fluorescente comercial UV de potência 8W numa estrutura fechada montada no Laboratório de Materiais e Combustível Nuclear, nas dependências do CDTN, Belo Horizonte, as amostras foram expostas em períodos de tempo controlado.

### **2.6.1 IRRADIAÇÃO GAMA**

As irradiações foram realizadas no Laboratório de Calibração de Dosímetros do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN. Foi preciso o uso de dois irradiadores de fonte de cézio-137, com energia de 662keV, para que se conseguissem as faixas de doses necessárias para o teste de linearidade e limiar de detecção. As irradiações realizadas na faixa de 0,01 a 0,5mGy usaram o irradiador da fabricante Burchler GmbH, modelo OB6/4.84, com a fonte de cézio-137 com atividade inicial de 75GBq na data 30/12/1999. Para doses acima, o irradiador da fabricante Steuerungstechnik & Strahlenschutz GmbH, STS Irradiators, modelo OB85/3 com uma fonte de cézio-137 com atividade inicial de 740GBq na data 21/09/1999, como mostra a Figura 2.4.

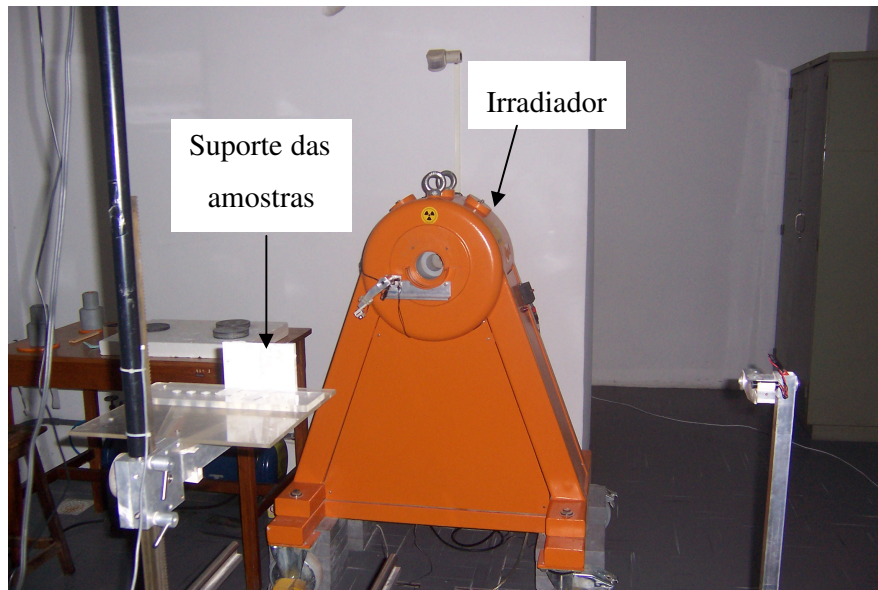


Figura 2.4 – Setup de configuração da irradiação das amostras com gama, fonte de cézio-137.

## 2.6.2 IRRADIAÇÃO COM RAIOS X

Para as irradiações com raios X, foram utilizadas as energias efetivas relativas aos espectros da ISO da série N, por serem mais filtrados, sendo eles: N40 (33keV), N60 (48keV), N80 (65keV) e N120 (100keV). A calibração da câmara de ionização seguiu-se os protocolos da qualidade estabelecidos pela ISO 4037.

As irradiações com raios X para estudo de dependência energética das aluminas micro foram realizadas no Laboratório de Calibração de Dosímetros do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN. O equipamento de raios X diagnóstico usado foi Pantak Seifert 320kV. A câmara de ionização utilizada no processo de calibração dos feixes foi a câmara padrão do Laboratório de Raios X, da fabricante Radcal Corporation, modelo RC6, S/N 16951, acoplada em um eletrômetro da Keithley, modelo 6517, S/N 1138780. A incerteza de todo o processo de qualidade dos feixes é de  $\pm 8\%$ .

## 2.6.3 METODOLOGIA TL

### 2.6.3.1 RECOZIMENTO

O tratamento térmico de recozimento é utilizado com a finalidade de reutilizar os materiais TL, liberando qualquer elétron preso às armadilhas da estrutura molecular, provocadas pelo dopante. Este tratamento consiste em aquecer o material a temperaturas controladas durante determinado intervalo de tempo, seguido de rápido resfriamento para temperatura ambiente.

Inicialmente, o tratamento térmico aplicado nos testes preliminares foi:

- As amostras do TLD-100 tiveram seu tratamento térmico na própria leitora termoluminescente a 300°C, com taxa de aquecimento de 10°C por segundo.
- As amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  foram tratadas no forno a 400°C, mantendo neste patamar por 3 horas, sendo aquecidas no forno à taxa de 10°C por segundo.

Após testes de comparação entre métodos de tratamento da alumina, percebeu-se que a diferença de duração de tempo no patamar não causou diferença nos resultados, simplificando o procedimento. A partir de então, também se alterou a metodologia do tratamento do TLD-100 para a mais usualmente aplicada. Segue-se o tratamento térmico final adotado:

- As aluminas e os TLD-100 foram tratados no forno a 400°C, mantendo neste patamar por 1 hora, aquecendo na taxa de 10°C por segundo.
- Somente os TLD-100 eram submetidos à estufa, a 100°C, mantendo-se neste patamar por 2 horas.

A leitora TL usada foi da fabricante Thermo Electron Corporation (Harshaw), modelo 3500. O forno utilizado para os tratamentos a 400°C foi da fabricante Lavoisier, modelo 402D, com o controlador eletrônico digital microprocessado, modelo HW4900, da fabricante Coel. A estufa era da fabricante Icamo, modelo 3, com o controlador da Coel, modelo LML-UL1480.

A sinterização foi usada como tratamento térmico inicial das amostras para estudo OSL, uma vez que as lamínulas e a resina não suportariam o aquecimento do forno.

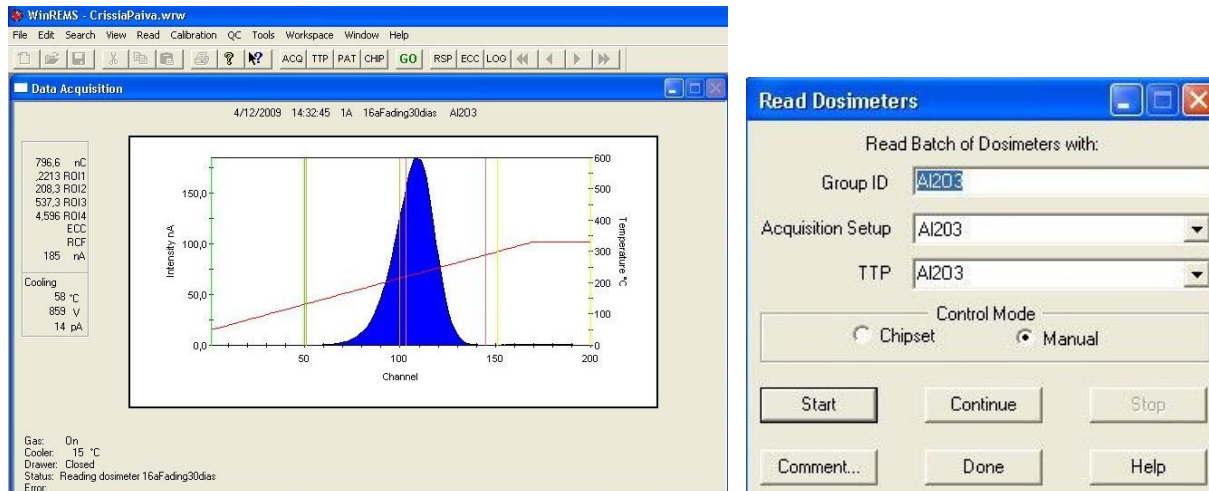
### 2.6.3.2 LEITURA TL

As leituras termoluminescentes foram realizadas na leitora TL da fabricante Thermo Electron Corporation (Harshaw), modelo 3500, Figura 2.5. Seu funcionamento consiste em um sistema de aquecimento, onde a temperatura do dosímetro é aumentada devido à ação de um fluxo de gás ( $N_2$ ) com temperatura controlada, e de uma fotomultiplicadora para captar a luz emitida pelo TLD. A saída da leitora é conectada no computador cujo programa instalado faz a análise do espectro de emissão TL.



Figura 2.5 – Leitora TL da fabricante Thermo Electron Corporation (Harshaw), modelo 3500.

A Figura 2.6(A) mostra uma curva TL do  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ , para uma medida de desvanecimento, usando os parâmetros configurados de TTP (perfil de tempo e temperatura), mostrados na a Figura 2.6(B).



(A)

(B)

Figura 2.6 – A) Curva TL do  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  para estudo de desvanecimento. B) Parâmetros TTP usados para a leitura.

Como o comportamento de cada material é diferente torna-se necessário definir diferentes configurações de parâmetros de leituras TL. Dessa forma, os parâmetros de TTP (perfil de tempo e temperatura) e ACQ (setup de aquisição) foram definidos diferentemente para o  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  e para o TLD-100, conforme mostra as Figuras 2.7 de (A) a (D).

Para o TLD definiu-se no TTP uma taxa de aquecimento de temperatura de  $10^\circ\text{C}$  por segundo até  $300^\circ\text{C}$ . Já para  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  a leitura vai até  $330^\circ\text{C}$ , mantendo os parâmetros do TLD-100.

No ACQ, para se ter uma coerência e precisão das leituras, definiu-se para ambos os materiais, a margem de ruído (PMT Noise) de 1 a  $400\text{pC}$ , que pode ser relacionado a alguma corrente espúria no sistema, e a luz de referência (Reference Light) na faixa de 1 a  $1500\text{nC}$ , que pode detectar alguma anormalidade nas lentes da fotomultiplicadora (PMT) ou perda de eficiência da PMT.

**Time Temperature Profile Setup**

Setup Info  
 Title: **Al2O3** Date Edited: 6/10/2009  
 Number: 1 Edited by: system

Regions  
 ROI 1 [ 1 , 50 ] ROI 2 [ 51 , 100 ]  
 ROI 3 [ 103 , 145 ] ROI 4 [ 151 , 200 ]  
 Calibration Region [ 1 , 200 ]

Preheat  
 Temperature: 50 °C Time: 0 sec

Acquire  
 Temperature Rate: 10 °C/sec  
 Maximum Temperature: 330 °C Time: 33 1/3 sec

Anneal  
 Temperature: 300 °C Time: 0 sec

Calibration  
 Date Calibrated: (none) Units:  
 RCF: 0 nC / nC  
 Average Noise: 0 nC Light: 0 nC

Factors  
 Background: 1 Quality: 1

Current TTP  
 New Delete Copy Paste

OK Cancel Help

(A)

**Acquisition Setup**

Setup Info  
 Title: **Al2O3**  
 Mode: Anneal Dosimeters  
 Date Edited: 1/7/2009  
 Edited by: system

Apply Factors  
☐ RCF ☐ ECC ☒ Background ☒ Quality

Export  
 Format: None  
 File Path:

Print  
 Format: None

PMT Noise  
 Interval: 10 Range: [ 1 , 400 ] pC

Reference Light  
 Interval: 10 Range: [ 1 , 1500 ] nC

Limits  
 If reading (in response units) exceeds :  
 999999 , halt instrument  
 999999 , reread dosimeter  
 999999 , mark with warning flag

Current Setup  
 New Delete Copy Paste

OK Cancel Help

(B)

**Time Temperature Profile Setup**

Setup Info  
 Title: **TLD100** Date Edited: 1/7/2009  
 Number: 2 Edited by: system

Regions  
 ROI 1 [ 0 , 20 ] ROI 2 [ 21 , 59 ]  
 ROI 3 [ 60 , 140 ] ROI 4 [ 141 , 200 ]  
 Calibration Region [ 1 , 200 ]

Preheat  
 Temperature: 50 °C Time: 0 sec

Acquire  
 Temperature Rate: 10 °C/sec  
 Maximum Temperature: 300 °C Time: 33 1/3 sec

Anneal  
 Temperature: 300 °C Time: 0 sec

Calibration  
 Date Calibrated: (none) Units:  
 RCF: 0 nC / nC  
 Average Noise: 0 nC Light: 0 nC

Factors  
 Background: 0 Quality: 1

Current TTP  
 New Delete Copy Paste

OK Cancel Help

(C)

**Acquisition Setup**

Setup Info  
 Title: **TLD100**  
 Mode: Anneal Dosimeters  
 Date Edited: 16/4/2009  
 Edited by: system

Apply Factors  
☐ RCF ☐ ECC ☐ Background ☐ Quality

Export  
 Format: None  
 File Path:

Print  
 Format: None

PMT Noise  
 Interval: 25 Range: [ 1 , 400 ] pC

Reference Light  
 Interval: 20 Range: [ 1 , 1500 ] nC

Limits  
 If reading (in response units) exceeds :  
 999999 , halt instrument  
 999999 , reread dosimeter  
 999999 , mark with warning flag

Current Setup  
 New Delete Copy Paste

OK Cancel Help

(D)

Figura 2.7 – Parâmetros configurados para leitura TL. A) TTP do  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ . B) ACQ do  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ . C) TTP do TLD-100. D) ACQ do TLD-100.

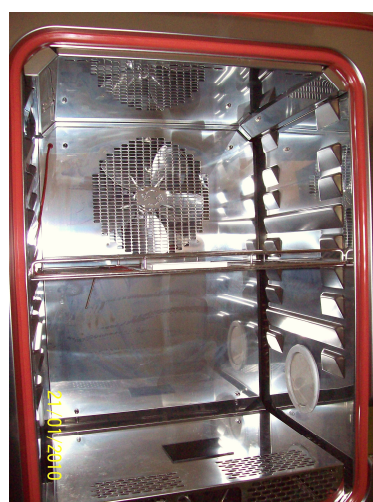
### 2.6.3.3 CÂMARA CLIMÁTICA

No estudo dosimétrico do comportamento das amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  com relação à umidade foi usado uma câmara climática da fabricante Wm Welttechnik GmbH Simulationsanlagen Messtechnik, modelo WK111-180 Weiss. A Figura 2.8 mostra a câmara na sua parte externa (A) e interna (B), com a amostra no seu suporte e na Figura 2.9 mostra o monitor com os parâmetros de umidade e temperatura usados durante as medidas.

As amostras foram submetidas ao tratamento térmico de pré-irradiação de 1 hora a  $400^\circ$  seguido de irradiação com 10mGy de  $^{137}\text{Cs}$ . Em seguida, as amostras foram submetidas a uma câmara climática em baixa umidade, controlada a 35% por uma semana, numa temperatura constante de  $24^\circ\text{C}$ . A leitura TL era feita imediatamente após retirada da amostra da câmara climática. Depois, se repetiu o procedimento, variando apenas o parâmetro de umidade, para alta umidade, controlada a 85%.



(A)



(B)

Figura 2.8 – Câmara climática com a amostra no suporte. A) Visão externa. B) Visão interna.

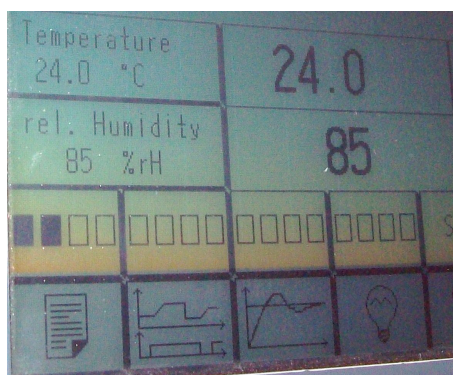


Figura 2.9 – Parâmetros usados nos testes de umidade na câmara climática.

## 2.7 METODOLOGIA OSL

Parte do material sinterizado, selecionado para estudo OSL, foi macerado em gral de Agatha. Cada amostra pesava em torno de 10mg. Elas foram então encapsuladas à resina Entellan Novo em lamínulas de acrílico transparente de 20X20mm.

Uma varredura da absorção óptica na região UV-VIS demonstrou que o sinal OSL das lamínulas tivera insignificante absorção em torno de 250nm. Já a resina se mostrou transparente em todo o espectro. Sendo assim, ambas puderam ser aplicadas para o estudo.

Foi usado o espectrômetro modelo USB200 Inc., de 190 a 900nm, e o monocromador Monoscan, sendo ambos da fabricante Ocean Optics. As fontes usadas foram de deutério e halogênio, modelo UV-VIS-NIR Light Source DT-mini-2-GS, fabricante Mikropack, e os Led de 385nm, 405nm e 470nm.

As lamínulas eram colocadas no porta amostra próprio para acoplar o sinal de entrada das fontes usadas, e o sinal de saída para o espectrômetro, ambos por cabos de fibra ótica da Ocean optics 600µm. A saída do espectrômetro era conectada no computador cujo programa instalado fazia a análise do espectro de emissão OSL.

Na Figura 2.10 está representado a fonte de deutério e halogêneo da fabricante Mikropack, modelo DT-mini-2-GS UVIS NIR Light Source acoplada com o monocromador Monoscan da Ocean Optics. Também está representado a fonte led de 470nm, o porta amostra e o computador usado.

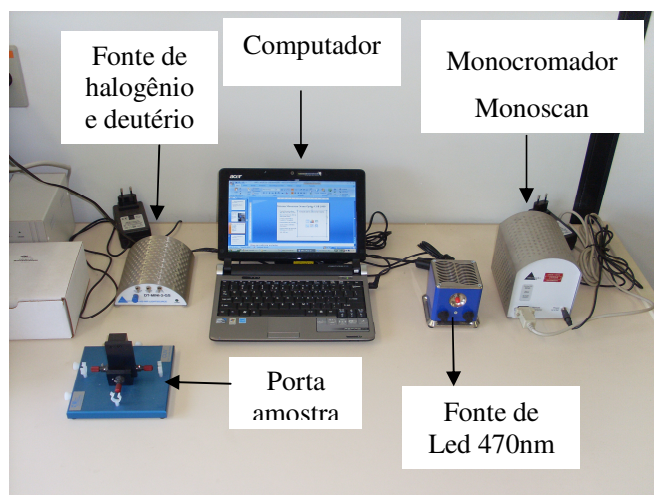


Figura 2.10 – Equipamentos utilizados nas medidas de OSL.

Outro método OSL utilizado foi o equipamento de espectrofotometria UV-VIS, modelo UV-2401PC, da fabricante Shimadzu, Figura 2.11, com fontes de deutério e tungstênio. Fazia-se uma varredura na faixa de comprimento de onda das fontes, para estudo da localização da faixa onde ocorria a resposta OSL das amostras.

Para leitura da luminescência opticamente estimulada (OSL), o processamento da informação realiza-se com o fornecimento de fótons na região UV-VIS (200 a 700 nm), obtendo-se uma luz emitida do cristal que é filtrada e convertida em carga elétrica (nC) através de um dispositivo fotomultiplicador.



Figura 2.11 - Equipamento de espectrofotometria UV-VIS usado para leitura OSL.

## 2.8 DETERMINAÇÃO DAS INCERTEZAS DE MEDIÇÃO

Para se obter a confiabilidade do processo de medida é importante que se tenha um indicativo numérico referente ao resultado quantitativo obtido. Dessa forma, torna-se possível compará-los com valores de referência estipulados por uma norma técnica ou especificação.

A incerteza padrão é um parâmetro associado a um resultado de uma medida, incorporando-a uma dispersão dos valores atribuídos à sua aquisição, proporcionando assim, uma qualidade ao procedimento de medidas.

As incertezas aplicadas nos resultados das medidas de linearidade e reprodutibilidade são análises estatísticas, por essa razão, são baseados em distribuições de probabilidade e os componentes de incerteza resultantes de cada tipo são quantificados por variâncias ou desvios padrão. Dessa forma, nos resultados experimentais deste trabalho será aplicada o teste de variância, onde através da média aritmética dos valores obtidos  $q_j$  obtém-se a melhor estimativa de  $\bar{q}$  para uma série de  $n$  medidas, conforme a equação 2.1:

$$\bar{q} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n q_j \quad (2.1)$$

O desvio padrão  $s(q)$  é dado pela dispersão dos valores de  $q$  em torno de sua média aritmética para  $n$  medidas, como mostra a equação 2.2:

$$s(q) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (q_j - \bar{q})^2} \quad (2.2)$$

A incerteza  $s(\bar{q})$ , é dada pelo desvio padrão  $s(q)$  dividido pela raiz quadrada da quantidade de medidas realizadas  $n$  como mostra a equação 2.3.

$$s(\bar{q}) = \frac{s(q)}{\sqrt{n}} \quad (2.3)$$

### 3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos experimentos e as análises dos dados obtidos com o emprego da metodologia descrita no capítulo anterior.

Com o intuito de analisar cada dado, comparou-se o melhor método aplicado para cada grupo de amostragem. Para cada método foi utilizado mais de um corpo de prova dos grupos de amostras. Todas as massas foram normalizadas para cada análise, e só depois que os gráficos foram gerados. Para os gráficos de linearização a normalização foi feita pelo coeficiente de massa e pelo coeficiente de carga, sendo previamente calculados antes da geração dos gráficos, que será apresentado na Tabela 3.2.

Inicialmente será visto as fases cristalinas dos materiais utilizados analisadas na difração de raios X, e, por conseguinte, serão apresentados os resultados separadamente dos materiais nano e micro da alumina. Posteriormente os estudos serão ampliados para o material que obteve melhor resposta.

#### 3.1 FASE CRISTALINA

Após o tratamento térmico da alumina microparticulada com o objetivo de alteração de fase cristalina, submeteu-se as amostras nano e microparticulada dopadas com carbono à difração de raios X para uma análise de suas fases conforme os padrões JCPDS (ICDD). A partir dos gráficos obtidos pela difração de raios X foi possível determinar as diferenças nos tamanhos dos grãos das amostras micro e nanoparticulada usando a fórmula de Scherrer:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta_{2\theta} \cos(\theta)} \quad (3.1)$$

Onde  $D$  é a média do tamanho do grão do cristalito,  $\lambda$  é o comprimento de onda incidente,  $\theta$  é o ângulo de Bragg e  $\beta_{2\theta}$  é a largura máxima à meia altura (em radianos) da difração total causado pelos cristalitos.

As dimensões dos cristalitos são dadas na Tabela 3.1. Estes dados indicam que os cristalitos das duas diferentes amostras são similares. Isso é muito importante porque as propriedades

TL são originadas pela presença de impurezas na estrutura cristalina e o tamanho dos cristalitos certamente afeta a mobilidade dos elétrons e lacunas, o que podem também afetar o número de elétrons que contribuem para o sinal termoluminescente. Então, com relação aos tamanhos dos cristalitos ambos os materiais são praticamente similares.

Tabela 3.1 – Dimensões dos cristalitos das aluminas nano e microparticuladas

| Cristais $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ | Dimensão dos cristalitos (nm) |
|---------------------------------------------|-------------------------------|
| Nanoparticulados                            | 18,6                          |
| Microparticulados                           | 23,0                          |

A Tabela 3.2 (FERET *et al.*, 2000) especifica as tabelas de referência dos padrões JCPDS (ICDD) conforme as fases cristalinas da alumina. Ao se fazer as análises dos gráficos de difração são verificadas quais destas fases são identificadas pelo software e utiliza-se a tabela de referência correspondente.

Tabela 3.2 – Tabelas de referência dos padrões JCPDS (ICDD). (FERET *et al.*, 2000)

| ICDD-JCPDS referência |         |          |        |          |            |          |          |        |          |                         |                         |
|-----------------------|---------|----------|--------|----------|------------|----------|----------|--------|----------|-------------------------|-------------------------|
| 43-1484               | 10-414  | 46-1131  | 12-539 | 10-425   | 21-10      | 11-517   | 47-1292  | 4-880  | 4-875    | 26-31                   | 37-1462                 |
|                       |         | 47-1770  |        | 29-63    |            | 23-1009  |          | 13-373 |          |                         |                         |
|                       |         | 46-1215  |        | 47-1308  |            | 35-121   |          | 34-493 |          |                         |                         |
|                       |         | 4-877    |        |          |            | 47-1771  |          |        |          |                         |                         |
| $\alpha$              | $\beta$ | $\delta$ | $\tau$ | $\gamma$ | $\epsilon$ | $\theta$ | $\sigma$ | $\chi$ | $\kappa$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ |
| alpha                 | beta    | delta    | tau    | gamma    | eta        | theta    | sigma    | chi    | kappa    | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ |

### 3.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DA ALUMINA MICRO

A Figura 3.1 demonstra o espectro da difração de raios X da  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  microparticulada antes de ser submetida ao tratamento térmico, como adquirido originalmente da fabricante Alfa Aesar. Já a Figura 3.2 representa o espectro da difração do mesmo material, pós-tratamento, no estado  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Observa-se que a estrutura cristalina da fase alfa é definida, com picos estreitos, indicando uma ordem cristalina maior, e estável, sem presença de fases metaestáveis, ao contrário do apresentado na fase gama. Consequentemente aumentou-se o grau de ordem da estrutura cristalina da alumina na fase alfa.

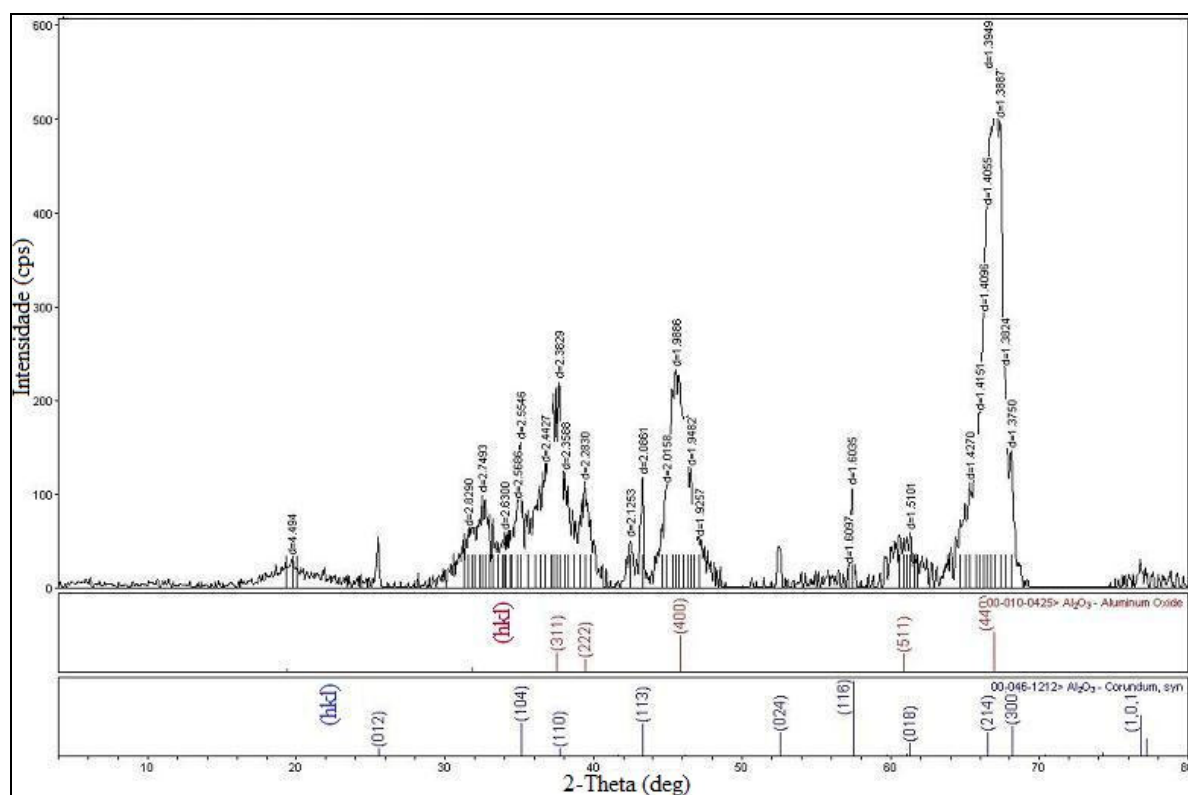


Figura 3.1 – Difração de Raios X da alumina micro na fase gama.

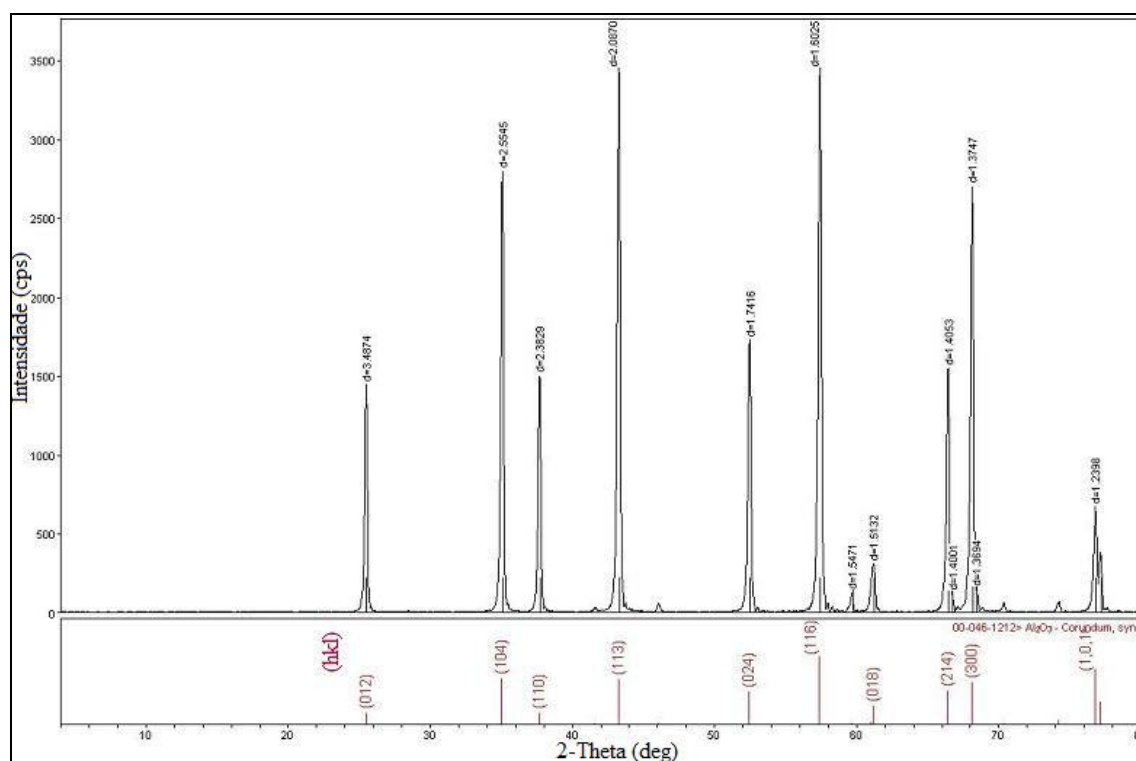


Figura 3.2 – Difração de Raios X da alumina micro na fase alfa.

Com base nas informações do banco de dados JCPDS (ICDD), o difratograma analisa os parâmetros de Miller  $d$  e  $hkl$ , encontrados na Figura 3.1 e busca nas fases da Tabela 3.2. As tabelas de referência utilizadas foram a 425 correspondente à fase gama, e a 1212 correspondente à fase alfa. Como predominantemente a alumina encontra-se na fase gama, fica confirmado a fase cristalina do  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Seguindo a mesma análise, a tabela de referência utilizada na Figura 3.2 foi a 1212, confirmando a fase cristalina pós tratamento térmico para  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 3.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DA ALUMINA NANO

O material da alumina nanoparticulada, adquirido da fabricante Nanum Nanotecnologia, também foi submetido à difração de Raios X para constatar se a estrutura cristalina se encontra na fase alfa.

Como demonstrado na Figura 3.3, o difratograma do material nano realmente corresponde a  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , segundo o banco de dados JCPDS (ICDD).

Seguindo a mesma análise feita na alumina microparticulada, com base nas informações do banco de dados JCPDS (ICDD), a partir dos parâmetros de Miller  $d$  e  $hkl$  encontrados no difratograma da Figura 3.3, é buscado pelo software as fases da Tabela 3.2. As tabelas de referência utilizadas foram a 121 correspondente à fase theta, e a 1212 correspondente à fase alfa. Como predominantemente a alumina encontra-se na fase alfa, fica confirmado a fase cristalina do  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Apesar dos materiais serem aluminas e se encontrarem na fase alfa, a Figura 3.3 apresenta picos em torno de 30-40° que não existem na Figura 3.2, esta diferença está na presença da fase theta na alumina nanoparticulada.

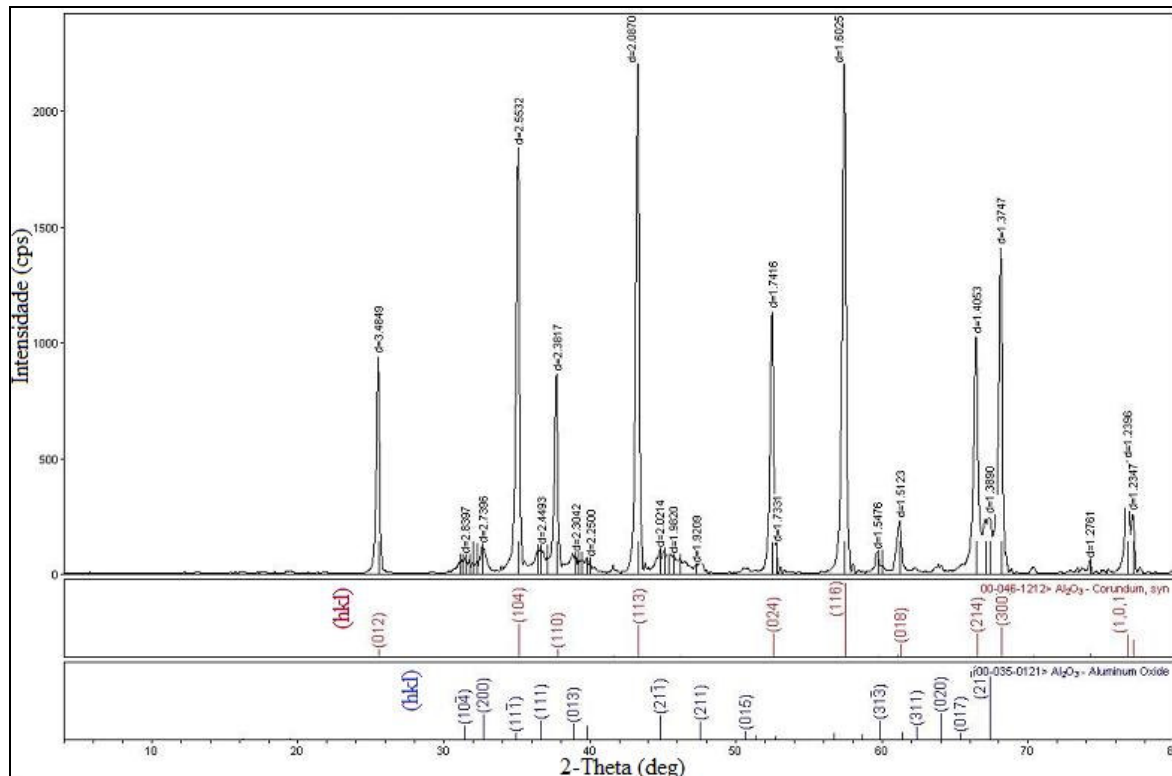


Figura 3.3 – Difração de Raios X da alumina nano na fase alfa.

## 3.2 ALUMINA NANOPARTICULADA

O estudo da alumina nanoparticulada foi feito em relação aos diferentes métodos de dopagem e sinterização. Foi levantada uma curva de linearização e de resposta OSL para dosimetria.

### 3.2.1 DOPAGEM

A alumina nanoparticulada, como mostrada na Tabela 2.2, foi dopada com 0,05% e 1,0% de Carbono. O gráfico representado na Figura 3.1 mostra o comportamento da resposta TL para as diferentes dopagens quando irradiado com uma dose de 1,0mGy de  $^{137}\text{Cs}$ .

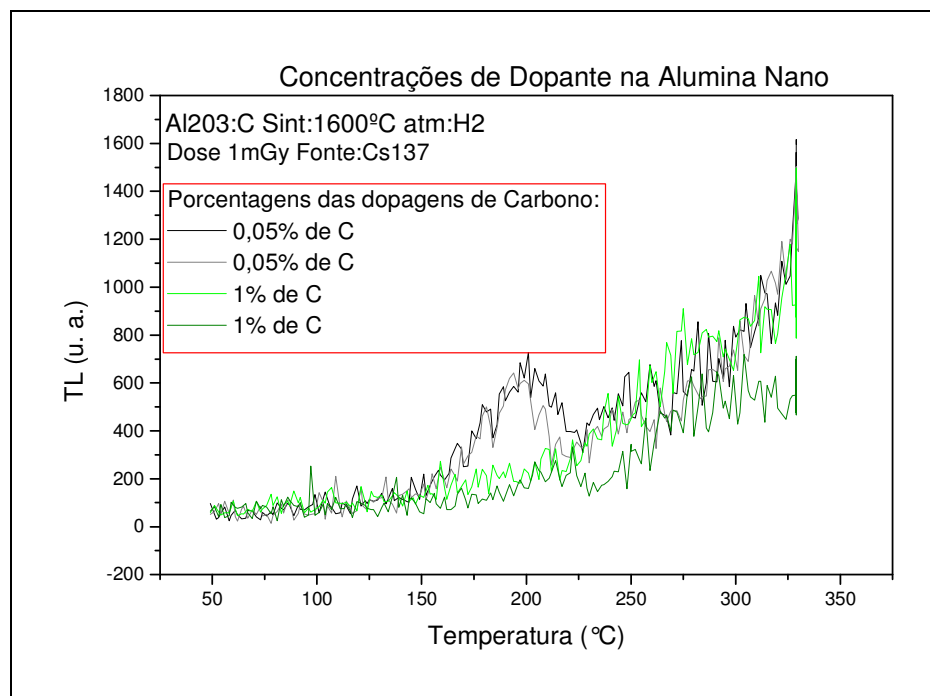


Figura 3.1- Comparação entre as curvas de emissão TL para amostras de Alumina nanoparticulada com concentrações do dopante Carbono de 0,05% e 1,0%.

Apesar do sinal TL da amostra não se apresentar definido, com baixa resposta, consegue-se perceber que a alumina nanoparticulada dopada com 0,05% apresentou uma resposta melhor, com pico principal próximo a 200°C.

### 3.2.2 SINTERIZAÇÃO

Dentre os métodos de sinterização apresentados na Tabela 2.3, a alumina nanoparticulada dopada com 0,05% de carbono foi submetida aos métodos: 1 (1300°C, atmosfera redutora), 2 (1600°C, atmosfera redutora) e 3 (1600°C, ao ar). O gráfico representado na Figura 3.2 mostra os resultados.

No gráfico da Figura 3.2 não há uma definição de picos nas sinterizações, e ao contrário da Figura 3.1 que apresentava um pico de emissão TL a 200°C quando foi irradiado a 1,0mGy, não apareceu quando irradiado a 10mGy.

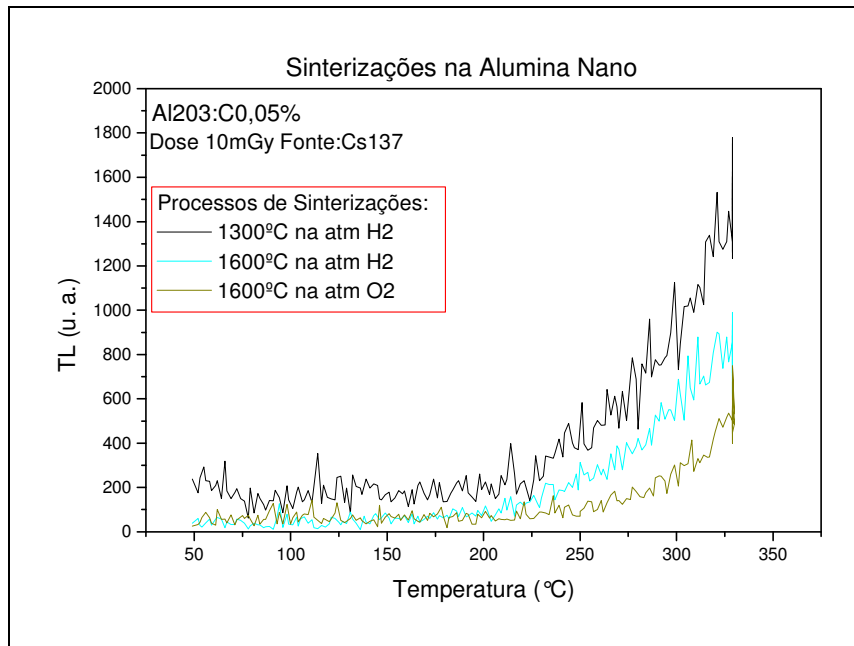


Figura 3.2- Comparação entre os processos de sinterização submetidos à alumina nano.

### 3.2.3 ESPECTRO OSL

No estudo do espectro de emissão óptica das amostras foram utilizados dois métodos, usando o espectrômetro da Ocean Optics e o equipamento de espectrofotometria UV-VIS da Shimadzu. No sistema utilizado no espectrômetro várias fontes foram acopladas para estudar a resposta OSL, sendo elas deutério, halogênio e leds com diferentes comprimentos de ondas, enquanto que no equipamento da espectrofotometria fez-se varreduras nos espectros das fontes de tungstênio e deutério. Em ambos os métodos obteve-se comportamento OSL semelhante. Por essa razão será demonstrado apenas um dos métodos.

As amostras de alumina nanoparticuladas dopadas com 0,05% e 1,0% e ambas sinterizadas a 1600°C na atmosfera redutora foram excitadas com um led 470nm após serem irradiadas a 10mGy de <sup>137</sup>Cs. Analisando a resposta OSL apresentada na Figura 3.3, observa-se que as curvas de emissão das amostras de alumina não apresentam nenhum pico, exceto o próprio pico de excitação. Dessa forma, assim como a resposta da alumina nanoparticulada pura, sem dopagem, se mostrou transparente, as aluminas dopadas e sinterizadas nos diferentes métodos apresentaram o mesmo comportamento quando submetidas às diferentes fontes OSL.

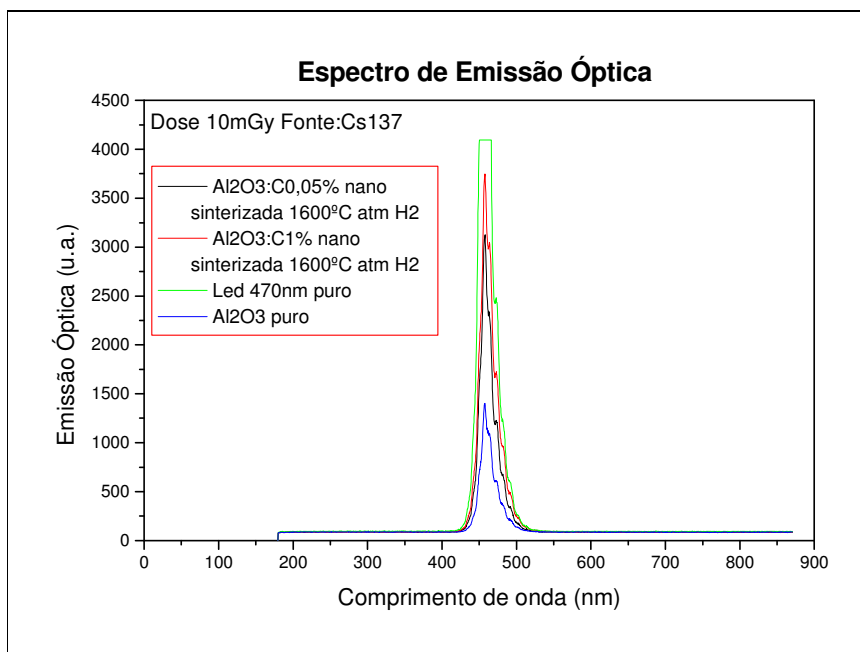


Figura 3.3- Espectro de emissão óptica da alumina nano, excitado com uma luz, proveniente de um Led, centrado em 470nm.

### 3.2.4 LINEARIZAÇÃO

Para o estudo de linearização, a alumina nanoparticulada dopada com 0,05% de Carbono foi irradiada com várias doses na fonte de  $^{137}\text{Cs}$ . O tratamento térmico pré-irradiação adotado foi de 400°C por uma hora. As massas foram normalizadas para a obtenção do gráfico representado na Figura 3.4.

Não há linearidade na resposta TL da amostra, com alternâncias de intensidades para doses crescentes.

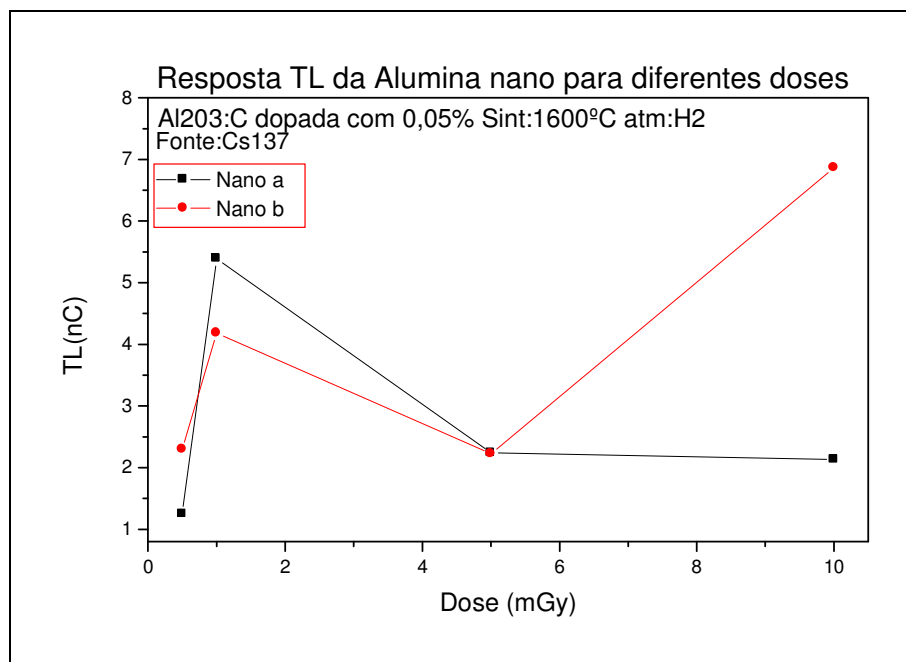


Figura 3.4- Gráfico mostrando a intensidade de resposta TL de nano alumina dopada com 0,05% de Carbono e sinterizado a 1600°C em atmosfera redutora, em função da dose gama aplicada. Nenhuma linearidade foi observada no processo.

### 3.3 ALUMINA MICROPARTICULADA

O estudo da alumina microparticulada foi feito em relação aos diferentes métodos de dopagem e sinterização. Foi levantada uma curva de linearização e de resposta OSL. Além do mais, estudos referentes ao comportamento do material para aplicação dosimétrica como sensibilidade à luz, à umidade e de fading foram realizados.

#### 3.3.1 DOPAGEM

A alumina micro foi dopada com diversas porcentagens de carbono. A princípio, as porcentagens de 0,05% e 1% foram adotadas para um estudo comparativo com as nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entretanto, como a resposta TL do material mostrou-se favorável para a aplicação em dosimetria, um estudo mais aprofundado foi realizado com o objetivo de avaliar o comportamento de resposta TL em função de diferentes concentrações do dopante carbono.

Neste sentido, foram produzidas amostras dopadas com 0,005, 0,01, 0,1, 2,0, 5,0 e 10% de carbono. As amostras foram submetidas ao método de sinterização de atmosfera redutora a 1700°C devido à sua boa resposta no estudo de sinterizações, como será mostrado no item subsequente. Um tratamento de pré-irradiação a 400°C foi realizado por uma hora e após irradiá-las com 10mGy, fonte de  $^{137}\text{Cs}$ , as amostras foram processadas. Os resultados são apresentados na Figura 3.5.

Observa-se no gráfico da Figura 3.5 que quanto maior é a porcentagem da concentração do dopante Carbono menor é a resposta TL, o que fica nítido em 2,0 a 10% quando o sinal fica próximo do ruído da leitora nas temperaturas em torno de 300°C. Da mesma forma, há um limiar na dopagem, em que mesmo diminuindo a porcentagem ao mínimo possível, não há melhora na resposta TL. Pelo contrário, a resposta da amostra dopada com 0,005% de C é menor que a dopada com 0,01% de C.

A amostra com dopagem de 0,01% de C mostrou ter a maior intensidade TL e também, uma das menores temperaturas de pico e, devido a estes fatores, terá seu estudo dosimétrico estendido.

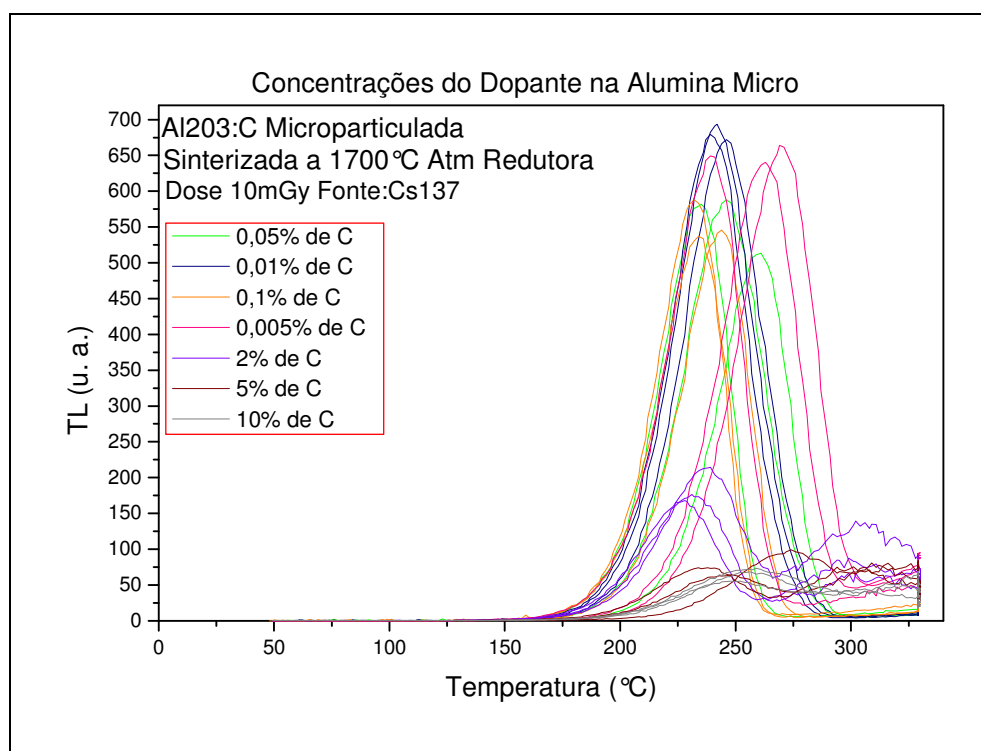


Figura 3.5- Comparação entre as dopagens da alumina micro.

### 3.3.2 SINTERIZAÇÃO

Com o objetivo de investigar o comportamento da resposta TL em função do processo de sinterização, a alumina microparticulada dopada com 0,05% de Carbono, dividida em grupos de corpos de prova, foi submetida a diferentes condições de sinterização, conforme especificado na Tabela 2.3.

A Figura 3.6, apresenta o gráfico das amostras sinterizadas a 1300°C e a 1600°C por 2,0 horas, sendo que ambas se encontravam em atmosfera redutora, na presença de H<sub>2</sub>. As amostras foram irradiadas com 1,0mGy da fonte de <sup>137</sup>Cs. As curvas da sinterização de 1600°C apresentaram uma curva de emissão TL característica, com picos de temperatura centrados em 240° e 280°C. Por outro lado, as amostras sinterizadas à 1300°C não apresentaram uma curva TL adequada para utilização em dosimetria. O que sugere que nesta temperatura as lacunas e os centros de luminescência não foram criados no material.

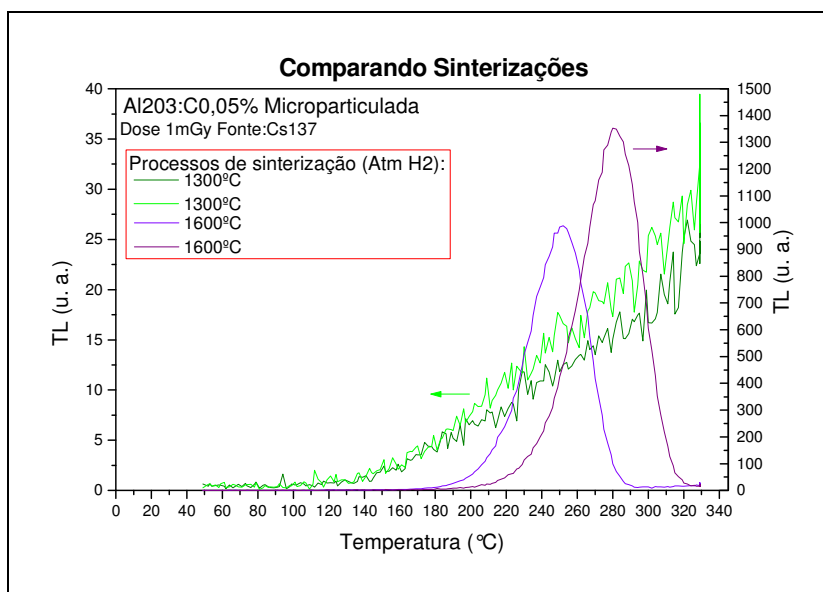


Figura 3.6 – Comparação entre as curvas TL de aluminas micro, sinterizadas a 1300°C (eixo esquerdo) e a 1600°C (eixo direito), ambos em atmosfera redutora.

Na Figura 3.7, o gráfico apresenta as curvas de emissão TL comparando as amostras sinterizadas à 1600°C por 2,0 horas, sendo que parte das amostras estava em atmosfera redutora, na presença de H<sub>2</sub>, e outra na atmosfera a ar, na presença de O<sub>2</sub>. As curvas da sinterização de 1600°C na atmosfera redutora apresentaram melhor sinal TL, com curvas de

emissão bem definidas e centradas em 240°C e 280°C. Entretanto, as amostras sinterizadas em presença de ar não apresentaram curva TL característica.

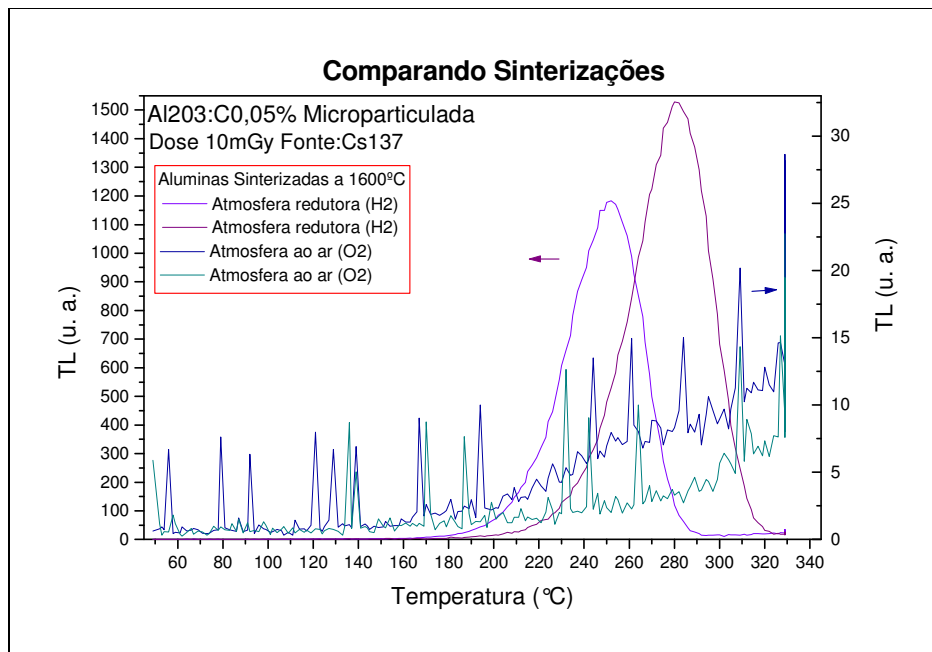


Figura 3.7 – Comparação entre as curvas de emissão TL das aluminas micro sinterizadas a 1600°C, em atmosfera redutora (eixo esquerdo) e a ar (eixo direito).

Na Figura 3.8, são apresentados os gráficos de emissão TL das amostras sinterizadas a 1600°C e a 1700°C por 2,0 horas, ambas em atmosfera redutora, na presença de H<sub>2</sub>. Não houve grande diferença entre as curvas da sinterização. Houve um sinal TL discrepante dos demais, a aproximadamente 250°C, apresentado por um corpo de prova (representado na legenda de cor azul petróleo) do grupo de amostras das aluminas sinterizadas a 1600°C que pode ter sua causa em alguma melhor distribuição do carbono na rede cristalina, já que as massas dos corpos de prova estão normalizadas e o sinal não se repetiu nos outros dois corpos de prova do mesmo grupo de amostras. Observa-se também que as amostras sinterizadas a 1700°C tendem a ter picos TL em temperaturas mais baixas. Neste contexto, a diferença de temperatura entre os picos TL é de aproximadamente 40°C, tanto para amostras sinterizadas a 1600°C quanto à 1700°C. De qualquer forma, esta diferença de temperatura para amostras com mesma dopagem e temperatura de sinterização é um parâmetro que deve ser investigado em maior detalhe, em estudos futuros.

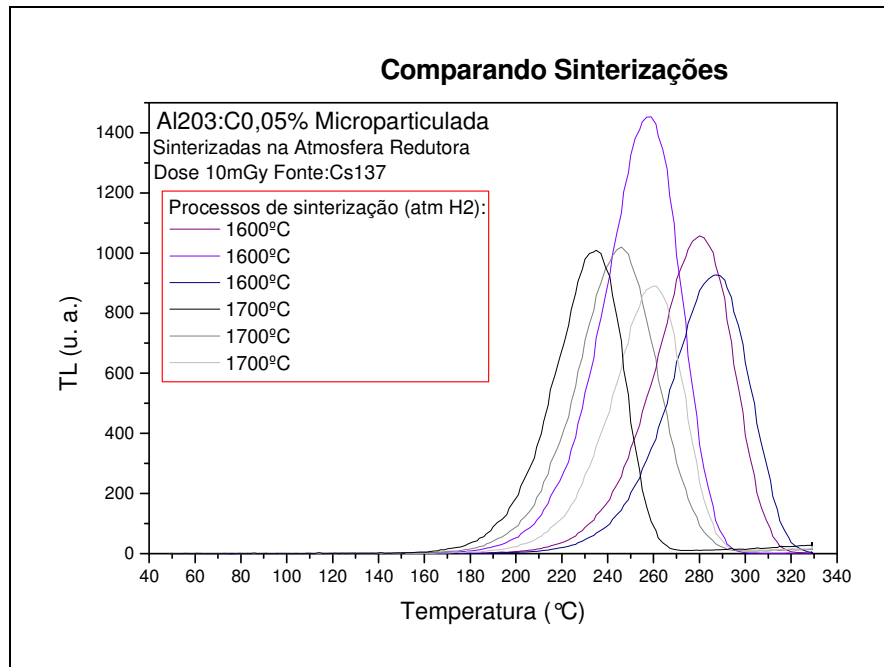


Figura 3.8 – Comparação dos processos das aluminas micro sinterizadas a 1600°C e a 1700°C, ambas em atmosfera redutora.

Por fim, na Figura 3.9, são apresentados os gráficos de emissão TL das amostras sinterizadas a 1700°C e a 1750°C por 2 horas, ambas em atmosfera redutora, na presença de H<sub>2</sub>. Apesar de ambos os picos de emissão encontrarem-se em torno de 250°C, a resposta TL para a alumina a 1700°C é cerca de 2,5 vezes maior que para 1750°C.

Portanto, como houve uma diminuição da resposta TL para 1750° e mesmo não havendo grandes diferenças de intensidade TL entre as sinterizações de 1600°C e de 1700°C, na atmosfera redutora, definiu-se caracterizar e ampliar o estudo dosimétrico para a sinterização 1700°C.

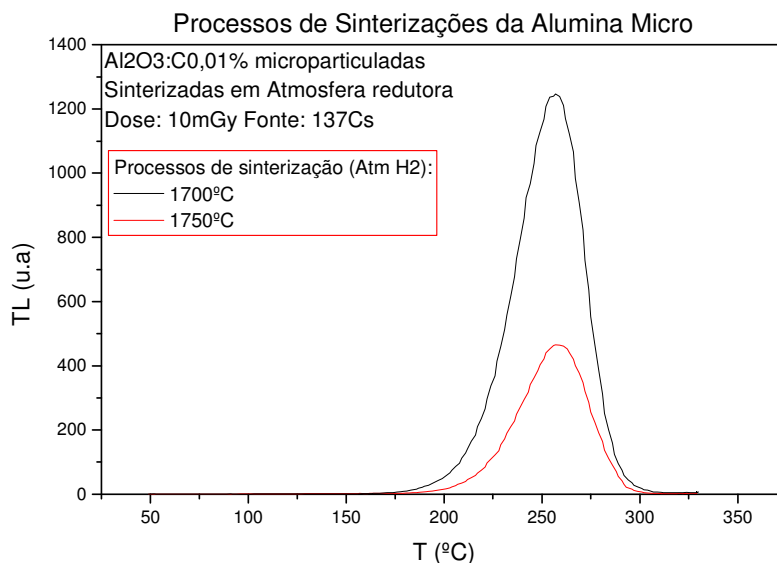


Figura 3.9 – Comparação dos processos das aluminas micro sinterizadas a 1700°C e a 1750°C, ambas em atmosfera redutora.

### 3.3.3 ESPECTRO OSL

Assim como no estudo do espectro de emissão óptica das amostras nanoparticuladas, as amostras microparticuladas foram submetidas a dois métodos, usando o espectrômetro da Ocean Optics e o equipamento de espectrofotometria UV-VIS da Shimadzu. Da mesma forma que ocorreu nas amostras nanoparticuladas, em ambos os métodos obteve-se comportamento OSL semelhante. Por essa razão será demonstrado apenas um dos métodos.

As amostras de alumina microparticuladas dopadas com 0,01%, 0,05%, 0,1% e 1,0% sinterizadas a 1600°C e 1700°, ambas na atmosfera redutora, foram excitadas com um led 470nm após serem irradiadas a 10mGy de <sup>137</sup>Cs. A resposta OSL apresentada na Figura 3.10, não apresentou nenhum pico, exceto o próprio pico de excitação.

O comportamento OSL das amostras microparticuladas foram transparentes para quaisquer dopagem e sinterizações usadas neste trabalho nos diferentes métodos de excitação adotados.

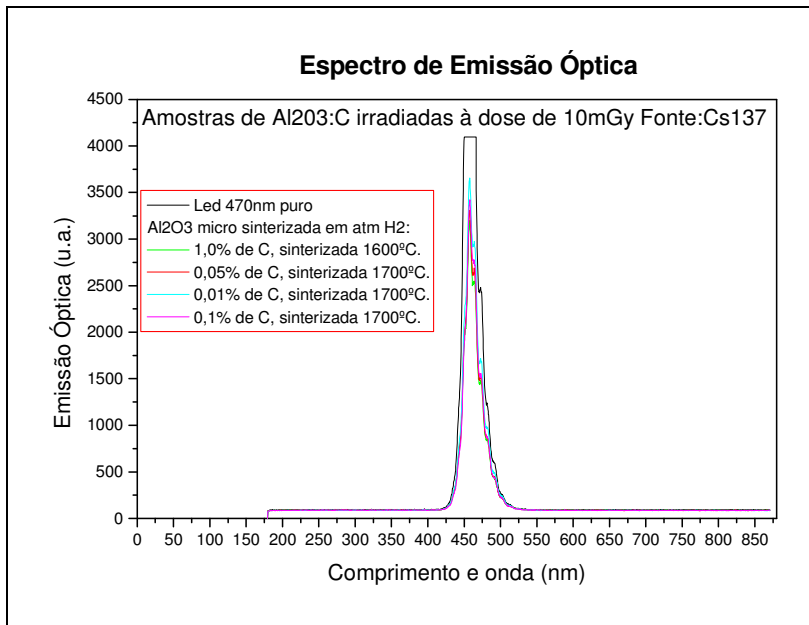


Figura 3.10 - Espectro de emissão óptica da alumina micro, excitado com uma luz, proveniente de um Led, centrado em 470nm.

### 3.3.4 RECOZIMENTO

Inicialmente, durante o estudo do comportamento dos diferentes tipos de amostras, estas foram submetidas a um tratamento térmico de recozimento de pré-irradiação de 3,0 horas a 400°C. Contudo, ao definir-se o grupo de estudo dosimétrico, de forma a simplificar o processo, foi investigado como o sinal TL seria alterado se fosse utilizado um tratamento mais curto, como por exemplo, para 1,0 hora a 400°C. Neste sentido, para comparar os métodos de tratamento de pré-irradiação adotados, irradiou-se um mesmo grupo de amostras, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C0,01% sinterizada a 1700°C em atmosfera redutora, a 10mGy com a fonte de <sup>137</sup>Cs, ora utilizando o tratamento de 3,0 horas, ora o de 1,0 hora.

Como se percebe na Figura 3.11, o comportamento dos picos TL da amostra com relação à temperatura, em torno dos 250°C, se manteve semelhante em ambos os tratamentos. Contudo, houve um aumento cerca de 30% da altura do pico para as amostras tratadas por 1,0 hora, o que poderia indicar algum sinal residual nas armadilhas. Entretanto, como não houve qualquer apresentação de sinal residual que interferisse significativamente na carga total medida,

mantendo-se o comportamento de emissão TL definido, foi decidido utilizar o tratamento simplificado para os restantes dos experimentos.

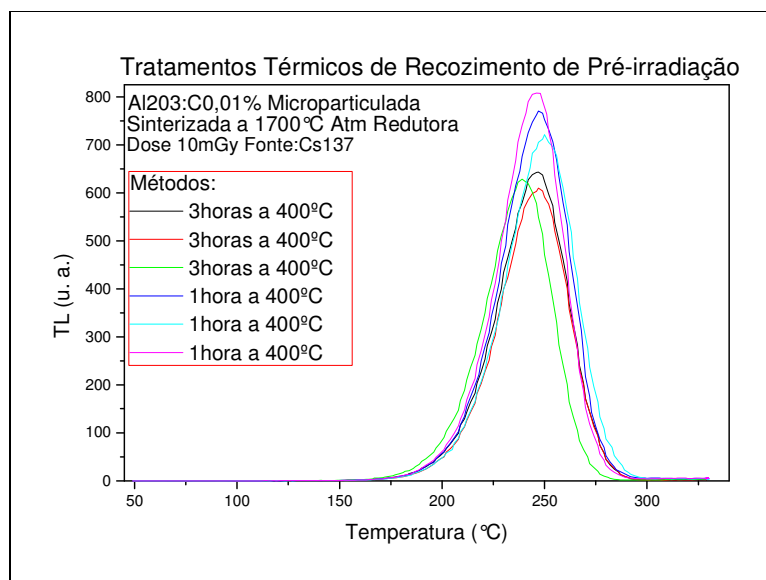


Figura 3.11 – Comparação entre os tratamentos térmicos de recozimento de pré-irradiação das aluminas micro dopadas com 0,01% de C sinterizadas a 1700°C, em atmosfera redutora.

### 3.4 COMPARAÇÕES ENTRE AMOSTRAS

Com o objetivo de se avaliar a resposta TL das amostras nanoparticuladas e microparticuladas, e posicioná-las no cenário dosimétrico, será feitas comparações entre elas e também com o LiF-100, irradiado nas mesmas condições, entre outras comparações gerais como o comportamento das amostras em diferentes tipos de fontes.

#### 3.4.1 NANO E MICRO

No gráfico representado na Figura 3.12, é apresentada uma comparação entre as aluminas nanoparticuladas e as microparticuladas, todas dopadas com 1% de Carbono, sinterizadas a 1600°C na atmosfera redutora e irradiadas com uma dose de 1,0mGy, fonte de Cs<sup>137</sup>. Como é possível perceber, as aluminas micro possuem um pico de emissão definido cerca de 250°C, enquanto que não há pico definido na nanoparticulada. A carga elétrica medida sob a curva TL da micro é cerca de 22,5 vezes maior que a da nano. Ambas as curvas se apresentam em escalas diferentes, conforme indicado no gráfico.

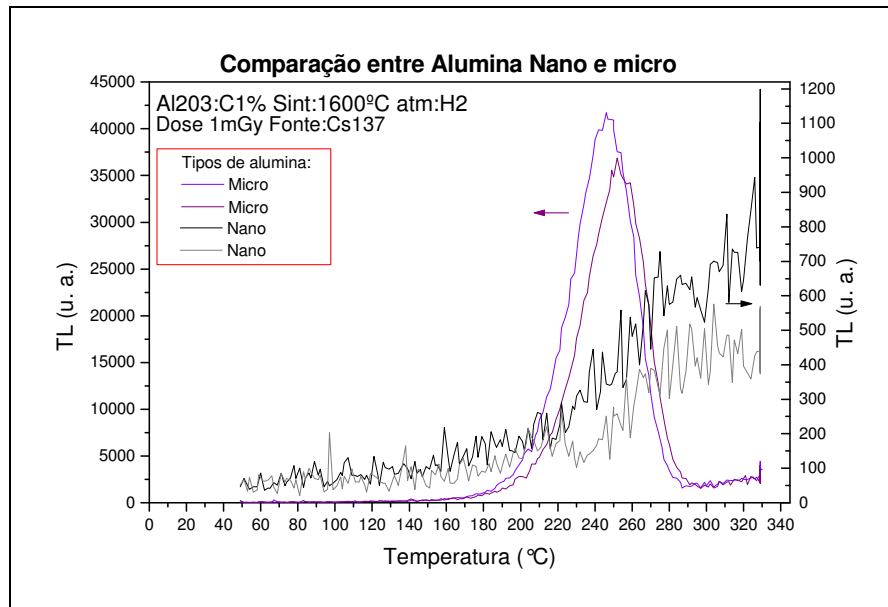


Figura 3.12 – Comparação das Aluminas Nano (eixo direito) e Microparticuladas (eixo esquerdo) dopadas com 1,0% de Carbono, expostas a uma dose de 1,0mGy. A carga elétrica normalizada medida foi cerca de 3,5nC para a alumina nano e 78nC para a micro.

No gráfico da Figura 3.13, são apresentadas as curvas TL das aluminas nanoparticuladas e microparticuladas dopadas com 0,05% de Carbono, sinterizadas a 1600°C na atmosfera redutora e irradiadas com uma dose de 1,0mGy, fonte de Cs<sup>137</sup>. Na amostra nano obteve-se um pico de emissão em torno de 190°C com sinal TL cerca de 150 vezes menor com relação ao menor pico da micro. Já com relação à carga elétrica total sobre a curva normalizada, a alumina micro é cerca de 36,3 vezes maior que a alumina nano, considerando a carga medida da amostra da linha preta, por ter seu pico de emissão na faixa de 250°C.

Na alumina micro houve uma divergência entre as amostras do grupo, apresentando a amostra de linha preta com emissão em 250°C, enquanto que a amostra da linha cinza apresenta emissão em 280°C e com um pico cerca de 40% maior. Possivelmente essas diferenças se devem ao processo de preparo da amostra, onde houve alguma alteração relevante na amostra cinza que se difere do padrão encontrado nas outras amostras microparticuladas.

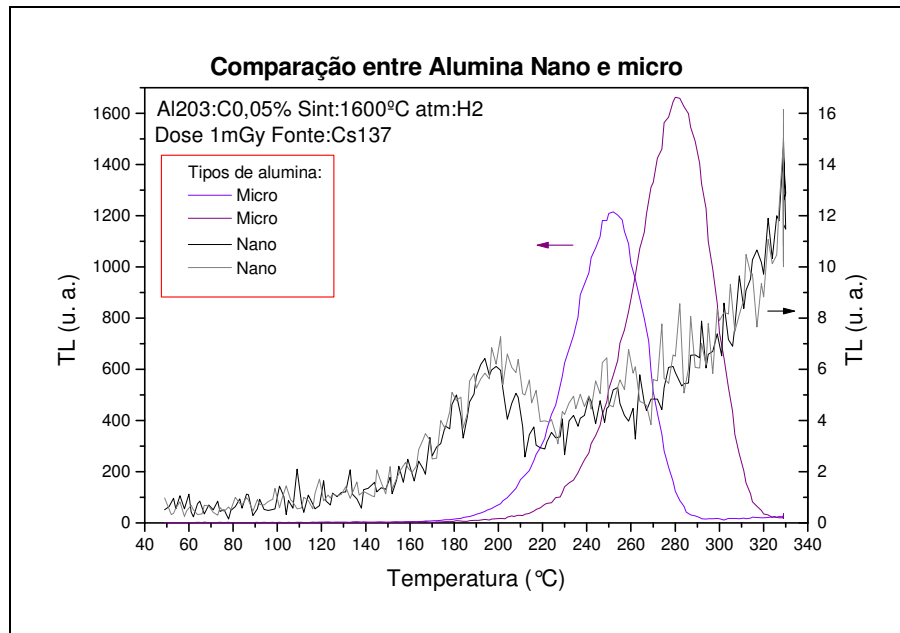


Figura 3.13 – Comparação das Aluminas Nano e Microparticuladas dopadas com 0,05% de Carbono. A carga elétrica normalizada medida foi cerca de 5,5nC para nano e 200nC para micro.

Com base nos dados apresentados nas Figuras 3.12 e 3.13, é possível então concluir que, o processo de dopagem e sinterização utilizado é bastante eficiente para a produção de alumina termoluminescente somente para as amostras microparticuladas. Quanto às amostras nanoparticuladas, a dopagem com 0,05% de Carbono parece ser mais eficiente do que com a 0,1%, em vista do aparecimento do pico em 190°C. Com relação às amostras microparticuladas, a dopagem com 0,05% produz um sinal TL da ordem de quatro vezes maior que a dopagem com 0,1%.

### 3.4.2 NANO E TLD-100

No gráfico representado na Figura 3.14 compara-se o sinal TL das amostras nanoparticuladas, dopadas com 0,05% de Carbono e sinterizadas a 1600°C na atmosfera redutora, com o dosímetro comercial TLD-100. Ambos foram irradiados com 1,0mGy, fonte de  $^{137}\text{Cs}$ . Observa-se que a alumina nano, além de não possuir um pico de emissão definido, possui um sinal TL cerca de 30 vezes menor que o sinal do TLD-100.

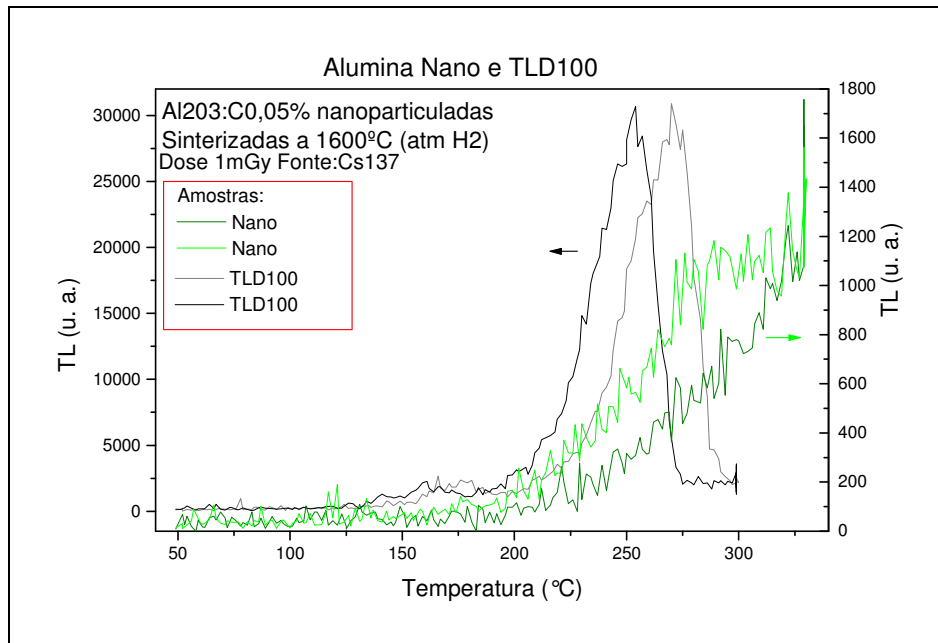


Figura 3.14 – Comparação das Aluminas Nano com o TLD-100. A carga elétrica medida foi de 4,2nC para nano e 54nC para TLD-100.

### 3.4.3 MICRO E TLD-100

Na Figura 3.15 é possível comparar a resposta TL das amostras das aluminas microparticuladas, dopadas com 0,05% de Carbono, sinterizadas a 1600°C e 1700°C, ambas na atmosfera redutora, com o dosímetro TLD-100 padrão, irradiados nas mesmas condições, com dose de 10mGy, da fonte Cs<sup>137</sup>. O comportamento foi similar nas amostras microparticuladas e sinterizadas entre 1600°C e 1700°C, ambas em atmosfera redutora.

As aluminas sinterizadas a 1700°C apresentaram um comportamento mais homogêneo, com picos de emissão em torno de 240°C. As aluminas sinterizadas a 1600°C apresentaram divergências de comportamento, com picos de emissão em 250°C e 280°C, que pode ser originado por alguma alteração no preparo da amostra, como por exemplo, na mistura com carbono antes do tratamento térmico. O TLD-100 comercial apresenta-se dentro do seu padrão conhecido na literatura.

Outra análise foi considerar a carga elétrica sobre a área da curva TL (nC) e não a unidade de contagem da intensidade do pico TL (u.a). As normalizações da massa das aluminas e dos

dosímetros TLD-100 foram feitas. As aluminas sinterizadas a 1700°C apresentaram carga TL cerca de 3,5 vezes maior que o TLD-100.

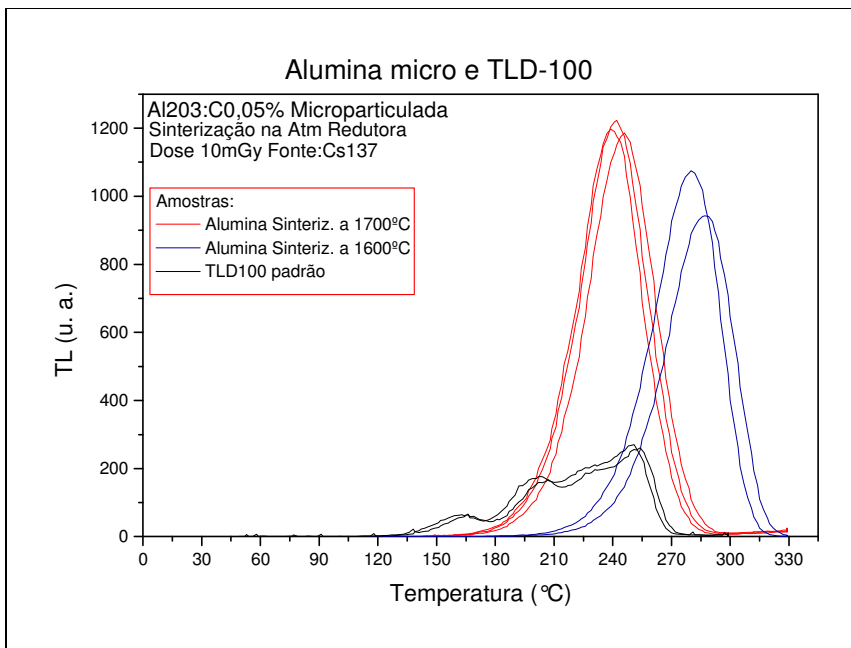


Figura 3.15 – Comparação das Aluminas Micro com o TLD-100. A carga elétrica normalizada foi de 1755nC para as aluminas micro sinterizadas a 1600°C, para as 1700° foi de 2025nC e para TLD-100 foi cerca de 620nC.

### 3.5 COMPARAÇÕES ENTRE RESPOSTA TL PARA RADIAÇÃO UV E GAMA

Para efeito de comparação, as aluminas microparticuladas dopadas com 1,0% de carbono, sinterizadas a 1600°C na atmosfera redutora, foram submetidas à irradiação gama de 10mGy, fonte de  $^{137}\text{Cs}$ , e à irradiação ultravioleta por 18 horas, fonte UV8W. Foram utilizadas amostras diferentes para as duas irradiações. As curvas TL respectivas são apresentadas na Figura 3.16.

É possível observar que tanto para a fonte UV, quanto para a fonte gama, as amostras apresentaram curvas semelhantes, com mesma intensidade TL, e com os picos de emissão em torno de 260°C, com variações aproximadas de 5,0%.

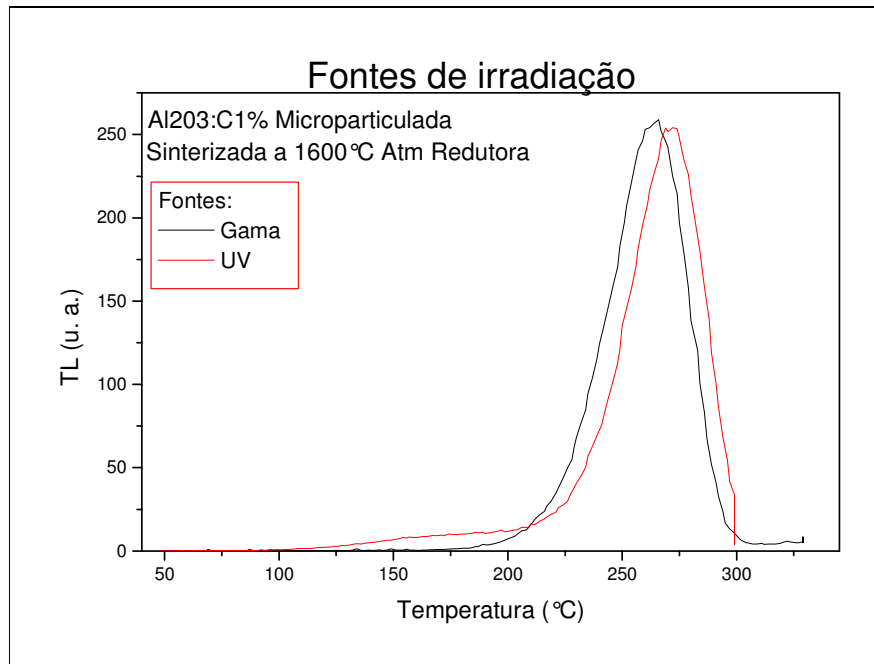


Figura 3.16 – Comparação entre as fontes de irradiação Gama e UV.

### 3.6 CARACTERIZAÇÃO DOSIMÉTRICA DA $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C

Em virtude da alumina microparticulada ter apresentado melhor resposta TL que a nanoparticulada, o trabalho de investigação focou-se no estudo da alumina micro. Dentre as amostras microparticuladas, nas análises de dopagem e sinterização, a alumina dopada com 0,01% de carbono, sinterizada a 1700°C na atmosfera redutora foi que apresentou melhor comportamento TL e por essa razão, ela foi escolhida para a realização de uma caracterização dosimétrica.

#### 3.6.1 NORMALIZAÇÃO DO GRUPO

Para a realização da caracterização dosimétrica, foi produzido novo lote da amostra  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C dopada com 0,01%. Em seguida, o lote foi dividido em grupos. Contudo, para se obter uma resposta uniforme, foi feita uma normalização para a amostra de maior massa. Após tratamento térmico, irradiou-se o grupo com 10mGy, da fonte <sup>137</sup>Cs.

A partir da Tabela 3.2 definiu-se o fator de correção de massa (*FC*) normalizando cada corpo de prova a partir do corpo de maior massa do grupo. Ao submeter todo o grupo a três

irradiações e leituras TL fez-se a média da carga nC encontrada (*Média nC*). O fator de correção da carga média (*ECC*) individual encontra-se fazendo uma média de todo o grupo, a partir das leituras obtidas em *Média nC*, dividindo esta média global pela *Média nC* de cada amostra ( $Ecc=Média/nC$ ). Estes fatores serão aplicados para normalização da carga TL individual em todos os gráficos em que se baseiam na carga total medida.

A carga média normalizada (*QECC média*) do grupo é a carga média individual normalizada (*nC Normalizada*) corrigida pela fator de carga *ECC*, obtendo 1704nC em cada amostra. Este valor corresponde a carga TL da amostra ao ser submetida a 10mGy de radiação gama do  $^{137}\text{Cs}$ , de energia efetiva de 625keV.

Tabela 3.3 – Tabela de análise dos dados para normalização do grupo de amostras

| Amostra | Massa (mg) | FC massa | Massa Normalizada | Média nC | nC Normalizada | ECC |
|---------|------------|----------|-------------------|----------|----------------|-----|
| D       | 53,0       | 1,0      | 53,0              | 2000,0   | 2000,0         | 0,9 |
| E       | 38,9       | 1,4      | 53,0              | 1050,0   | 1431,5         | 1,2 |
| F       | 47,0       | 1,1      | 53,0              | 1143,0   | 1288,4         | 1,3 |
| G       | 42,6       | 1,2      | 53,0              | 1153,0   | 1435,3         | 1,2 |
| H       | 48,8       | 1,1      | 53,0              | 1669,0   | 1813,8         | 0,9 |
| I       | 42,1       | 1,3      | 53,0              | 1354,0   | 1705,1         | 1,0 |
| J       | 24,1       | 2,2      | 53,0              | 845,5    | 1861,0         | 0,9 |
| L       | 24,6       | 2,2      | 53,0              | 890,2    | 1918,0         | 0,9 |
| M       | 27,7       | 1,9      | 53,0              | 904,8    | 1728,0         | 1,0 |
| N       | 29,7       | 1,8      | 53,0              | 833,7    | 1488,2         | 1,1 |
| O       | 21,7       | 2,4      | 53,0              | 741,8    | 1812,8         | 0,9 |
| P       | 28,0       | 1,9      | 53,0              | 766,9    | 1453,2         | 1,2 |
| Q       | 38,5       | 1,4      | 53,0              | 1252,0   | 1724,2         | 1,0 |
| R       | 26,9       | 2,0      | 53,0              | 1087,0   | 2137,7         | 0,8 |
| S       | 25,2       | 2,1      | 53,0              | 814,5    | 1713,1         | 1,0 |
| T       | 50,8       | 1,0      | 53,0              | 1576,0   | 1642,3         | 1,0 |
| U       | 25,9       | 2,0      | 53,0              | 797,1    | 1632,9         | 1,0 |
| V       | 20,6       | 2,6      | 53,0              | 756,0    | 1945,3         | 0,9 |
| X       | 24,2       | 2,2      | 53,0              | 753,1    | 1650,1         | 1,0 |

A partir da Tabela 3.3 obteve-se o gráfico representado na Figura 3.17. O comportamento das amostras foi analisado observando-se as curvas TL apresentadas na Figura 3.17 e os dados apresentados na Tabela 3.3. Foi utilizado o critério de excluir amostras que se encontravam com temperatura do pico TL acima de 260°C. Sendo assim, as amostras D, F, J e Q foram excluídas do grupo de estudo.

A amostra D mostrou excelente eficiência de resposta TL, e mesmo sabendo que picos em temperaturas maiores são mais estáveis, foi um comportamento atípico com relação a todo o grupo. Sendo assim, ele se torna interessante para um trabalho futuro, para pesquisar quais foram os fatores que possibilitaram uma melhor resposta TL.

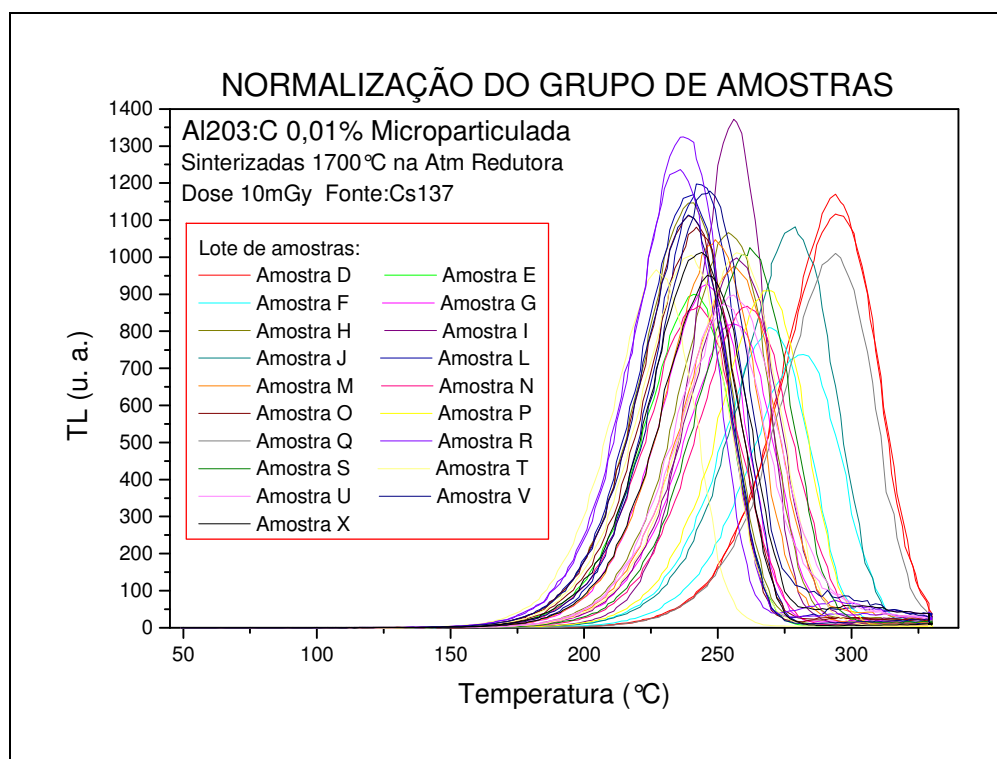


Figura 3.17 – Gráfico de normalização do grupo de amostras definido para caracterização do material.

### 3.6.2 REPRODUTIBILIDADE

Na Figura 3.18 são apresentadas as curvas de emissão do teste de reprodutibilidade de resposta TL das aluminas microparticuladas, dopadas com 0,01% de Carbono, sinterizadas a 1700°C na atmosfera redutora.

As mesmas amostras foram irradiadas por duas vezes, após o tratamento térmico de 3,0 horas a 400°C, com intervalo de um dia para cada medida, com 10mGy da fonte Cs<sup>137</sup>. Percebe-se na Figura 3.18 uma variação relevante nas temperaturas do pico TL das 2ª e 3ª amostras, o que não aconteceu na primeira, tendo os picos de resposta na faixa de 240°C. Este comportamento de variação do pico de emissão pode ser resultante da síntese destas amostras, por exemplo, durante o processo de homogeneização do dopante.

Fazendo a normalização da carga medida e encontrando a dose na curva de calibração, Figura 3.18, correspondente para cada amostra irradiada obteve-se respostas reprodutíveis de dose com desvio padrão de 0,1 mais ou menos de 0,6%.

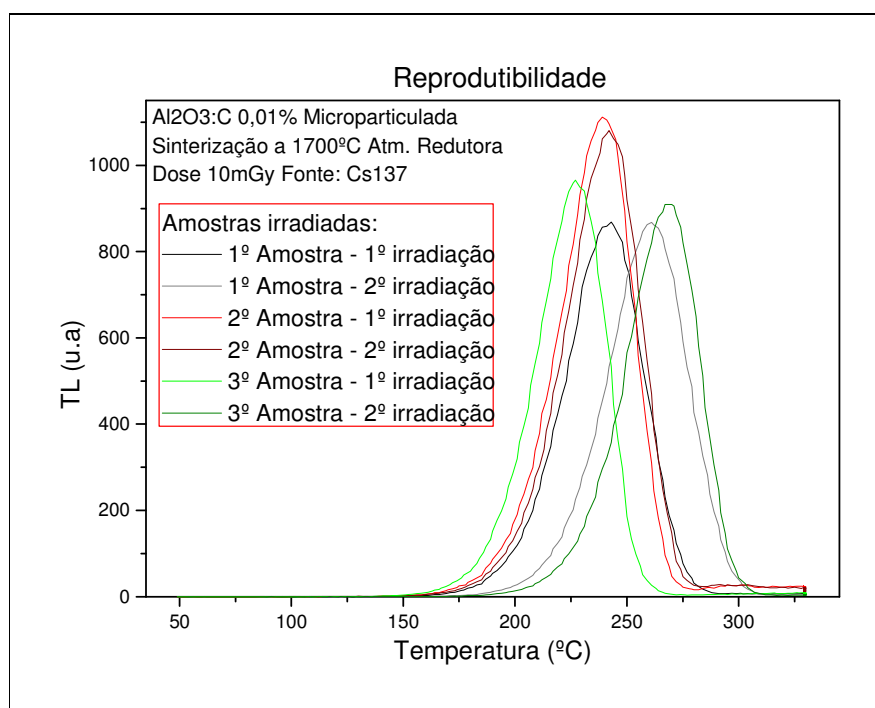


Figura 3.18 – Reprodutibilidade da alumina micro irradiada a 10mGy. Obteve-se respostas reprodutíveis de dose com desvio padrão de  $0,1 \pm 0,6\%$ .

### 3.6.3 LINEARIDADE

Para realizar o estudo de linearidade, a amostra foi dividida em grupos de três, sendo todas submetidas ao tratamento térmico pré-irradiação de 400°C por 1,0 hora. Irradiaram-se na faixa de doses 0,01mGy a 200mGy, conforme a Tabela 3.4, com a fonte de Cs<sup>137</sup>.

Tabela 3.4 – Doses para estudo da linearidade da amostra.

| Doses (mGy) | 0,01 | 0,05 | 0,10 | 0,5 | 1,0 | 3,0 | 5,0 | 10,0 | 100,0 | 200,0 |
|-------------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|------|-------|-------|
|-------------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|------|-------|-------|

Para elaboração dos gráficos foi definido a região de emissão TL referente ao pico principal e considerado a carga total desta região para análise, tentando dessa forma eliminar os ruídos eletrônicos que interferem no sinal, principalmente nas baixas doses onde a carga emitida se aproxima do ruído do equipamento. Por conseguinte, foi feito a normalização da carga (QECC) individual através dos fatores FC e ECC, como definidos na seção 3.6.1 durante a normalização do grupo, como mostrado na Tabela 3.3. A dose de 0,01mGy não foi considerada por apresentar ruídos e não possibilitar selecionar uma região definida de emissão para coletarmos sua carga.

Como demonstrado na Figura 3.19, a amostra apresentou uma boa linearidade, com um coeficiente de correlação de 0,99987. Isto demonstra que este material não precisa de ajuste linear, e que os valores experimentais obtidos já são lineares para esta faixa de dose.

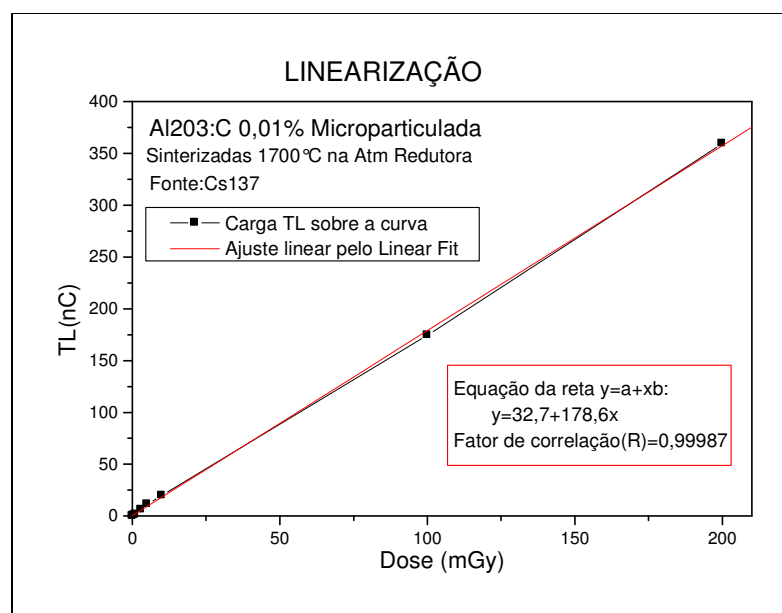


Figura 3.19 – Linearidade da alumina micro irradiada para as doses de 0,05, 0,10, 0,5, 1,0 3,0, 5,0, 10,0, 100 e 200mGy.

### 3.6.4 LIMIAR DE DETECÇÃO

No estudo de linearidade percebeu-se grande ruído nas medições feitas abaixo de 0,5mGy. Dessa forma, realizou-se uma investigação do limiar de detecção TL. A amostra caracterizada foi dividida em grupos, sendo todas submetidas ao tratamento térmico pré-irradiação de 400°C por 1 hora. Irradiaram-se as amostras nas doses demonstradas na Tabela 3.5, com a fonte de  $\text{Cs}^{137}$ , como demonstrado na Figura 3.20.

Tabela 3.5 – Doses para investigação do limiar de detecção

| Doses (mGy) | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,05 |
|-------------|------|------|------|------|------|
|-------------|------|------|------|------|------|

Para elaboração dos gráficos não foi definido a região de emissão TL já que para faixas de baixas doses a carga emitida se aproxima o ruído do equipamento, sem distinção possível de uma curva de emissão, sendo dessa forma, considerada a carga total. Por conseguinte, foi feito a normalização da carga (QECC) individual através dos fatores FC e ECC, como definidos na seção 3.6.1 durante a normalização do grupo, como mostrado na Tabela 3.3.

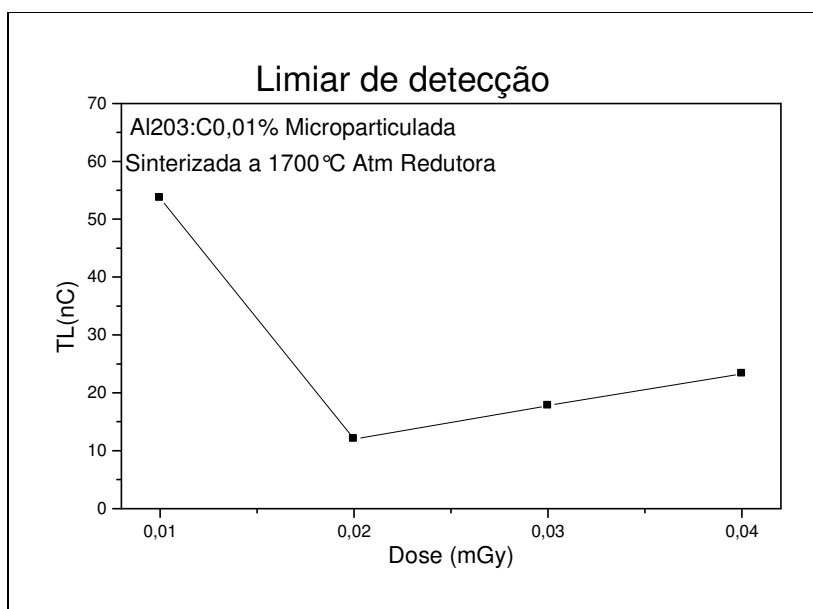


Figura 3.20 – Investigação do limiar de detecção.

Como é possível perceber no gráfico representado na Figura 3.20, abaixo de 0,02mGy não há uma linearidade de resposta, tendo sua provável razão ao fato da carga de 0,01mGy ser apenas ruído, definindo então seu limiar.

A Figura 3.21 mostra a linearidade do limiar de detecção entre 0,02mGy a 0,04mGy, com coeficiente de correlação de 0,99993. Dessa forma, este material não precisa de ajuste linear, uma vez que os valores experimentais obtidos já são lineares para esta faixa de dose.

Ao se considerar a reta passando pela origem, a menor dose detectável será 0,018mGy, para este lote de amostras.

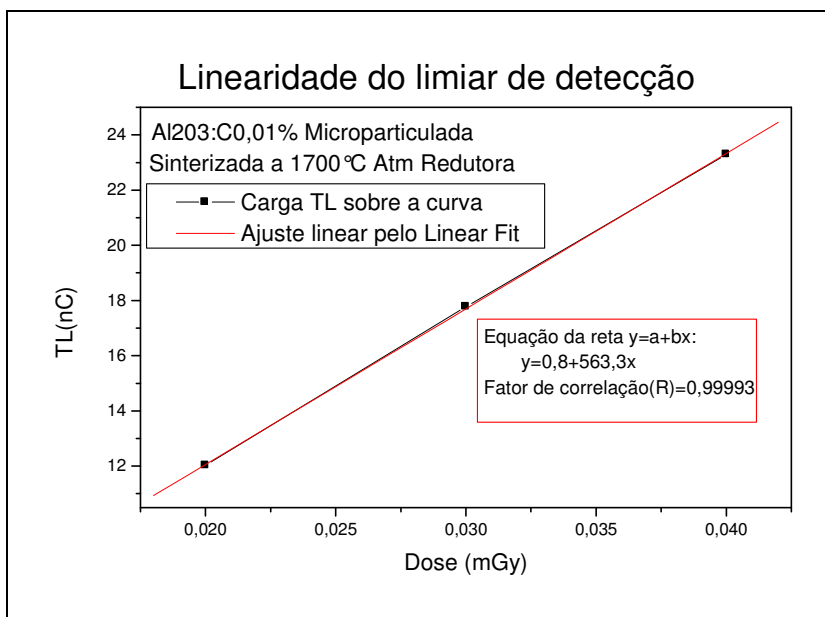


Figura 3.21 – Linearidade da região do limiar de detecção.

### 3.6.5 DEPENDÊNCIA ENERGÉTICA

Para o estudo de dependência energética, a amostra foi dividida em grupos, sendo todas submetidas ao tratamento térmico de recozimento de pré-irradiação de 400°C por 1,0 hora. Depois cada grupo foi submetido a diferentes qualidades de energia de raios X, definidas pelo protocolo ISO 4037-1, como mostra a Tabela 3.6, com a dose de 10mGy no equipamento de raios X de 320kV.

Tabela 3.6 – Protocolo ISO 4037-1

| Série N | Energia Efetiva (keV) | Série N | Energia Efetiva (keV) |
|---------|-----------------------|---------|-----------------------|
| 40      | 33                    | 80      | 65                    |
| 60      | 48                    | 120     | 100                   |

Para elaboração do gráfico representado na Figura 3.22 foi feito a normalização da carga (QECC) individual através dos fatores FC e ECC de cada amostra, como definidos na seção 3.6.1 durante a normalização do grupo, como mostrado na Tabela 3.3.

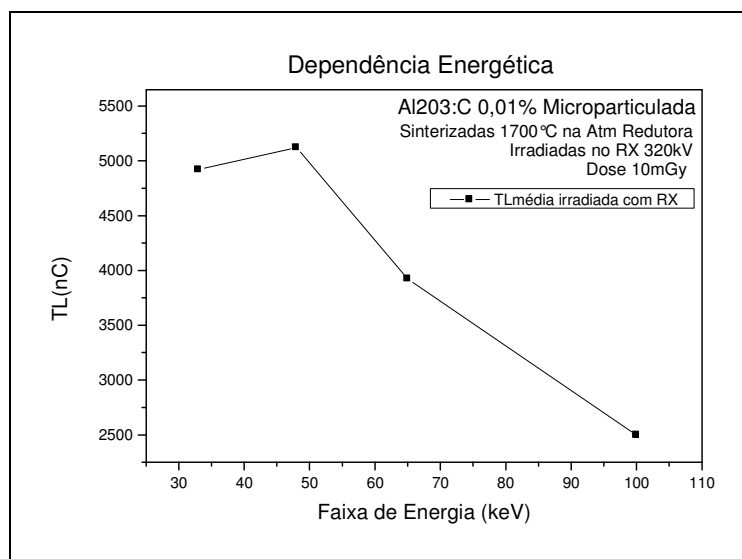


Figura 3.22 – Carga TL da amostra para diferentes faixas de energia dos raios X.

Para a elaboração do gráfico representado na Figura 3.22 considerou-se a carga média normalizada (QECC<sub>média</sub>), como mostrado na Tabela 3.3, para representar a carga emitida pela amostra ao ser submetida a 10mGy de radiação gama do  $^{137}\text{Cs}$ . O  $^{137}\text{Cs}$  possui uma energia característica de 625keV. A dependência energética se dá pela carga medida nas diferentes energias dos Raios X em função da carga medida na radiação gama.

A dependência energética da resposta TL dos raios X com relação aos raios gama nas faixas de 33keV a 100keV representada no gráfico da Figura 3.23 mostra o comportamento linear e tendendo a um à medida que a energia efetiva aumentava. Contudo, para a energia efetiva de

48keV as amostras apresentam uma resposta 3,0 vezes maior quando comparada com a resposta para  $^{137}\text{Cs}$ .

Os dados obtidos de dependência energética concordam com os dados obtidos por Akselrod *et al.* (AKSELROD; KORTOV; KRAVETSKY; GOTLIB, 1990), indicando que a alumina obtida neste trabalho é bem semelhante. Portanto, ainda que a sensibilidade relativa ao LiF-100 da  $\alpha$ -alumina obtida por Akselrod *et al.* seja maior que a desenvolvida neste trabalho, as propriedades dosimétricas semelhantes são um forte indicativo que o caminho para a obtenção destas aluminas de alta sensibilidade é o processo descrito neste trabalho.

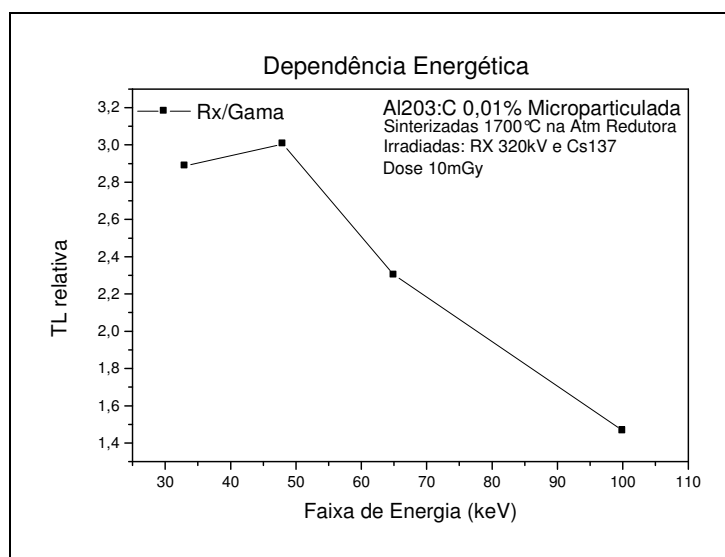


Figura 3.23 – Dependência energética da resposta TL da alumina em função da resposta TL para radiação Gama.

### 3.6.6 DESVANECIMENTO

Para o estudo de desvanecimento do sinal, submeteram-se as amostras ao tratamento térmico de pré-irradiação de 1,0 hora a 400° e as irradiou a 10mGy de  $^{137}\text{Cs}$ , guardando-as posteriormente em uma caixa de chumbo fechada, retirando-as em períodos variados para medida TL.

A Tabela 3.7 compara o sinal TL de *fading* com o medido por estas mesmas amostras ao serem submetidas ao mesmo tratamento térmico e expostas à mesma dose, tendo imediatamente feito suas leituras, denominando-as como leituras de referências individuais.

Dessa forma, a partir da diferença do sinal TL medido em cada período do estudo de *fading* com relação às suas leituras de referências, obtinha-se comportamento da amostra com relação ao desvanecimento pelo tempo. Em aproximadamente 120 dias houve uma perda de apenas 0,8% do sinal, contudo, este valor não conseguiu ser reproduzível em outros períodos. Por essa razão, sugere-se um estudo mais aprofundado em larga escala em um trabalho futuro.

No período de 60 dias houve uma sobre-resposta do sinal. Entre as hipóteses do aumento do sinal TL há a possibilidade de algum tipo de penetração de luz, agregando-se ao sinal ou algum tipo de rearranjo das armadilhas e assentamento do sinal TL após um período pós-irradiação até a sua leitura e estimulação térmica para liberá-las.

Tabela 3.7 – Estudo de desvanecimento no período de 30 a 117 dias

| <b>Tempo (dias)</b> | <b>Fading (%)</b> |
|---------------------|-------------------|
| 30                  | 15,78             |
| 60                  | -1,27             |
| 117                 | 0,81              |

### 3.6.7 DECONVOLUÇÃO

Embora o pico TL da alumina em estudo aparente ser único, ao se fazer uma deconvolução utilizando curvas Gaussianas (do software Peak Fit), observa-se que na realidade ela pode ser composta por um pico maior em 244° e outro em 219°C, conforme a Figura 3.24. Na Figura 3.25 demonstra que o somatório dos dois picos decompostos (o principal, de 244°C, e o secundário, de 219°C) é igual à curva teórica.

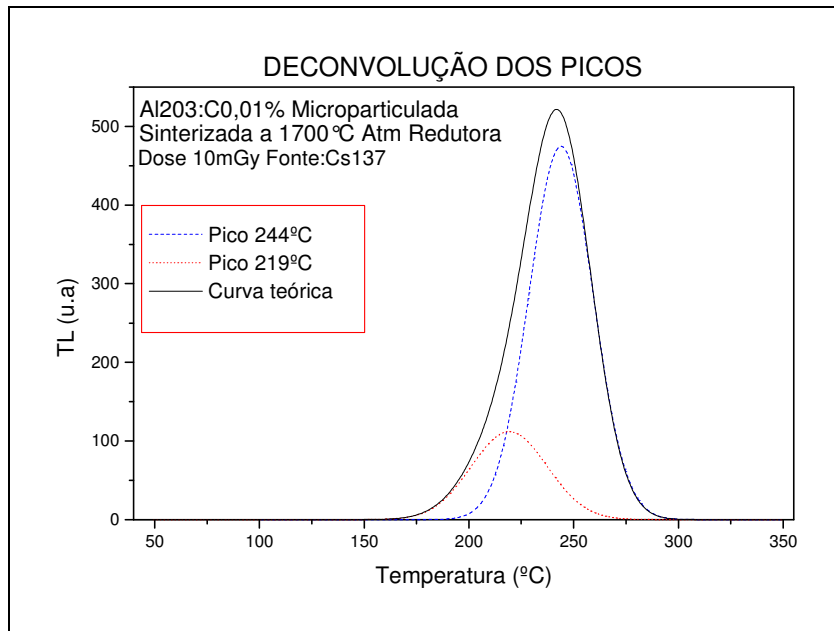


Figura 3.24 – Deconvolução dos picos da alumina micro, utilizando linhas Gaussianas (software Peak Fit). O pico TL pode ser decomposto em um pico menor (219°C) e outro maior (244°C).

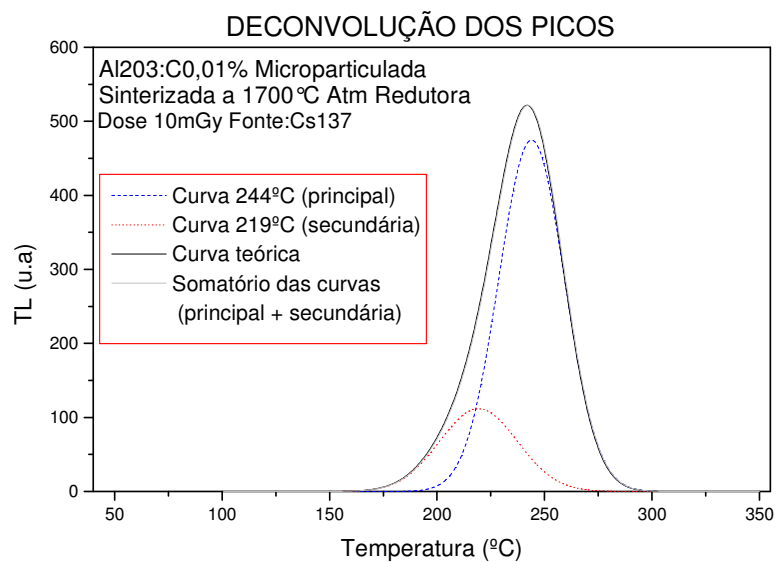


Figura 3.25 – Somatório das curvas dos picos: secundário (219°C) e principal (244°C) é igual à curva teórica no gráfico de deconvolução.

Para este estudo de deconvolução foi utilizado a fórmula (3.2) de estatística das curvas Gaussianas de Amplitude (do software Peak Fit).

$$y = a_0 e^{[-0,5(\frac{x-a_1}{a_2})^2]} \quad (3.2)$$

Onde  $a_0$  é a intensidade do pico,  $a_1$  é a temperatura de emissão do pico e  $a_2$  é largura do pico. Na Tabela 3.8 estão os valores correspondentes aos parâmetros da fórmula Gaussiana encontrados nos picos de deconvolução (o principal, de 244°C, e o secundário, de 219°C).

Tabela 3.8 – Parâmetros da curva Gaussiana Amplitude de deconvolução

| Gauss Amp    | $a_0$     | $a_1$     | $a_2$     |
|--------------|-----------|-----------|-----------|
| P1 (243,97°) | 474763,31 | 243,97291 | 15,280124 |
| P2 (219,24°) | 111834,32 | 219,24379 | 18,117587 |

### 3.6.7.1 LINEARIDADE DOS PICOS

O estudo da linearidade dos picos é imprescindível para compreender o comportamento dos picos da alumina para diferentes doses. Por essa razão, submeteu-se as amostras ao mesmo tratamento térmico, 400°C por 1,0 hora e em seguida, cada uma foi irradiada com uma dose diferente na fonte de  $^{137}\text{Cs}$ .

Como está mostrado no gráfico para estudo da linearidade dos picos, na Figura 3.26, ao se fazer a deconvolução dos picos utilizando curvas Gaussianas (do software Peak Fit), observa-se a intensidade TL para o pico secundário (Pico 1) e para o pico principal (Pico 2) nas doses 0,50, 3,0, 10 e 100mGy.

O pico secundário (1) apresenta um fator de correlação de 0,9992 e o principal (2) de 0,99997, apresentando-se assim com um excelente comportamento linear dos valores experimentais obtidos para esta ampla faixa de dose, não se fazendo necessário o ajuste de linearidade.

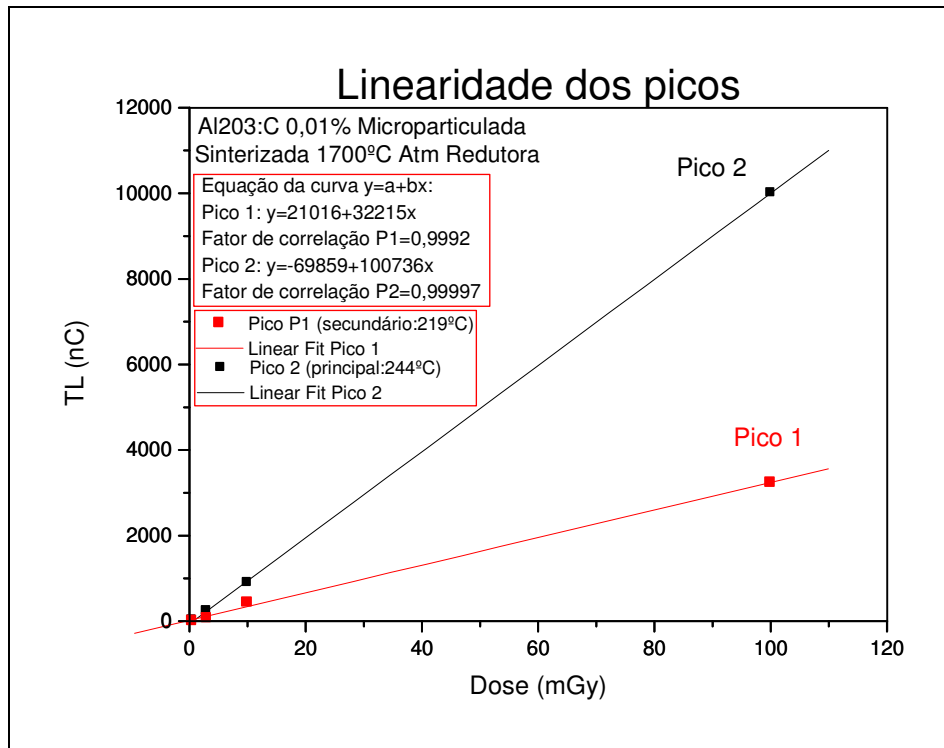


Figura 3.26 – Linearidade dos picos da alumina micro, utilizando linhas Gaussianas (software Peak Fit). O pico principal (Pico 2) e o pico secundário (Pico 1) apresentam excelente linearidade para a faixa de dose de 0,50 a 100mGy, não apresentando necessidade de ajuste linear.

### 3.6.7.2 DESVANECIMENTO DOS PICOS

É imprescindível conhecer o comportamento dos dois picos TL da alumina com relação ao desvanecimento de cada um após certo tempo de armazenamento (*fading*).

Para realizar as medidas, considerou uma mesma amostra previamente tratada a 400°C por 1,0 hora, e irradiada com 10mGy, fonte <sup>137</sup>Cs em duas situações distintas de leitura TL. Primeiramente foi feita a leitura TL no mesmo dia (*fading* de 1,0 dia), e após repetir o processo de tratamento e irradiação, somente após 71 dias (*fading* de 71 dias) que a amostra foi lida.

O pico 1, correspondente ao pico secundário, de menor intensidade TL, não apresentou desvanecimento do sinal. A sua temperatura de emissão se manteve a 237°C em ambas medições. Já o pico 2, que representa o pico principal, de maior intensidade TL, apresentou

41% de sobrecarga do sinal, ocorrendo uma pequena alteração de temperatura de emissão, de 259°C para 261°C.

Mesmo o pico 2 (principal) não apresentando *fading*, ele apresenta uma sobrecarga do sinal com o passar do tempo. Por isso, seria recomendado usar o pico 1 (secundário) para as medidas de *fading* para longos períodos, por ter apresentado maior estabilidade de temperatura e com desvanecimento desprezível após armazenamento.

### 3.6.8 SENSIBILIDADE À LUZ

Um dos principais problemas para o uso da  $\alpha$ -alumina em dosimetria apontado na literatura é a sua perda de sinal TL quando exposto à luz visível ou ultravioleta. Para o estudo de sensibilidade das amostras na presença de luz submeteu-se as amostras ao tratamento térmico de pré-irradiação de 1,0 hora a 400° e irradiação com 10mGy de  $^{137}\text{Cs}$ . Parte das amostras permaneceu por uma semana armazenada em caixas vedadas, não permitindo a passagem de luz, denominando-as amostras internas, e a outra parte, permaneceu também por 1,0 semana só que em um lugar aberto, denominando-as amostras externas, sendo exposta dessa forma, à luz ambiente. O LiF-100 foi submetido às mesmas condições tendo também seu comportamento de sensibilidade à luz estudado.

Fazendo uma análise da Tabela 3.9 encontram-se os sinais TL medidos nas amostras externas, expostas à luz ambiente, e os das amostras internas, não expostas à luz. Comparando ambas situações, a alumina teve uma perda de 96% do sinal TL quando exposta à luz, com relação as que se mantiveram sem contato a luminosidade ambiente. Com comportamento contrário, o LiF-100 apresentou sobre-resposta do sinal TL de 2% quando exposto à luz, com relação às amostras internas. As medidas possuem uma incerteza média de 5,7.

Tabela 3.9 – Relação de sensibilidade à luz entre alumina e TLD100

| Amostras                                  | Internas (nC) | Externas (nC) | Perda TL(%) |
|-------------------------------------------|---------------|---------------|-------------|
| $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}_{0,01\%}$ | 1470          | 57            | 96          |
| TLD100                                    | 154           | 158           | -2          |

O comportamento de alta sensibilidade à presença de luz com alta perda de sinal TL é característico da alumina conforme reportado na literatura, o que já era esperado de encontrar.

Já com relação ao comportamento das amostras não expostas à luz (internas) com tempos de armazenamento da ordem de anos.

### 3.6.9 SENSIBILIDADE À UMIDADE

Para o estudo de sensibilidade das amostras na presença de umidade submeteram-se as amostras ao tratamento térmico de pré-irradiação de 1,0 hora a 400° seguido de irradiação com 10mGy de  $^{137}\text{Cs}$ . Primeiramente as amostras foram submetidas a uma câmara climática em baixa umidade, controlada a 35%, depois repetindo o procedimento, a alta umidade, controlada a 85%. Em ambos os testes, as amostras encontravam-se a uma temperatura constante de 24°C e permaneceram na câmara por uma semana. A leitura TL era feita imediatamente após cada teste.

Conforme dados da Tabela 3.10, as amostras da alumina caracterizada que permaneceram em baixa umidade apresentaram perda de apenas 4,0% com relação as que estiveram em alta. Com comportamento contrário, o TLD100, submetido às mesmas condições, ao invés da perda, apresentou sobre-resposta do sinal em baixa umidade com relação à alta de 7,0%. As medidas apresentam uma incerteza média de 59,2.

Tabela 3.10 – Relação de sensibilidade à umidade entre alumina e TLD-100

| Amostras          | Baixa (nC) | Alta (nC) | Perda % |
|-------------------|------------|-----------|---------|
| $\alpha$ -alumina | 1576       | 1642      | 4,0     |
| TLD-100           | 225        | 210       | -7,0    |

### 3.6.10 TAXA DE AQUECIMENTO TL

Segundo a literatura, os materiais têm respostas TL distintas quando submetidos a diferentes taxas de aquecimento na leitora termoluminescente no momento da leitura, e ao contrário da maioria, a alumina apresenta perda de sinal TL à medida que vai aumentando esta taxa. Por essa razão, as amostras foram submetidas a este estudo após serem irradiadas a 10mGy, fonte  $^{137}\text{Cs}$ , e tratadas previamente por 1,0 hora a 400°C. A leitora TL teve apenas seu parâmetro de taxa de aquecimento alterado para cada leitura, sendo configurada para uma faixa de valores.

Na Figura 3.27 verifica-se a variação da temperatura do pico TL nas diferentes taxas de aquecimento aplicadas. Percebe-se que além do pico referente à taxa de  $10^{\circ}\text{C.s}^{-1}$  ter a intensidade TL mais baixa, tem sua temperatura de emissão em torno de  $260^{\circ}\text{C}$ , enquanto que à taxa de  $3,0^{\circ}\text{C.s}^{-1}$  a intensidade TL é cerca de 1,3 maior e sua temperatura de emissão é na faixa de  $210^{\circ}\text{C}$ .

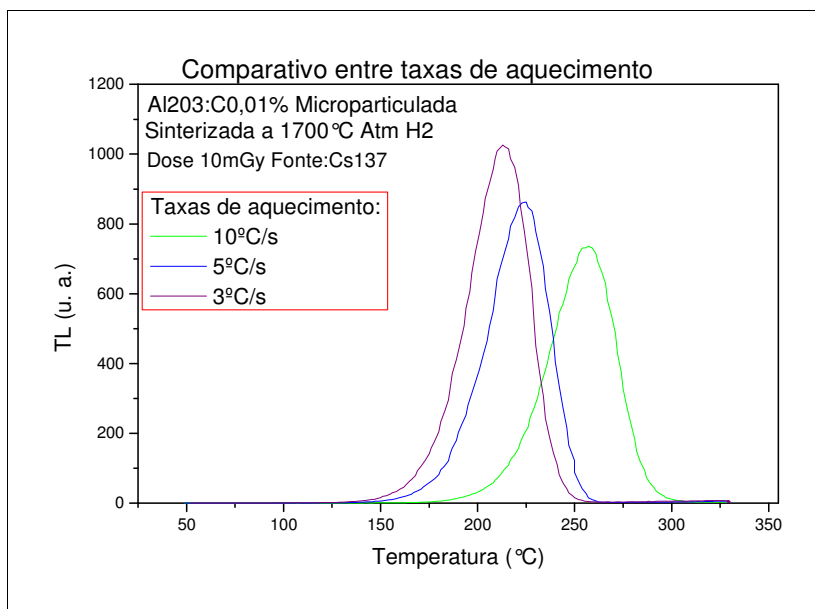


Figura 3.27 – Variação da temperatura do pico de emissão TL para diferentes taxas de aquecimentos.

Na Figura 3.28 encontra-se a variação do sinal TL, dado pela carga elétrica sobre a curva de emissão, com relação à variação da taxa de aquecimento com os quais as amostras foram submetidas durante a medição na leitora termoluminescente. Confirma-se o comportamento de redução do sinal TL à medida que a taxa de aquecimento é aumentada. Para a taxa de  $10^{\circ}\text{C.s}^{-1}$  a carga lida é de 2149nC enquanto que na taxa de  $1,0^{\circ}\text{C.s}^{-1}$  a taxa foi de 2734nC, cerca de 1,3 vezes maior.

Com base nos dados encontrados neste estudo do comportamento do sinal TL para diferentes taxas de aquecimento, recomenda-se que ao se fazer uma medida termoluminescente na amostra de alumina é importante que configure a taxa de aquecimento da leitora para  $1,0^{\circ}\text{C.s}^{-1}$  ou para a menor disponível.

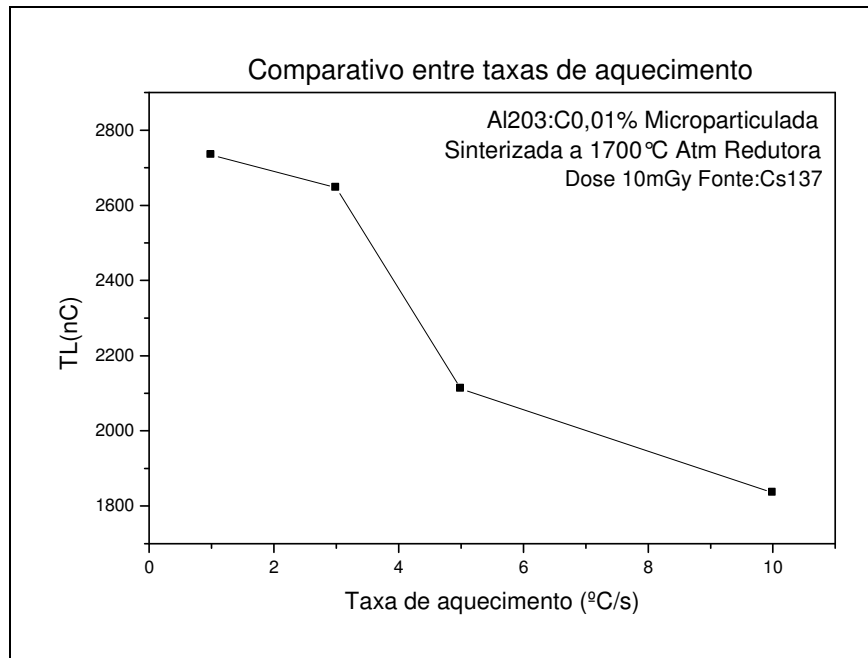


Figura 3.28 – Variação da carga elétrica sobre a curva de emissão para diferentes taxas de aquecimento, sendo elas: 1,0, 3,0, 5,0 e 10°C.s<sup>-1</sup>.

### 3.6.11 SENSIBILIDADE TL

Diversos fatores interferem na sensibilidade TL da alumina. Contudo, é no processo de síntese que se determina a caracterização do material e suas propriedades TL e, por conseguinte o seu comportamento TL.

A Tabela 3.11 compara as sensibilidades termoluminescentes (TL por unidade de massa relativa para TLD-100) investigadas por Pradhan (1995) e o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C desenvolvido neste trabalho. O LiF TLD-700, LiF:Mg,Cu,P e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C (fabricante Victoreen Inc.) foram irradiados a 10mGy da fonte <sup>60</sup>Co, e durante sua leitura TL foram aquecidos a uma taxa de 5,0°C.s<sup>-1</sup>. A alumina deste trabalho foi irradiada com a mesma dose, só com a fonte de <sup>137</sup>Cs e aquecido com a mesma taxa durante sua leitura TL.

Tabela 3.11 – Sensibilidade TL relativa entre os materiais TLD

| Material TLD - Peso                                                        | Sensibilidade TL Relativa<br>(TL por mg) | Pico de temperatura de<br>emissão (°C) |
|----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|
| LiF TLD-700 - 24mg                                                         | 1,00                                     | 225                                    |
| LiF:Mg,Cu,P – 41mg<br>(fabricante Harshaw-Bicron)                          | 18,1                                     | 250                                    |
| LiF:Mg,Cu,P – 31mg (LiF<br>chinês)                                         | 41,5                                     | 230                                    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :C – 66mg (fabricante<br>Victoreen Inc.)    | 64,3                                     | 200                                    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :C – 24,6mg<br>(investigado neste trabalho) | 50,8 *                                   | 230                                    |

\* O valor da alumina foi calculado em relação à carga medida no TLD-100 na mesma na leitora TL, sendo este lido com a taxa de aquecimento de 10°C.s<sup>-1</sup>. Ambos foram submetidos à mesma dose de irradiação de 10mGy.

Comparando os métodos de sínteses de monocristais, que apesar de sua grande eficiência comprovada nos inúmeros dosímetros fabricados hoje, possui alto custo de manufatura e uma tecnologia protegidas por patentes internacionais, com os métodos de sinterização. Em ambos os métodos ocorre a formação dos centros de luminescência com a inserção do dopante na rede cristalina e a fusão dos grãos, contudo, estes efeitos não ocorrem da mesma forma, apresentando maior uniformidade e cristalização nos monocristais.

Na Tabela 3.12 é apresentada uma comparação destes métodos de sínteses de monocristais e de sinterização, mostrando a sensibilidade relativa dos materiais de fabricantes (Urals e Victoreen Inc.) e dos pesquisados em artigos (AKSELROD *et al*, 1993; SILVA, 2001) com relação ao TLD-100, uma vez que apresenta sensibilidade TL semelhante ao TLD-700.

O monocristal Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ânion defeituoso preparado por Akselrod *et al* (1993) foi fundido em atmosfera redutora a 2050°C com uma concentração de carbono entre 100 a 5000μ.g<sup>-1</sup>,

apresentando uma sensibilidade 60 vezes maior que o TLD-100, sendo comercializado sob patente pelo Instituto Politécnico Urals de Moscou. Contudo, quando este mesmo grupo investigou outra técnica de síntese, manufaturando a alumina em pó e a submetendo a um tratamento térmico de sinterização a 1200°C por 5,0 minutos em atmosfera ao ar para formação dos centros de luminescência na superfície do material (vacâncias de oxigênio na forma de centros F) o material obtido apresentou apenas uma sensibilidade de 10 a 20 vezes maior que o LiF:Mg,Ti.

Já o estudo realizado no IPEN (SILVA, 2001) preparou o material  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com uma sinterização a 1650°C em atmosfera de argônio, em diferentes dopagens de carbono (0,5, 5, 10 e 20%) e suas amostras não apresentaram propriedades dosimétricas TL.

O material desenvolvido neste trabalho apresentou uma sensibilidade TL bem superior com relação aos outros materiais desenvolvidos pelo método de sinterização, e está bem próximo aos monocristais, com a vantagem de apresentar menor custo de fabricação, e a importância de se desenvolver esta tecnologia até então centralizada por fabricantes internacionais.

Tabela 3.12 – Comparando os métodos de síntese e suas sensibilidades TL relativa entre os TLD's

| Material TLD                                                                      | Sensibilidade TL Relativa LiF<br>TLD-100 (TL por mg) | Métodos de Síntese |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------|
| $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ (fabricante Victoreen Inc. - Pradhan, 1995)      | 64,3                                                 | Monocristal        |
| $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ (fabricante Urals-Akselrod <i>et al.</i> , 1993) | 60                                                   | Monocristal        |
| $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ (Akselrod <i>et al.</i> , 1993)                  | 10-20                                                | Sinterização       |
| $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ (Silva, 2001 - Ipen)                             | Desprezível                                          | Sinterização       |
| $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ (investigado neste trabalho)                     | 50,8                                                 | Sinterização       |

## CONCLUSÕES

Neste trabalho foram investigadas as dopagens de aluminas micro e nano particuladas com diferentes percentuais de carbono, sinterizadas em atmosferas redutoras, com temperaturas variando de 1300°C até 1750°C. Todas as amostras produzidas foram irradiadas com radiação gama. Tanto as aluminas nanoparticuladas quanto as micro particuladas não apresentaram sinal fotoluminescente significativo, para nenhuma das dopagens e temperaturas de sinterização estudadas. Por outro lado, a investigação das propriedades termoluminescentes revelou que as aluminas nanoparticuladas apresentam um sinal TL bem inferior aos reportados na literatura. Entretanto, as aluminas microparticuladas apresentaram uma excelente sensibilidade TL, comparável à melhor sensibilidade já relatada até hoje.

Dentre os métodos de preparação de amostras investigados, a alumina microparticulada dopada com 0,01% de Carbono e sinterizada a 1700°C em atmosfera redutora apresentou a melhor resposta termoluminescente, com uma sensibilidade TL relativa 50,8 vezes maior que o LiF:Mg,Ti, após irradiação com 10mGy. O pico principal de emissão TL está situado em torno de 240°C e pode ser decomposto em dois picos individuais situados em 219°C e 244°C, para uma taxa de aquecimento de 10°C.s<sup>-1</sup> durante o processo de leitura.

A partir do estudo dosimétrico do material, para sua caracterização, foi demonstrada a perda de sinal TL com o tempo de armazenamento quando exposto à luz visível com um *fading* em torno de 96% e quando armazenados no escuro apresentam uma sobre resposta de até 40%, assim, para a influência da umidade no sinal TL foi apresentado perda de apenas 4,0% para baixas umidades e manutenção do sinal para alta umidade. O estudo de dependência energética revelou que as amostras apresentam uma resposta 3,0 vezes maior para energia efetiva de 48keV quando comparada com a resposta para <sup>137</sup>Cs. Apresentou boa linearidade, com um coeficiente de correlação de 0,99987, e com seu limiar de detecção em 0,018mGy. Obtiveram-se respostas reprodutíveis de dose com desvio de 0,1 ±0,6%.

Mesmo com a necessidade de investigações mais avançadas de algumas propriedades do material, ainda assim a síntese em atmosfera redutora a 1700°C para o  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado com 0,01% de Carbono produz um dosímetros de alta sensibilidade com propriedades termoluminescentes semelhantes aos melhores materiais produzidos por metodologia patenteada. Portanto, a alumina microparticulada dopada com carbono obtida neste trabalho

apresenta-se como um excelente candidato para aplicações em dosimetria de radiações X e gama.

### SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Devido à alta relevância deste trabalho, uma vez que o material desenvolvido neste trabalho apresentou uma sensibilidade TL bem superior com relação aos outros materiais desenvolvidos pelo método de sinterização, e está bem próximo aos melhores dosímetros monocristais do mercado, com a vantagem de apresentar menor custo de fabricação, e a importância de se desenvolver esta tecnologia até então centralizada por fabricantes internacionais sugere-se que se aprofundem os estudos desta alumina para aperfeiçoamento de suas características dosimétricas.

Alguns problemas encontrados na amostra, como as sobre-respostas encontradas nos estudos de *fading*, e a alta sensibilidade à luz requerem investigações mais profundas futuras quanto ao comportamento do material e as possíveis formas de solução. No entanto, como o pico secundário apresentou-se sem desvanecimento no estudo de *fading*, ao contrário do pico principal, aconselha-se usá-lo para leituras TL após longos períodos de armazenamento, na ausência de luz.

A dispersão dos picos de emissão TL encontradas durante a caracterização do material em até 40°C em um mesmo lote indica a necessidade de estudos complementares na metodologia de síntese do material, como no processo de homogeneização do dopante e nos tipos de atmosferas submetidos à amostra durante a sinterização.

Outras investigações complementares como estudos dos espectros pós sinterização e micrografias podem auxiliar no entendimento e aprimoramento do processo de sínteses das aluminas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKSELROD, M. S.; AKSELROD, A. E. New  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C,Mg}$  crystals for radiophotoluminescent dosimetry and optical imaging. **Radiation Protection Dosimetry**. 2006.
- AKSELROD, M. S.; BZTTER-JENSENB, L.; MCKEEVERC, S.W.S. Optically stimulated luminescence and its use in medical dosimetry. **Radiation Measurements**. v. 41, p.S78–S99, 2007.
- AKSELROD, M. S.; KORTOV, V. S.; GORELOVA, E. A. **Preparation and Properties of Alpha- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$** . **Radiation Protection Dosimetry**. v. 47, n. 1, p. 159-164. Nuclear Technology Publishing, 1993.
- AKSELROD, M. S.; KORTOV, V. S; KRAVETSKY, D. J.; GOTLIB, V. I. Highly sensitive thermoluminescent anion-defective  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  single crystal detectors. **Radiation Protection Dosimetry**. v. 32, n. 1, p. 15-20. Nuclear Technology Publishing, 1990.
- ANTONOV-ROMANOVSKII, V. V.; KEIRUM-MARCUS, I. F.; POROSHINA, M. S.; TRAPEZNIKOVA, Z. A. In: **Conference of the Academy of Sciences of the USSR on the Peaceful Uses of Atomic Energy**, Moscow, 1955. USAEC Report AEC-tr-2435 (Pt. 1), pp. 239–250, 1956.
- BARROS, V. S. M. Síntese e caracterização da alumina para dosimetria termoluminescente. **Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD) do Instituto Brasileiro de Informação em Ciência e Tecnologia (IBICT)**. 2008.
- BITENCOURT, J. F. S. Confecção e caracterização de dosímetro luminescente de óxido de alumínio dopado com magnésio. Dissertação de mestrado na área de concentração de microeletrônica. **Universidade de São Paulo**. 2008.
- BRAÜNLICH, P.; SHAFER, D.; SHARMANN, A. A simple model for thermoluminescence and thermally stimulated conductivity of inorganic photoconducting phosphors and experiments pertaining to infrared-Stimulated luminescence. In: Proc. 1st Int. **Conf. on Luminescence Dosimetry**, Stanford, 21–23 June 1965. CONF 650637, pp. 57–73 (1967).
- CAMPOS, LETÍCIA L. Termoluminescência de materiais e sua aplicação em dosimetria

da radiação. **Cerâmica**. v. 44, n° 290. São Paulo. 1998.

CAMPOS, L. O.; PIMENTEL, P. M.; SANTOS, T. R.; RIBEIRO, D. B.; MELO, D. M. A. Síntese e caracterização de alfa-alumina através do uso de gelatina. **Universidade Federal do Rio Grande do Norte**. Departamento de Química. Brasil.

CASTRO, FRANCISCO. Alumina. Disponível em: [www.monografias.com](http://www.monografias.com). Acessado em novembro de 2009.

CARBONO LORENA LTDA. Especificações técnicas grafite grade 2158. São Paulo. Brasil. 2010.

CETEC-MG. Ciência dos materiais multimídia. Disponível em: [www.cienciadosmateriais.org](http://www.cienciadosmateriais.org). Acessado em novembro de 2009.

CREMONA, M. Materiais orgânicos: tipos, estruturas, dispositivos e aplicações. **PUC-RJ**. Departamento de Física. Rio de Janeiro. 2009.

DANIELS, F., BOYD, C.A.; SAUNDERS, D.F. Thermoluminescence as a research tool. **Science**. v. 117, p. 343-349, 1953.

FARIAS, E. D.; COSTA, M.A.S; SANTOS, C.; RAMOS, A. S. Moagem de alta energia de pós  $Al_2O_3$ -5% $moly_2O_3$ . **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006.

FERET, F. R.; ROY, D.; BOULANGER, C. Determination of alpha and beta alumina in ceramic alumina by X-ray diffraction. **Elsevier**. Spectrochimica Acta, part B 55, p 1051-1061, 2000.

FERREIRA, R. A. N. Desenvolvimento no CDTN de Processo de Fabricação de Pastilhas Combustíveis. **VII CGEN- Congresso Geral de Energia Nuclear**, Belo Horizonte. Anais. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Energia Nuclear, 1999.

FERREIRA, R.A.N. Modelo para o comportamento de microesferas combustíveis de Tório e Urânio na peletização. **Universidade Estadual de Campinas**. Tese de doutorado de engenharia Química. UNICAMP-SP, 2000.

HARSHAW-BICRON. TLD Materials Specifications. Disponível em [http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Product/productPDF\\_25878.pdf](http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Product/productPDF_25878.pdf). Acessado em março de 2010.

HOROWITZ, Y.S. Thermoluminescence and thermoluminescent dosimetry. Vol.3 Ed. CRC Press. Florida, USA, 1984.

KIM, T. K.; CHOE, H. S.; WHANG, C.N. Thermoluminescence of Na<sup>+</sup> ion implanted Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> induced by <sup>137</sup>Cs gamma rays. **Radiation Protection Dosimetry**. v.65, p. 251-254. 1996

YUKIHARA, E. G.; MITTANI, J. C.; VANHAVERE, F.; AKSELROD, M. S. Development of new optically stimulated luminescence (OSL) neutron dosimeters. **Radiation Measurements**. V. 43, p. 309-314, 2008.

MAURÍCIO, C.P. Dosimetria Termoluminescente. Noções teóricas e aplicação à monitoração individual externa. **Instituto de Radioproteção e Dosimetria**. Brasil. 1998.

MARCKMANN, C. J.; ANDERSEN, C. E.; AZNAR, M. C.; BØTTER-JENSEN, L. Optical fibre dosimeter systems for clinical applications based on radioluminescence and optically stimulated luminescence from  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C. **Radiation Protection Dosimetry**. v.120, n. 1-4, p. 28-32, 2006.

MCKEEVER, S. W. S.; MOSCOVITCH, M.; TOWNSEND, P.D. Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses. **Nuclear Technology Publishing**. Ashford, 1995.

MOLNÁR, G; BOROSSAY, J.; BENABDESSELAM, M.; IACCONI, P.; LAPRAZ, D. SÜVEGH, K. VÉRTES, A. Oxidation/reduction effects on the thermoluminescence of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals. **Phys. Stat. Sol.** p. 179-249. 2000.

MOSCOVITCH, M.; KAUFMAN, M. M.; RODGERS, J. E.; NIROOMAND-RAD, A. Ultra-low dose (100nGy – 100 $\mu$ Gy) response of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C. **Radiation Protection Dosimetry**. v.47, n. ¼, p. 173-176. Nuclear Technology Publishing, 1993.

MOSCOVITCH, M.; TAWIL, R. A.; SVINKIN, M. Light induced fading in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Radiation Protection Dosimetry**. v.47, n. ¼, p. 251-253. Nuclear Technology Publishing, 1993.

PRADHAN, A. S. Influence of heating rate on the TL response of LiF TLD-700, LiF:Mg,Cu,P and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C. **Radiation Protection Dosimetry**. v.58, n. 3, p. 205-209. Nuclear Technology Publishing, 1995.

PRADHAN, A. S.; DASH SHARMA, P. K.; SHIRVA, V. K. Thermoluminescence response of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  to UV and ionising radiation. **Radiation Protection Dosimetry**. v.64, n.3, p. 277-231. Nuclear Thechnology Publishing, 1996.

RANDALL, J.J; WILKINS, M.H.F. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, **Mathematical and Physical Sciences**. v. 184, n. 999, p. 365-389, 1945.

RIEKE, J.K.; DANIELS, F. Thermoluminescence Studies of Aluminum Oxide. **The Journal of Physical Chemistry**. v. 61. p. 629-633. 1957.

SÁ, M. C. C.; MORAES, B. Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos Alumina-Zircônia para próteses dentárias. **Instituto Militar de Engenharia**. Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais. Brasil. 2004.

SANBORN, E. N.; BEARD, E. L. Sulfides of Strontium, Calcium, and Magnesium in infrared-stimulated luminescence dosimetry. **1st Int. Conf. on Luminescence Dosimetry**, Stanford, 21–23 June 1965. CONF 650637, pp. 183–191 (1967).

SCAPIN, M. A. Aplicação da difração e fluorescência de raios X (WDXRF): ensaios em argilominerais. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares. **Universidade de São Paulo**. Dissertação de mestrado em ciências na área de tecnologia nuclear – materiais. Brasil. 2003.

SILVA, E. C. Estudo das propriedades termoluminescentes de cristais de  $\text{K}_2\text{YF}_5$  e  $\text{K}_2\text{GdF}_5$  dopados com íons trivalentes opticamente ativos para dosimetria gama e de nêutron. **Universidade Federal de Minas Gerais**. Departamento de Engenharia Nuclear do Curso de Ciências e Técnicas Nucleares. Brasil. 2008.

SILVA, M. R. O. O. Influência da microestrutura e composição de alumina sinterizada na termoluminescência visando suas aplicações em dosimetria. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares. **Universidade de São Paulo**. Dissertação de mestrado em ciências na área de tecnologia nuclear – materiais. Brasil. 2001.

SPURNÝ, F.; JADRNÍČKOVÁ, I. Dependence of thermoluminescent detectors relative response on the linear energy transfer; some examples of use. **Radiation Measurements**. v.43 p. 944 – 947, 2008.

SQUAIR, P. L.; SOUZA, L. C.; OLIVEIRA, P. M. C.; NOGUEIRA, M. S. Avaliação da dose equivalente nas extremidades de médicos hemodinamicistas durante procedimentos neurológicos. **Radio** 2005. Rio de Janeiro. 2005.

TAUHATA, L; SALATI, I. P.A; PRINZIO, R.; PRINZIO, A. R. **Radioproteção e dosimetria: Fundamentos**. Rio de Janeiro: CNEN, 2003.

WEINSTEIN, I. A; VOKHMINTSEV, A. S.; KORTOV; V. S. Compensation effect in thermoluminescence of TLD-500. **Radiation Measurements**. v.43, p. 259-262, 2008.

ZHANG, C. X.; TANG, Q.; LIN, L. B.; LUO, D. L. Thermoluminescence glow curves and optical stimulated luminescence of undoped  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals. **Radiation Protection Dosimetry**. v.119, n. 1-4, p. 402-407. 2006

## APÊNDICE A

### **A comparative study between the thermoluminescence response of micro and nanoparticles of $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C crystals**

Críssia C. Fontainha, Wilmar B. Ferraz and Luiz O. Faria

XIV Congresso Brasileiro de Física Médica – ABFM 2009

## A comparative study between the thermoluminescence response of micro and nanoparticles of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ crystals

Críssia C. Fontainha<sup>1</sup>, Wilmar B. Ferraz<sup>2</sup> and Luiz O. Faria<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Depto. de Engenharia Nuclear (DEN / UFMG - MG), Av. Antônio Carlos 6627, 31270-970 Belo Horizonte, MG, Brazil

<sup>2</sup> Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Av. Antônio Carlos 6627, C.P. 941, 30270-901, Belo Horizonte, MG, Brazil

**Abstract.** In this work we report a comparative study between the thermoluminescence (TL) response of micro and nanoparticles of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  crystals, when exposed to UV and gamma radiation. Commercially available  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  with particles in the range of nanometers (nanoparticles) and micrometers (microparticles), both in the powder form, were used to evaluate the quality of the TL signal when doping the nanosized sample with Carbon using the same method used elsewhere to obtain the very TL sensitive micro-sized  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . The samples were doped with different percentages of Carbon through out the intentional inclusion of oxygen vacancies into its structure. This process produced high sensitive TL crystalline  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  samples from commercial microparticulated pure  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  for percentage of Carbon in the range of 0.05%. The same process applied to nanoparticulated  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  seems to produce poor TL signal which is not applicable to dosimetric and digital radiographic imaging purposes.

**Keywords:** Thermoluminescence, dosimetry, TLD, radiation detectors,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$

### 1. Introduction

At present, thermoluminescent (TL) dosimeters, in particular those based on fluorides LiF and CaF<sub>2</sub> doped with trace quantities of transition metal or rare earth ions are actively used in environmental monitoring, personal and clinical dosimetry [1,2]. Recently, K<sub>2</sub>YF<sub>5</sub> crystals singly doped with rare earth ions (RE), e.g. Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> or Tm<sup>3+</sup>, have been shown to be attractive TL materials for detecting and discriminating different types of radiation [3-8]. The thermoluminescence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals with different dopants has also been studied by several researches for more than 50 years [9]. In this context, a very interesting material, from the point of view of dosimetric applications, has been introduced in 1990, i.e., the anion-defective alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C, with a highly sensitive thermoluminescence, very suitable for universal short-term exposure application in ionizing radiation dosimetry [10]. Recently, thermoluminescent materials have been investigated for application in Digital Radiography, as an alternative device for the commercial Computed Radiography (CR), which uses Optically Stimulated Luminescence (OSL) materials as the image generator. In this application, very sensitive TL materials in the powder form are dispersed into a polymeric matrix made of a poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate) blend. One of the main problems reported in the image quality of

TL films [11] is the limited resolution originated by the grain size, which is usually in the range of microns.

One of the possible alternative routes to solve this problem may reside in the recent advances of nanotechnology, which can reduce the particles average size by a factor of 103, with consequent reduction in the grain size and great enhancing of the image resolution. This technology is generally based on the fabrication of functional structures and devices in a well-controlled way. Nanophase materials can form new metastable crystal structures and have potential as efficient phosphors in display communications such as solar-energy converters and optical amplifiers [12]. Also, nanosized fluorescent materials are more stable with high luminescent intensity and low photo-bleaching [13]. Together with the technology, more new physical and chemical methods of preparation are available today such as nanoparticles and nanorods of several ceramic materials. More recent studies have revealed a series of modification in some luminescent properties of materials because of variation in the crystal size array. For instances, optical, luminescence and other properties get modified by size, shape and kind of impurity in the crystalline structure made of nanorods [14].

In this work we will investigate the TL properties of commercially available  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  with particles in the range of nanometers (nanoparticles) and micrometers (microparticles), both in the powder

form. The objective here is to evaluate the quality of the TL signal when doping the nanosized sample with Carbon using the same method used elsewhere to obtain the very TL sensitive micro-sized  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The samples will be doped with different percentages of Carbon through out the intentional inclusion of oxygen vacancies into its structure. This is possible by annealing and melting under strongly reducing conditions in the presence of a Carbon supplier source. The samples will be exposed to a sintering process at high temperatures in order to obtain rigid pastilles. In this context, two kinds of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples, nano and micro sized, will be irradiated with UV and Gamma beams, in order to check the behavior of the thermoluminescent response.

## 2. Materials and Methods

The  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano particles were supplied by Nanum Nanotecnologia with size ranging from 80 to 100 nm. The  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro particles were supplied by Alfa Aesar with size around 50  $\mu$ m and transformed to  $\alpha$ -phase by annealing at 1300 °C during 2 hs in a tubular furnace. The doping with Carbon with 0.05 at% and 1.0 at% was done with annealing at 1600 °C under strongly reducing conditions (H<sub>2</sub>) in the presence of a Carbon supplier source. The XRD data were taken in a RIGAKU equipment with a 2° 2  $\theta$ /min scan rate using CuK $\alpha$  radiation (30 mA, 40 kV). The measurements of TL glow curves were performed with a Harshaw-Bicron 3500 TLD reader operating with a linear temperature profile over the range from 50 up to 300 °C in the resistive mode by using a heating rate of 10 OC/s and reading cycles of 35 s. Samples were annealed during secondary readings and the residual signal (reading 2 / reading 1) was 0.01 %. The samples were weighed and all data were normalized to sample mass.

## 3. Discussion and Results

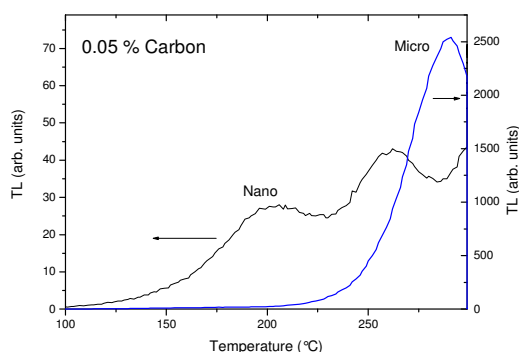


Fig. 1 – Thermoluminescent (TL) output for  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples doped with 0.05 at. % of Carbon, with particles in the range of nanometers (nanoparticles) and micrometers (microparticles), exposed to the same radiation dose.

The crystalline structure of the nanoparticles of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals without Carbon doping was checked by X-ray diffraction. In order to determine differences in the crystallite size of nano and micro samples, we have used the Scherrer's formula:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta_{2\theta} \cos(\theta)}$$

where D is the average grain size of the crystallites,  $\lambda$  is the incident wavelength,  $\theta$  is the Bragg angle and  $\beta_{2\theta}$  is the diffracted full width at half maximum (in radian) caused by the crystallites. The crystallite dimensions are given in Table I.

Table I – Crystallite dimensions of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals, calculated using the Scherrer's formula, for nano and micro crystalline samples.

| $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> crystals | Crystallite Dimension (nm) |
|---------------------------------------------------|----------------------------|
| Nanoparticles                                     | 18.6                       |
| Microparticles                                    | 23.0                       |

The data indicate that the crystalline dimensions for the two kinds of samples are quite similar. It is very important because the TL properties are originated by the presence of impurities in the crystalline structure and the size of the crystallites certainly affects the mobility of electron and holes, which can also affect the number of electrons that contribute to the thermoluminescent signal. Thus, from the crystalline point of view, these two materials are quite similar.

After the process of doping with 1.0 at% and 0.05 at% of Carbon the samples were irradiated with UV and Gamma radiations. The TL output for the nanoparticles and microparticles samples present the same shape and peak temperatures for UV and Cs-137 photons. This fact is well known for commercially  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C dosimeters. For clarity purposes we will show the TL glow curves only for the UV irradiation.

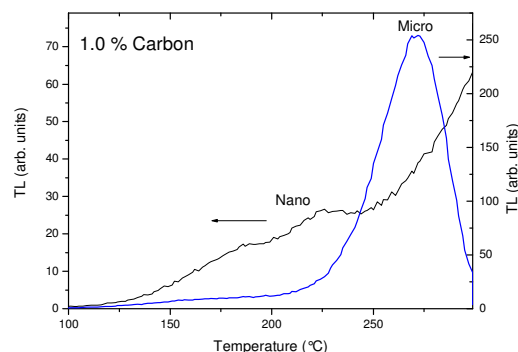


Fig. 2 – Thermoluminescent (TL) output for  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples doped with 1.0 at. % of Carbon, with particles in the range of nanometers (nanoparticles) and micrometers (microparticles), exposed to the same radiation dose of Fig. 1.

In Figure 1 we show the TL output for nano and microparticles  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped with 0.05 at% irradiated with Ultraviolet radiation during 18:00 hs. The main result here is concerned to the very high TL output intensity for the micro sample, with intensity 50 times than that for higher TL peak of the nano sample. Also the peak temperatures are higher for the microparticle sample, i.e., 290 °C for micro sample and 203 and 261 °C for the nano sample.

On the other hand, in Figure 2 we see the TL outputs for the samples doped with 1.0 at%, for the same UV dose used in Figure 1. It could be seen that the TL signal for the micro sample is about 10 times lower than the micro sample showed in Fig. 1. This indicate that the lower percentage of Carbon increases the TL output of the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C made from microparticles. When gamma irradiation

is performed, the TL signal (in nC) for the sample doped with 0.05 at% is 20 times higher than that of TLD-100 irradiated at the same conditions. It should be noted that in the reading process we have used the same Photomultiplier Tube and no corrections has been made for an eventual difference in the respective TL emission wavelengths. Concerning the TL signal for the nano sample in Figure 2, the amount of charge or the TL intensity is quite similar to the nano sample with 0.05 at%, although the shape of the TL glow curves do not present well defined TL peaks.

In Figure 3, only for comparison purposes we show the TL output for the micro-sized  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped with 1.0 at% C irradiated with UV (18 hours) and Gamma (10mGy) radiation.

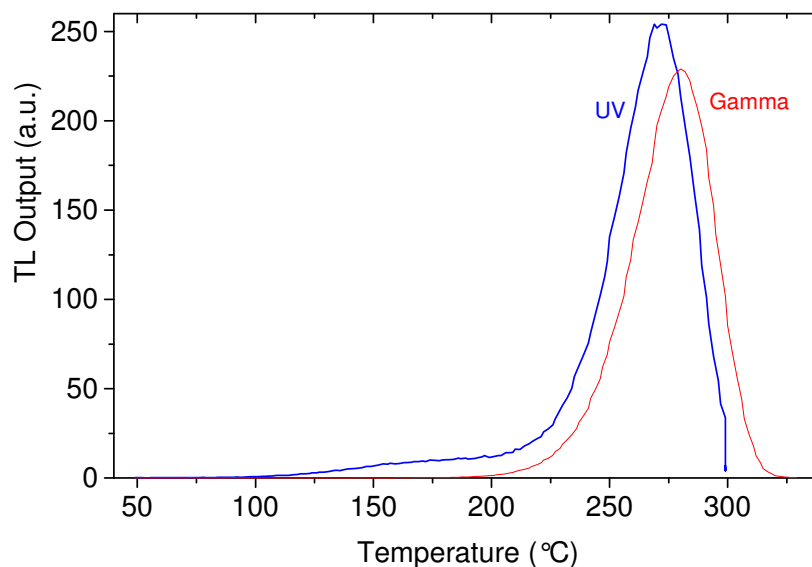


Fig. 3 - TL output for the micro-sized  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irradiated with UV (18 hours, blue line) and Gama (10mGy, black line) radiation.

#### 4. Conclusion

In conclusion, the process referred in literature used to produce high sensitive TL crystalline  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C samples from commercial microparticulated pure  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seems to be well fitted for percentage of Carbon in the range of 0.05%. The same process applied to nanoparticulated  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seems to produce poor TL signal which is not applicable to dosimetric and digital radiographic imaging purposes. One possible explanation for this is the amount of impurities present in the raw nanoparticles

(0.90% p.a.) in comparison to the microparticles (0.999%). The presence and type of impurities in TL materials are crucial in determining if the crystal will present high or low sensitive thermoluminescence.

#### References

- [1] Daniels, F., Boyd, C.A. and Saunders, D.F. Thermoluminescence as a Research Tool. *Science* 117, 343-349 (1953).
- [2] McKeever, S.W.S., Moscovitch, M. and Townsend, P.D. Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses, Nuclear Technology Publishing, Kent, England, (1995).
- [3] Kui, H.W., Lo, D., Tsang, Y.C., Khaidukov, N.M. and Makhov, V.N. Thermoluminescence properties of double

- potassium yttrium fluorides singly doped with Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> and Tm<sup>3+</sup> in response to  $\alpha$  and  $\gamma$  irradiation. J. Lumin. 117, 29–38 (2006).
4. [4] Azorin-Nieto, J., Khaidukov, N.M., Sanchez-Rodriguez, A. and Azorin-Vega, J.C. Thermoluminescence of terbium-doped double fluorides. Nuclear Inst. And Methods B 263, 36-40 (2007).
  5. [5] Krumpel, A.H., van der Kolk, E., Zeelenberg, D., Bos, A.J.J., Krämer, K.W. and Dorenbos, P. Lanthanide 4f-level location in lanthanide doped and cerium-lanthanide codoped NaLaF<sub>4</sub> by photo- and thermoluminescence J. Appl. Phys. 104 073505-1-10 (2008).
  6. [6] Faria L.O., Lo D., Kui H.W., Khaidukov N.M. and Nogueira M.S. Thermoluminescence Response of K<sub>2</sub>YF<sub>5</sub>:Tb<sup>3+</sup> Crystals to Photon Radiation Fields. Rad. Prot. Dosimetry 112, 435-438 (2004).
  7. [7] McLean, D., Varas, J., Khaidukov, N. M. Initial thermoluminescent dosimetry experience with K<sub>2</sub>YF<sub>5</sub> materials using beta and X- ray sources. Rad. Phys. Chem. 71 (3-4), 995-996 (2004).
  8. [8] Silva, E.C., Khaidukov, N.M., Nogueira, M.S. and Faria L.O. Investigation of the TL response of K<sub>2</sub>YF<sub>5</sub>:Dy<sup>3+</sup> crystals to X and gamma radiation fields. Radiation Measurements 42, 311-315 (2007).
  9. [9] Rieke, J.K. and Daniels, F. Thermoluminescence studies of aluminium oxide. J. Phys. Chem. 61, 629-633 (1957)
  10. [10] Akselrod, M. S., Kortov, V. S., Kravetsky, D. J. and Gotlib, V. I. Highly sensitive thermoluminescent anion-defective  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C single crystals detectors. Rad. Protect. Dosim. 32, 15-20 (1990).
  11. [11] Faria, L. O., Castro, M. R. and Andrade, M. C. Thermally Stimulated CaSO<sub>4</sub>:Mn Storage Phosphors Mixed with P(VDF-TrFE)/PMMA Blends Applied to Digital Radiography. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol. 13, No. 5; 1183-1188 (2006)
  12. [12] Gong, X., Wu, P., Kin, Chan Wai and Chen, W. Effect of gamma ray irradiation on structures and luminescent of nanocrystalline MSO<sub>4</sub>:xEu<sup>3+</sup> (M = Ca, Sr, Ba; x = 0.001 – 0.005). J. Phys. Chem. Solids 61, 115-121 (2000).
  13. [13] Yi, G., Baoquan, S., Yang, F. and Chen, D. Bionic synthesis of ZnS:Mn nanocrystals and their optical properties. J. Mater. Chem. 12, 2928-2929 (2001).
  14. [14] Changfeng, W., Weiping, Q., Guanshi, Q., Dan, Z. Jisen, Z., Shiua, H., Shaoezhe, L., Huangqing, L. and Hiayan, L. Appl. Phys. Lett. 82, 520-522 (2003).

# Contact:

Críssia Carem Paiva Fontainha

E-mail: crissia@gmail.com