

Universidade Federal da Grande Dourados

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental

Propriedades físico-químicas de vidros boratos de cálcio e lítio puros e dopados com Dy^{3+} com potencial para dosímetros termoluminescentes

Enderson Sergio Bannwart

Dourados/MS

2019

Enderson Sergio Bannwart

Propriedades físico-químicas de vidros boratos de cálcio e lítio puros e dopados com Dy³⁺ com potencial para dosímetros termoluminescentes

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Grande Dourados para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Área de Concentração: Ciência Ambiental

Orientadora: Profa. Dra. Seila Rojas de Souza

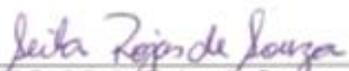
Dourados/MS

2019

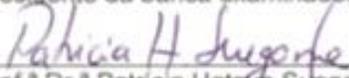


Termo de Aprovação

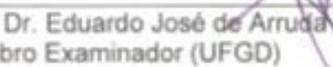
Após apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora, foi emitido o parecer APROVADO, para a tese intitulada: "**Propriedades físico-químicas de vidros boratos de cálcio e lítio puros e dopados com Dy³⁺ com potencial para dosímetros termoluminescentes**", de autoria de **Anderson Sérgio Bannwart**, apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Grande Dourados.



Prof.ª Dr.ª Seila Rojas de Souza
Presidente da banca examinadora



Prof.ª Dr.ª Patricia Hatsue Suegama
Membro Examinador (UFGD)



Prof. Dr. Eduardo José de Arruda
Membro Examinador (UFGD)



Prof. Dr. Thiago Setquinel
Membro Examinador (UFGD)

Prof. Dr. Mauricio Rodriguez (Participação Remota)
Membro Examinador (CURE)

Dourados/MS, 14 de fevereiro de 2019.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS

PRÓ-REITORIA DE ENSINO DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

UFGD
Universidade Federal
da Grande Dourados

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA AMBIENTAL
LINHA DE PESQUISA: DSENVOLVIMENTO DE MÉTODOS E MATERIAIS PARA O
CONTROLE AMBIENTAL

**DECLARAÇÃO DE PARTICIPAÇÃO À DISTÂNCIA - SÍNCRONA - EM BANCA DE DEFESA DE
DOUTORADO/ UFGD**

Às 13h do dia 14/02/2019, participei de forma síncrona com os demais membros que assinam a ata física deste ato público, da banca de Defesa da Tese de Doutorado do candidato **Anderson Sérgio Bannwart**, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Considerando o trabalho avaliado, as arguições de todos os membros da banca e as respostas dadas pelo candidato, formalizo para fins de registro, por meio deste, minha decisão de que o candidato pode ser considerado: APROVADO (Aprovado(a) ou Reprovado(a)).

Atenciosamente,

[Assinatura manuscrita]
Dr. RODRIGUES

(Assinatura digitalizada ou digital com nome completo, Instituição e Programa de Pós-Graduação, se for o caso)

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob exclusiva responsabilidade do autor.

Dourados/MS, 14 de março de 2019.

Enderson Sergio Bannwart

Para Lis Mariane e Miguel.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a DEUS, autor da minha vida, por ter me dado ao longo de toda jornada acadêmica saúde, coragem, força, ânimo, perseverança e, acima de tudo, a sabedoria necessária para chegar até aqui.

Pela confiança em mim depositada, pelo respeito para comigo, pelos conhecimentos que comigo compartilhou, pela amizade, pelo companheirismo, pela pessoa humilde, sincera e profissional que és, e, principalmente, pela valiosa orientação, agradeço a Profa. Dra. Seila Rojas de Souza.

Agradeço enormemente a minha querida esposa, Lis Mariane, pelo amor, compreensão, paciência e, em especial, proporcionar-me a incrível e majestosa alegria de ser “pai”. Logo, agradeço ao meu filho amado, Miguel.

Aos meus queridos pais, Jair e Sandra, pelo exemplo de dedicação e amor a família, os quais sempre me incentivaram a estudar e a nunca desistir dos meus sonhos. Aproveito ainda para agradecer-los pela sincera confiança que em mim depositaram desde meus anos de ensino médio, sempre colocando os meus e os estudos dos meus irmãos, Jefferson e Geanderson, em primeiro lugar nas suas vidas. Finalmente, agradeço a eles por ter me dado à oportunidade de ter concluído minha graduação e mestrado, privilégios que agora se refletem na conclusão do doutorado.

Gostaria de agradecer aos colegas do Laboratório de Materiais Cerâmicos Avançados (LMCA) da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), em especial, ao Prof. Dr. Ezequiel pela presteza, ensinamentos e sugestões.

A doutoranda Nicele Pimentel por ter me cedido às amostras vítreas puras para realização deste trabalho.

Aos meus queridos e amados irmãos, Jefferson e Geanderson, e a minha cunhada, Aparecida Elizabete, pela amizade e companheirismo.

Aos meus sobrinhos, Gabriel e Vitória, pela bagunça e gritaria de todo o dia.

Finalmente, agradeço a todos aqueles que de uma forma direta ou indireta me ajudaram a chegar até aqui. OBRIGADO!

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas, Graças à Deus, não sou o que era antes”.

Marthin Luther King (1929 - 1968)

RESUMO

Bannwart, E. S. **Propriedades físico-químicas de vidros boratos de cálcio e lítio puros e dopados com Dy³⁺ com potencial para dosímetros termoluminescentes.** 2019. 157p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados/MS, 2019.

Vidros boratos contendo óxidos modificadores têm despertado o interesse de inúmeros pesquisadores, uma vez que alguns desses vidros apresentam número atômico efetivo (Z_{eff}) equivalente tanto ao tecido quanto ao osso humano, característica que os tornam promissores para o desenvolvimento de dosímetros médicos e/ou ambientais. O intuito deste estudo foi avaliar algumas das propriedades estruturais, ópticas e, em especial, dosimétricas do sistema vítreo $67\text{B}_2\text{O}_3-(33-x)\text{CaO}-x\text{Li}_2\text{O}$, com $0 \leq x \leq 33$ mol%. Amostras puras (sem dopantes) foram previamente avaliadas a fim de determinar a composição que apresentasse a melhor resposta termoluminescente (TL) para a posterior dopagem com Dy^{3+} . A resposta TL mais intensa foi notada para a amostra $67\text{B}_2\text{O}_3-28\text{CaO}-5\text{Li}_2\text{O}$, referida como CaLiBO5, a qual apresentou pico único centrado em 166 °C. Com base neste resultado, a amostra CaLiBO5 foi dopada com Dy_2O_3 nas quantidades (y) de 0,1, 0,3, 0,5 e 0,7 mol%. Medidas de densidade mostraram que a substituição gradual do CaO pelo Li_2O causou a diminuição da densidade das matrizes. No caso das amostras dopadas, $\text{CaLiBO}_5:y\text{Dy}_2\text{O}_3$, a densidade aumentou em função da quantidade de dopante. Dos espectros de IR pode-se apurar que as mudanças estruturais ocorridas nas matrizes obedecem a reação de isomeria $\text{B}\text{O}_2\text{O}^- \rightleftharpoons \text{B}\text{O}_4^-$, onde O indica o número de oxigênios ligantes (BO's) das unidades estruturais presentes. O Li_2O ao substituir o CaO favorece a reação à direita, aumentando as unidades BO_4^- , devido a transformação gradual de triângulos metaboratos, $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$, em entidades tetraédricas de boratos, BO_4^- , em composições contendo até 10% em mol de Li_2O ($x < 10$). Vidros com teores mais elevados de Li_2O ($x > 10$) favorecem a reação na direção oposta. Alterações mínimas foram notadas nos espectros de IR após a dopagem. A energia do *band gap* (E_g) das matrizes, estimadas a partir dos espectros de absorção UV-Vis, indicam a formação de BO's durante a substituição de CaO por Li_2O até 5% em mol. Em relação as amostras dopadas, a E_g não sofreu alteração significativa com a dopagem. Leituras das respostas TL's revelaram que, assim como a CaLiBO5 pura, as amostras dopadas apresentam alta intensidade de emissão TL, com respostas da ordem de 10^6 nC g⁻¹, sendo ligeiramente mais intensa a resposta TL da CaLiBO5:0,3Dy. Além de alterar as intensidades, a adição gradual de Dy^{3+} à CaLiBO5 também contribuiu para a estabilização do sinal TL desta amostra, deslocando a temperatura do máximo de emissão para maiores valores. A temperatura de pico da amostra CaLiBO5 após a dopagem com 0,7 mol% de Dy_2O_3 (CaLiBO5:0,7Dy), por exemplo, saltou de 166 para 190 °C. Avaliando-se a linearidade da resposta TL em função da dose aplicada foi notado que tanto a CaLiBO5 pura quanto as amostras dopadas apresentam respostas lineares para intervalos amplos de dose. A CaLiBO5:0,7Dy, por exemplo, mostrou resposta linear para o intervalo de 1,87 a 37,32 J/cm². Medidas de decaimento térmico mostraram que a amostra CaLiBO5:0,7Dy exibe índices de decaimentos do sinal TL similares, entretanto, mais lentos que os registrados por dosímetros comerciais, tais como, os TLD's 200 e 900. Já as medidas de decaimento óptico revelaram que 24h após exposição UV, a amostra CaLiBO5:0,7Dy apresentou um decaimento em torno de 80% em relação àquela lida logo após a exposição, fato que pode ser retardado com o uso apropriado de blindagens adequadas. Analisando-se, por fim, a reprodutibilidade do sinal TL da amostra CaLiBO5:0,7Dy para 16 ciclos de medidas constatou-se que a mesma apresenta excelente reprodutibilidade provando ser um material promissor para aplicação em dosimetria das radiações.

Palavras-chave: Vidros boratos; espectros FT-IR; espectros UV-Vis; termoluminescência.

ABSTRACT

Bannwart, E. S. **Propriedades físico-químicas de vidros boratos de cálcio e lítio puros e dopados com Dy³⁺ com potencial para dosímetros termoluminescentes.** 2019. 157p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados/MS, 2019.

Borate glasses containing oxide modifiers have recently attracted attention of many researchers due to effective atomic numbers (Z_{eff}) close to that of human tissue or human bone, a characteristic that makes them promising for the development of medical and/or environmental dosimeters. The objective of this study is to evaluate some of the structural, optical and, in particular, dosimetric properties of glasses in the $67\text{B}_2\text{O}_3-(33-x)\text{CaO}-x\text{Li}_2\text{O}$ system, with $0 \leq x \leq 33$ mol%. Undoped samples were previously evaluated in order to determine the composition that presented the best thermoluminescent (TL) response for the subsequent Dy³⁺ doping. The most intense TL response was observed to the $67\text{B}_2\text{O}_3-28\text{CaO}-5\text{Li}_2\text{O}$ glass sample (named as CaLiBO5), which showed a single peak centered at 166 °C. Based on this result, the CaLiBO5 sample was doped with Dy₂O₃ in the amounts (y) of 0.1, 0.3, 0.5 and 0.7 mol%. Density measurements showed that the gradual substitution of CaO by Li₂O caused a decrease in the density of vitreous matrices. In the case of the doped samples, CaLiBO5:yDy₂O₃, the density increased with the amount of the dopant. IR spectra showed that the structural changes occurring in the undoped glasses obey the isomerization reaction $\text{B}\emptyset_2\text{O}^- \leftrightarrow \text{B}\emptyset_4^-$, where \emptyset indicates the number of bridging oxygens (BO's) of the present structural units. Li₂O substituting CaO favors the reaction to the right direction, increasing the $\text{B}\emptyset_4^-$ units, due to a progressive transformation of metaborate triangles, $\text{B}\emptyset_2\text{O}^-$, towards borate tetrahedral entities, $\text{B}\emptyset_4^-$, for compositions containing up to 10 mol% of Li₂O ($x < 10$). Glasses with lithium oxide in higher contents ($x > 10$) favors the reaction to the opposite direction. Minimal changes were observed in IR spectra to the doped samples. Band gap energy (E_g) of the matrices were estimated from the UV-Vis absorption spectra, indicating the formation of BO's during the initial substitution of CaO by Li₂O up to 5 mol%. Dy³⁺ doping did not change E_g significantly. TL's measurements had shown that the doped samples show high TL emission intensity, with responses of the 10^6 nCg⁻¹ order, being the TL response of CaLiBO5:0.3Dy slightly more intense than the others. In addition to the TL intensities increasing, the gradual addition of Dy³⁺ to the CaLiBO5 glass also contributed to the stabilization of the TL signal by shifting the maximum emission temperature to higher values. Evaluating the TL response linearity as a function of the applied dose it was noted that both the CaLiBO5 matrix and the doped samples present linear responses in a wide dose range. CaLiBO5: 0.7Dy sample, for example, showed a linear response in the range of 1.87 to 37.32 J/cm². Thermal decay measurements showed that the CaLiBO5:0.7Dy sample exhibits slower TL signal decays than those recorded by commercial dosimeters, such as TLDs 200 and 900 and also by monoclinic ZrO₂. TL optical decay measurements revealed that 24 h after UV exposure, the CaLiBO5:0.7Dy sample presented an optical decay of almost 80% of the original signal, a fact that can be delayed with the appropriate use of shields or with the encapsulation of this sample after irradiation. Finally, the reproducibility of the TL signal of the CaLiBO5:0.7Dy sample was evaluated under 16 measurement cycles, and it had shown an excellent reproducibility proving to be a promising material for application to radiation dosimetry.

Keywords: Borate glass; FT-IR spectra; UV-Vis spectra; thermoluminescence.

Lista de Figuras

Figura 2.1.	Representação bidimensional da estrutura: (a) de um composto cristalino hipotético A_2O_3 e (b) da forma vítrea deste mesmo composto.	32
Figura 2.2.	Diagrama do volume específico em função da temperatura de um material líquido sendo resfriado.	33
Figura 2.3.	Representação sistemática de uma rede aleatória de boro-oxigênio em vidros boratos.	35
Figura 2.4.	Representação sistemática de uma rede aleatória de boro-oxigênio com alta proporção de anéis boroxois.	37
Figura 2.5.	Unidades superestruturais que ocorrem em uma rede aleatória de B-O com oxigênios (a) ligantes (BO's) e (b) não ligantes (NBO's).	38
Figura 2.6.	Diagrama de fases de equilíbrio para o sistema binário $CaO-B_2O_3$.	40
Figura 2.7.	Diagrama de fases de equilíbrio para o sistema binário $Li_2O-B_2O_3$.	41
Figura 3.1.	Exemplos de processos luminescentes. (a) Fluorescência. (b) Fosforescência. (c) Termoluminescência (TL).	49
Figura 3.2.	Esquema de transições em isolantes e semicondutores. Os círculos vermelhos (preenchidos) representam elétrons e os brancos (vazios) buracos.	50
Figura 3.3.	Curvas de emissão TL obtidas a partir do modelo de (I) Randall-Wilkins (1945), cinética de primeira ordem; (II) Garlick e Gibson (1956), cinética de segunda ordem.	57

- Figura 3.4. Representação de um pico TL isolado. Destaque as relações ω , τ e δ , e aos parâmetros I_m e T_m , os quais referem-se, respectivamente, a intensidade máxima e a temperatura de máximo do pico TL. T_1 e T_2 correspondem as temperaturas associadas a metade da intensidade máxima. 63
- Figura 3.5. Fator geométrico (μ_g) em função da ordem cinética (b). A linha sólida corresponde ao valor médio calculado, enquanto a linha tracejada refere-se a incerteza da medida. 65
- Figura 4.1. Etapas de aquecimento adotada no processo de preparo das amostras vítreas dopadas com óxido de disprósio (Dy_2O_3). 70
- Figura 4.2. Imagem fotográfica das amostras vítreas dopadas com óxido de disprósio (Dy_2O_3). 71
- Figura 4.3. Espectrofotômetro modelo FTIR 4100 (Jasco). Equipamento utilizado na obtenção dos espectros de absorção das amostras vítreas na região do infravermelho. 74
- Figura 4.4. Espectrofotômetro Cary 50 UV-Vis (Varian) empregado na obtenção dos espectros de absorção UV-Vis das amostras vítreas. 76
- Figura 4.5. Espectrofotômetro de fluorescência utilizado nas medidas de fluorescência das amostras dopadas com óxido de disprósio (Dy_2O_3). 79
- Figura 4.6. Esquema simplificado de um sistema para leitura da resposta termoluminescente de materiais. Imagem extraída de [17]. 80
- Figura 4.7. Equipamento Harshaw TLD 3500HT instalado no grupo de pesquisa LMCA (Laboratório de Materiais Cerâmicos Avançados) da FACET/UFGD. 81

Figura 4.8.	(a) Lâmpada comercial de Hg de 400 W (apenas o bulbo da lâmpada). (b) Espectro de emissão da referida lâmpada.	83
Figura 4.9.	Aparato experimental (“home made”) construído especificamente para irradiação das amostras com luz UV.	84
Figura 5.1.	Densidade (ρ) e volume (V_M) das amostras vítreas puras em função da concentração de óxido de lítio (Li_2O) presente na composição.	86
Figura 5.2.	Espectros de absorção no infravermelho das amostras CaLiBO puras. As bandas deconvoluídas foram obtidas a partir do espectro da amostra CaBO. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas sólidas as curvas de ajuste. As linhas tracejadas verticais indicam as posições dos picos de absorção deconvoluídos.	89
Figura 5.3.	Sobreposição dos espectros de absorção IR das amostras CaBO, CaLiBO5 e CaLiBO10. A inserção refere-se as áreas relativas das bandas decompostas (em múltiplos picos gaussianos) a partir dos espectros IR de cada amostra. Na inserção, as linhas verticais tracejadas são guias para os olhos.	91
Figura 5.4.	Sobreposição dos espectros de absorção IR das amostras CaLiBO10, CaLiBO15, CaLiBO20, CaLiBO25 e CaLiBO30. A inserção refere-se as áreas relativas das bandas decompostas (em múltiplos picos gaussianos) a partir dos espectros IR de cada amostra.	93
Figura 5.5.	Espectros do coeficiente de absorção linear das amostras (a) CaBO e CaLiBO5, e (b) das demais amostras vítreas, inclusive da CaLiBO5.	95
Figura 5.6.	Uso do método de Tauc para obtenção da energia do “band gap” (E_g) indireta das amostras CaLiBO puras. As linhas tracejadas são extrapolações de semirretas tangentes à região linear da curva $(\alpha h\nu)^{1/2}$.	97

- Figura 5.7. Energia do “band gap” (E_g) indireta das amostras CaLiBO puras em função da quantidade de Li_2O (mol%). A linha pontilhada serve de guia para os olhos. 98
- Figura 5.8. Curvas de emissão TL das amostras vítreas puras (não-dopadas) de tamanho de partícula (x) entre $150\ \mu\text{m}$ e $250\ \mu\text{m}$, expostas a 20 min sob luz UV. 101
- Figura 5.9. Temperatura do pico das curvas de emissão TL em função da porcentagem molar de Li_2O presente na composição de cada matriz vítrea. 102
- Figura 5.10. Área sob as curvas TL em função da porcentagem em mol de Li_2O . A linha pontilhada é somente guia para os olhos. 103
- Figura 5.11. Área sob a curva TL em função da quantidade de Li_2O (mol%) para dois tamanhos de partículas (x), a saber, $x < 150\ \mu\text{m}$ e $150\ \mu\text{m} \leq x \leq 250\ \mu\text{m}$. A inserção mostra a curva de emissão TL obtida a partir da amostra CaLiBO5 para os dois tamanhos de partículas considerados. 105
- Figura 5.12. Determinação dos parâmetros cinéticos da amostra vítrea CaLiBO5 através do método FP (forma do pico). Na figura T_m representa a temperatura de pico, enquanto T_1 e T_2 as temperaturas à meia-altura da temperatura do máximo. 107
- Figura 5.13. Determinação dos parâmetros cinéticos da amostra vítrea CaLiBO5 através do método subida inicial (SI). 110
- Figura 5.14. Densidade (ρ) e volume molar (V_M) das amostras em função da dopagem com óxido de disprósio (Dy_2O_3). 115

- Figura 5.15. Sobreposição dos espectros IR obtidos a partir das amostras CaLiBO5 pura e dopadas com Dy₂O₃. A inserção mostra o espectro IR da CaLiBO5 deconvoluído. 119
- Figura 5.16. Áreas relativas das bandas deconvoluídas obtidas dos espectros IR das amostras CaLiBO5 pura e dopadas. As linhas verticais tracejadas são apenas guias. 120
- Figura 5.17. Espectros de coeficiente de absorção na região do UV-Vis das amostras CaLiBO5 pura e dopadas com Dy₂O₃. 122
- Figura 5.18. Espectro de excitação da amostra CaLiBO5:0,7Dy obtido com o comprimento de onda de emissão (λ_{em}) fixo em 573 nm. 125
- Figura 5.19. Espectros de fluorescência das amostras CaLiBO5 pura e dopadas com Dy, com comprimento de onda de excitação (λ_{ex}) fixo em 349 nm. 126
- Figura 5.20. Diagrama de níveis de energia para as amostras vítreas CaLiBO5 dopadas com óxido de disprósio (Dy₂O₃). 128
- Figura 5.21. Curvas de emissão TL das amostras CaLiBO5 pura e dopada com Dy³⁺ com tamanho de partícula (x) menor que 75 μ m, submetidas a 20 minutos de UV. 130
- Figura 5.22. Temperatura de pico de emissão TL em função da porcentagem molar de Dy₂O₃. 131
- Figura 5.23. Área sob as curvas TL's em função da porcentagem em mol de Dy₂O₃. A linha pontilhada é somente guia para os olhos. 132
- Figura 5.24. Área sob a curva TL em função do teor de Dy₂O₃ (mol%) presente em cada composição vítrea avaliada para diferentes tamanhos de partículas (x). 133

Figura 5.25.	Representação esquemática do crescimento do sinal TL com a dose. Figura extraída de [17].	135
Figura 5.26.	Curvas de emissão TL obtidas a partir da amostra vítrea CaLiBO5:0,7Dy para diferentes tempos de irradiação com luz UV.	136
Figura 5.27.	Curva de calibração obtida da amostra vítrea CaLiBO5:0,7Dy. A linha pontilhada é somente uma guia para os olhos.	137
Figura 5.28.	Curvas de calibração obtidas para as amostras CaLiBO5 pura e dopadas com Dy ³⁺ . A linha pontilhada é somente um guia para os olhos.	138
Figura 5.29.	Decaimento térmico da amostra CaLiBO5:0,7Dy irradiada por 30 min. de luz UV e armazenada em ambiente escuro por um período de quarenta dias. A curva pontilhada é somente guia para os olhos.	140
Figura 5.30.	Decaimento óptico da amostra CaLiBO5:0,7Dy irradiada por 30 minutos com luz UV e exposta à lâmpada fluorescente por um período de 9 dias. A curva pontilhada é somente guia para os olhos.	142
Figura 5.31.	Reprodutibilidade do sinal TL da amostra vítrea CaLiBO5:0,7Dy para 16 ciclos de leitura. A linha pontilhada é somente guia para os olhos.	144

Lista de Tabelas

Tabela 4.1.	Composições nominais das amostras vítreas puras (matrizes vítreas) estudadas neste trabalho, segundo porcentagem molar.	68
Tabela 4.2.	Composições nominais das amostras vítreas dopadas com íons Dy^{3+} preparadas, segundo porcentagem molar.	69
Tabela 5.1.	Posição dos picos em termos de energias de vibração e suas atribuições para o espectro de absorção no IR das matrizes vítreas.	90
Tabela 5.2.	Variação dos valores de índice de refração (n) das amostras CaLiBO puras.	99
Tabela 5.3.	Energia de ativação (E_a), ordem cinética (b) e fator de frequência (s) obtido pelo método FP (Forma do Pico).	108
Tabela 5.4.	Energia de ativação (E_a), ordem cinética (b) e fator de frequência (s) obtidos pelos métodos FP (Forma do Pico) e SI (Subida Inicial).	111
Tabela 5.5.	Parâmetros necessários para o cálculo do número atômico efetivo da amostra vítrea CaLiBO5.	113
Tabela 5.6.	Valores teóricos obtidos para o número atômico efetivo (Z_{eff}) das amostras puras.	114
Tabela 5.7.	Valores da concentração molar (C_M), da concentração de íons (N_i) e da distância internuclear (R_i) disprósio-oxigênio para as amostras vítreas dopadas com Dy_2O_3 .	118
Tabela 5.8.	Bandas de absorção óptica do Dy^{3+} obtidas a partir das amostras CaLiBO5 dopadas.	123

Tabela 5.9.	Valores estimados para a energia do “band gap” (E_g) indireta e índice de refração (n) das amostras CaLiBO5 pura e dopadas com Dy ³⁺ .	124
Tabela 5.10.	Comparações de decaimento térmico da composição vítrea CaLiBO5:0,7Dy e de outros dosímetros termoluminescentes, após irradiação com luz UV.	141

Sumário

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO	23
1.1. Considerações Iniciais	23
1.2. Uso da TL para fins dosimétricos	25
1.3. TLD's e compostos boratos	27
1.4. Objetivos da tese	28
1.5. Organização da tese	29
Capítulo 2 - ESTADO DA ARTE	30
2.1. Vidro e a transição vítrea	30
2.2. Estrutura dos vidros boratos e a anomalia do boro	34
2.3. O sistema CaO-B ₂ O ₃	39
2.4. O sistema Li ₂ O-B ₂ O ₃ (LiBO)	40
2.5. Revisão: CaB ₄ O ₇ e Li ₂ B ₄ O ₇	42
Capítulo 3 - TERMOLUMINESCÊNCIA	47
3.1. Definição da termoluminescência (TL)	47
3.2. Luminescência, fluorescência e fosforescência	48
3.3. Fluorescência, fosforescência e termoluminescência	48
3.4. Mecanismo da termoluminescência	50
3.5. Modelo geral para a termoluminescência	52
3.5.1. Modelo de cinética de primeira ordem	56
3.5.2. Modelo de cinética de segunda ordem	59
3.5.3. Modelo de cinética de ordem geral	61

3.6. Métodos para determinação dos parâmetros cinéticos	62
3.6.1. Método da Forma do Pico (FP)	63
3.6.2. Método da Subida Inicial (SI)	65
Capítulo 4 - MATERIAIS E MÉTODOS	67
4.1. Preparação das amostras	67
4.1.1. Matrizes Vítreas	67
4.1.2. Amostras dopadas com Dy ₂ O ₃	68
4.2. Métodos experimentais de caracterização	71
4.2.1. Medida de densidade e volume molar	71
4.2.2. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho Médio (FTIR)	72
4.2.3. Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis	74
4.2.4. Espectroscopia de Fluorescência	77
4.2.5. Termoluminescência (TL)	80
4.2.6. Irradiação das amostras	82
Capítulo 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
5.1. Matrizes vítreas	85
5.1.1. Densidade e volume molar	85
5.1.2. Medidas de absorção na região do infravermelho (FTIR)	87
5.1.3. Medidas de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)	94
5.1.4. Medidas de termoluminescência (TL)	100
5.1.4.1. Curvas de emissão termoluminescente	101
5.1.4.2. Efeito do tamanho da partícula	104
5.1.4.3. Parâmetros cinéticos	105
5.1.4.3.1. Método da Forma do Pico (FP)	106
5.1.4.3.2. Método da Subida Inicial (SI)	109

5.1.4.4. Número atômico efetivo (Z_{eff})	112
5.2. Amostras vítreas dopadas com Dy ₂ O ₃	114
5.2.1. Densidade e volume molar das amostras vítreas dopadas	115
5.2.2. Medidas de absorção na região do infravermelho (FTIR)	119
5.2.3. Medidas de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)	121
5.2.4. Medidas de fluorescência	124
5.2.5. Medidas de termoluminescência (TL)	129
5.2.5.1. Curvas de emissão termoluminescente	129
5.2.5.2. Efeito do tamanho da partícula	132
5.2.5.3. Curva de calibração	134
5.2.5.4. Decaimento e estabilidade	139
5.2.5.4.1. Decaimento térmico	139
5.2.5.4.2. Decaimento óptico	141
5.2.5.5. Reprodutibilidade da resposta TL	143
Capítulo 6 - CONSIDERAÇÕES FINAIS	145
Capítulo 7 - TRABALHOS FUTUROS	147
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	148

CAPÍTULO 1

- INTRODUÇÃO -

Neste capítulo, faz-se breves comentários relativos ao processo de interação da radiação com a matéria e a necessidade básica de se estabelecer meios de se medir e/ou monitorar seus efeitos. Paralelamente, desenvolvem-se noções básicas de dosimetria das radiações visando uma melhor compreensão dos demais capítulos. Finaliza-se este capítulo apresentando-se os objetivos desta tese.

1.1. Considerações Iniciais

Embora façam parte do meio ambiente e, conseqüentemente, do dia a dia das pessoas, a radioatividade e as radiações ionizantes não são percebidas naturalmente pelos órgãos dos sentidos do ser humano, diferindo-se da luz visível e do calor [1]. Provavelmente, seja por isso que até os últimos anos do século XIX a humanidade desconhecia sua existência e, igualmente, seu poder de dano [2].

Em 1895, o pesquisador alemão Wilhelm Conrad Roentgen descobriu os raios X, cujas propriedades despertaram o interesse da classe médica. Através de seus estudos Roentgen percebeu que os raios X transpassavam o corpo humano, provocavam fluorescência em determinadas substâncias e impressionavam chapas fotográficas. Ademais, permitiam obter imagens do interior do corpo. Sua aplicação foi rápida, tanto que em 1896 foi instalada a primeira unidade de radiografia diagnóstica nos Estados Unidos [1,2].

Naquele mesmo ano, em 1896, Antoine Henri Becquerel anunciou que um sal de urânio, com que ele fazia seus experimentos, emitia radiações espontaneamente. Mais tarde, mostrou que essas radiações apresentavam características semelhantes às dos raios X, atravessando materiais opacos, causando fluorescência e/ou impressionando chapas fotográficas [1].

As pesquisas e as descobertas sucederam-se e, desde então, usando de criatividade e conhecimento, o homem tem proposto inúmeras aplicações a partir das propriedades da radiação em prol da humanidade [2], tal como, em reatores de potência, na radioesterilização de alimentos, em diagnósticos e tratamentos médicos, entre outros. Diante disto surgiu a necessidade de um constante aperfeiçoamento na área de radioproteção, com a principal finalidade de garantir uma dose de exposição confiável aos indivíduos, em especial àqueles que estão ocupacionalmente expostos, a partir de limites previamente estabelecidos de modo a evitar riscos à saúde [3,4].

Contudo, a necessidade do controle das doses de radiação, seja em ambientes controlados ou não, implica na necessidade de dispositivos que possam ser utilizados como sensores de radiação, os quais permitem avaliar, monitorar e quantificar a energia incorporada pela matéria (dose absorvida) quando exposta a um tipo de radiação. Esses dispositivos são usualmente denominados dosímetros.

Existe uma grande variedade e/ou tipos de dosímetros, tais como, filmes fotográficos, canetas dosimétricas, dosímetros termoluminescentes, denotados pela sigla TLD, do inglês *termoluminescent dosimeters*, entre outros. Em geral, a diferença básica entre os diferentes tipos de dosímetros está relacionada, basicamente, com a faixa de energia e o tipo de radiação que se deseja medir, bem como a resolução, a precisão e a eficiência que se deseja obter. Cada tipo de detector possui uma aplicação onde sua eficiência será melhor e sua precisão maior [5].

No caso específico dos TLD's, quando comparados a outros dosímetros, apresentam algumas vantagens como o fato de cobrir um amplo intervalo de dose de exposição. Muitos são

capazes de detectar doses da ordem de algumas centenas de nGy [6]. Devido ao seu tamanho reduzido, geralmente, em formas de pastilha, podem ser utilizados de maneira robusta no monitoramento pessoal, na dosimetria *in-vivo*, etc. Permitem rápida leitura da dose absorvida. Podem ser aplicados na dosimetria de raios alfa, beta, prótons e, em alguns casos, de nêutrons [5]. Exibem alta reprodutibilidade desde que as condições de análises sejam uniformes e constantes [7]. Os materiais com os quais os TLD's são confeccionados são, na sua maioria, inertes, pois, comumente, tratam-se de cristais de óxidos metálicos ou sais [7]. As análises dosimétricas não geram subprodutos ou descartes químicos [5]. Vale destacar também que os TLD's, em geral, têm custos relativamente baixos e, na maior parte dos casos, são fáceis de serem obtidos [7].

1.2. Uso da TL para fins dosimétricos

Nos TLD's uma pequena fração dos fótons da radiação incidente é necessária para aprisionar portadores de carga (elétrons ou buracos) em estados metaestáveis (centros de aprisionamento), representados por defeitos na estrutura cristalina do material, e que, ao serem aquecidos, são liberados provocando a emissão de luz (normalmente visível) após sua recombinação com a carga oposta. O número de portadores de carga aprisionados é proporcional à dose absorvida, permitindo a quantificação de uma dose específica a partir de um comportamento linear da intensidade de emissão luminosa em função de um amplo intervalo de dose de radiação [8].

Embora conhecido desde o século XVII, o uso da termoluminescência para fins dosimétricos só foi sugerido após a segunda guerra mundial, mais especificamente, nos últimos anos da década de 1940, quando o número de trabalhadores expostos a radiações lesivas sofreu considerável aumento e foram iniciados esforços no sentido de se desenvolver novos tipos de dosímetros [7].

Daniels e outros, em meados de 1950, foram os primeiros a fazer uso da TL na medida quantitativa de exposição à radiação. Os primeiros testes foram realizados em amostras de fluoreto de lítio (LiF) expostos a testes nucleares [9].

Nessa mesma época (1953), cristais de LiF também foram utilizados na dosimetria *in-vivo*, na medida da dose de radiação do iodo radioativo ingerido por um paciente [9]. Neste estudo foram encontradas grandes variações na sensibilidade TL dos cristais dentro de cada lote, pensou-se então que tais variações poderiam ser reduzidas pela moagem e utilização do LiF na forma de pastilhas. No entanto, o processo de moagem introduziu um efeito TL espúrio [8], denominado de triboluminescência, de forma que foi dada preferência à utilização de outros materiais, tais como, Al_2O_3 e $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$, que logo foram abandonados devido a insuficiente eficiência TL e à baixa estabilidade do sinal TL [9,10].

Renovado interesse em cristais de LiF surgiu no início da década de 1960 a partir dos trabalhos de Cameron e colaboradores que, juntamente, com a *Harshaw Chemical Corporation* mostraram a importância do magnésio (Mg) na otimização da eficiência TL. Esse material é a base daquele que, atualmente, é referido como material TLD padrão: Harshaw[®] TLD-100 (LiF:Ti,Mg) e também do TLD-100H (LiF:Mg,Cu,P), mais sensível que o padrão [11].

A partir daí surgiram muitos trabalhos importantes associando TL à dosimetria, tais como, os dosímetros $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ (TLD-200), $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ (TLD-300), $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ (TLD-800) e o $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ (TLD-900) e outros [12-15].

Embora inúmeros materiais TL's já tenham sido descobertos, alguns deles extensamente estudados, como no caso das fluoritas (LiF, CaF_2), dos óxidos (Al_2O_3 , BeO, MgO) e dos sulfatos (CaSO_4), dopados com os mais diversos elementos químicos, tais como, Mg, Mn, Dy, Cu, P, etc., a investigação e a busca por novos materiais TL's permanece ainda hoje um campo de pesquisa bastante promissor [16].

1.3. TLD's e compostos boratos

Um grande número de pesquisadores tem investigado as propriedades TL's e dosimétricas de materiais como uma alternativa ao uso do LiF [17]. Dentre os compostos que têm sido amplamente estudados estão os sistemas boratos, na forma vítrea ou policristalina, os quais são comumente chamados de materiais tecido equivalentes por apresentarem um número atômico efetivo (Z_{eff}) próximo tanto ao tecido biológico ($Z_{eff} = 7,42$) [18], caso dos vidros boratos ricos em Li, quanto ao do osso humano ($Z_{eff} = 14,3$) [19], caso dos compostos boratos ricos em Ca, propriedade que os tornam materiais ideais para aplicação como dosímetros, particularmente em aplicações clínicas e de radioterapia [20].

Do ponto de vista dosimétrico, o Z_{eff} é um dos parâmetros mais importantes num dosímetro, uma vez que o dosímetro usado para medir a dose de radiação em materiais biológicos, preferencialmente, deve ter propriedades atômicas similares ao tecido biológico [21].

Outras características relevantes dos sistemas boratos e que merecem destaques são facilidade de preparo, resistência mecânica adequada, excelente transparência, natureza isotrópica e baixo custo de preparo. Ademais, o borato é um excelente formador vítreo em virtude de propriedades, tais como, alta estabilidade térmica, baixo ponto de fusão, bom hospedeiro para metais alcalinos e terras-raras [22,23].

Em relação as propriedades de TL, os boratos, em geral, também têm maior sensibilidade quando comparados a outros materiais termoluminescentes, inclusive, ao LiF:Mg,Ti (TLD-100) [22,24].

Neste trabalho, amostras vítreas do sistema ternário B_2O_3 -CaO-Li₂O, em composições que variam do tetraborato de cálcio (CaB_4O_7) ao tetraborato de lítio ($Li_2B_4O_7$), foram caracterizadas via TL, a partir da irradiação com luz UV. Dentre as amostras, a composição que,

do ponto de vista dosimétrico, apresentou a melhor resposta TL, foi escolhida para ser dopada com óxido de disprósio (Dy_2O_3).

De acordo com dados estruturais conhecidos para os vidros boratos e seus análogos cristalinos [25,26], bem como estudos de EPR [27], os íons Dy^{3+} induzem a formação de defeitos complexos de natureza substitucional em sistemas boratos, otimizando as propriedades TL's da composição escolhida.

Vale ressaltar, por fim, que muitos dos dosímetros comercializados atualmente já usam o Dy^{3+} como ativador TL, caso do $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ (TLD-200), do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ (TLD-900) e do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$.

1.4. Objetivos da tese

Investigar as propriedades TL de vidros do sistema $67\text{B}_2\text{O}_3 - (33-x)\text{CaO} - x\text{Li}_2\text{O}$ com x variando de 0 a 33 mol%, a partir da irradiação com luz UV. Paralelamente, identificar dentre estas amostras vítreas aquela que, do ponto de vista cinético e dosimétrico, apresente uma boa resposta TL e, ao mesmo tempo, uma alta sensibilidade a radiação UV. A partir daí, selecioná-la e dopá-la com diferentes concentrações de disprósio. A dopagem com Dy^{3+} , conforme dito anteriormente, destina-se a otimização das propriedades termoluminescentes da matriz escolhida e, mais que isso, o desenvolvimento de um material adequado à aplicação em dosimetria das radiações.

Pretende-se ainda avaliar as propriedades espectroscópicas das matrizes vítreas e dos íons terras raras em diferentes concentrações. Para isso, as técnicas de absorção na região do infravermelho (FTIR) e absorção óptica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foram empregadas a fim de identificar as composições com maior potencial para aplicação tecnológica.

1.5. Organização da tese

O presente trabalho está organizado em 7 capítulos. O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sucinta, explicitando as informações necessárias para o entendimento das principais características dos vidros boratos, em especial dos tetraboratos com cálcio e lítio, puros e dopados com Dy^{3+} . O Capítulo 3 apresenta os fundamentos teóricos do fenômeno termoluminescente, e servirá, assim como o Capítulo 2, de base para a discussão dos resultados. O Capítulo 4 descreve a metodologia empregada no preparo das amostras dopadas e os detalhes experimentais adotados nas principais técnicas de caracterização utilizadas. O Capítulo 5 apresenta os resultados e as discussões referentes às propriedades cinéticas e dosimétricas das amostras vítreas estudadas neste trabalho. Os resultados obtidos a partir das medidas de densidade, UV-Vis, FTIR e fluorescência tanto das amostras vítreas puras quanto das amostras dopadas com Dy^{3+} também serão apresentados e discutidos neste Capítulo 5. No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões finais do presente estudo. Para finalizar, no Capítulo 7 são listadas algumas propostas para trabalhos complementares futuros.

CAPÍTULO 2

- ESTADO DA ARTE -

Neste capítulo, faz-se uma sucinta revisão bibliográfica, no intuito de obter informações importantes e necessárias para o entendimento das propriedades físicas dos vidros estudados neste trabalho. Inicia-se pela definição de um vidro e da transição vítrea. Logo após, uma breve descrição das características estruturais dos compostos boratos, em especial, as dos sistemas binários B_2O_3 -CaO (CaBO) e B_2O_3 -Li₂O (LiBO), será apresentada, pois são sistemas bastante estudados e conhecidos na literatura. Encerra-se a discussão deste capítulo com a menção de alguns trabalhos encontrados na literatura, cujos autores propuseram-se a investigar as propriedades termoluminescentes de compostos tetraboratos puros ou dopados com diferentes íons terras-raras ou metais de transição.

2.1. Vidro e a transição vítrea

Apesar dos materiais vítreos serem conhecidos desde a antiguidade, ainda hoje, há muitas controvérsias entre a comunidade científica quanto a sua precisa definição [28]. As definições mais citadas na literatura [28] são as propostas por Zarzycki [29] e Shelby [30].

Zarzycki [29] define um vidro como “um sólido não cristalino que exhibe um fenômeno de transição vítrea”, cujo estado físico correspondente é denominado de “estado vítreo”.

Uma definição mais completa é dada por Shelby [30]: “vidro é um sólido amorfo (não cristalino), com ausência completa de periodicidade da estrutura atômica a longo alcance, que

exibe uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metálico, formado por qualquer técnica, desde que exiba o evento de transformação vítrea, é um vidro”.

Recentemente, Zanotto e Mauro [31] apresentaram a seguinte definição: “vidro é um estado fora do equilíbrio termodinâmico (estado em que os equilíbrios térmico, químico e mecânico ocorrem simultaneamente), não cristalino da matéria condensada, que exibe uma transição vítrea. As estruturas dos vidros são semelhantes às dos seus líquidos super-resfriados (LSR) e relaxam espontaneamente em direção ao estado de LSR. Seu destino final, para tempos infinitamente longos, é cristalizar”.

No presente estudo, considera-se um material como sendo um vidro desde que se apresente não cristalino em ensaios de difração de raios-X e, ao mesmo tempo, apresente o fenômeno de transição vítrea.

Com base na organização atômica, classificam-se os materiais sólidos em cristalinos ou amorfos. Nos materiais cristalinos, a estrutura interna é caracterizada pela existência de uma célula unitária e pelo fato de ser possível por operações de simetria gerar a estrutura cristalina a longo alcance. A ausência desta ordem de longo alcance caracteriza os materiais não cristalinos (amorfos), que podem apresentar ordens locais, representadas por unidades estruturais dentro da célula unitária, e ordem de médio alcance, caracterizada pela própria célula unitária [17,32].

A presença ou ausência de periodicidade e simetria em uma rede é o fator que difere o cristal de um vidro, como ilustra a Figura 2.1. A representação bidimensional do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal hipotético de composição A_2O_3 está ilustrada na Figura 2.1a, enquanto que a parte (b) ilustra a rede vítrea deste mesmo composto, ficando evidente a ausência de simetria e periodicidade de longo alcance.

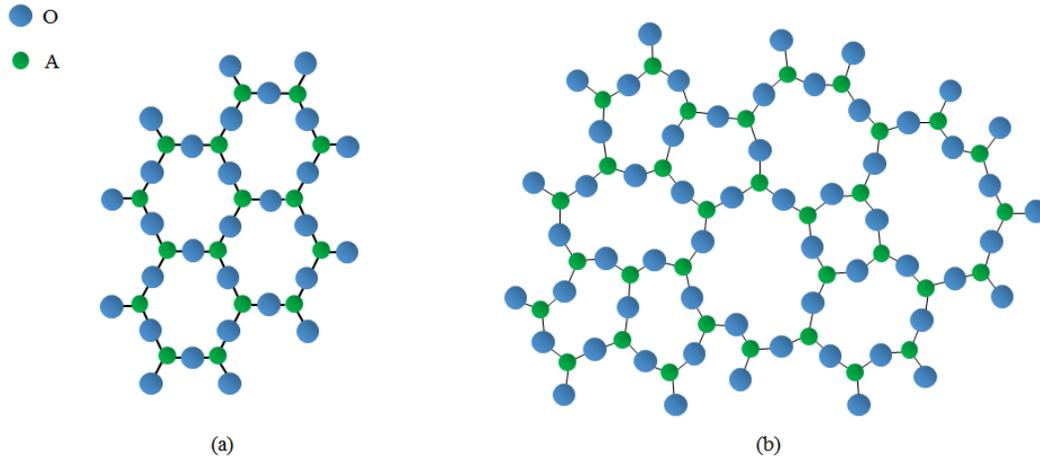


Figura 2.1. Representação bidimensional da estrutura: (a) de um composto cristalino hipotético A_2O_3 e (b) da forma vítrea deste mesmo composto. Figura adaptada de [33].

A partir das definições propostas [29,30], nota-se claramente que a presença de uma “transição vítrea” é uma característica intrínseca para a formação vítrea. Com o intuito de definir o fenômeno de transição vítrea, considera-se a evolução de uma variável termodinâmica, tal como, o volume específico (V_e) do material em função da temperatura (T), configurando-se assim um diagrama do tipo V-T, como o representado pela Figura 2.2. De acordo com a Figura 2.2, quando um material líquido é resfriado, este sofre inicialmente uma contração, e ao alcançar a temperatura de fusão (T_f) duas transições podem ocorrer: uma transição líquido/cristal ou uma transição líquido/vidro. Isto significa que o arranjo estrutural interno do material pode trilhar diferentes caminhos a depender da taxa de resfriamento [29,32].

À medida que a temperatura diminui, o volume específico do material decresce. Se a taxa de resfriamento for suficientemente lenta, a cristalização ocorre a partir de T_f . Neste momento, ocorre uma variação abrupta no volume do material. A diminuição da temperatura, levará a um decréscimo linear do volume (Figura 2.2). Neste caso, a transição que ocorre é do tipo líquido/cristal [17].

Agora, se a taxa de resfriamento for suficientemente rápida, o volume do líquido sofrerá um decréscimo contínuo, impedindo assim a ordenação do material, passando para um estado de líquido super-resfriado (transição líquido/vidro) até alcançar a “região” ou a temperatura de transição vítrea (T_g), onde o material apresentará uma viscosidade de, aproximadamente, 10^{13} poise [34]. Ocorrerá assim, nesta região, uma redução considerável na mobilidade atômica do líquido, não havendo mais possibilidades de rearranjos atômicos, apenas a contração resultante de pequenas vibrações térmicas subsistirá, originando um material rígido no estado vítreo caracterizado pela ausência de periodicidade e de ordenação de longo alcance [35].

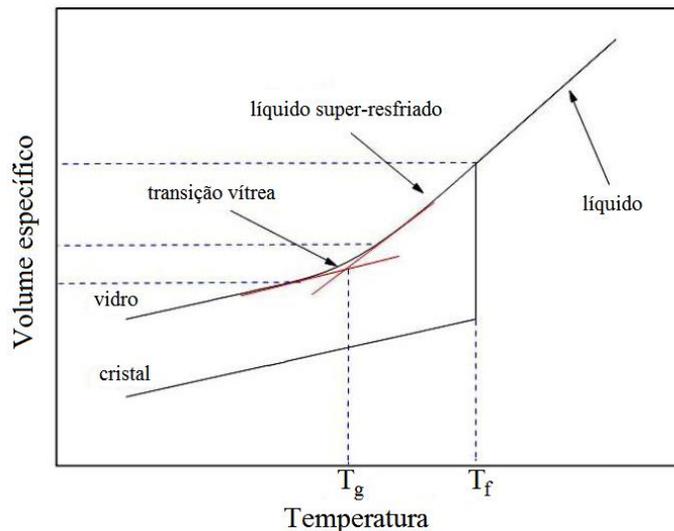


Figura 2.2. Diagrama do volume específico em função da temperatura de um material líquido sendo resfriado. Figura extraída de [17].

Convencionalmente, assume-se a T_g como o ponto de inflexão na curva V-T determinada pela intersecção entre as retas tangentes à linha de equilíbrio do líquido e à linha do vidro [33]. Contudo, a transição vítrea não ocorre em uma temperatura bem definida, mas sim em uma “região”, ou melhor, em um intervalo de temperatura, como facilmente percebe-se pela Figura 2.2. Isto ocorre porque a T_g depende da taxa de resfriamento empregada no processo de

resfriamento do material [33]. Ou seja, um resfriamento mais rápido deslocará a T_g para temperaturas mais altas, enquanto que um resfriamento mais lento deslocará a T_g para temperaturas menores [33,36]. Como consequência da natureza cinética da transição vítrea, as propriedades de um material vítreo são fortemente dependentes de sua “história térmica” [17].

O processo descrito acima, onde um líquido é resfriado rapidamente abaixo da T_f sem que haja cristalização é denominado vitrificação. Este fenômeno não corresponde a uma mudança de estrutura atômica, uma vez que do ponto de vista estrutural não há diferenças significativas entre um sólido amorfo e um líquido, logo, o que se modifica é a natureza dos movimentos moleculares, uma vez que qualquer substância pode formar um vidro, dependendo da velocidade de resfriamento da massa fundida [33,37].

2.2. Estrutura dos vidros boratos e a anomalia do boro

O elemento boro (B), descoberto em 1808 por Gay-Lussac e Thernard, compõe a família IIIA da tabela periódica [32]. O boro é um sólido não magnético, que apresenta estrutura cristalina tetragonal, configuração eletrônica $2s^2 2p^1$, e estabiliza-se com seis ou oito elétrons na última camada [32]. Embora não seja encontrado sozinho na natureza, tem sido considerado um elemento de grande importância devido suas diversas aplicações [32,38]. Possui grande afinidade com os halogênios e em altas temperaturas decompõe a água, ligando-se ao oxigênio, formando assim o trióxido de diboro, B_2O_3 , que compõe essencialmente os vidros e cristais boratos [38].

Resultados de difração de nêutrons [39] e espalhamento Raman [40] sugerem que nos vidros B_2O_3 puros, as unidades estruturais são predominantemente compostas por triângulos de B_3 , com o átomo de boro centrado em um triângulo equilátero cujas extremidades correspondem aos átomos de oxigênio. A Figura 2.3 indicam que estes triângulos B_3 encontram-se distribuídos aleatoriamente na matriz vítrea, interligando-se pelas extremidades através de oxigênios

ligantes (“*bridging oxygens*” BO), resultando assim em um sistema de vários anéis. Assim, um átomo de oxigênio ligado a dois anéis boroxol vizinhos resulta na formação de fracas ligações intermoleculares. Além disso, estes anéis formam redes planares unidas por fracas ligações de van der Waals. Considerando-se os óxidos de boro puros observa-se que eles têm um baixo ponto de fusão, baixa estabilidade e se desintegra rapidamente quando é o único composto a compor um vidro, necessitando da introdução de óxidos modificadores para melhorar principalmente sua estabilidade química [41].

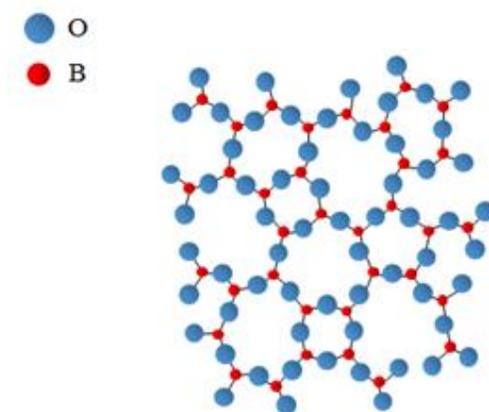


Figura 2.3. Representação sistemática de uma rede aleatória de boro-oxigênio em vidros boratos. Figura adaptada de [42].

O vidro B_2O_3 por si mesmo é um material fascinante, mas extremamente controverso [39]. A adição de compostos de óxidos modificadores (elementos alcalinos e alcalinos-terrosos) exerce, muitas vezes, uma influência oposta nas propriedades observadas nos vidros B_2O_3 puros. Estas mudanças são atribuídas ao modo como o boro está se ligando na estrutura em função da composição [28,39]. Nestes vidros, pequenas quantidades de elementos modificadores, como por exemplo, Ca, Na, K, Li, Pb, Cs e outros elementos, provocam mudanças no estado de coordenação do boro de 3 para 4, como consequência da conversão de

triângulos (B_3) em tetraedros (B_4) [17]. A fração das unidades estruturais tetragonais (B_4) em vidros boratos foi estimada em vários trabalhos experimentais [43,44] e teóricos [45], com constatação de que a produção das unidades (B_4) ocorre com o aumento da concentração de óxidos modificadores até aproximadamente 40% em mol. A partir dessa concentração os boros tetracoordenados começam a diminuir. Esse comportamento anômalo é conhecido na literatura como “anomalia do boro”, efeito responsável por afetar fortemente propriedades como viscosidade, coeficiente de expansão térmica, densidade e ponto de fusão das misturas vítreas em comparação aos vidros boratos puros [46-48].

Pascoal [49] associa a ocorrência da “anomalia bórica” a dois processos competitivos existentes nos vidros boratos: a) formação de boros de simetria tetraédrica, onde um elétron do íon modificador é usado pelo boro para formar a quarta ligação B-O, ficando o íon modificador nas adjacências e fornecendo neutralidade local de cargas; b) formação de oxigênios não ligantes (“*non-bridging oxygens*” NBO), ou seja, oxigênios “soltos” que não ligam duas unidades estruturais e, conseqüentemente, provocam uma diminuição na conectividade do sistema, uma vez que os elétrons de valência dos NBO’s estão em um estado energeticamente mais elevado que os elétrons dos oxigênios intermediários e, portanto, menos presos ao núcleo [50]. Em geral, o primeiro processo é predominante para concentrações menores que 40% em mol do íon modificador, enquanto que acima desta concentração o segundo processo predomina [45,49]. Alguns trabalhos encontrados na literatura mostram que a formação de NBO’s em vidros boratos com elementos alcalinos pode ocorrer para concentrações acima de 13% em mol [49,51-52].

Varsamis e colaboradores (2001) analisaram o comportamento da fração de B_4 em função da concentração de Li_2O em vidros boratos do sistema binário $Li_2O-B_2O_3$ (referidos neste trabalho como LiBO), e verificaram que, nestes vidros, as unidades B_4 são formadas até que se

atinja o limite de 25% mol de Li_2O [53]. A partir desta concentração, são novamente geradas as unidades triangulares B_3 em virtude da criação dos NBO's.

Estudos realizados por Bunker e outros [54,55] em vidros tetraboratos de cálcio (referidos como CaBO), indicam que nestes vidros a formação das unidades B_4 atinge um máximo para concentrações de 35% em mol de CaO . Acima deste limite, as unidades B_3 são criadas.

Rojas e colaboradores (2006) estudaram composições vítreas tetraborato de cálcio (CaB_4O_7) e metaborato de cálcio (CaB_2O_4) [56]. O fenômeno de “anomalia de boro” foi notado nas medidas de análise térmica, no aumento na T_g destes vidros, para a concentração máxima de 40% em massa de CaB_2O_4 na composição vítrea.

O grupo atômico B_3 é triangular e plano enquanto o grupo B_4 é tetraédrico. Nestes grupos, cada átomo de oxigênio só efetua uma ligação covalente com o átomo de boro central podendo se ligar a outros átomos de boro, quando se assume que nenhum NBO está sendo formado. Diante disto, é possível formar grupos complexos a partir da conexão de vários grupos B_3 ou B_4 como, por exemplo, anéis boroxois e cadeias lineares [36,39], como ilustra a Figura 2.4.

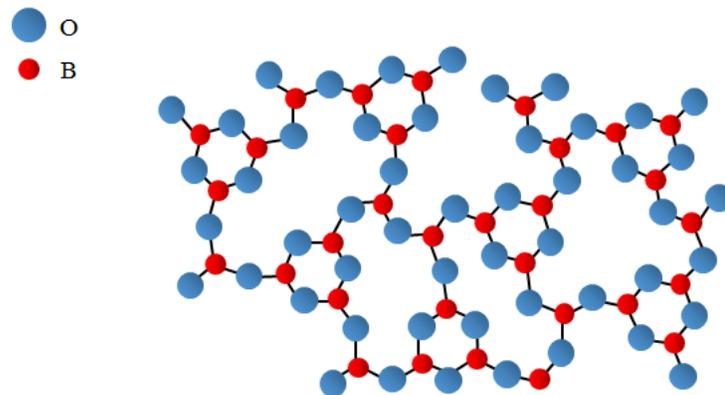


Figura 2.4. Representação sistemática de uma rede aleatória de boro-oxigênio com alta proporção de anéis boroxois. Figura adaptada de [57].

A Figura 2.5 ilustra alguns dos grupos atômicos formados a partir da conexão dos grupos B_3 e B_4 com oxigênios ligantes (Figura 2.5a) e com oxigênios não ligantes (Figura 2.5b). Comumente presentes em diversos compostos boratos, esses grupos são denominados unidades superestruturais [49], e constituem-se de grupos distintos de anéis boroxois.

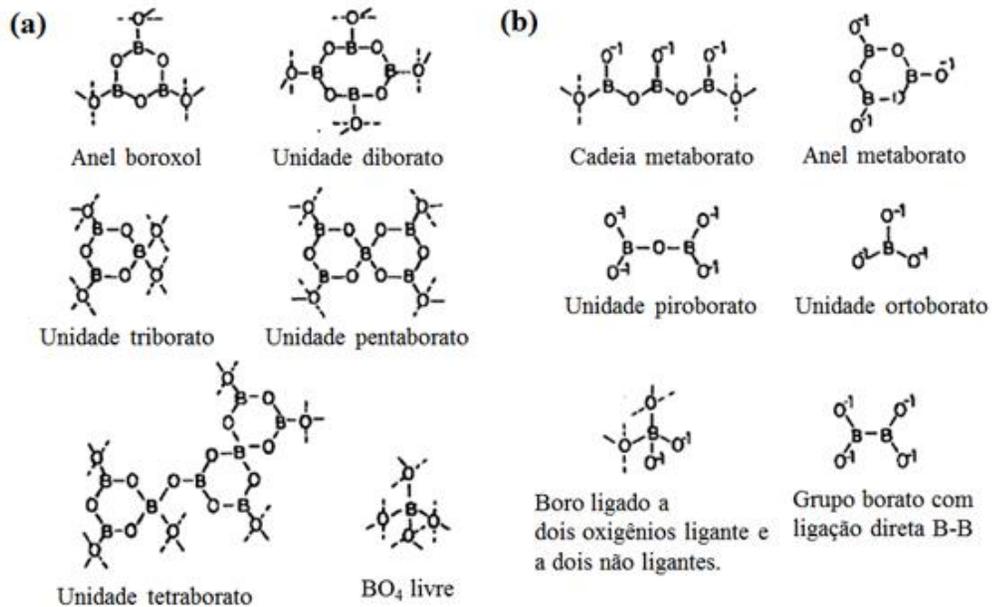


Figura 2.5. Unidades superestruturais que ocorrem em uma rede aleatória de B-O com oxigênios (a) ligantes (BO 's) e (b) não ligantes (NBO 's). Figura extraída de [58].

A depender da quantidade de elementos modificadores de rede ou elementos intermediários presentes, os vidros boratos podem apresentar diferentes proporções das unidades básicas B_3 e B_4 , e das unidades superestruturais apresentadas na Figura 2.5 [39]. Estudos de espectroscopia Raman em vidros boratos-alcálicos indicaram a presença de vários anéis de seis membros, como o anel boroxol e aqueles contendo uma combinação de triângulos B_3 e tetraedros B_4 , juntamente com outras unidades superestruturais [59].

De acordo com Maniu et. al. [60], compostos vítreos boratos de cálcio contendo baixas concentrações do modificador CaO, apresentam estruturas internas constituídas predominantemente por anéis boroxois e uma pequena quantidade de grupos pentaborato e diborato. Já os compostos boratos de cálcio com altas concentrações de CaO, apresentam estruturas formadas principalmente por grupos penta, orto e metaboratos (B_3O_9) [38,60].

Estudos de espectroscopia Raman em vidros boratos de lítio contendo baixas concentrações de Li_2O , indicam predominância das unidades estruturais triboratos (B_3) e em menor quantidade a presença das unidades tetraboratos (B_4), B_5O_{12} e anéis boroxois [38]. Contudo, o aumento na concentração de Li_2O leva a formação significativa das unidades pentaborato, tetraborato, diborato e metaborato [38].

2.3. O sistema CaO-B₂O₃

Em 1932, Carlson [61], estudou com detalhes o sistema binário CaO-B₂O₃ com o intuito de estruturar seu diagrama de fases de equilíbrio. De acordo com a literatura [17], até hoje, este é o único diagrama de fases de equilíbrio encontrado para descrever as fases do sistema CaO-B₂O₃, e, por isso, foi empregado neste trabalho como referência para a descrição dos eventos térmicos referentes a fase tetraborato de cálcio (CaB_4O_7).

O diagrama proposto por Carlson é representado pela Figura 2.6. Neste diagrama, a fase do sistema CaB_4O_7 corresponde a notação $CaO.2B_2O_3$, cujo a composição é expressa como uma variação das porcentagens em massa dos compostos CaO e B₂O₃, a saber, 28,71CaO-71,29B₂O₃ (% massa).

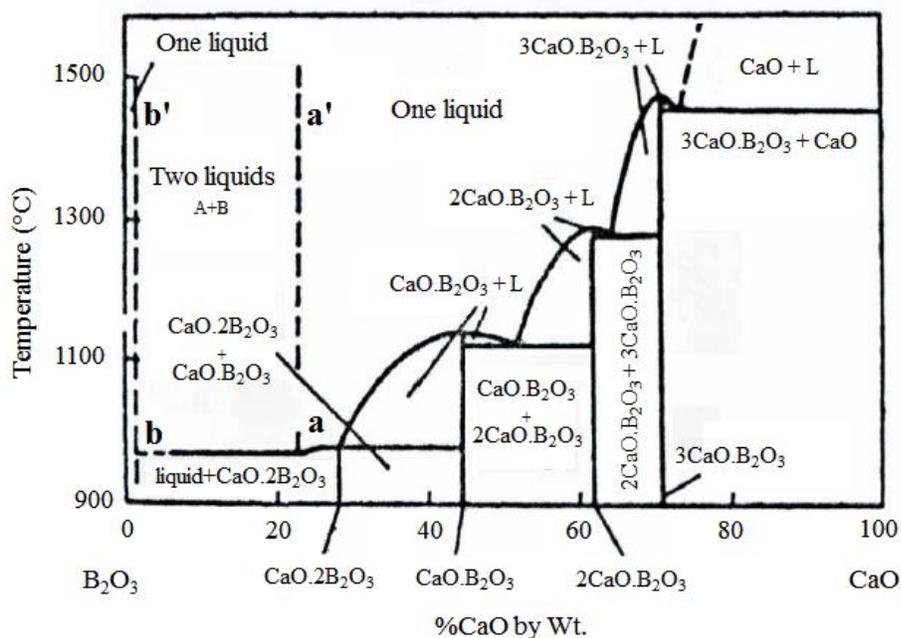


Figura 2.6. Diagrama de fases de equilíbrio para o sistema binário CaO-B₂O₃. Figura extraída de [61].

De acordo com o diagrama da Figura 2.6, o sistema compreende um total de quatro compostos: 3CaO.B₂O₃, 2CaO.B₂O₃, CaO.B₂O₃ e CaO.2B₂O₃. Destes, apenas este último, ou seja, o composto CaO.2B₂O₃, cujo a temperatura de fusão é de, aproximadamente, 990 °C, é de interesse para o desenvolvimento deste trabalho. A densidade do cristal CaB₄O₇ é 2,743 g/cm³ [17].

2.4. O sistema Li₂O-B₂O₃ (LiBO)

O diagrama do sistema binário Li₂O-B₂O₃ tem sido estudado há mais de 50 anos e é considerado um sistema de alta complexidade [62]. De acordo com Rouse e outros (2015), os boratos de lítio estão entre os compostos mais difíceis de estudar a partir de um ponto de vista cristalográfico, pois são constituídos por átomos fracamente presos ao núcleo, e, conseqüentemente, facilmente dispersos por raios-X [62].

A Figura 2.7 ilustra o diagrama de fases obtido a partir do sistema binário $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Cerca de 10 composições monofásicas podem ser observadas neste diagrama [62,63]. Dentre estas fases, uma das mais relevantes, em especial, para o desenrolar deste trabalho, é a fase do tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), que devido às suas importantes propriedades físicas é amplamente aplicada em vários campos da ciência e tecnologia [64,65], principalmente, no campo da dosimetria [66].

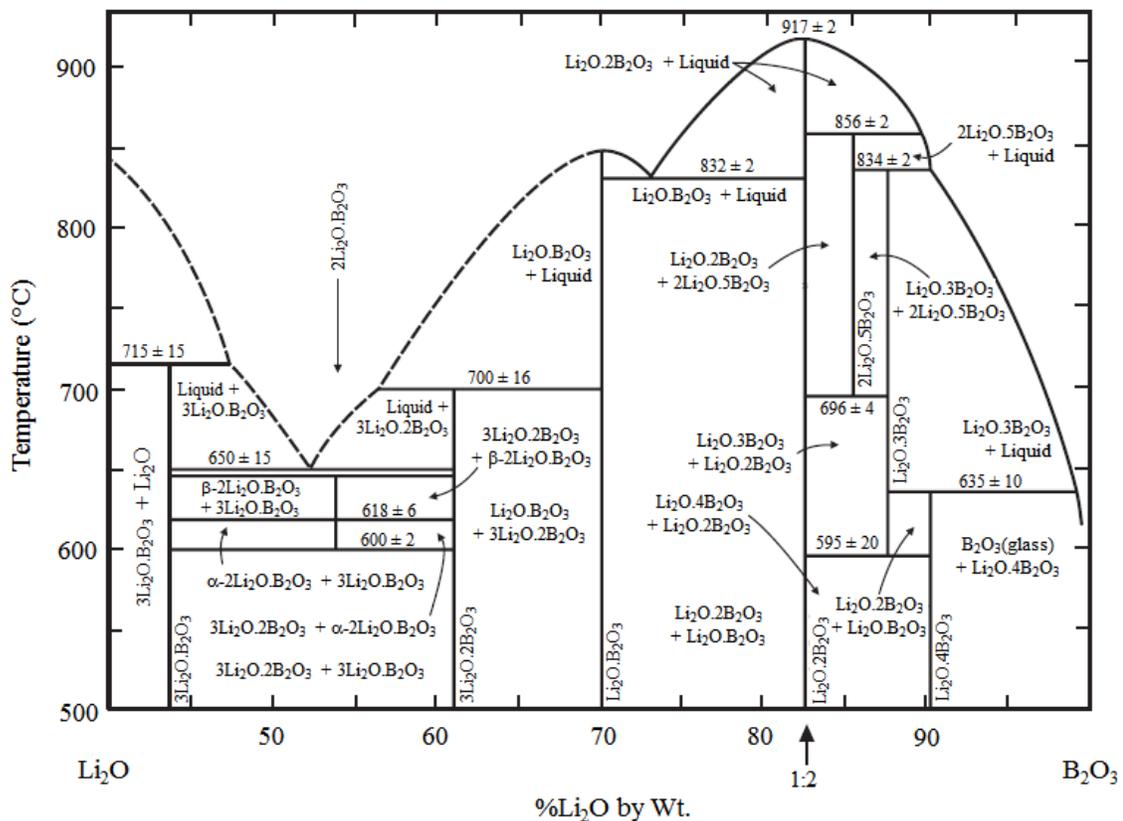


Figura 2.7. Diagrama de fases de equilíbrio para o sistema binário $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Figura extraída de [63].

A fase do sistema binário tetraborato de lítio $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, no diagrama da Figura 2.7, corresponde a fase $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, indicada pela proporção 1:2, cuja temperatura de fusão é de $(917 \pm 2)^\circ\text{C}$ [63]. A densidade do cristal $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ é $2,440 \text{ g/cm}^3$ [67].

2.5. Revisão: CaB_4O_7 e $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Nos últimos anos, investigações teóricas e experimentais têm sido realizadas sobre os compostos tetraboratos, devido às suas importantes propriedades físicas e ampla aplicação em vários campos da ciência e tecnologia. Uma das propriedades de maior interesse pelo $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ no que diz respeito aos materiais termoluminescentes é o fato dele possuir número atômico efetivo (Z_{eff}) equivalente à dos tecidos moles [68], enquanto que o interesse pelo tetraborato de cálcio (CaB_4O_7) dá-se pelo fato deste composto apresentar Z_{eff} equivalente ao osso do corpo humano [69], por isso denominados materiais tecido equivalentes, o que lhes conferem ampla aplicabilidade no campo da dosimetria [66]. Vale ressaltar novamente que o dosímetro usado para medir a dose de radiação em materiais biológicos, preferencialmente, deve ter propriedades atômicas similares ao tecido biológico [21].

Schulman [17], em 1967, foi o primeiro a estudar as propriedades termoluminescentes dos compostos tetraboratos, em particular, dos tetraboratos de lítio dopados com Mn. Mais tarde, Prokic, em 1980, fez um estudo de TL em compostos MgB_4O_7 dopados com Dy ou Tm [8]. Desde então, diversos trabalhos vêm sendo realizados em compostos na forma de tetraboratos, visando a aplicação destes compostos como dosímetros termoluminescentes.

Recentemente [70] foi demonstrado que os compostos tetraboratos de lítio policristalino dopados com Mn (TLD-800) são materiais dosimétricos eficientes com excelente linearidade à dose γ e irrelevante desvanecimento após longo período de armazenamento.

De acordo com Mckeever e outros [5], o pico de emissão luminosa dos tetraboratos de lítio dopados com Mn está centrado em 600nm, o que dificulta a comparação com outros

dosímetros pois, tipicamente, as fotomultiplicadoras dos equipamentos de leitura TL têm sua sensibilidade máxima em 400nm, uma vez que atende a maioria dos TLD's. Por esse motivo, na maioria dos leitores comerciais, a sensibilidade do TLD-800 é menor que a do TLD-100.

Nagirnyi et. al. [71], estudando cerâmicas de tetraboratos de lítio dopados com Mn ou Cu, afirmou que devido ao fato do $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ser material tecido equivalente, ele tem sua sensibilidade inalterada para fótons com energia menor que 100 keV. Para aumentar a sensibilidade dos compostos tetraboratos, propôs o uso de dopantes, tais como, Mn ou Cu. A presença de impurezas, como terras-raras ou metais de transição, em geral, contribui para estimular os processos radiativos, resultando em picos de TL luminosos e bem acentuados, acima da temperatura ambiente [72,73]. Com a presença do boro, estes se tornam aptos à detecção de nêutrons [5].

Alguns estudos [71-73] mostram que a curva de emissão TL do $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$, obtidas a partir de taxas de aquecimento de 1 °C/s, apresenta um pico centrado em 185°C, à depender da quantidade de dopante presente. Curvas típicas do tetraborato de manganês dopado com Dy apresentam máximos próximos de 200 °C, os quais podem se mover para temperaturas mais altas após tratamento térmico adequado.

Os compostos $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ apresentam comportamento linear para doses até 100Gy, início da supralinearidade [5]. 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 R (lê-se Roentgen), onde começa a ficar sublinear [5,71-73]. A sensibilidade para o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ em função de exposição é linear até $1,25 \times 10^{-2}$ C/Kg ou $5,0 \times 10^3$ R, onde começa sua supralinearidade [5].

Compostos vítreos tetraboratos de lítio dopados Dy^{3+} foram preparados e estudados por Ab Rasid e colaboradores [74]. As medidas dosimétricas foram realizadas irradiando as amostras com feixe de fótons de 6 MV usando acelerador linear (LINAC) em uma faixa de dose de 0,5 a 5,0 Gy. De acordo com os autores, a série dos vidros tetraboratos de lítio dopados com

disprósio apresentaram respostas TL mais intensas que as amostras puras. O pico TL de maior intensidade foi encontrado para a amostra dopada 1,0% mol de Dy₂O₃, que apresentou sensibilidade 93 vezes maior que a respectiva matriz. A dose mínima detectável foi detectada de 2,24 mGy. Em geral, os resultados indicaram que a série dos vidros tetraboratos de lítio dopados com disprósio tem um grande potencial para aplicações dosimétricas.

Com relação ao composto CaB₄O₇, Fukuda e colaboradores [75] estudaram o comportamento termoluminescente deste material contendo CuCl₂ como dopante. Após irradiação com raios X, à temperatura do nitrogênio líquido, notou que a amostra vítrea CaB₄O₇:CuCl₂ apresentou um sinal TL intenso, com um pico único, bastante largo, e com temperatura de máximo centrada em 132°C.

A fim de avaliar a influência de outros ativadores no composto CaB₄O₇ sinterizado, Fukuda e outros [76] realizaram um estudo utilizando os íons Pb, Eu ou Dy, onde observaram grandes alterações nas curvas de emissão TL, após a inclusão dos diferentes dopantes. A amostra CaB₄O₇:DyCl₃ apresentou pelo menos cinco picos de emissão, sendo 130°C a temperatura do máximo principal.

Os compostos vitrocerâmicas de CaB₄O₇:Dy e CaB₄O₇:Tm, estudados por Prokic [77], mostraram boas características termoluminescentes e sensibilidades cerca de 8 vezes maior do que o LiF padrão (TLD-100). O autor, em seu estudo sobre a influência do íon lítio como co-dopante em diferentes materiais termoluminescentes, observou que para o CaB₄O₇:Dy,Li, a curva de emissão apresentou um único pico com máximo em 220°C. A inclusão de Li contribuiu não somente para aumento da sensibilidade como também para a uniformidade da curva. Para concentrações maiores ou menores do que 0,15% em massa de Li, a curva se tornou mais complexa com a presença de outros picos TL. Nenhum decaimento no sinal foi observado, mesmo após a amostra ter sido armazenada por 6 meses, em ambiente escuro.

Composições vítreas tetraborato de cálcio (CaB_4O_7) e metaborato de cálcio (CaB_2O_4) foram estudadas por Rojas e colaboradores [56]. Amostras vítreas do sistema $80\text{CaB}_4\text{O}_7$ - $20\text{CaB}_2\text{O}_4$ (% em massa) dopadas com Dy e co-dopadas com Li foram analisadas pela técnica de termoluminescência (TL). No referido trabalho, os autores notaram que a adição de Dy melhorou a sensibilidade do sinal TL em aproximadamente três vezes em relação à amostra pura (não dopada). Já a adição de Li como co-dopante causou uma queda de aproximadamente $20\text{ }^\circ\text{C}$ na temperatura do pico TL principal.

Recentemente, Rojas e colaboradores [20], investigaram as propriedades térmicas e estruturais de compostos vítreos tetraboratos de cálcio (CaBO) e tetraboratos de cálcio contendo lítio (CaLiBO), puros e dopadas com Eu^{3+} . O objetivo dos autores foi investigar a influência do Eu^{3+} e do Li na geração de defeitos (centros de armadilhas de elétron ou lacuna) responsáveis pela emissão TL dos vidros tetraboratos de cálcio. No referido trabalho, todas as amostras vítreas estudadas foram irradiadas com fonte UV por 20 min. A partir dos resultados obtidos, notou-se que a amostra CaBO apresentou uma resposta TL bastante intensa, com perfil largo, pico único e isolado, com máximo centrado em, aproximadamente, $182\text{ }^\circ\text{C}$. A adição do Li^+ à amostra CaBO, alterou o máximo de emissão para temperaturas mais altas, a saber, $202\text{ }^\circ\text{C}$, ao mesmo tempo, diminuiu a intensidade TL em, aproximadamente, 2 vezes. Após a dopagem com Eu^{3+} , a intensidade das curvas TL, tanto da amostra CaBO quanto da CaLiBO, tornou-se menor e duas temperaturas de máximos tornaram-se visíveis, a saber, uma em $142\text{ }^\circ\text{C}$ e outra em $243\text{ }^\circ\text{C}$. De acordo com os autores, a diminuição observada no sinal TL, após as adições do Li^+ e do Eu^{3+} , respectivamente, pode ser entendida por uma redução no número de defeitos responsáveis pela emissão TL destas amostras.

Considerando, portanto, o grande interesse por TLD's tecido equivalentes, a potencialidade dos sistemas binários CaBO e LiBO para aplicações dosimétricas, e, particularmente, o fato de não haver estudos anteriores na literatura que investigasse as

propriedades termoluminescentes no sistema ternário CaLiBO dopados com Dy, um estudo sistemático de preparação e caracterização das propriedades termoluminescentes de materiais vítreos do sistema CaLiBO é certamente justificável.

CAPÍTULO 3

- TERMOLUMINESCÊNCIA -

Neste capítulo, será apresentada uma sucinta discussão sobre os aspectos teóricos da termoluminescência, dos fundamentos aos modelos teóricos. Isso será de grande importância para a compreensão do fenômeno e, principalmente, para a interpretação dos resultados obtidos por termoluminescência. Para tal, será empregado como referência basilar o trabalho de Mckeever [8], referência amplamente conhecida e, talvez, uma das mais importantes para quem trabalha com termoluminescência.

3.1. Definição da termoluminescência (TL)

A Termoluminescência (TL) ou luminescência termicamente estimulada em sólidos (isolantes ou semicondutores) é um fenômeno físico, que envolve a emissão, principalmente de luz visível, quando esses sólidos são aquecidos depois de terem sido previamente irradiados com algum tipo de radiação, tal como, radiação nuclear (raios α , β , γ), raios X, luz ultravioleta (UV) e, às vezes, luz visível [8,17].

Uma característica particular da termoluminescência é que, diferentemente da incandescência, uma vez aquecido para excitar a emissão de luz, o material não pode novamente emitir termoluminescência pelo simples resfriamento e reaquecimento. Para uma nova emissão TL o material deve ser reexposto à radiação e, em seguida, aquecido [8,17].

3.2. Luminescência, fluorescência e fosforescência

Luminescência é o fenômeno onde ocorre a emissão de fótons por um determinado material previamente excitado [78]. O estudo da TL em materiais (isolantes ou semicondutores) começa a ser analisado a partir de alguns aspectos importantes da luminescência [8]. Isto porque os princípios fundamentais que governam a produção da TL são essencialmente os mesmos daqueles que governam os demais processos luminescentes, logo TL é meramente um membro de uma família grande de fenômenos luminescentes [8].

Quanto à vida média do processo, isto é, dependendo da vida média τ entre a absorção da energia e emissão, a luminescência pode ser classificada em fluorescência e fosforescência. A fluorescência ocorre espontaneamente, com a emissão de luz ocorrendo em um tempo menor ou igual a 10^{-8} s após a excitação. Para tempos maiores que 10^{-8} s, a luminescência é chamada de fosforescência [8,78].

Isto significa que a fosforescência tem lugar quando a fluorescência termina com uma vida média que pode ir de cerca de 10^{-8} s a qualquer tempo bastante longo. De acordo com Mckeever [8], costuma-se, na prática, subdividir o fenômeno de fosforescência em dois tipos: fosforescência de curto período se $\tau \leq 10^{-4}$ s; fosforescência de longo período se $\tau > 10^{-4}$ s. Entre este segundo coloca-se a termoluminescência, que pode ocorrer com τ entre 10^{-4} s e um tempo extremamente longo.

Importante ressaltar que a vida média τ depende da temperatura e, os valores acima considerados, referem-se à temperatura ambiente [8,78].

3.3. Fluorescência, fosforescência e termoluminescência

Em geral, a emissão luminescente é explicada pela transferência de energia da radiação para os elétrons do sólido, assim excitando os elétrons de um estado fundamental E_0 para um

estado excitado E_1 , como ilustra a Figura 3.1a (linha vermelha). A emissão de um fóton luminescente acontece quando um elétron excitado retorna ao seu estado fundamental (linha azul). Se o elétron retorna rapidamente ao estado E_0 , tem-se a fluorescência [8,79]. O retorno pode se dar também via transição para um estado permitido r (relaxação). Neste processo, a emissão ocorre quase que simultaneamente com a absorção da radiação e o processo independe da temperatura [8,17].

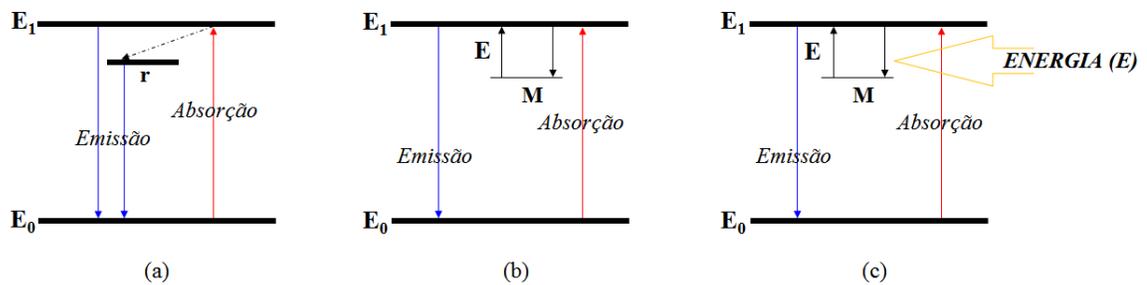


Figura 3.1. Exemplos de processos luminescentes. **(a)** Fluorescência. **(b)** Fosforescência. **(c)** Termoluminescência (TL).

Para explicar a fosforescência, necessita-se modificar o diagrama de níveis de energia do material com a introdução de um estado metaestável M na banda de energia proibida (Figura 3.1b), cuja distância ao estado E_1 , em energia, é E . Um elétron excitado de E_0 para E_1 , pode agora ser aprisionado em M , onde permanecerá até receber uma energia E (Figura 3.1c) para retornar ao estado E_1 , e assim podendo retornar ao estado E_0 com a subsequente emissão de luz. O atraso observado na fosforescência corresponde ao tempo gasto pelo elétron na armadilha M . Essa energia pode ser fornecida por meio de radiação óptica (foto-estimulação) ou sob estimulação térmica (aquecimento). Considerando que a energia fornecida seja proveniente de uma fonte térmica, a fosforescência receberá a denominação de “fosforescência termicamente estimulada”, ou simplesmente, termoluminescência (TL) [8,79]. Na seção seguinte será

discutido com mais detalhes a complexidade do fenômeno termoluminescente no interior de um cristal.

3.4. Mecanismo da termoluminescência

Num cristal, o mecanismo complexo da termoluminescência pode ser explicado usando um modelo semi-empírico baseado na teoria de bandas para os sólidos (Figura 3.2).

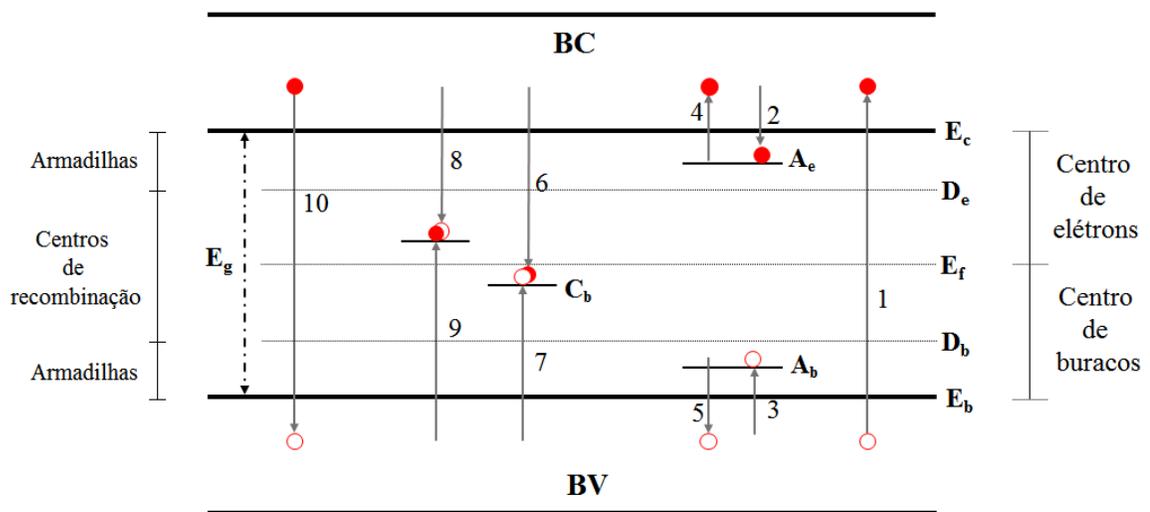


Figura 3.2. Esquema de transições em isolantes e semicondutores. Os círculos vermelhos (preenchidos) representam elétrons e os brancos (vazios) buracos. Adaptado de [8].

Em um isolante (ou semicondutor) em condições normais de energia, todos os elétrons localizam-se na banda de valência (BV). A outra banda possível de ocupação é a banda de condução (BC). Ambas as bandas estão separadas por uma faixa larga de estados energéticos não permitidos aos elétrons e denominadas, portanto, banda proibida, cuja largura E_g é mostrada

na Figura 3.2. No caso de haver impurezas ou imperfeições na rede cristalina, alguns centros que os elétrons podem ocupar são criados na região proibida do cristal perfeito [8,80].

Quando o cristal é exposto à radiação, caso o cristal absorva uma quantidade de energia maior que E_g , elétrons da BV serão excitados atingindo a BC, deixando buracos na BV (transição 1, Figura 3.2). A partir desse momento, tanto o elétron quanto o buraco se movem livremente pela rede cristalina até serem capturados (transições 2 e 3, Figura 3.2). De acordo com a profundidade da armadilha em relação à BC (BV) os elétrons (buracos) podem ficar aprisionados nestes níveis por tempos indefinidos. Nestes casos a desestabilização do elétron (buraco) armadilhado pode ser conseguida com o fornecimento de energia térmica, ou seja, pelo aquecimento do material. Uma vez livre (transição 4 (5)), os elétrons (buracos) podem ser novamente capturados por cargas opostas em centros de recombinação (transição 8 (7)) ou recombinarem-se indireta (transição 6 (9)) ou diretamente (transição 10) com o buraco (elétron), embora este processo seja menos provável. Se os mecanismos de recombinação elétron-buraco (buraco-elétron) se der via emissão de fótons, diz-se que esta emissão é a termoluminescência [8]. Desta forma, pode-se inferir que a quantidade de luz que é emitida durante o processo TL deve ser proporcional ao número de elétrons originalmente armadilhados que, por sua vez, deve ser proporcional à quantidade de irradiação recebida pelo material. Isso explica porque a termoluminescência pode ser utilizada na dosimetria das radiações.

Vale ressaltar que em um modelo simplificado, como o apresentado na Figura 3.2, alguns níveis de energia localizados (estados que não estão nem na BV nem na BC) atuarão como armadilhas e outros como centros de recombinação. Os fatores reguladores destes papéis são as possibilidades de recombinação e excitação térmica. Neste caso, um determinado nível representa uma armadilha eletrônica, se a possibilidade de liberação do elétron aprisionado for maior do que sua probabilidade de recombinação com um buraco livre oriundo da BV. Inversamente, um nível localizado será um centro de recombinação, se a probabilidade de

recombinação do elétron aprisionado com um buraco for maior do que a probabilidade de liberação deste elétron. O critério apresentado é similarmente empregado para os níveis de buraco [8].

Esta distinção entre armadilha e um centro de recombinação leva a uma possibilidade que, a uma dada temperatura, existirá um nível localizado para o qual as probabilidades de transição são iguais. Tal nível, de “profundidade” D , representaria uma demarcação entre armadilhas e centros de recombinação, tal que um centro com profundidade de energia E seria uma armadilha se $E < D$ ou seria um centro de recombinação se $E > D$. Como a profundidade dos níveis localizados refere-se à diferença energética entre o nível localizado e a banda delocalizada associada (BC para elétrons e BV para buracos), tem-se um nível de demarcação para elétrons D_e , e um nível correspondente para os buracos, D_b [8]. Estes níveis são representados na Figura 3.2.

3.5. Modelo geral para a termoluminescência

Na tentativa de explicar o decaimento fosforescente, Mckeever [8] apresenta um conjunto de equações diferenciais que descrevem o processo entre elétrons armadilhados (n) nos centros de armadilhamento A_e e o centro de recombinação C_b , onde um buraco poderá ser capturado (Figura 3.2). Mckeever também considera que o único processo que reduz m é via recombinação dos elétrons com os buracos no C_b . A discussão a seguir está baseada nas transições 2, 4, 6 e 7 da Figura 3.2, mas vale lembrar que a situação inversa (transições 3, 5, 8 e 9) seria igualmente válida.

A intensidade termoluminescente $I_{TL}(t)$ em um instante t durante o aquecimento é proporcional à taxa de recombinação de elétrons e buracos no centro de recombinação C_b [8]. Se m é a concentração dos buracos aprisionados, então,

$$I_{TL} = -\frac{dm}{dt} \quad (3.1)$$

Por outro lado, a taxa de recombinação deve ser proporcional à concentração de elétrons livres na banda de condução (n_c) e buracos (m) armadilhados no centro de recombinação, logo,

$$I_{TL} = -\frac{dm}{dt} = A_m n_c m \quad (3.2)$$

sendo A_m uma constante de proporcionalidade associada a probabilidade de recombinação em unidades de $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$.

A equação que permite determinar a probabilidade p , por unidade de tempo, para um elétron escapar de uma armadilha a uma dada temperatura, segue a lei de distribuição de Maxwell-Boltzmann, dada por

$$p = s \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.3)$$

onde E_a é a energia de ativação (profundidade da armadilha) em unidades de elétron-Volt (eV), T a temperatura absoluta e k_B a constante de Boltzmann. O fator pré-exponencial s , é um termo fracamente dependente da temperatura, conhecido como fator de frequência ou “tentativa de escape”, que possui dimensão recíproca de tempo (s^{-1}), estando relacionado com a frequência vibracional da rede no local e com a mudança de entropia associada à liberação da carga [8].

Normalmente, s possui valores da ordem da frequência de Debye ($10^{12} - 10^{14} \text{s}^{-1}$), no entanto, outros valores têm sido encontrados em diversos materiais [8,81].

De acordo com Mckeever [8], além do desarmadilhamento, deve-se levar em consideração a probabilidade de rearmadilhamento. Neste caso, a taxa de concentração de elétrons nos centros de armadilhamento é dado por

$$-\frac{dm}{dt} = sn \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) - n_c(N - n)A_n \quad (3.4)$$

onde A_n é uma constante associada a probabilidade de rearmadilhamento de elétrons em unidades de $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ e N é o número total de armadilhas de elétrons. Nesta equação, o primeiro

termo está relacionado com o desarmadilhamento dos elétrons que é proporcional à probabilidade de escape do elétron (p) e a concentração de elétrons armadilhados (n). Já o segundo termo está relacionado a possibilidade de recaptura dos portadores pelas armadilhas desocupadas ($N - n$).

A condição de neutralidade das cargas durante todo o processo conduz a duas condições possíveis, ou seja,

$$m = n + n_c \quad (3.5)$$

e

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dn}{dt} + \frac{dn_c}{dt} \quad (3.6)$$

Neste caso, a equação (3.5) assegura que a taxa de variação da concentração dos buracos nos centros de recombinação é igual a soma das taxas de variação da concentração de elétrons nos centros de armadilhamento e dos elétrons na banda de condução (equação 3.6).

Aplicando as equações (3.2) e (3.4) em (3.6), vem que

$$\frac{dn_c}{dt} = sn \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) - n_c [mA_m + (N - n)A_n] \quad (3.7)$$

Equações diferenciais, tal como, a equação (3.7) não podem ser resolvidas analiticamente. Isso implica que, para resolvê-la, é necessário supor uma situação um tanto mais simples que possa dar uma ideia geral do processo envolvido. McKeever [8], sugere duas hipóteses simples para solução da equação (3.7), ou seja,

$$n_c \ll n \quad (3.8)$$

e

$$\frac{dn_c}{dt} \ll \frac{dn}{dt} \quad (3.9)$$

A desigualdade (3.8) implica que durante o aquecimento da amostra a concentração de elétrons livres na BC (n_c) é sempre muito menor do que a concentração de elétrons armadilhados (n). Já a equação (3.9) significa que não deve existir em nenhuma etapa do

processo um acúmulo substancial de portadores de carga na BC, ou seja, a taxa de variação de portadores é muito menor que as taxas de recombinação ou rearmadilhamento.

Aplicando as desigualdades (3.8) e (3.9) nas equações (3.5) e (3.6), vem que

$$m \approx n \quad (3.10)$$

e

$$\frac{dm}{dt} \approx \frac{dn}{dt} \quad (3.11)$$

Isto implica que as equações (3.2) e (3.4) podem ser igualadas e, assim,

$$A_m n_c m = sn \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) - n_c (N - n) A_n \quad (3.12)$$

Isolando n_c na equação (3.12), vem que

$$n_c = \frac{sn}{mA_m + (N - n)A_n} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.13)$$

Aplicando a equação (3.13) em (3.2), vem que

$$I_{TL}(t) = -\frac{dm}{dt} = \frac{mA_m sn}{mA_m + (N - n)A_n} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.14)$$

Esta equação expressa a intensidade de luz produzida pela recombinação dos portadores de carga. Considerando que na maior parte dos casos a temperatura é aumentada seguindo uma função linear com o tempo, ou seja,

$$T(t) = T_0 + \beta t \quad (3.15)$$

com T_0 sendo a temperatura inicial e β taxa de aquecimento constante, pode-se reescrever a equação (3.14) como

$$I_{TL}(t) = -\beta \frac{dm}{dT} = \frac{mA_m sn}{mA_m + (N - n)A_n} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.16)$$

uma vez que $dt = \beta^{-1} dT$.

A equação (3.16) é de grande importância para a obtenção das equações de cinética de primeira e segunda ordem e, também, da cinética de ordem geral.

3.5.1. Modelo de cinética de primeira ordem

Conforme mencionado anteriormente, uma vez livre, o elétron ou o buraco pode se combinar ou ser rearmadilhado. Os fenômenos de recombinação e reaprisionamento são independentes entre si e, portanto, deve-se determinar qual o processo dominante, uma vez que a relação de prioridade entre eles altera a solução final do processo de emissão [8].

Randall e Wilkins (1945) formularam e apresentaram um modelo teórico para a termoluminescência a partir da condição de cinética de primeira ordem [8]. A hipótese básica neste modelo é que a probabilidade de rearmadilhamento é desprezível e que o tempo de vida dos elétrons na BC é pequeno, conseqüentemente, todos os elétrons desarmadilhados se recombinarão nos centros de luminescência provocando emissão de luz. Isto implica que

$$A_m \cdot m \gg (N - n)A_n \quad (3.17)$$

A desigualdade acima é satisfeita no início do processo TL, ou seja, quando o número de elétrons armadilhados (n) nos centros de armadilhamento e, portanto, a quantidade de buracos (m) disponíveis é grande. A medida que a T aumenta, m e n diminuem e a desigualdade (3.17) pode não ser mais válida [8].

Aplicando a equação (3.17) em (3.14) e considerando a hipótese expressa pela equação (3.11), obtém-se que

$$I_{TL}(t) = -\frac{dn}{dt} = sn \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.18)$$

Note que a taxa de esvaziamento neste modelo, varia com a primeira potência do número de elétrons armadilhados (n). Por esta razão, este modelo é conhecido como modelo cinético de primeira ordem.

Isolando n na equação (3.18) e lembrando que $dt = \beta^{-1} dT$, vem que

$$\frac{dn}{n} = -\beta s \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) dT \quad (3.19)$$

Integrando ambos os lados da equação (3.19), tem-se

$$n = n_0 \exp \left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{E_a}{k_B T} \right) dT \right] \quad (3.20)$$

onde n_0 é o número inicial de elétrons aprisionados.

Aplicando a equação (3.20) em (3.18), obtém-se

$$I_{TL}(T) = -\frac{dn}{dt} = s n_0 \exp \left(-\frac{E_a}{k_B T} \right) \exp \left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{E_a}{k_B T} \right) dT \right] \quad (3.21)$$

A equação (3.21) fornece a intensidade TL em função da temperatura absoluta de aquecimento que o material é submetido. O gráfico intensidade luminescente versus temperatura é conhecido como curva de emissão TL. A Figura 3.3 mostra duas curvas de emissão TL hipotéticas, uma obtida a partir do modelo cinético de primeira ordem de Randall-Wilkins (em verde), outra obtida a partir do modelo de segunda ordem de Garlick e Gibson (em azul). Este último será discutido na próxima seção.

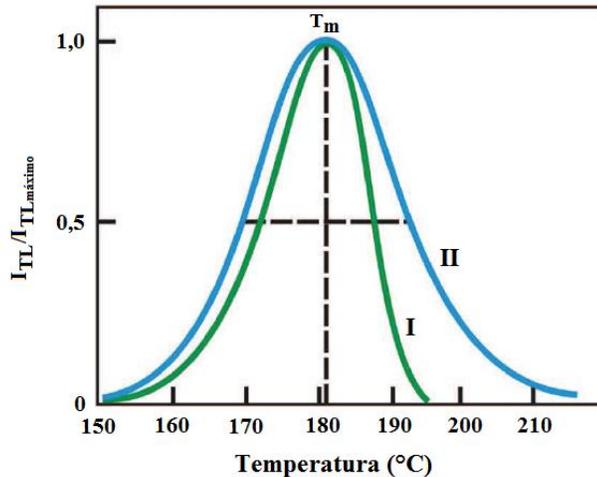


Figura 3.3. Curvas de emissão TL obtidas a partir do modelo de (I) Randall-Wilkins (1945), cinética de primeira ordem; (II) Garlick e Gibson (1956), cinética de segunda ordem. Fonte [8].

Uma análise criteriosa da equação (3.21), mostra que a primeira exponencial é crescente enquanto a segunda é decrescente de modo que em baixas temperaturas quando ($T \approx T_0$) a integral sobre o argumento da segunda exponencial se anula resultando na equação

$$I_{TL}(T) \cong sn_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.22)$$

Por outro lado, próximo a altas temperaturas, ou seja, quando $T > T_0$ a primeira exponencial tende a unidade, portanto deve-se esperar que durante o processo de aquecimento a intensidade TL cresça exponencialmente até atingir um valor máximo, e depois decresça também na forma exponencial, porém mais rapidamente do que o crescimento do sinal TL.

Para o ponto de máximo da curva TL (T_m), tem-se que

$$\frac{dI_{TL}}{dT} \Big|_{T=T_m} = 0 \quad (3.23)$$

Neste caso, derivando-se a equação (3.21), obtém-se

$$\frac{E_a}{k_B T^2} = - \int_{T_0}^{T_m} \frac{s}{\beta} \left(-\frac{E_a}{k_B T^2}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) dT \quad (3.24)$$

Efetuada-se a mudança de variável

$$u = T^{-1} \quad (3.25)$$

e

$$du = -T^{-2} dT \quad (3.26)$$

e integrando a expressão (3.24), obtém-se

$$\frac{\beta E_a}{k_B T_m^2} = s \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T_m}\right) \quad (3.27)$$

Esta equação implica que o aumento da taxa de aquecimento (β) desloca T_m para valores mais altos de temperatura na curva de emissão e, mais que isso, a posição da T_m independe do parâmetro n_0 . Isso significa que n_0 apenas muda a escala de intensidade de emissão TL, porém não altera a posição da T_m , nem a forma das curvas de emissão termoluminescente [8].

A equação (3.27) também é importante para a determinação do parâmetro s , uma vez conhecido o valor da energia de ativação (E_a).

3.5.2. Modelo de cinética de segunda ordem

Em 1948, Garlick e Gibson [82] sugeriram uma outra aproximação, que para alguns picos de emissão TL, era mais adequada que o modelo de Randall e Wilkins. Neste modelo, a probabilidade de rearmadilhamento é muito maior que a de recombinação, ou seja,

$$m \cdot A_m \ll (N - n)A_n \quad (3.28)$$

Isso implica que os elétrons termicamente armadilhados podem ser rearmadilhado inúmeras vezes antes da recombinação no centro de luminescência [82].

Aplicando esta nova condição a equação (3.14) e assumindo que o cristal encontra-se longe do seu ponto de saturação ($n \ll N$), obtém-se

$$I_{TL}(t) = -\frac{dm}{dt} = \frac{mA_msn}{NA_n} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.29)$$

ou

$$I_{TL}(t) = -\frac{dn}{dt} = \frac{n^2 A_m s}{NA_n} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.30)$$

que resulta em uma equação de segunda ordem cinética. Neste caso, as desigualdades (3.10) e (3.11) devem ser consideradas.

Considerando

$$s' = \frac{A_m s}{NA_n} \quad (3.31)$$

tem-se que

$$I_{TL}(t) = -\frac{dn}{dt} = s' n^2 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.32)$$

De maneira análoga ao que foi feito para a cinética de primeira ordem, deseja-se obter aqui uma equação diferencial em função da temperatura do sistema. Partindo da equação (3.32), obtém-se

$$-\frac{dn}{n^2} = s' \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) dt \quad (3.33)$$

ou

$$\frac{dn}{n^2} = -\beta^{-1} s' \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) dT \quad (3.34)$$

pois, $dt = \beta^{-1} dT$.

Integrando os dois lados da equação (3.34), vem que

$$-\frac{1}{n} + \frac{1}{n_0} = -\beta^{-1} s' \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) dT \quad (3.35)$$

Multiplicando ambos os lados da equação acima por n_0 , tem-se

$$-\frac{n_0}{n} + \frac{n_0}{n_0} = -n_0 \beta^{-1} s' \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) dT \quad (3.36)$$

ou

$$n = n_0 \left[1 + \frac{n_0 s'}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) dT \right]^{-1} \quad (3.37)$$

Aplicando a equação (3.37) em (3.32), obtém-se

$$I_{TL}(T) = s' n_0^2 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \left[1 + \frac{n_0 s'}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) dT \right]^{-2} \quad (3.38)$$

que é a expressão obtida por Garlick e Gibson, conhecida como equação cinética de segunda ordem [8,82].

As equações (3.21) e (3.32) mostram que o aumento na intensidade do pico é governado em ambos os casos pelo termo exponencial $a \cdot \exp(-E_a/k_B T)$. Entretanto, para a parte decrescente,

o pico de primeira ordem obedece ao termo $\exp[-a' \cdot \beta^{-1} \cdot \exp(-E_a/k_B T) \cdot dT]$, diminuindo a intensidade de emissão TL mais rapidamente do que o termo que governa o pico de segunda ordem $[a'' + a''' \cdot \beta^{-1} \cdot \exp(-E_a/k_B T) \cdot dT]^{-2}$, onde a' , a'' e a''' são constantes. Desta forma, em princípio, o pico de primeira ordem se caracteriza por ser assimétrico enquanto que o pico de segunda ordem por ser simétrico [8], conforme mostra a Figura 3.3.

3.5.3. Modelo de cinética de ordem geral

Em muitos dos casos encontrados na literatura não é possível descrever o pico TL obtido experimentalmente nem pelo modelo de primeira e nem pelo de segunda ordem [8]. Isso levou May e Partridge (1964) a sugerir um modelo de “ordem-geral” na forma

$$I_{TL}(t) = s' n^b \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.39)$$

onde b é a ordem cinética diferente de 1 ou 2 [8,83].

Combinando as equações (3.18) e (3.39), com $b \neq 1$, obtém-se

$$I_{TL}(t) = -\frac{dn}{dt} = s' n^b \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.40)$$

ou

$$I_{TL}(T) = -\frac{dn}{dt} = \frac{n^b s'}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.41)$$

se uma taxa de aquecimento constante for usada.

Isolando as variáveis de integração, vem que

$$\frac{dn}{n^b} = \frac{s'}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) dT \quad (3.42)$$

Integrando ambos os lados da equação (3.42), como feito nas seções anteriores, e rearranjando os termos, obtém-se

$$n = n_0^b \left[1 + n_0^b \int_{T_0}^{T'} \frac{s'}{\beta} (b-1) \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T'}\right) dT' \right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (3.43)$$

Aplicando a equação (3.43) em (3.41) em considerando $s'' = s' \cdot n_0^{b-1}$, encontra-se

$$I_{TL}(T) = n_0 s'' \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \left[1 + \frac{s''}{\beta} (b-1) \int_{T_0}^{T'} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T'}\right) dT' \right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (3.44)$$

que representa a cinética de ordem geral para a intensidade de emissão termoluminescente [8].

3.6. Métodos para determinação dos parâmetros cinéticos

Um dos principais objetivos das medidas de termoluminescência é extrair dados experimentais da curva de emissão do material e usar esses dados para calcular os valores de alguns parâmetros associados com os processos de transferência de carga no material em estudo [84]. Estes parâmetros incluem principalmente a energia de ativação dos defeitos, E_a (energia necessária desarmadilhar o portador de carga), o fator de frequência, s (fator associado à frequência com que o portador tenta se libertar da armadilha) e a ordem cinética dos defeitos, b (parâmetro associado aos processos de recaptura e recombinação dos elétrons na BC ou buracos na BV) [85].

Existem diversos métodos de análise das curvas de emissão termoluminescentes, cada qual pode ser aplicada em situações específicas a depender do caso a ser estudado [85]. Em geral os métodos pressupõem um conjunto de aproximações e a análise dos picos TL é normalmente feita levando-se em consideração a não existência de superposição de picos, ou seja, picos TL únicos e/ou bem isolados [86].

Neste trabalho, E_a , s e b foram determinados pelo método da Forma do Pico (FP) e pelo método da Subida Inicial (SI), descritos nos tópicos a seguir.

3.6.1. Método da Forma do Pico (FP)

Para uma melhor compreensão do método da forma do pico (FP), a Figura 3.4 apresenta um pico de emissão termoluminescente hipotético, onde T_m é a temperatura do máximo do pico, enquanto que T_1 e T_2 são as temperaturas inerentes à meia-altura da intensidade de máximo, tal que, $T_1 < T_m$ e $T_2 > T_m$. Como a forma do pico depende fortemente da ordem cinética, este método pode ser utilizado para estimar o valor de b , e é utilizado com maior precisão em picos únicos e/ou bem isolados [83,86].

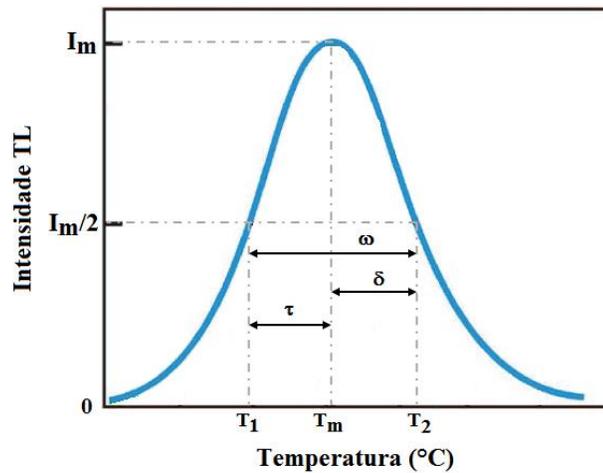


Figura 3.4. Representação de um pico TL isolado. Destaque as relações ω , τ e δ , e aos parâmetros I_m e T_m , os quais referem-se, respectivamente, a intensidade máxima e a temperatura de máximo do pico TL. T_1 e T_2 correspondem as temperaturas associadas a metade da intensidade máxima.

Na Figura 3.4, as relações ω , τ e δ correspondem, respectivamente, a

$$\omega = T_2 - T_1 \quad (3.45)$$

$$\tau = T_m - T_1 \quad (3.46)$$

e

$$\delta = T_2 - T_1 \quad (3.47)$$

Essas relações foram sugeridas em 1960 por Halperim e Braner [87], e são consideradas de extrema importância para aplicação deste método.

A aplicação deste método requer o conhecimento da ordem cinética de recombinação associada ao pico de emissão termoluminescente. Esta, por sua vez, é determinada pelo fator de simetria (μ_g), definido como

$$\mu_g = \frac{\delta}{\omega} = \frac{T_2 - T_m}{T_2 - T_1} \quad (3.48)$$

Considerando estas relações, Chen (1969) desenvolveu uma equação geral para estimar a energia de ativação dada por

$$E_a = c_\gamma \left(\frac{k_B T_m^2}{\gamma} \right) - b_\gamma (2k_B T_m) \quad (3.49)$$

onde c_γ e b_γ são constantes, tal que, $\gamma = \omega$, τ ou δ [83]. Chen resolveu numericamente a expressão de ordem geral para a TL (equação 3.41), e calculou os valores de μ_g para diferentes valores de b . A variação de μ_g em função de b é ilustrada na Figura 3.5. Portanto, para se determinar b , basta se conhecer μ_g e utilizar a curva obtida por Chen [88].

Usando valores conhecidos de μ_g para a primeira e segunda ordem cinética (0,42 e 0,52, respectivamente), Chen [83] encontrou os valores das constantes c_γ e b_γ usadas na equação (3.49). Os coeficientes finais de Chen são dados por

$$c_\tau = 1,51 + 3(\mu_g - 0,42) \quad b_\tau = 1,58 + 4,2(\mu_g - 0,42) \quad (3.50)$$

$$c_\delta = 0,976 + 7,3(\mu_g - 0,42) \quad b_\delta = 0 \quad (3.51)$$

e

$$c_\omega = 2,52 + 10,2(\mu_g - 0,42) \quad b_\omega = 1 \quad (3.52)$$

Testes realizados por Shenker e Chen (1972) e Kivits e Hagebeuk (1979) mostraram que o método possui uma precisão típica em torno de 5% [8].

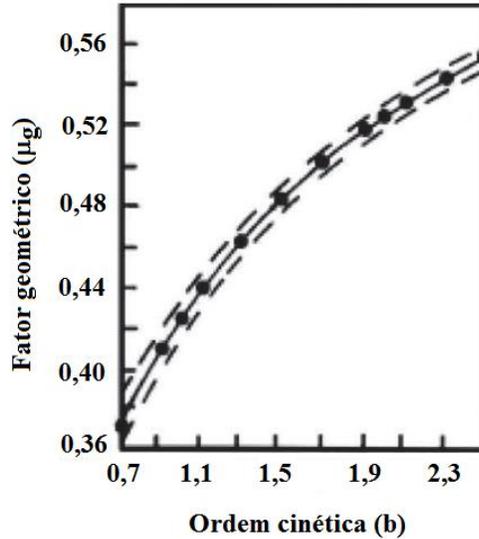


Figura 3.5. Fator geométrico (μ_g) em função da ordem cinética (b). A linha sólida corresponde ao valor médio calculado, enquanto a linha tracejada refere-se a incerteza da medida. Fonte [8].

A partir dos valores calculados para energia de ativação (E_a), o fator pré-exponencial s pode ser obtido por

$$\frac{\beta E_a}{k_B T_m^2} = s \left[1 + \frac{2(b-1)k_B T_m}{E_a} \right] \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T_m}\right) \quad (3.53)$$

onde $1 \leq b \leq 2$ é a ordem cinética considerada [8].

3.6.2. Método da Subida Inicial (SI)

Considerando o fato de que a parte inicial da curva de TL é uma função exponencial dependente da temperatura, Garlick e Gibson (1948) propuseram um modelo bastante simples

para estimar os valores a energia de ativação (E_a) e o fator de frequência (s) em um material [82,88].

Para o caso mais simples de primeira ordem, se $T_0 \ll T_m$ a equação (3.21) se reduz a equação (3.18). Neste caso, a intensidade da emissão TL será

$$I_{TL}(T) = C \times \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.54)$$

onde C é uma constante.

Aplicando o logaritmo natural de ambos os lados da equação (3.54), obtém-se

$$\ln(I_{TL}) = \ln(C) - \left(\frac{E_a}{k_B}\right) \times \left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.55)$$

Um gráfico de $\ln(I_{TL}) \times 1/T$ resulta numa reta, cujo o coeficiente angular é $-E_a/k_B$. A partir do valor conhecido da constante de Boltzmann (k_B), pode-se calcular o valor de E_a [88].

Em geral, esse método é considerado o modo mais simples de encontrar as energias correspondentes às curvas de emissão TL e, ademais, é independente da ordem cinética envolvida no processo termoluminescente responsável pelo pico em questão [88].

O requisito mais importante nesta análise é que o fator de frequência (s) não varie com a temperatura, ou seja, que número de elétrons presos permaneça aproximadamente constante durante o aquecimento. Somente após um aumento de temperatura além de um valor crítico, T_c , essa suposição torna-se inválida. Kivits & Hagebeuk (1979) demonstraram que a temperatura crítica (T_c) não pode ser superior, em termos de intensidade, a 10 e/ou 15% da intensidade máxima da curva de emissão TL [8].

CAPÍTULO 4

- MATERIAIS E MÉTODOS -

Neste capítulo são detalhados os processos de preparo das amostras utilizadas neste trabalho, bem como os procedimentos experimentais adotados e as principais técnicas de caracterização empregadas na investigação das propriedades físicas e químicas das amostras vítreas.

4.1. Preparação das amostras

4.1.1. Matrizes Vítreas

Amostras vítreas do sistema ternário $67\text{B}_2\text{O}_3 - (33-x)\text{CaO} - x\text{Li}_2\text{O}$, com $x = 0, 5, 10, 15, 20, 30$ e 33 % em mol, foram preparadas pelo método convencional de fusão e moldagem a partir da mistura dos compostos precursores CaCO_3 (CRQ-PA), Li_2CO_3 (Sigma Aldrich-PA 99%) e B_2O_3 (Merck 99,8%) em cadinho de platina/ouro, utilizando fornos resistivos de atmosfera aberta. As etapas e a metodologia experimental adotada na obtenção das amostras vítreas puras (matrizes vítreas) são apresentadas em detalhes na dissertação de mestrado de Pimentel, N. B., “Síntese e caracterização estrutural e elétrica de vidros boratos do sistema $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Li}_2\text{O}$ ”, apresentada ao programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados/MS (2016) [89].

Na Tabela 4.1 estão listadas as composições nominais preparadas e as nomenclaturas adotadas para a identificação de cada amostra vítrea pura (não dopada).

Tabela 4.1. Composições nominais das amostras CaLiBO puras, segundo porcentagem molar.

As etapas e a metodologia experimental adotada no preparo destas amostras podem ser consultadas na referência [89].

Amostra (nomenclatura)	B₂O₃ (mol%)	CaO (mol%)	Li₂O (mol%)
CaBO	67	33	0
CaLiBO5	67	28	5
CaLiBO10	67	23	10
CaLiBO15	67	18	15
CaLiBO20	67	13	20
CaLiBO25	67	8	25
CaLiBO30	67	3	30
LiBO	67	0	33

4.1.2. Amostras dopadas com Dy₂O₃

Dentre as matrizes vítreas, a amostra vítrea CaLiBO5 foi escolhida para ser dopada com íons de Dy³⁺. As etapas empregadas no processo de preparo das amostras dopadas foram exatamente os mesmos adotados no preparo da respectiva matriz.

As amostras dopadas foram preparadas na formulação (100-y)(67B₂O₃-28CaO-5Li₂O) - yDy₂O₃ com y = 0,1, 0,3, 0,5 e 0,7 mol%. Essas concentrações de dopantes foram adotadas com base na referência [90]. Usando o método convencional de fusão e moldagem, amostras vítreas foram obtidas com sucesso a partir da mistura dos compostos precursores CaCO₃ (CRQ-PA), Li₂CO₃ (Sigma Aldrich-PA 99%), B₂O₃ (Merck 99,8%) e Dy₂O₃ (Sigma Aldrich ≥ 99,99%) em cadinho de platina/ouro, utilizando fornos resistivos de atmosfera aberta. As nomenclaturas e as composições nominais das amostras vítreas preparadas são apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Composições nominais das amostras vítreas dopadas com íons Dy³⁺ preparadas, segundo porcentagem molar.

Amostras (nomenclatura)	67B₂O₃-28CaO-5Li₂O (mol%)	Dy₂O₃ (mol%)
CaLiBO5:0,1Dy	99,9	0,1
CaLiBO5:0,3Dy	99,7	0,3
CaLiBO5:0,5Dy	99,5	0,5
CaLiBO5:0,7Dy	99,3	0,7

As quantidades dos reagentes usados na produção de cada amostra foram calculadas de modo a obter um produto final com massa total de 15 g. Os materiais precursores foram pesados em balança analítica (modelo M214Ai, marca BEL, com precisão de 0,0001 g). Após pesagem os pós foram homogeneizados em um almofariz de ágata por aproximadamente 10 min e, em seguida, inseridas em um cadinho platina/ouro. Neste momento, quantidades adequadas do vidro B₂O₃, previamente preparado, foram pesadas e, então, colocadas no cadinho platina/ouro, neste caso, sobre os pós dos demais reagentes. Posteriormente, o cadinho contendo a mistura foi levado ao forno (modelo 30003P, marca EDG) para fusão. Neste forno, os reagentes foram aquecidos até a temperatura de 800 °C, a uma taxa de 10 °C/min. Permaneceram nessa temperatura por cerca de 20 minutos, a fim de favorecer a eliminação do CO₂ presente nos compostos carbonatos. Após a decomposição dos carbonatos, prosseguiu-se com o aquecimento para finalizar o processo de fusão. Mantendo-se a mesma taxa de aquecimento (10 °C/min), a mistura foi aquecida até a temperatura de 1100 °C. Atingida a temperatura de fusão (1100 °C), três etapas de homogeneização (agitação manual do cadinho) foram feitas. Após um tempo de refino de mais 10 minutos, o fundido foi vertido em um anel de latão, ligeiramente cônico, colocado sobre uma base de aço inoxidável previamente aquecida a 500 °C num

segundo forno (modelo 30003P, marca EDG). Neste processo, o tempo total necessário para a completa fusão da mistura foi de 30 minutos.

Completado o processo de fusão e moldagem, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico (recozimento) a temperatura de 500 °C por um período de 10 horas. A temperatura do recozimento (500°C) corresponde a uma temperatura próxima a temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz (590 °C) [89]. O recozimento foi realizado com o intuito de eliminar eventuais tensões residuais (*stress*) inerentes ao processo de fusão e moldagem. As etapas empregadas no processo de fusão de todas as amostras vítreas dopadas com óxido de disprósio (Dy_2O_3) estão esquematicamente ilustradas na Figura 4.1.

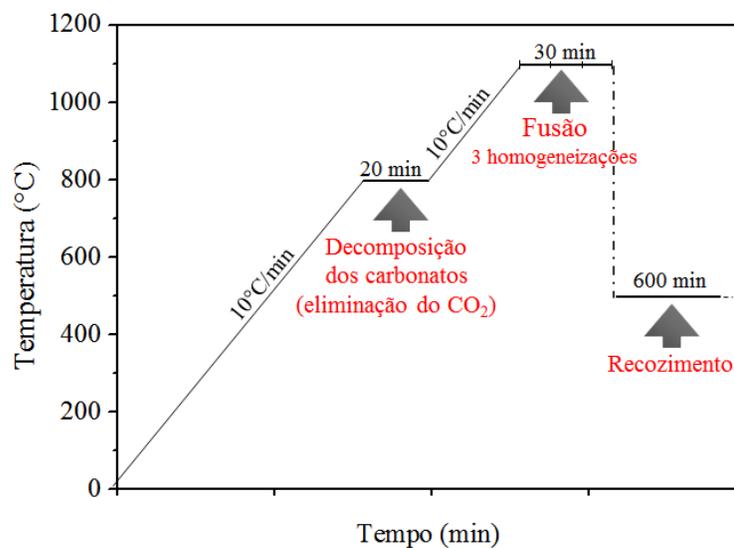


Figura 4.1. Etapas de aquecimento adotada no processo de preparo das amostras vítreas dopadas com óxido de disprósio (Dy_2O_3).

A Figura 4.2 ilustra o aspecto visual das amostras vítreas dopadas após preparadas. Com a imagem é possível notar uma aparência homogênea e uma transparência similar em todas as composições, sem evidências de devitrificação ou presença de bolhas.

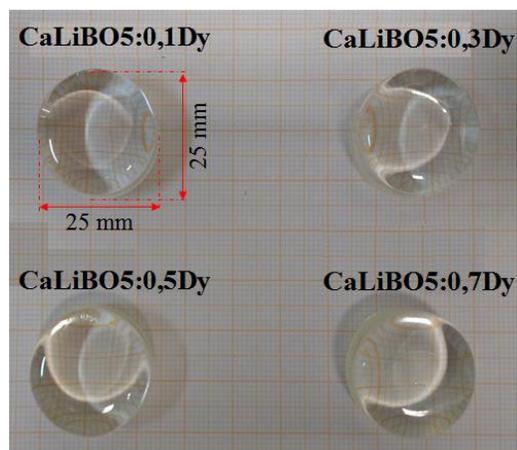


Figura 4.2. Imagem fotográfica das amostras vítreas dopadas com óxido de disprósio (Dy_2O_3).

4.2. Métodos experimentais de caracterização

Nesta seção serão apresentados os conceitos básicos e alguns detalhes experimentais dos principais métodos de caracterização empregados no desenvolvimento deste trabalho, a saber, princípio de Arquimedes, espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), espectroscopia de fluorescência e, por fim, termoluminescência (TL).

4.2.1. Medida de densidade e volume molar

De acordo com o princípio de Arquimedes, o volume de um sólido pode ser determinado medindo-se o empuxo sofrido pelo corpo, quando este é mergulhado em um líquido de densidade conhecida, tal como, a água.

Neste trabalho, a densidade (ρ) dos vidros foi medida pelo princípio de Arquimedes usando-se uma balança digital (modelo M214Ai, marca BEL, com precisão de 0,0001 g) equipada com aparato próprio para a medida de densidade e água destilada como líquido de imersão. Os cálculos de densidade foram tomados com base na Equação 4.1, ou seja,

$$\rho = \frac{M_{\text{sec}}}{M_{\text{sec}} - M_{\text{sub}}} \rho_0 \quad [\text{g/cm}^3] \quad (4.1)$$

onde M_{sec} corresponde a massa seca, M_{sub} a massa submersa e ρ_0 a densidade do líquido de imersão, que neste caso, como dito anteriormente, foi a água destilada, para a qual ρ_0 foi considerada igual a $0,9973 \text{ g/cm}^3$, à temperatura de $24 \text{ }^\circ\text{C}$.

Uma propriedade usualmente avaliada no estudo de materiais vítreos é o volume molar (V_M), definido como o volume de um grama mol do vidro e associado a volumes molares parciais de espécies individuais ou grupos estruturais [33]. O comportamento da densidade dos vidros em função da sua composição, bem como o volume molar (V_M) das amostras, pode fornecer importantes informações sobre a estrutura vítrea.

A partir dos valores experimentais de densidade (ρ) e da massa molecular de 1 mol do vidro (M), o volume molar (V_M) foi calculado através da equação (4.2) [30,33]:

$$V_M = \frac{M}{\rho} \quad (4.2)$$

onde $M = \sum c_i \times m_i$, onde c_i é a concentração do componente “i” e m_i é a massa molecular. De acordo com Rojas [33], o cálculo do volume molar (V_M), a partir do valor da densidade (ρ) do vidro, permite avaliar a densidade de empacotamento atômico das amostras, independentemente do aumento de massa iônica. Desta forma, um aumento no volume molar (V_M) implica o aumento de espaço livre na estrutura vítrea.

4.2.2. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho Médio (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica muito confiável, não-destrutiva que permite determinar diretamente e de maneira rápida propriedades diversas dos materiais, sem a necessidade de um tratamento prévio da amostra. Por este motivo tornou-se uma das principais técnicas analíticas, sendo muito utilizada devido à alta sensibilidade, resolução, rapidez e o baixo custo das análises [91]. Ademais, a técnica de

espectroscopia de absorção no infravermelho é dos métodos espectroscópicos mais utilizados na investigação de ordem local em materiais vítreos [92].

A espectroscopia no infravermelho (IR) fundamenta-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem aos níveis vibracionais da molécula. Assim sendo, grupos de moléculas de materiais vítreos têm um certo número de modos de vibração característicos, os quais são determinados pelas massas dos átomos constituintes, pelas forças interatômicas e pelos arranjos geométricos presentes, ou seja, pela estrutura do material [17].

As vibrações modificam o momento de dipolo elétrico da molécula levando à absorção de ondas eletromagnéticas no intervalo de $10000 - 100 \text{ cm}^{-1}$, isto é, $1 - 100 \text{ }\mu\text{m}$, região correspondente ao domínio da Espectroscopia IR.

Em experimentos de absorção no infravermelho, a intensidade do feixe da radiação infravermelha é medida antes (I_0) e após (I) sua passagem pela amostra em função da frequência da luz. O interesse do experimento é determinar a razão da intensidade I/I_0 como função da frequência da luz. O gráfico dessa razão em função da frequência (ou número de onda, cm^{-1}) é o espectro de absorção no infravermelho, que é usualmente apresentado em transmitância, reflectância ou absorbância [17].

Neste trabalho, os espectros de absorção das amostras vítreas na região do infravermelho foram obtidos no modo absorbância, utilizando-se um equipamento da marca Jasco, modelo FTIR 4100 (ver Figura 4.3), num intervalo de $400 \text{ a } 4000 \text{ cm}^{-1}$, com resolução de 4 cm^{-1} , num total de 150 scans, à temperatura ambiente. As amostras utilizadas foram preparadas em forma de pastilhas de KBr, na proporção 5 mg de amostra para 45 mg de KBr, homogeneizados em almofariz de ágata. Para a confecção da pastilha, as amostras foram trituradas em um almofariz de ágata, e os tamanhos das partículas, inclusive as do KBr, previamente selecionados com o

uso de uma peneira de 150 microns. Depois de peneirados, as amostras e o KBr foram levados a estufa (BIOPAR), e mantidos a 100 °C até o momento das análises.



Figura 4.3. Espectrofotômetro modelo FTIR 4100 (Jasco). Equipamento utilizado na obtenção dos espectros de absorção das amostras vítreas na região do infravermelho.

4.2.3. Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

A técnica de espectrometria de absorção, neste caso, na região do UV-Vis, determina a relação entre o comprimento de onda, ou frequência, da radiação e sua atenuação por absorção ao atravessar um meio absorvente [93].

O processo de absorção de radiação por um material é aquele no qual um quantum de radiação excita um centro de absorção no material, de um nível de energia E_0 a um nível de energia mais alto E_1 (ver Figura 3.1, Capítulo 3), conseqüentemente

$$E_1 - E_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.3)$$

onde h é a constante de Planck, λ é o comprimento de onda, ν é a frequência da radiação incidente e c é a velocidade da luz no vácuo.

A radiação eletromagnética incide no material a ser estudado com uma intensidade I_0 e é transmitida com uma intensidade I . A equação diferencial que descreve a taxa de mudança de intensidade I , devido a absorção da radiação eletromagnética pelo material é

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha I \quad (4.4)$$

onde α é um parâmetro dependente do meio absorvente, denominado coeficiente de absorção, e x é a espessura da amostra através da qual a luz passa. O sinal negativo implica que a intensidade decresce com a distância percorrida pela luz. A integração da equação (4.4) resulta

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\alpha x \quad (4.5)$$

ou

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (4.6)$$

A equação (4.5) é conhecida comumente como lei de Beer [93].

Num experimento típico de absorção UV-Vis, o espectrômetro mede a transmitância (I/I_0) da radiação ao transpor a amostra em função do comprimento de onda da radiação. Outro termo comumente usado nas medidas experimentais é o de absorbância (A) expressa por $\log_{10}(I_0/I)$.

Aplicando a função logaritmo natural em ambos os lados da equação (4.6) e usando a definição de absorbância, obtém que

$$\alpha x = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = 2,3 \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) = 2,3 A \quad (4.7)$$

ou seja,

$$\alpha = \frac{2,3 A}{x} \quad (4.8)$$

Esta expressão normaliza os dados obtidos quanto a espessura das amostras. Aqui, ela será empregada na conversão dos resultados de absorbância, fornecidos pelo software do equipamento, em coeficiente de absorção linear (α) em toda região espectral analisada (UV-Vis).

Neste trabalho, os espectros de absorção das amostras vítreas na região do UV-Vis foram obtidos com o auxílio do espectrofotômetro Cary 50 UV-Vis (Varian), ilustrado na Figura 4.4. Este espectrofotômetro possui como fonte de excitação uma lâmpada pulsada de Xenônio, um monocromador Czerny-Turner 0,25 m e um detector de diodo de Si. Os espectros foram coletados em temperatura ambiente e no intervalo de 190 a 1100 nm. Foram utilizadas amostras em forma de lâminas retangulares, com ambas as faces polidas, e com espessuras compreendidas no intervalo de 0,87 a 0,92 mm a depender da amostra.

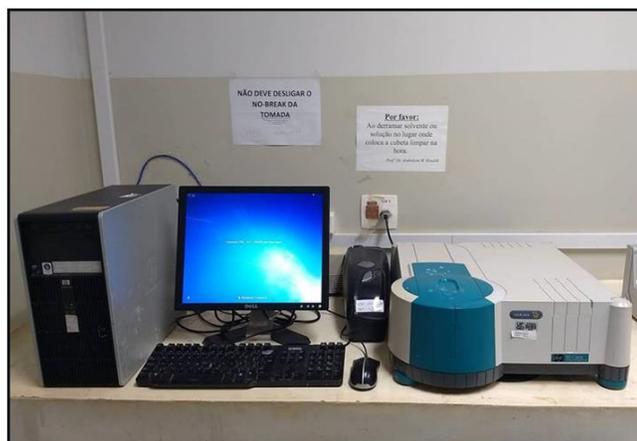


Figura 4.4. Espectrofotômetro Cary 50 UV-Vis (Varian) empregado na obtenção dos espectros de absorção UV-Vis das amostras vítreas.

O “band gap” é definido como a diferença de energia entre o topo da banda de valência (BV) e o primeiro nível da banda de condução (BC) dos materiais semicondutores e isolantes [94]. Em materiais cristalinos e amorfos a energia de “band gap” óptico pode ser mensurada por meio do coeficiente de absorção óptica (α) [95]. O “band gap” óptico é verificado na borda de absorção em comprimentos de onda de alta energia. A interação de ondas eletromagnéticas com a nuvem eletrônica dos átomos constituintes do material acarreta em uma redução da velocidade de propagação da onda, dando origem ao fenômeno de refração do material. Com

ondas de alta frequência, além da redução da velocidade de propagação da onda, os elétrons da nuvem eletrônica absorvem parte da energia da onda e transitam para o primeiro nível da banda de condução (BC). Fatores como presença de impurezas e a presença de oxigênios não ligantes (NBO's) acarretam na redução da energia de “band gap” óptico [96]. Para os vidros estudados neste trabalho o “band gap” óptico foi calculado a partir dos espectros de coeficientes de absorção óptico (α) das amostras vítreas, através da equação 4.9 [94], ou seja,

$$\alpha(h\nu) \propto (h\nu - E_g)^m \quad (4.9)$$

em que $h\nu$ representa a energia do fóton, E_g a energia do “band gap” das amostras vítreas e m o tipo de transição dos elétrons, a saber, igual a $\frac{1}{2}$ para transição permitida direta e 2 para transição permitida indireta.

4.2.4. Espectroscopia de Fluorescência

A fluorescência é o fenômeno no qual a absorção de fótons de luz é o responsável pela excitação da molécula, mediante a elevação de elétrons de valência de um orbital menos energético para um orbital de maior energia, conforme discutido anteriormente. De acordo com Jablonski [79], neste fenômeno, o spin do elétron excitado mantém sua orientação original e a natureza do estado excitado envolvido no processo é singleto, sendo que o intervalo de tempo entre a captação do fóton e a emissão da energia captada é extremamente curto ($<10^{-8}$ s, como discutido nas seções 3.2 e 3.3 do Capítulo 3). Na hipótese de a natureza do estado excitado envolvido no processo ser tripleto, ou seja, a orientação do elétron que foi promovido ao estado excitado pela a absorção de fótons de luz ser invertida, sendo bem maior o intervalo de tempo entre a captação e a emissão de energia, o fenômeno é denominado fosforescência [79,97].

Os espectrofluorímetros que possuem fonte de radiação com lâmpada de emissão contínua possibilitam a aquisição de dois tipos de espectros, a saber, dos espectros de fluorescência (emissão) e dos espectros de excitação.

Na obtenção do espectro de fluorescência (ou de emissão) a amostra deve ser irradiada com um comprimento de onda fixo e a intensidade de luz reemitida é medida em uma faixa espectral definida. A escolha do comprimento de onda de excitação ideal para o registro do espectro de emissão é feita, via de regra, com base no espectro de absorção e, comumente, corresponde ao comprimento de onda de máxima absorção. Após a definição deste comprimento de onda, este permanece fixo e passa-se a se registrar as intensidades de emissão nos diversos comprimentos de onda da banda de emissão. Já o espectro de excitação é obtido, mantendo-se fixo o comprimento de onda de emissão e fazendo-se variar o comprimento de onda de excitação, sobre toda a faixa do seu espectro de absorção. Então, para registrar o espectro de excitação, seleciona-se o comprimento de onda de emissão correspondente ao máximo desta banda, e varia-se os comprimentos de onda de excitação na região espectral que corresponde à absorção da amostra [98]. Assim, matrizes de excitação-emissão são geradas por duas dimensões independentes de comprimentos de onda, em que uma destas dimensões se caracteriza pelos perfis de excitação e outra, possui informação referente ao espectro de emissão.

Outra possibilidade seria a obtenção dos espectros de fluorescência 3D ou simplesmente mapa de fluorescência da amostra de interesse. Neste caso, os espectros de fluorescência das amostras são obtidos em função de diferentes comprimentos de onda de excitação. Em outras palavras, a junção dos espectros de emissão para diferentes comprimentos de onda de excitação gera uma superfície tridimensional de fluorescência total, com todas as bandas de excitação e emissão presentes para amostra avaliada.

As medidas de fluorescência 2D das amostras vítreas dopadas com óxido de disprósio (Dy_2O_3) foram realizadas no espectrofotômetro Cary Eclipse (Varian), como o ilustrado na Figura 4.5. Este equipamento possui como fonte de excitação uma lâmpada pulsada de Xenônio (80 Hz), com a largura à meia altura do pulso de aproximadamente 2 ms e potência de pico

equivalente a 75 kW; dois monocromadores, um para a seleção do comprimento de onda de excitação e outro para a seleção do comprimento de onda emitido pela amostra. A detecção da fluorescência é feita por um tubo fotomultiplicador (R928). A aquisição dos espectros pode ser feita inserindo-se a amostra diretamente no interior do espectrofluorímetro, utilizando-se acessórios e suportes específicos para este tipo de medida, ou com a amostra posicionada fora do equipamento, neste caso, emprega-se uma fibra óptica do tipo Y e a claridade do ambiente precisa ser mínima. Neste trabalho, os espectros de luminescência e excitação foram coletados com o auxílio da fibra.



Figura 4.5. Espectrofotômetro de fluorescência utilizado nas medidas de fluorescência das amostras dopadas com óxido de disprósio (Dy_2O_3).

Os espectros de excitação foram coletados, neste trabalho, mantendo-se fixo o comprimento de onda de emissão em 573 nm e fazendo-se variar o comprimento de onda de excitação de 300 nm a 500 nm. Já os espectros de emissão foram obtidos com a excitação da amostra em 348 nm analisando a emissão de fluorescência de 420 a 650 nm. Estes limites foram adotados com base no trabalho Ramteke e Gedam [99]. Ademais, tanto para excitação quanto para a emissão não foram utilizados quaisquer filtros. Foram utilizadas amostras em forma de

lâminas retangulares, com ambas as faces polidas, e com espessuras compreendidas no intervalo de 0,87 a 0,92 mm a depender da amostra.

4.2.5. Termoluminescência (TL)

Medidas de termoluminescência foram efetuadas utilizando-se um equipamento Harshaw TLD 3500HT, instalado no Laboratório de Materiais Cerâmicos Avançados (LMCA) da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia (FACET) da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD).

O aparato experimental necessário para observar a luz emitida de materiais TL é bastante simples. Constitui-se, basicamente, de um dispositivo para o aquecimento do material, uma fotomultiplicadora (PMT) para captar a luz emitida e, às vezes, de um filtro óptico que permite discriminar a resposta TL da incandescência do material quando submetido a altas temperaturas. Um esquema simplificado deste aparato é apresentado na Figura 4.6.

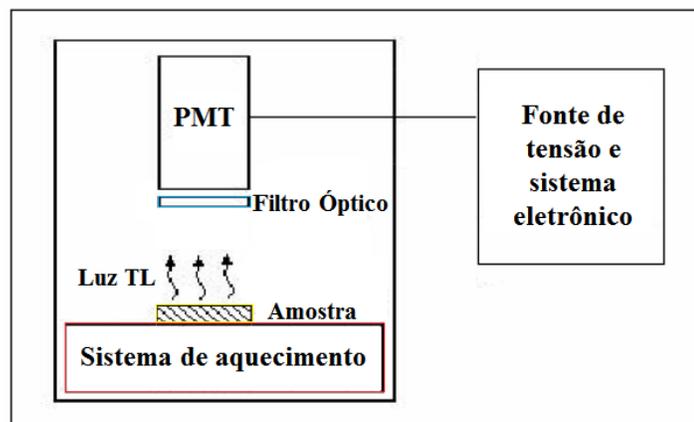


Figura 4.6. Esquema simplificado de um sistema para leitura da resposta termoluminescente de materiais. Imagem extraída de [17].

O método utilizado no aquecimento do material, consiste em colocar o material sobre uma lâmina metálica (normalmente de platina) e efetuar o aquecimento através da passagem de uma corrente elétrica pela lâmina, sendo possível a utilização ou não de gás N₂ como atmosfera de medida.

O equipamento utilizado para a realização das medidas de TL neste trabalho é ilustrado na Figura 4.7. Este equipamento (Harshaw TLD 3500HT) opera num intervalo de temperatura de 25°C a 500°C.



Figura 4.7. Equipamento Harshaw TLD 3500HT instalado no grupo de pesquisa LMCA (Laboratório de Materiais Cerâmicos Avançados) da FACET/UFMG.

Neste trabalho, as curvas de emissão TL foram obtidas para amostras em forma de pó. As amostras foram moídas em um almofariz de ágata e os tamanhos das partículas previamente selecionados com o uso de peneiras apropriadas. Durante o estudo TL das matrizes vítreas, dois tamanhos de partículas (x) foram selecionados, sendo $x < 150 \mu\text{m}$ e $250 \mu\text{m} < x < 150 \mu\text{m}$. Já para o estudo das amostras dopadas com Dy³⁺, quatro tamanhos de partículas (x) foram avaliados, sendo: $x < 75 \mu\text{m}$, $75 \mu\text{m} < x < 106 \mu\text{m}$, $106 \mu\text{m} < x < 150 \mu\text{m}$ e $150 \mu\text{m} < x < 250 \mu\text{m}$.

Durante a realização das medidas de termoluminescência, não foram utilizados nenhum tipo de filtro. As curvas de emissão TL foram obtidas no intervalo de temperatura de 50 a 350 °C, com taxa de aquecimento linear de 10 °C/s, usando N₂ como atmosfera de medida (fluxo de 2,5 L/min). O uso do gás N₂ evita à aquisição de sinais TL espúrios [8].

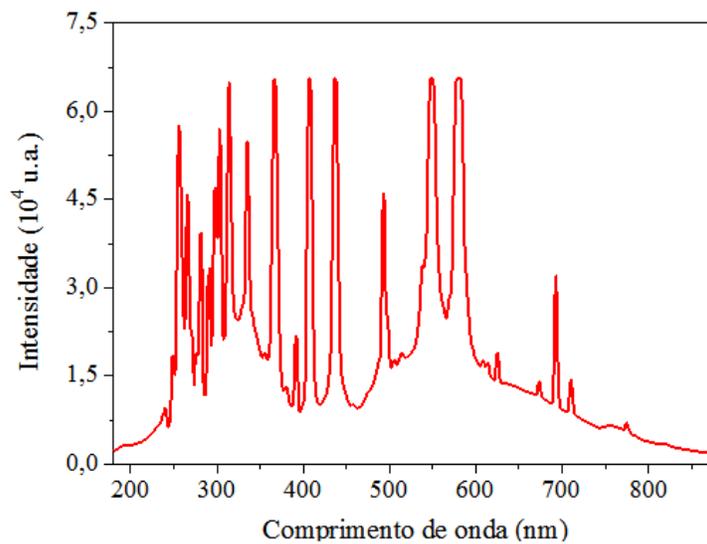
Após a leitura do TLD, era feita uma segunda medida (com a amostra mantida dentro do detector). Isso é necessário para discriminar a resposta TL da incandescência do material. Este sinal foi então subtraído da curva de emissão TL, fornecendo-se assim somente a emissão proveniente da termoluminescência de cada material.

4.2.6. Irradiação das amostras

Amostras na forma de pó foram irradiadas com luz ultravioleta provenientes de uma lâmpada comercial de vapor de mercúrio (400 W), como apresentada na Figura 4.8a. A Figura 4.8b ilustra o espectro de emissão desta lâmpada que apresenta altas intensidades de emissão com linhas muito próximas, em especial, na região do ultravioleta. Este espectro foi obtido por meio de um monocromador (USB 2000 FL - Ocean Optics) e uma fibra óptica do tipo Y. Durante a leitura, a ponta da fibra foi colocada exatamente na posição da amostra, a saber, a aproximadamente 32,4 cm da fonte luminosa e apontada diretamente para esta fonte. Nenhum tipo de filtro foi utilizado.



(a)



(b)

Figura 4.8. (a) Lâmpada comercial de Hg de 400 W (apenas o bulbo da lâmpada). (b) Espectro de emissão da referida lâmpada.

O aparato experimental (“home-made”) construído estritamente para a irradiação das amostras vítreas com luz UV é ilustrado na Figura 4.9a. Sobre a parte superior da caixa é posicionada a lâmpada comercial de vapor de Hg (400 W). A parte (b) da Figura 4.9 mostra a

posição exata na qual as amostras vítreas na forma de pó são colocadas durante período de irradiação com luz UV. No presente trabalho, as amostras vítreas puras e dopadas com óxido de disprósio (Dy_2O_3) foram irradiadas com luz UV por tempos pré-determinados e sem quaisquer tipos de filtros ópticos.



Figura 4.9. Aparato experimental (“home made”) construído especificamente para irradiação das amostras com luz UV.

CAPÍTULO 5

- RESULTADOS E DISCUSSÃO -

Os resultados obtidos a partir do estudo em vidros tetraboratos de cálcio e/ou lítio puros e dopados com óxido de disprósio são apresentados e discutidos neste capítulo. Inicia-se a discussão com a apresentação dos resultados obtidos a partir das amostras vítreas puras (matrizes vítreas) e, na sequência, os resultados e discussões obtidos a partir das amostras vítreas dopadas com íons de Dy^{3+} . As discussões são iniciadas sempre com a apresentação dos resultados de densidade e volume molar. As análises de densidade e volume molar foram utilizadas como ponto de partida para a verificação de possíveis alterações na estrutura dos vidros devido, primeiramente, a substituição gradual do CaO pelo Li_2O e, posteriormente, a dopagem com íons de Dy^{3+} . Em seguida, são apresentados os resultados obtidos por absorção na região do infravermelho (FTIR), absorção e fluorescência na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), e por fim, os resultados parciais referentes à termoluminescência.

5.1. Matrizes vítreas

5.1.1. Densidade e volume molar

A estrutura, a ligação e a composição química de um material afeta diretamente a sua densidade [100,101]. A densidade de um vidro é uma propriedade dependente da composição química e, em menor grau, da temperatura e história térmica da amostra, uma vez que o volume do mesmo depende da taxa de resfriamento adotada no processo de preparo [33]. Nos materiais vítreos, a densidade pode indicar a forma de compactação estrutural [102].

A partir dos valores de densidade pode-se obter, dentre outras propriedades, o volume molar (V_M) dos vidros, o qual está diretamente relacionado a distribuição espacial dos átomos na rede vítrea [102]. A obtenção do volume molar a partir dos dados experimentais de densidade fornece uma visão mais aprofundada da estrutura dos vidros e paralelamente anula o efeito das massas atômicas [102].

Os valores de densidade (ρ) das amostras vítreas puras (matrizes vítreas), obtidos por aplicação do princípio de Arquimedes, e seus respectivos volumes molares (V_M) são apresentados na Figura 5.1. Ambos os parâmetros foram plotados em função da concentração de óxido de lítio (Li_2O), que gradualmente substituiu o óxido de cálcio (CaO) presente na composição das amostras. As linhas pontilhadas apresentadas na Figura 5.1 são apenas guias para os olhos.

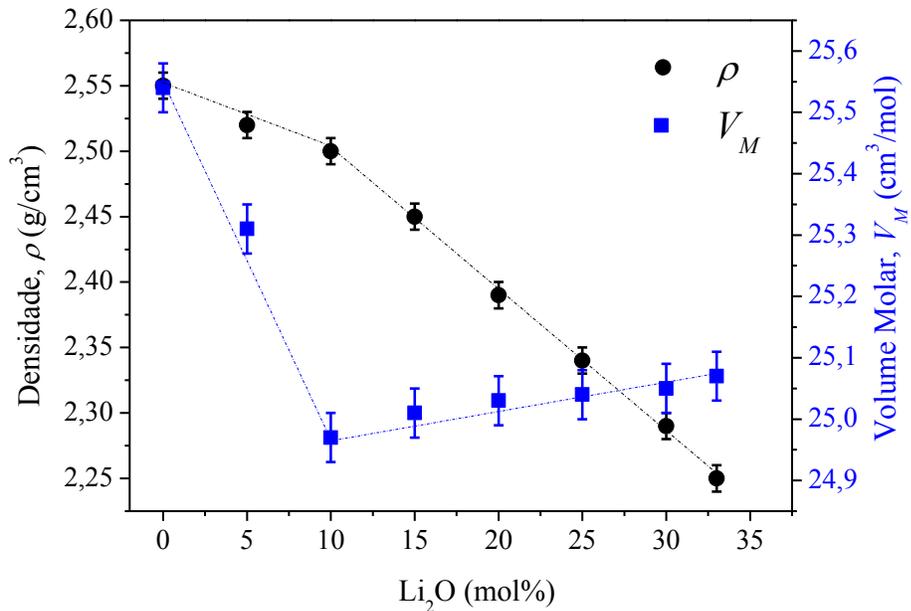


Figura 5.1. Densidade (ρ) e volume (V_M) das amostras vítreas puras em função da concentração de óxido de lítio (Li_2O) presente na composição.

A partir da Figura 5.1 pode-se notar que a densidade das amostras decresce quase que linearmente em função da substituição gradual do CaO pelo Li₂O. Da amostra vítrea CaBO (0% em mol de Li₂O) para a amostra vítrea LiBO (33% em mol de Li₂O), a densidade diminui em aproximadamente 12%. A redução da densidade é justificada pelas diferenças entre as massas dos átomos de Ca e Li. Vale lembrar que o lítio possui uma massa atômica quase que 6× menor que a massa atômica do cálcio, a saber, (6,941 ± 0,002) u e (40,078 ± 0,004) u, respectivamente. Naturalmente, isso resulta em um peso líquido bem menor para a amostra com maiores teores de lítio.

Outro resultado interessante é notado no comportamento do volume molar (V_M) destes vidros, uma vez que este parâmetro não segue a mesma tendência da densidade (ρ). De acordo com a Figura 5.1, o volume molar das matrizes vítreas diminui abruptamente até a concentração de 10% em mol de Li₂O e, em seguida, começa a aumentar de forma bastante tênue. Varshneya [102] e Kashif et. al. [103] afirmam que íons modificadores tendem a ocupar os interstícios da rede vítrea, levando a um grande aumento da molaridade da amostra, sem grandes alterações no volume desta rede. Além disso, o raio iônico do Li⁺ (0,078 nm) é significativamente menor que o raio iônico do Ca²⁺ (0,106 nm). Essas duas condições podem justificar a diminuição abrupta do volume molar (V_M) até a concentração de 10% em mol de Li₂O.

Agora para as composições contendo acima de 10% em mol de Li₂O, o lítio parece incorporar-se na estrutura do vidro de uma forma bastante diferente, neste caso, pode ser que ele passe a compor a rede do vidro e não somente ocupar interstícios da rede vítrea.

5.1.2. Medidas de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A adição de óxidos modificadores ao vidro de B₂O₃ puro muda a coordenação dos átomos de boro de 3 (coordenação triangular) para 4 (coordenação tetragonal), como já mencionado em seções anteriores, levando a formação de oxigênios não ligantes (NBO's) [30]. Uma

interpretação detalhada dos espectros de infravermelho (IR) de vidros boratos não é muito fácil de ser feita, devido à complexidade originária da natureza vítrea dos materiais e do grande número de grupos estruturais possíveis de se formar em vidros boratos [90,104]. Vale ressaltar que no decorrer do texto, os oxigênios ligantes (BO's), a saber, aqueles que formam pontes, serão identificados pelo símbolo O , enquanto os não ligantes (NBO's) serão identificados pelo símbolo O^- .

Neste trabalho, medidas de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas nas amostras puras (matrizes vítreas), num intervalo de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , com passo de 4 cm^{-1} , como descrito na seção 4.3.4.

A Figura 5.2 ilustra os espectros de absorção no IR das amostras puras obtidos no intervalo espectral de 600 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} . A absorção no intervalo de 1600 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} foi omitida, posto que não foram notadas intensidades de absorção expressivas para grupos hidroxilas nesta região. Na Figura 5.2 os dados experimentais são representados por símbolos enquanto que as linhas sólidas representam as curvas de ajuste para a amostra CaBO.

A partir da Figura 5.2 pode-se notar, a priori, três bandas largas e intensas de absorção no IR, típicas das amostras vítreas do sistema borato [89,105]. A primeira banda está localizada entre 600 e 800 cm^{-1} e é atribuída à vibração de flexão ou deformação angular da rede borato composta por unidades BO_3 [89]. A segunda banda, localizada entre 800 cm^{-1} e 1150 cm^{-1} , originam-se das vibrações de estiramento das ligações B-O nas unidades BO_4 tetraédricas [105]. Finalmente, a terceira banda, localizada na região entre 1150 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} , é atribuída aos estiramentos da ligação B- O e B- O^- nas unidades BO_3 ou BO_2O^- , respectivamente [90, 105].

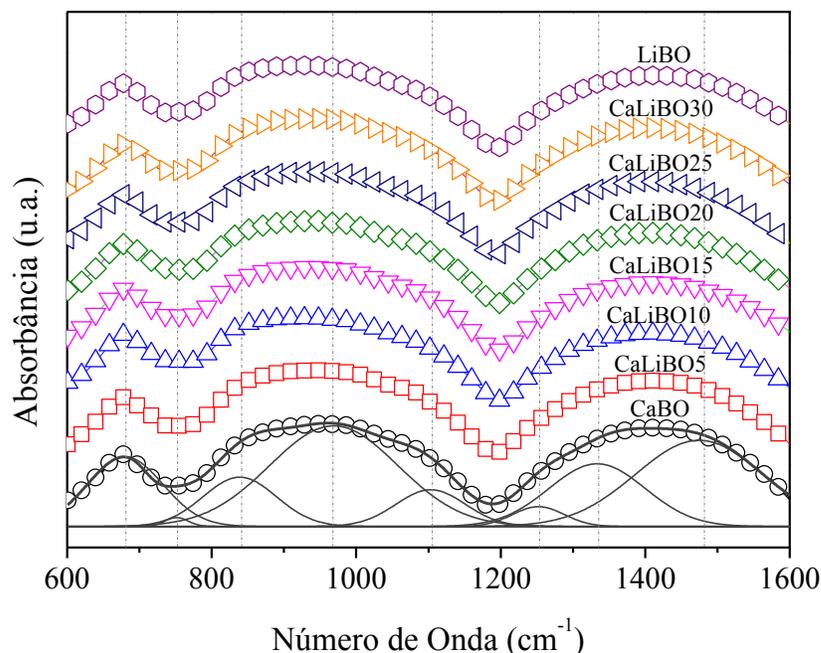


Figura 5.2. Espectros de absorção no infravermelho das amostras CaLiBO puras. As bandas deconvoluídas foram obtidas a partir do espectro da amostra CaBO. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas sólidas as curvas de ajuste. As linhas tracejadas verticais indicam as posições dos picos deconvoluídos.

Através da deconvolução dos espectros de absorção no IR em múltiplos picos gaussianos, um total de 8 (oito) bandas foram identificadas, como mostrado na Figura 5.2 para a amostra CaBO. As linhas tracejadas verticais (Figura 5.2) indicam as posições dos picos (máximos) de cada banda gaussiana decomposta. A julgar pelo resultado apresentado na Figura 5.2 a banda gaussiana mais intensa, centrada em aproximadamente 969 cm^{-1} , também apresenta a maior área relativa. Essa banda é atribuída à vibração de estiramento B-O das unidades BO_4^- em grupos diboratos [89,90]. Já a segunda banda mais intensa está centrada em, aproximadamente, 1474 cm^{-1} e é atribuída às vibrações de estiramento B-O⁻ das unidades de $[\text{B}_2\text{O}_7]^{2-}$ em cadeias de metaboratos ligadas a uma unidade BO_4^- [89].

Os picos das bandas presentes na Figura 5.2 e suas respectivas atribuições, ou seja, grupos funcionais e modos de vibração são listados na Tabela 5.1. Para a associação pico/atribuição foram consideradas as referências de Pimentel et. al. [89], Pawar et. al. [90] e Rojas et. al. [105].

Tabela 5.1. Posição dos picos em termos de energias de vibração e suas atribuições para o espectro de absorção no IR das matrizes vítreas.

Energia (cm⁻¹)	Atribuições Vibracionais	Ref.
680	Vibração angular da ligação B-O-B em grupos pentaboratos	[89, 90]
752	Respiração simétrica de anéis metaboratos de seis membros, onde um B ₂ O ₃ é substituído por uma unidade BO ₄ ⁻	[89]
838	Estiramento B-O de BO ₄ ⁻ em grupos tri, tetra e pentaboratos	[89, 105]
969	Estiramento B-O de BO ₄ ⁻ em grupos diboratos	[89]
1103	Estiramento B-O de BO ₄ ⁻ em grupos pentaboratos	[89]
1253	Estiramento B-O de [B ₂ O ₇ ⁻] _n em cadeias metaboratos	[89, 105]
1333	Estiramento B-O ⁻ de B ₂ O ₇ ⁻ em anéis metaboratos	[89]
1474	Estiramento B-O ⁻ de [B ₂ O ₇ ⁻] _n em cadeias metaboratos ligadas a uma unidade BO ₄ ⁻ .	[89]

A fim de facilitar a observação qualitativa de possíveis mudanças estruturais ocorridas nas amostras em virtude da substituição gradual do CaO pelo Li₂O, os espectros de absorção no IR das amostras CaBO, CaLiBO5 e CaLiBO10 foram sobrepostos e apresentados em separado das demais amostras, como ilustra a Figura 5.3. A inserção da Figura 5.3 exibe o

comportamento da área relativa (%) das 8 (oito) bandas gaussianas deconvoluídas obtidas a partir destas três matrizes em função do número de onda (cm^{-1}).

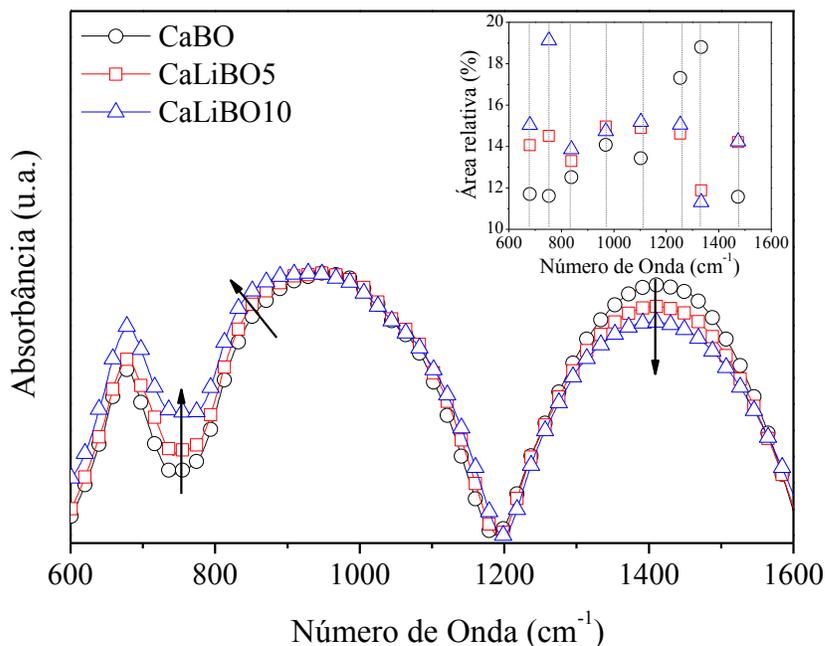
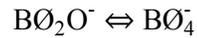


Figura 5.3. Sobreposição dos espectros de absorção IR das amostras CaBO, CaLiBO5 e CaLiBO10. A inserção refere-se as áreas relativas das bandas decompostas (em múltiplos picos gaussianos) a partir dos espectros IR de cada amostra. Na inserção, as linhas verticais tracejadas são guias para os olhos.

Analisando a Figura 5.3 pode-se notar que a adição de até 10% em mol de Li_2O a amostra CaBO causa alterações significativas na forma e intensidade das bandas de absorção, ou seja, intensifica a banda centrada em 752 cm^{-1} , alarga a banda localizada entre 800 e 1150 cm^{-1} e, também, atenua a banda localizada entre 1150 e 1600 cm^{-1} . Essas tendências são indicadas pelas setas presentes na Figura 5.3.

Em termos gerais, tais resultados indicam que a substituição inicial de CaO por Li_2O , a saber, até 10% em mol, favorece a conversão das unidades BO_2O^- (trigonais) em BO_4^-

(tetragonais), levando a formação de grupos di, tetra e pentaboratos. Pimentel e colaboradores [89] em um trabalho prévio nas matrizes CaLiBO observaram que a substituição CaO por Li₂O em vidros tetraboratos é governada pela seguinte reação de isomeria:



Em contrapartida, a banda centrada em aproximadamente 1410 cm⁻¹ diminui em intensidade como evidência adicional da conversão B $\ddot{\text{O}}_2\text{O}^-$ em B $\ddot{\text{O}}_4^-$ [89].

Avaliando agora a inserção da Figura 5.3 percebe-se que apesar dos espectros de absorção IR das amostras CaBO, CaLiBO5 e CaLiBO10 serem nitidamente diferentes (em forma e intensidade das bandas), pequenas diferenças nas áreas relativas das bandas gaussianas deconvoluídas foram observadas. Aliás, as alterações mais notáveis referem-se as bandas gaussianas deconvoluídas centradas em 752 cm⁻¹ e em 1333 cm⁻¹, cujas variações nas áreas relativas foram de aproximadamente 7% e 8%, respectivamente.

Na Figura 5.4 encontram-se os espectros de absorção IR das demais amostras vítreas, ou seja, da CaLiBO10, CaLiBO15, CaLiBO20, CaLiBO25 e CaLiBO30, todos sobrepostos, como na situação anterior (Figura 5.3).

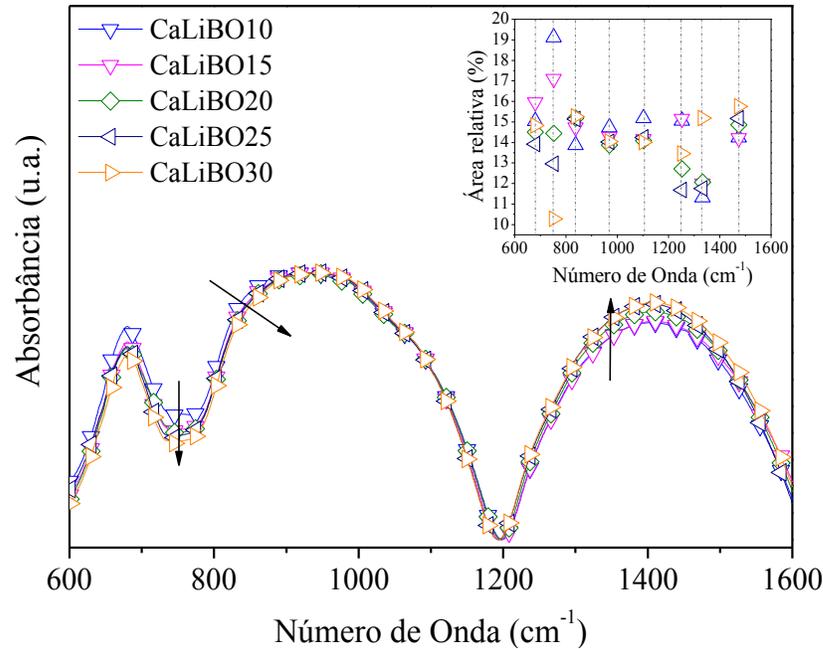


Figura 5.4. Sobreposição dos espectros de absorção IR das amostras CaLiBO10, CaLiBO15, CaLiBO20, CaLiBO25 e CaLiBO30. A inserção refere-se as áreas relativas das bandas decompostas (em múltiplos picos gaussianos) a partir dos espectros IR de cada amostra.

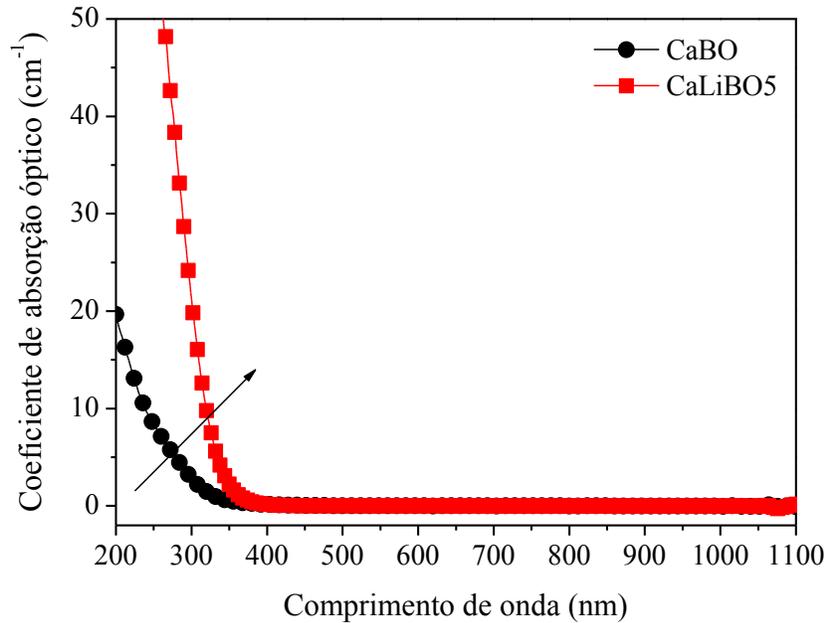
Em maiores teores de Li_2O ($> 10\%$ em mol), portanto, um comportamento totalmente oposto ao discutido na situação anterior (Figura 5.3) é revelado pela Figura 5.4. Isto é, a partir dos 10% em mol de Li_2O as unidades BO_4^- (tetragonais) são convertidas de volta em $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$ (trigonais) [89]. Este resultado é sustentado pela atenuação moderada da segunda banda (800 a 1150 cm^{-1}) e o aumento significativo da terceira banda (1150 a 1600 cm^{-1}), como indica as setas apresentadas na Figura 5.4.

A partir da inserção da Figura 5.4 pode-se notar que a alteração mais evidente, em termos de área relativa, é da banda gaussiana centrada em 752 cm^{-1} , cuja variação na área relativa é de, aproximadamente, 9%. Portanto, isso implica dizer que embora o lítio tenha, de fato, alterado a estrutura destas amostras vítreas, esta alteração foi pequena, a saber, menor que 10%.

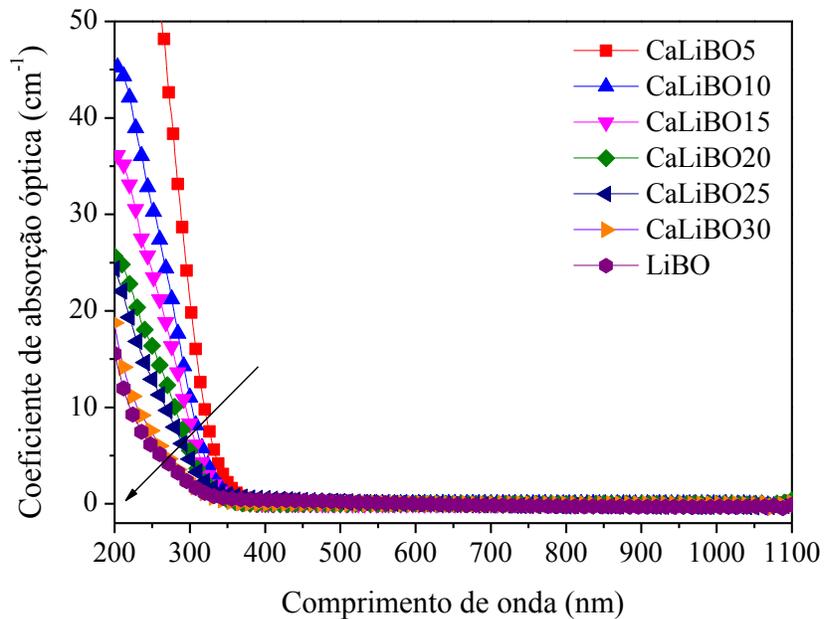
5.1.3. Medidas de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

Os espectros de absorbância na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foram medidos a fim de analisar a influência da composição química das matrizes CaLiBO puras em relação as suas propriedades ópticas, tais como, transparência, energia do “band gap” (E_g) e, também, índice de refração (n).

A Figura 5.5a mostra o coeficiente de absorção óptica das amostras CaBO e CaLiBO5. Na parte (b) da Figura 5.5 são apresentados os espectros de coeficiente de absorção óptica das demais amostras, inclusive da CaLiBO5. A relação entre coeficiente de absorção óptica, absorbância e espessura da amostra é dada pela Equação 4.8.



(a)



(b)

Figura 5.5. Espectros do coeficiente de absorção linear das amostras (a) CaBO e CaLiBO5, e (b) das demais amostras vítreas, inclusive da CaLiBO5.

A partir da análise da parte (a) da Figura 5.5 nota-se que a adição de até 5% em mol de Li₂O à amostra CaBO faz com que seu espectro de absorção óptica se desloque inicialmente em direção à região de maior comprimento de onda, como indica a seta ilustrada na referida

figura. Em amostras com teores maiores que 5% em mol de Li_2O , entretanto, o oposto é observado. Ou seja, a partir desta composição o coeficiente de absorção óptica das amostras começa a deslocar-se em direção à região de menor comprimento de onda à medida que o CaO é substituído pelo Li_2O , como indica a seta presente na Figura 5.5b.

O coeficiente de absorção óptica (α) das amostras vítreas está diretamente relacionado com a energia do fóton incidente ($h\nu$), isto é,

$$\alpha = \alpha_0 \frac{(h\nu - E_g)^m}{h\nu} \quad (5.1)$$

onde α_0 é uma constante independente da energia, E_g equivale a energia do “band gap” da amostra considerada e m é um parâmetro dependente das características ópticas de cada material, a saber, igual a 2 para transição permitida indireta [106].

Usando a Equação 5.1 e aplicando a metodologia proposta por Tauc [96], a energia do “band gap” (E_g) indireta das amostras CaLiBO puras foram obtidas. O método de Tauc permite obter o “band gap” de energia (E_g) para altos valores de absorção, ou seja, para absorção próxima a frequência de corte UV do material. Neste método, a energia do “band gap” (E_g) indireta é obtida pela extrapolação de semirretas tangentes à região linear da curva até o ponto em que $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ para transições permitidas indiretas, procedimento ilustrado na Figura 5.6.

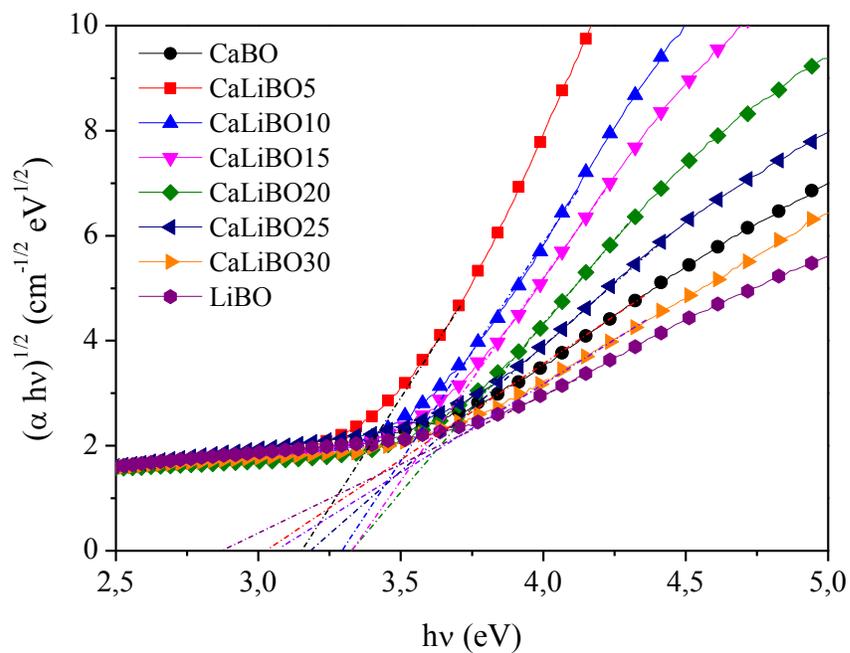


Figura 5.6. Uso do método de Tauc para obtenção da energia do “band gap” (E_g) indireta das amostras CaLiBO puras. As linhas tracejadas são extrapolações de semirretas tangentes à região linear da curva $(\alpha hv)^{1/2}$.

Os valores estimados para a energia do “band gap” (E_g) indireta das amostras CaLiBO puras em função da quantidade de Li_2O são apresentados na Figura 5.7. As linhas pontilhadas representadas na figura são apenas guias para os olhos.

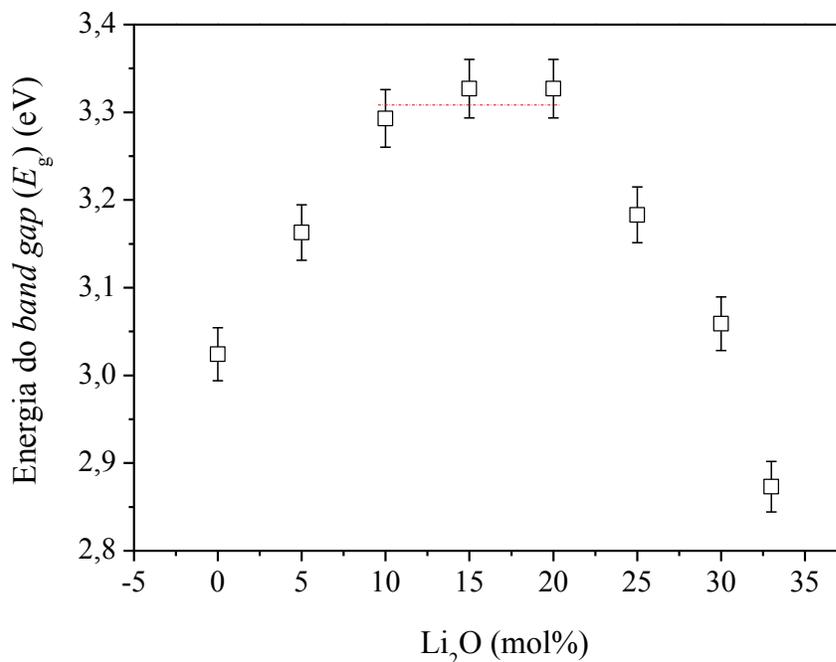


Figura 5.7. Energia do “band gap” (E_g) indireta das amostras CaLiBO puras em função da quantidade de Li_2O (mol%). A linha pontilhada serve de guia para os olhos.

A partir dos resultados exibidos na Figura 5.7 nota-se uma pequena alteração na energia do “band gap” (E_g) indireta das amostras CaLiBO a partir da substituição do CaO pelo Li_2O . Contudo, observa-se claramente que, inicialmente, a E_g indireta aumenta até a concentração de 10% em mol de Li_2O , mantém-se neste patamar até a concentração de 20% em mol de Li_2O e, em seguida, começa a diminuir a medida que mais lítio é adicionado na composição.

A reação de isomeria $\text{B}\text{O}_2\text{O}^- \Leftrightarrow \text{B}\text{O}_4^-$, citada na seção anterior, parece contribuir com as alterações notadas na energia do “band gap” E_g indireta das amostras CaLiBO puras. A substituição gradual do CaO pelo Li_2O , inicialmente, ao proporcionar a conversão de unidades trigonais ($\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$) em tetragonais (BO_4^-) pode levar a uma redução mensurável no número de NBO's presentes na rede vítrea. Como consequência, há um aumento inicial na energia do “band gap” (E_g) indireta das amostras até a concentração de 10% em mol de Li_2O . Entretanto, após a adição de uma certa quantidade de íons alcalinos, aparentemente, acima dos 20% em

mol de Li₂O, há um aumento mensurável no número de NBO's e, conseqüentemente, a E_g indireta começa a diminuir, dado que os estados energéticos que se originam dos NBO's são excitados mais facilmente que os estados associados aos oxigênios ligados [30].

O índice de refração (n) é um dos parâmetros ópticos mais relevantes em uma amostra vítrea. Seu valor indica a possibilidade de determinado material vítreo ser usado em determinadas aplicações e/ou dispositivos ópticos [107].

Através dos valores obtidos para a energia do “band gap” (E_g) indireta, os valores de índice de refração (n) das amostras CaLiBO puras foram estimados a partir da equação [107]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = 1 - \sqrt{\frac{E_g}{20}} \quad (5.2)$$

Os valores de índice de refração (n) obtidos para as amostras CaLiBO puras são listados na Tabela 5.2. Os erros associados as medidas deste parâmetro foram obtidos considerando a teoria de propagação de erros.

Tabela 5.2. Valores de índice de refração (n) das amostras CaLiBO puras.

Amostras	<i>Índice de refração</i> (n)
CaBO	2,39 ± 0,02
CaLiBO5	2,35 ± 0,02
CaLiBO10	2,32 ± 0,02
CaLiBO15	2,32 ± 0,02
CaLiBO20	2,32 ± 0,02
CaLiBO25	2,35 ± 0,02
CaLiBO30	2,38 ± 0,02
LiBO	2,43 ± 0,02

Avaliando os valores apresentados na Tabela 5.2 verifica-se que o índice de refração (n) das amostras CaLiBO inicialmente diminui até a concentração de 10% em mol de Li_2O , mantem-se neste patamar até a concentração de 20% em mol de Li_2O , aumentando a partir desta concentração de lítio. De acordo com Saddek [108], a criação de NBO's na rede vítrea pode levar a um aumento do índice de refração do material. Naturalmente, a redução inicial notada no índice de refração (n) das amostras pode ser entendida considerando a situação oposta.

5.1.4. Medidas de termoluminescência (TL)

A resposta termoluminescente de um material dosimétrico com a relação à radiação ultravioleta pode ocorrer de duas formas distintas. A emissão pode ser estimulada a partir da iluminação direta do material com luz UV, sendo este um processo intrínseco, no qual a emissão de luz será gerada a partir da estimulação dos defeitos (centros armadilhadores) pré-existentes na amostra, ou somente ocorrerá após a irradiação prévia do espécime com radiação ionizante de maior energia (γ , raios X ou β), no qual a emissão TL ocorrerá por um processo de transferência de energia de armadilhas profundas para armadilhas mais rasas (processo extrínseco) [8,109].

As leituras de emissão TL realizadas neste trabalho foram feitas com o uso de um equipamento Harshaw TLD 3500HT, utilizando uma lâmpada (Hg de 400W) como fonte de UV para a irradiação direta das amostras vítreas, seguindo o procedimento descrito na seção 4.2.5.

As medidas de termoluminescência foram feitas em todas as matrizes vítreas, no intuito de investigar o efeito da substituição do CaO pelo Li_2O na geração de defeitos (centros de armadilha de elétrons ou buracos) responsáveis pela emissão TL destes vidros e, ademais, determinar a composição mais adequada para dopagem e, conseqüentemente, para o estudo de termoluminescência e dosimetria.

5.1.4.1. Curvas de emissão termoluminescente

A Figura 5.8 exibe as curvas de emissão termoluminescente (TL) obtidas a partir das amostras não-dopadas (matrizes vítreas) com tamanho de partícula (x) selecionados entre $150 \mu\text{m} < x < 250 \mu\text{m}$, expostas a 20 minutos de luz UV. Cada curva é resultado de uma média de três medidas obtidas a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C/s}$, usando N_2 como atmosfera de medida. As barras de erros são inerentes à possíveis decaimentos do sinal TL no intervalo de tempo entre cada medida. Nesta figura, as curvas de emissão TL foram normalizadas pela massa da respectiva amostra vítrea.

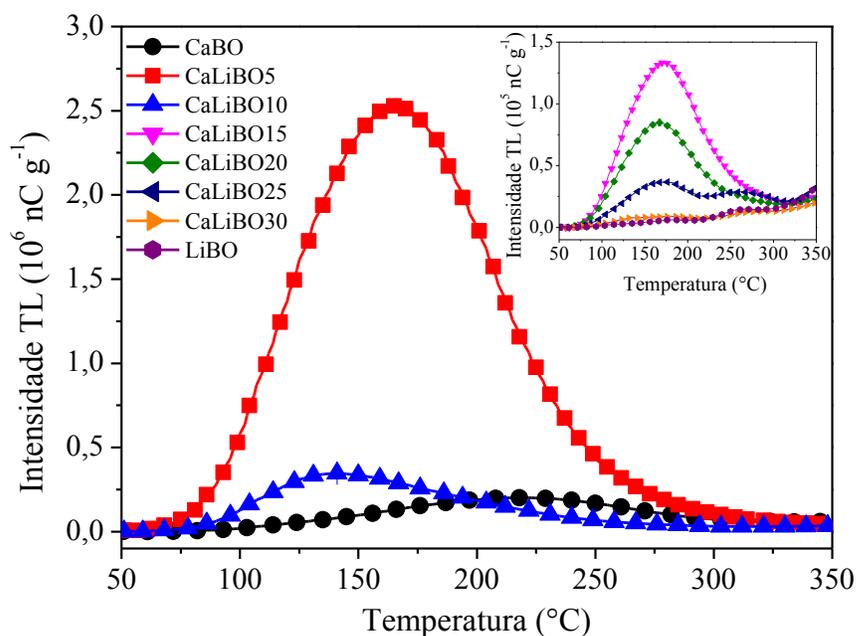


Figura 5.8. Curvas de emissão TL das amostras vítreas puras (não-dopadas) de tamanho de partícula (x) entre $150 \mu\text{m}$ e $250 \mu\text{m}$, expostas a 20 min sob luz UV.

Os resultados apresentados na Figura 5.8 indicam que as amostras em estudo apresentam alta intensidade de emissão termoluminescente, com intensidades TL superiores a 10^4 nC g^{-1} , sendo a amostra CaLiBO5 a que exibe maior intensidade de emissão entre as demais, com um

espectro bastante alargado, porém, representado por um único pico de emissão com máximo centrado em, aproximadamente, 166 °C.

A Figura 5.8 também mostra que a substituição gradual de CaO por Li₂O altera consideravelmente a resposta TL dos vidros puros. Como um exemplo, após a adição de 5% em mol de Li₂O (amostra CaLiBO5) a intensidade de emissão TL é triplicada, e sofre um deslocamento para menores temperatura ocasionando a alteração do máximo de emissão que se encontrava em 217 °C (amostra CaBO) para 166 °C (amostra CaLiBO5).

Em quantidades maiores de Li₂O (acima de 5% em mol), no entanto, a intensidade TL das curvas de emissão torna-se menor a medida que a quantidade de Li₂O aumenta. Ademais, amostras contendo acima de 15% em mol de Li₂O começam a exibir dois picos de emissão TL, com máximos em temperaturas similares à observada para a amostra LiBO, conforme ilustra a Figura 5.9.

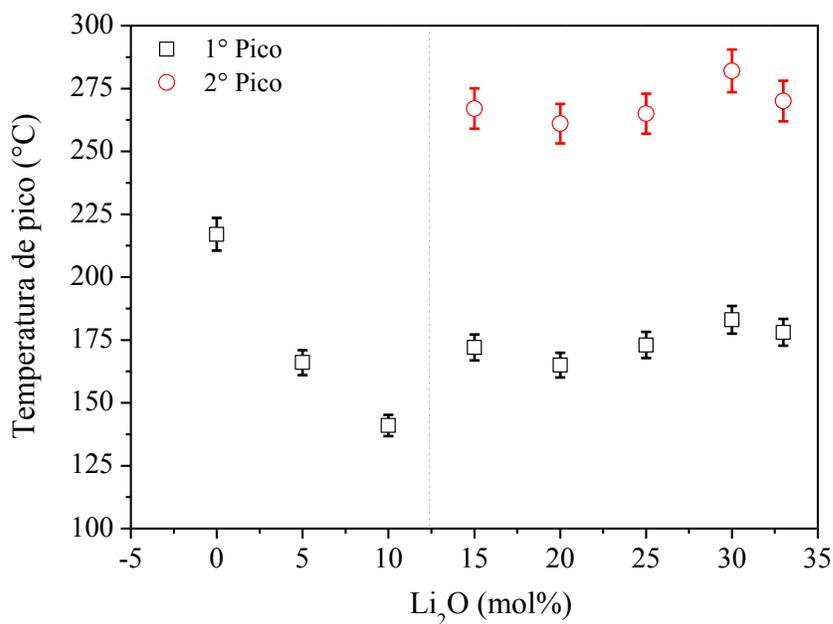


Figura 5.9. Temperatura do pico das curvas de emissão TL em função da porcentagem molar de Li₂O presente na composição de cada matriz vítrea.

A redução progressiva do sinal TL das amostras, observada após a adição de quantidades maiores que 5% em mol de Li_2O , pode ser entendida como uma possível redução no número de defeitos responsáveis pela emissão TL nesses materiais [6]. Por outro lado, a mudança no aspecto das curvas de emissão, aparição de dois máximos, pode ser relacionada a diferentes centros responsáveis pela emissão TL [5].

Na Figura 5.10 é apresentada a área sob a curva de emissão em função da porcentagem molar de Li_2O presente na composição de cada amostra vítrea. A linha tracejada é apenas um guia para os olhos. A área sob a curva de emissão termoluminescente é proporcional à concentração de portadores de carga, responsáveis pela termoluminescência do material analisado [8].

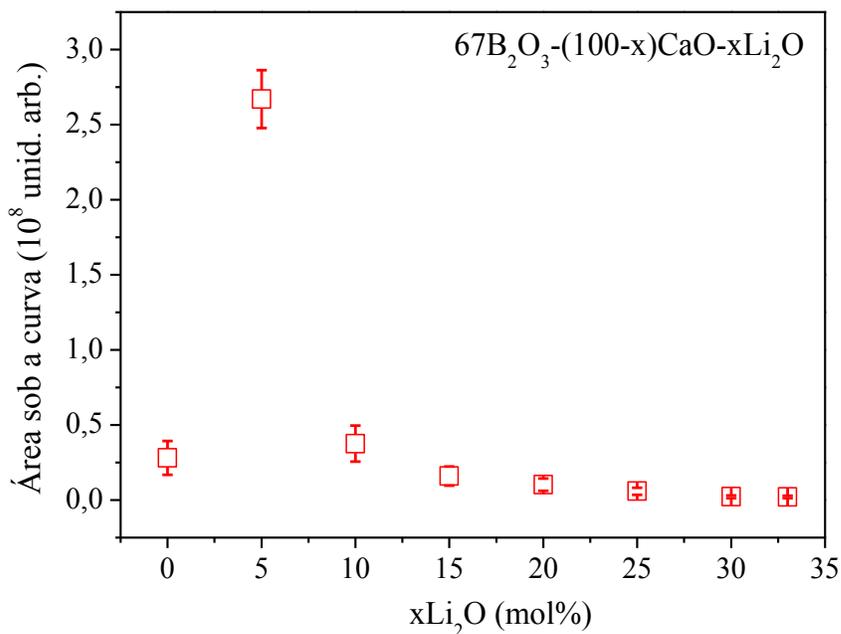


Figura 5.10. Área sob as curvas TL em função da porcentagem em mol de Li_2O . A linha pontilhada é somente guia para os olhos.

Com base nos resultados referentes à resposta TL dentre as matrizes vítreas preparadas, a amostra CaLiBO5 foi selecionada para um estudo mais detalhado, uma vez que apresenta um único pico de emissão, com alta intensidade TL, bem como, uma temperatura de máximo interessante para aplicação em dosimetria [74].

5.1.4.2. Efeito do tamanho da partícula

A dimensão das partículas a serem medidas assumem importância quando se estuda a termoluminescência de amostras na forma de pó [110,111]. Diferentes tamanhos de partícula podem ter significativa influência sobre a excitação de um fósforo, bem como sobre sua emissão, em virtude da diferença de área de contato, quantidade de massa utilizada durante a leitura TL, possibilidade de espalhamento e/ou reabsorção da radiação [110]. De acordo com Nambi [110], a influência do tamanho de partículas foi exaustivamente experimentada para o LiF, confirmando sua influência sobre a sensibilidade TL do material.

Neste trabalho, as amostras vítreas puras (matrizes vítreas) foram analisadas na forma de pó para dois tamanhos de partículas (x) previamente selecionados com o uso de peneiras apropriadas, para $x < 150 \mu\text{m}$ e $150 \mu\text{m} \leq x \leq 250 \mu\text{m}$. A Figura 5.11 mostra a área sob as curvas TL em função da porcentagem em mol de Li_2O . Na inserção da Figura 5.11 são apresentadas as curvas de emissão TL obtidas a partir da amostra CaLiBO5 considerando os dois tamanhos de partículas, submetidas a 20 min de irradiação sob luz UV, usando uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C/s}$ e N_2 como atmosfera de medida.

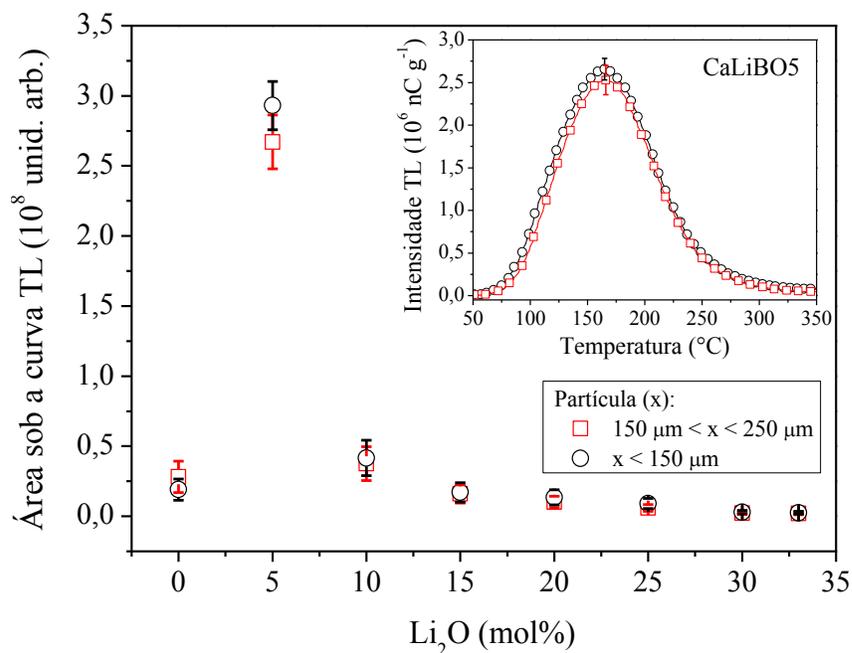


Figura 5.11. Área sob a curva TL em função da quantidade de Li_2O (mol%) para diferentes tamanhos de partículas (x). A inserção mostra a curva TL obtida a partir da amostra CaLiBO_5 pura para os dois tamanhos de partículas considerados.

A partir da Figura 5.11 nota-se claramente que a resposta termoluminescente das amostras vítreas puras (matrizes vítreas) independe do tamanho das partículas selecionadas neste estudo. Ademais, a inserção da Figura 5.11 revela que as curvas termoluminescentes, considerado o erro experimental, são extremamente similares. Diante disto, os resultados termoluminescentes que serão apresentados e discutidos a partir daqui serão referentes apenas ao lote de amostras vítreas puras (matrizes vítreas) com tamanho de partícula selecionados entre $150 \mu\text{m}$ e $250 \mu\text{m}$.

5.1.4.3. Parâmetros cinéticos

A partir das curvas de emissão termoluminescentes é possível extrair dados que possibilitam o cálculo de parâmetros cinéticos que são associados aos processos de

transferência de carga no material. Esses parâmetros incluem principalmente a energia de ativação (E_a), o fator de frequência (s) e a ordem cinética dos defeitos (b).

Neste estudo, a energia de ativação (E_a) e o fator de frequência (s) foram determinados através da aplicação dos métodos da Forma do Pico (FP) e Subida Inicial (SI), os quais foram descritos nas seções 3.6.1 e 3.6.2, respectivamente.

5.1.4.3.1. Método da Forma do Pico (FP)

Este método utilizado para avaliar a energia de ativação (E_a), o fator de frequência (s) e a ordem cinética (b) dos vidros baseia-se no formato do pico TL e considera apenas três pontos da curva de emissão: a temperatura do máximo (T_m) e as temperaturas T_1 e T_2 , que representam as temperaturas à meia-altura da intensidade de máximo, tal que $T_1 < T_m$ e $T_2 > T_m$ [83].

A Figura 5.12 apresenta os valores T_m , T_1 e T_2 obtidos a partir da curva de emissão termoluminescente da amostra vítrea CaLiBO5 com tamanho de partículas entre 150 μm e 250 μm . Na figura, a resposta TL da amostra CaLiBO5 foi normalizada pelo valor de intensidade máxima da curva TL.

A partir dos valores apresentados na Figura 5.12 foram calculados o fator geométrico (μ_g) e a ordem cinética (b) da curva TL da amostra CaLiBO5. O fator geométrico (μ_g) foi calculado através da Equação 3.48 [83], ou seja,

$$\mu_g = \frac{\delta}{\omega} = \frac{T_2 - T_m}{T_2 - T_1}$$

De acordo com Chen [83,88], o valor de μ_g para a primeira e segunda ordem cinética equivalem a, aproximadamente, 0,42 e 0,52, respectivamente. Neste trabalho, o valor de μ_g obtido para a amostra CaLiBO5 foi de, aproximadamente $0,50 \pm 0,06$. Utilizando o valor obtido para μ_g , a ordem cinética da amostra CaLiBO5 foi calculada a partir da equação proposta por Balarin [112]:

$$b = 0,0365 \times 10^{2,95 \times \mu_g} \quad (5.5)$$

que resultou em um b de $1,09 \pm 0,06$, que representa a cinética de primeira ordem para a amostra vítrea CaLiBO5.

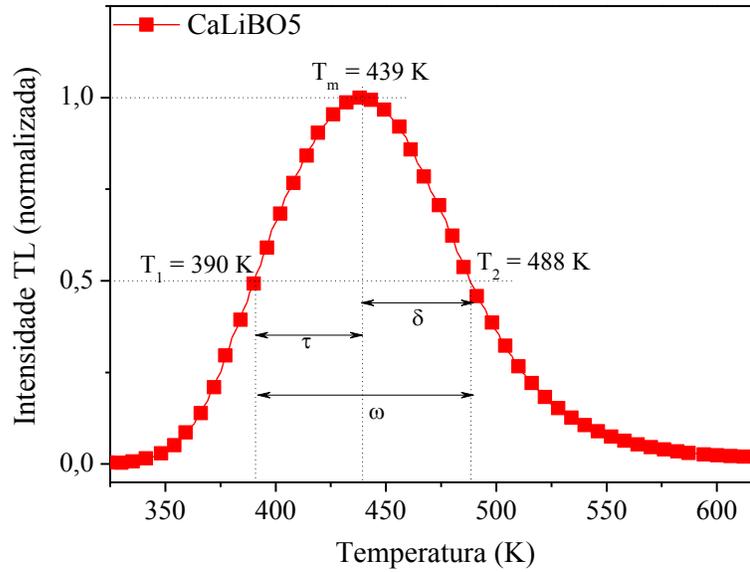


Figura 5.12. Determinação dos parâmetros cinéticos da amostra vítrea CaLiBO5 através do método FP (forma do pico). Na figura T_m representa a temperatura de pico, enquanto T_1 e T_2 as temperaturas à meia-altura da temperatura do máximo.

A energia de ativação (E_a) foi calculada através da Equação 3.49 [88] dada por:

$$E_a = c_\gamma \left(\frac{k_B T_m^2}{\gamma} \right) - b_\gamma (2k_B T_m)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann ($1,3806 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$) e c_γ e b_γ são as constantes de Chen, tal que, $\gamma = \omega$, τ ou δ (Figura 5.12). Os valores das constantes c_γ e b_γ são fornecidos pelas Equações 3.50, 3.51 e 3.52, ou seja,

$$\begin{aligned} c_\tau &= 1,51 + 3 (\mu_g - 0,42) & b_\tau &= 1,58 + 4,2 (\mu_g - 0,42) \\ c_\delta &= 0,976 + 7,3 (\mu_g - 0,42) & b_\delta &= 0 \end{aligned}$$

e

$$c_{\omega} = 2,52 + 10,2(\mu_g - 0,42) \quad b_{\omega} = 1$$

respectivamente.

A partir desses valores, o fator de frequência (s) da amostra CaLiBO5 também foi calculado. Para tal, foi empregada a Equação 3.53, dada por

$$\frac{\beta E_a}{k_B T_m^2} = s \left[1 + \frac{2(b-1)k_B T_m}{E_a} \right] \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T_m}\right)$$

onde β é a taxa de aquecimento linear utilizada e $1 \leq b \leq 2$ a ordem cinética considerada.

Os valores da energia de ativação (E_a), ordem cinética (b) e fator de frequência (s) obtidos a partir das amostras vítreas CaBO, CaLiBO5, CaLiBO10, CaLiBO15 e CaLiBO20 são exibidos na Tabela 5.3. As amostras CaLiBO25, CaLiBO30 e LiBO não foram consideradas nesta análise devido ao fato do método FP ser aplicado apenas em curvas TL bem definidas, com picos únicos e bem isolados [83].

Tabela 5.3. Energia de ativação (E_a), ordem cinética (b) e fator de frequência (s) obtido pelo método FP (Forma do Pico).

Amostra	Método Forma do Pico (FP)		
	E_a (eV)	b	s (Hz)
CaBO	$0,44 \pm 0,05$	$1,07 \pm 0,05$	$9,84 \times 10^7$
CaLiBO5	$0,49 \pm 0,04$	$1,09 \pm 0,06$	$1,56 \times 10^9$
CaLiBO10	$0,66 \pm 0,06$	$2,82 \pm 0,09$	$4,08 \times 10^{11}$
CaLiBO15	$0,48 \pm 0,04$	$1,21 \pm 0,08$	$9,07 \times 10^8$
CaLiBO20	$0,53 \pm 0,02$	$1,50 \pm 0,08$	$3,98 \times 10^9$

A partir dos valores apresentados na tabela 5.3, pode-se afirmar que, com exceção da amostra CaLiBO10, a energia de ativação (E_a) das amostras não foi expressivamente alterada com a substituição do CaO pelo Li₂O. Ademais, dentre as amostras analisadas, apenas as matrizes CaBO e CaLiBO5 obedecem a cinética de primeira ordem.

Vale ressaltar também que o valor de ordem cinética (b) obtido para a amostra CaLiBO10 encontra-se fora do intervalo entre 1 e 2, condição de validade para o modelo cinético de ordem geral. Possivelmente, influências de outros picos sob a curva de emissão termoluminescente da amostra CaLiBO10 contribuíram para este resultado.

5.1.4.3.2. Método da Subida Inicial (SI)

Este método foi empregado a fim de obter a energia de ativação (E_a) e o fator de frequência (s) dos picos termoluminescentes. Considere o caso mais simples, ou seja, a cinética de primeira ordem, representada através da Equação 3.18, dada por:

$$I_{TL}(t) = -\frac{dn}{dt} = sn \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

Se a temperatura T para a qual o material é aquecido for suficientemente pequena, de modo que n seja constante, a Equação 5.8 se tornará independente da ordem cinética, assim:

$$I_{TL}(t) = cte \times \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (5.6)$$

Neste caso, um gráfico de $\ln(I_{TL}) \times 1/T$ resultará numa reta, cujo o coeficiente angular será $-E_a/k_B$. A partir do valor conhecido da constante de Boltzmann (k_B), pode-se encontrar o valor de E_a , que representa a profundidade das armadilhas dos portadores de carga.

A Figura 5.13 mostra a relação linear entre $\ln(I_{TL})$ e $1/k_B T$ para a amostra vítrea CaLiBO5. Os resultados experimentais são representados pelos símbolos, enquanto que a linha sólida representa a reta de ajuste. Através do ajuste linear foi obtido um valor de $1,1 \pm 0,1$ (eV) para a energia de ativação (E_a) desta amostra.

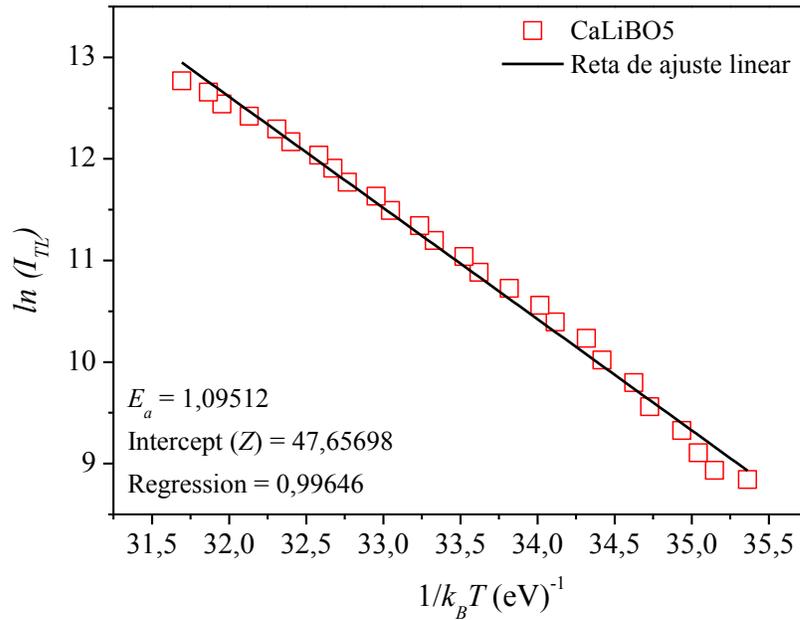


Figura 5.13. Determinação dos parâmetros cinéticos da amostra vítrea CaLiBO5 através do método subida inicial (SI).

O fator de frequência (s) pode ser calculado a partir da Equação 5.7, proposta por Rawat [113], dada por:

$$s = \exp \left[Z - \ln(A) - (b - 1) \ln \left(\frac{n_0}{N} \right) \right] \quad (5.7)$$

onde Z é o coeficiente linear (“intercept”) indicado na Figura 5.12, A é a área sob a curva de emissão, N é a concentração total de armadilhas e n_0 a concentração inicial de portadores de carga armadilhados. Supondo que a fração $n_0/N = 1$ (no caso de saturação das armadilhas), tem-se que

$$s = \exp[Z - \ln(A)] \quad (5.8)$$

Na Tabela 5.4 são apresentados os valores de energia de ativação (E_a) e fator de frequência (s) das amostras vítreas CaBO, CaLiBO5, CaLiBO10, CaLiBO15 e CaLiBO20 obtidas pelo método SI. Para facilitar a comparação entre os métodos FP e SI, os resultados

obtidos a partir do método FP foram novamente apresentados na Tabela 5.4. As demais amostras puras não foram consideradas nesta análise, uma vez que, assim como no método FP, o método SI somente é aplicado para picos termoluminescentes bem definidos e, naturalmente, separados dos demais picos [8,83].

Tabela 5.4. Energia de ativação (E_a), ordem cinética (b) e fator de frequência (s) obtidos pelos métodos FP (Forma do Pico) e SI (Subida Inicial).

Amostra	Método Forma do Pico (FP)			Método Subida Inicial (SI)	
	E_a (eV)	b	s (Hz)	E_a (eV)	s (Hz)
CaBO	$0,44 \pm 0,05$	$1,07 \pm 0,05$	$9,84 \times 10^7$	$1,12 \pm 0,07$	$1,35 \times 10^{12}$
CaLiBO5	$0,49 \pm 0,04$	$1,09 \pm 0,05$	$1,56 \times 10^9$	$1,1 \pm 0,1$	$2,59 \times 10^{12}$
CaLiBO10	$0,66 \pm 0,06$	$2,82 \pm 0,09$	$4,08 \times 10^{11}$	$1,2 \pm 0,2$	$3,59 \times 10^{13}$
CaLiBO15	$0,48 \pm 0,04$	$1,21 \pm 0,08$	$9,07 \times 10^8$	$1,1 \pm 0,1$	$2,51 \times 10^{12}$
CaLiBO20	$0,53 \pm 0,02$	$1,50 \pm 0,08$	$3,98 \times 10^9$	$0,97 \pm 0,05$	$3,01 \times 10^{10}$

Ainda que não sejam observadas diferenças mensuráveis entre os valores de energia de ativação (E_a) obtidos pelo método SI, nota-se diferenças expressivas nos valores de fator de frequência (s) e E_a obtidos através dos diferentes métodos. Essas diferenças podem ser atribuídas ao fato do método FP representar uma resposta global do sinal avaliado. Em outras palavras, mesmo o método FP sendo considerado um método grosseiro, é muito utilizado por permitir uma estimativa da ordem cinética. Por outro lado, o método SI pode ser considerado mais preciso na estimativa da energia de ativação (E_a) e do fator de frequência (s) [8,88].

5.1.4.4. Número atômico efetivo (Z_{eff})

O número atômico efetivo (Z_{eff}) de um material é de grande importância em radiologia, no estudo de imagens médicas, em particular, no sistema de tomografia, e em dosimetria [114]. Ademais, do ponto de vista dosimétrico, Z_{eff} é um parâmetro muito importante, pois o dosímetro usado para medir a dose de radiação em materiais biológicos, preferencialmente, deve ter propriedades atômicas similares ao tecido biológico [21].

O valor do Z_{eff} de um material pode ser estimado através da equação

$$Z_{eff} = \sqrt[q]{a_1 \cdot Z_1^q + a_2 \cdot Z_2^q + \dots} \quad (5.10)$$

com

$$a_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i(Z_i)} = \frac{N_A Z_i}{\sum_i n_i(Z_i)} \quad (5.11)$$

onde a_1, a_2, \dots , são as frações atômicas dos elementos de número atômico Z_1, Z_2, \dots , respectivamente, n_i o número de elétrons, em um mol, pertencente a cada elemento Z_i e N_A a constante de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) [115]. Os valores de q estão entre os limites de 2,94 e 3,5 [115].

Os parâmetros necessários, por exemplo, para o cálculo do Z_{eff} da amostra vítrea CaLiBO5 estão listados na Tabela 5.5. Na tabela, o parâmetro W representa a fração em massa de um elemento específico (tal como, o boro, o cálcio ou o lítio) presente na composição desta amostra em relação a sua massa total. Os cálculos necessários para determinação do Z_{eff} das demais matrizes vítreas foram feitos seguindo a mesma metodologia.

Tabela 5.5. Parâmetros necessários para o cálculo do número atômico efetivo da amostra vítrea CaLiBO5.

Elemento	Massa atômica (<i>A</i>)	Número atômico (<i>Z</i>)	Fração em massa (<i>W</i>)	$N_A Z W / A$	Fração atômica dos elementos (<i>a_i</i>)	<i>q</i>	
						2,94	3,5
						Z_{eff}	
B	10,811	5	0,2269	6158774326	0,2139		
O	15,9994	8	0,5864	17207799312	0,5977		
Ca	40,078	20	0,1758	5147632273	0,1788	12,00	12,71
Li	6,941	3	0,0109	275766014,6	0,0096		
Σ			1	28789971925	1		

Os valores teóricos de Z_{eff} obtidos para as matrizes vítreas estudadas neste trabalho estão listados na Tabela 5.6. É possível notar que as amostras apresentam valores que variam desde o Z_{eff} do tecido mole ($Z_{eff} = 7,32$) [20] até o Z_{eff} do osso humano ($Z_{eff} = 14$) [116]. De acordo com Gowda et. al. [117], materiais com Z_{eff} equivalente ao osso e/ou ao tecido humano podem ser considerados para fins dosimétricos. Posto isso, pode-se sugerir que estes vidros puros (matrizes vítreas) são potencialmente interessantes para serem aplicados como TLD's para fins de monitoramento pessoal.

Tabela 5.6. Valores teóricos obtidos para o número atômico efetivo (Z_{eff}) das amostras vítreas não-dopadas.

Amostra	Z_{eff}	
	$q = 2,94$	$q = 3,5$
CaBO	12,47	13,17
CaLiBO5	12,00	12,71
CaLiBO10	11,48	12,19
CaLiBO15	10,87	11,57
CaLiBO20	10,16	10,83
CaLiBO25	9,26	9,72
CaLiBO30	8,15	8,54
LiBO	7,25	7,32

5.2. Amostras vítreas dopadas com Dy_2O_3

O composto Dy_2O_3 foi utilizado como dopante para a matriz $67B_2O_3-28CaO-5Li_2O$ (mol%), referida como CaLiBO5, basicamente pelo fato deste ser reconhecidamente um ativador TL reconhecido e aplicado em dosímetros comerciais, tais como, $CaF_2:Dy$ (TLD-200), $CaSO_4:Dy$ (TLD-900) e $MgB_4O_7:Dy$ [56,74]. Nesta seção, os resultados experimentais obtidos a partir das amostras vítreas dopadas, a saber, $CaLiBO_5:yDy_2O_3$ (para $y = 0,1; 0,3; 0,5$ e $0,7$ mol%), são apresentados e discutidos.

5.2.1. Densidade e volume molar das amostras vítreas dopadas

A Figura 5.14 mostra a variação da densidade (ρ) e do volume molar (V_M) das amostras dopadas em função da dopagem com Dy_2O_3 . Na figura, as linhas pontilhadas são somente guias para os olhos.

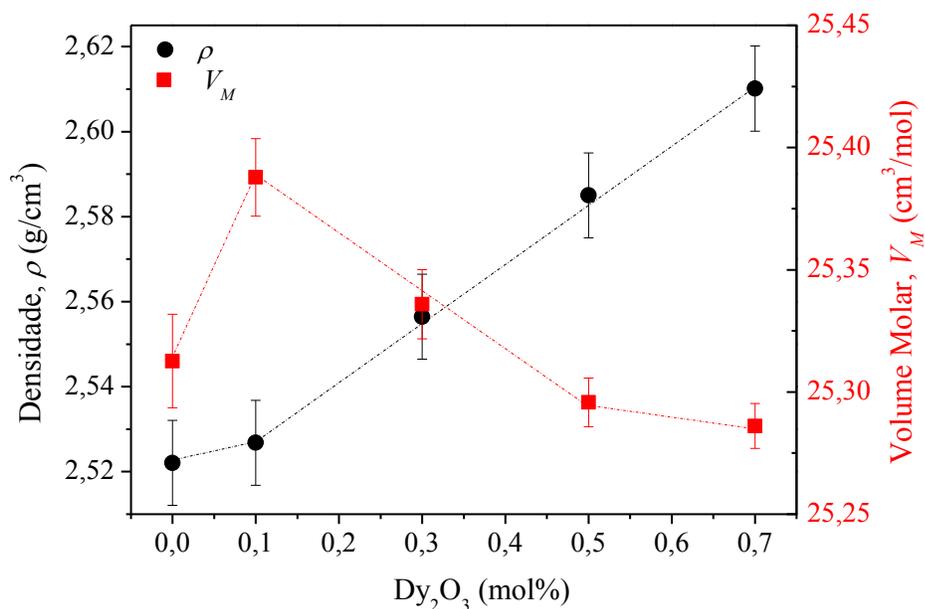


Figura 5.14. Densidade (ρ) e volume molar (V_M) das amostras em função da dopagem com óxido de disprósio (Dy_2O_3).

Da Figura 5.14 pode-se notar que o aumento da concentração de dopante (íons de Dy^{3+}) determina um aumento ligeiramente linear na densidade dos vidros, uma vez que há um maior número de íons Dy^{3+} se acomodando na rede vítrea com a dopagem adicional [118].

A densidade das amostras dopadas aumenta de $2,52 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ (amostra CaLiBO_5) para $2,60 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ (amostra $\text{CaLiBO}_5:0,7\text{Dy}$), o que corresponde a um aumento de aproximadamente 3%. Isso pode ser entendido do fato dos precursores B_2O_3 ($69,61 \text{ g/mol}$),

Li_2O (29,88 g/mol) e CaO (56,08 g/mol) possuem pesos molares muito menores que o do terra-rara adicionado Dy_2O_3 (372,99 g/mol) [119].

O aumento na densidade dos vidros dopados também pode estar relacionado às mudanças de configuração geométrica e de coordenação e, também, ao volume livre presente nas estruturas vítreas, que passará a ser ocupado pelo íon dopante [23].

Em resultados previamente relatados na literatura sobre vidros boratos dopados com diferentes íons terras-raras, tais como: $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{:Dy}_2\text{O}_3$ [107], $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{:CeO}_2$ [120], $\text{Li}_2\text{O-Y}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{:Dy}_2\text{O}_3$ [121], $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3\text{:Nd}_2\text{O}_3$ [122], os autores atribuem as mudanças na densidade à possíveis mudanças estruturais, causadas, em especial, pela conversão de triângulos (B_3) em tetraedros (B_4) e formação de NBO^{\ominus} s.

Ainda na Figura 5.14, apresenta-se o comportamento para o volume molar (V_M) dos vidros em função da quantidade de dopante presente na composição vítrea. O volume molar das amostras vítreas dopadas não sofre alterações expressivas, porém, verifica-se um aumento inicial, ou seja, um valor máximo é atingido para a concentração de 0,1% em mol de Dy_2O_3 , seguida pela diminuição de V_M até concentração final de 0,7% em mol de Dy_2O_3 .

O pequeno aumento inicial do volume molar (V_M) pode ser uma indicação de que a rede vítrea da amostra foi expandida pela incorporação de um outro elemento químico de maior raio atômico, no caso, pelos íons de Dy^{3+} [123]. Esta hipótese é bastante razoável, dado que o raio iônico do Dy^{3+} (0,107 nm) é ligeiramente maior que o raio atômico do Ca^{2+} (0,106 nm) e muito maior que raio atômico do L^+ (0,078 nm) ou do B^{3+} (0,02 nm).

Ramteke e Gedam [99] afirmam que o aumento inicial do volume molar (V_M) em função da adição do óxido de disprósio ocorre em virtude dos íons Dy^{3+} serem acomodados nos sítios desocupados ou nas lacunas associadas às unidades tetragonais (B_4) em vidros de composição $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{:Dy}_2\text{O}_3$.

A posterior redução do volume molar (V_M) em função da dopagem com íons de Dy^{3+} , no entanto, embora não sendo muito acentuada, pode ser entendida como um aumento na molaridade (ou concentração molar) do dopante presente na rede vítrea.

Através da Equação 5.12, proposta por Kaewnuam et. al. [121], pode-se obter facilmente a concentração molar (C_M) de Dy_2O_3 (em mol/L) presente na composição dos vidros:

$$C_M = \frac{x}{y} \times \frac{\rho}{M_w} \times 1000 \quad (5.12)$$

onde x refere-se a massa pesada de Dy_2O_3 para o preparo de uma amostra com massa final (y) e M_w a massa molecular do Dy_2O_3 . A partir do cálculo de concentração molar pode-se obter também, dentre outros parâmetros, a concentração de íons (N_i) de Dy^{3+} em (íons/cm³) presentes na rede vítrea [121]:

$$N_i = \frac{2 \times C_M \times N_A}{1000} \quad (5.13)$$

sendo N_A a constante de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ mol⁻¹) e, ainda, a distância internuclear (R_i) entre os átomos disprósio-oxigênio [99]:

$$R_i = \left(\frac{1}{N_i} \right)^{1/3} \quad (5.14)$$

Os valores de C_M , N_i e R_i obtidos a partir das amostras vítreas dopadas com Dy_2O_3 estudadas neste trabalho encontram-se listados na Tabela 5.7. Os cálculos foram feitos considerando-se amostras com massas finais de 15 g.

Tabela 5.7. Valores da concentração molar (C_M), da concentração de íons (N_i) e da distância internuclear (R_i) disprósio-oxigênio para as amostras vítreas dopadas com Dy₂O₃.

Amostra	Dy₂O₃ (mol%)	C_M	N_i	R_i
		(mol/L)	(10 ²⁰ íons/cm ³)	(Å)
CaLiBO5:0,1Dy	0,1	0,039	0,474	27,626
CaLiBO5:0,3Dy	0,3	0,118	1,426	19,141
CaLiBO5:0,5Dy	0,5	0,198	2,381	16,135
CaLiBO5:0,7Dy	0,7	0,277	3,334	14,422

Os resultados listados na Tabela 5.7 revelam que a molaridade (mol/L) de Dy₂O₃ aumenta em, aproximadamente, 408% da amostra CaLiBO5:0,1Dy para a CaLiBO5:0,5Dy. Ao mesmo tempo, a distância internuclear entre os átomos disprósio-oxigênio diminui em, aproximadamente, 48%. Esses dois fatores justificam a diminuição do V_M observada no intervalo entre 0,1 e 0,5% em mol de Dy₂O₃, como visto na Figura 5.14.

Por outro lado, da amostra CaLiBO5:0,5Dy para CaLiBO5:0,7Dy a molaridade aumenta de forma mais moderada, ou seja, apenas 40%. Já a distância internuclear disprósio-oxigênio diminui aproximadamente 11%. Isto permite que o volume molar (V_M) continue diminuindo, conforme mostra a Figura 5.14.

Ramteke e Gedam [99] afirmam que a diminuição do volume molar (V_M) em função da adição de Dy₂O₃ ocorre pelo fato dos íons de Dy³⁺ ocuparem posições intersticiais da rede vítrea, fazendo com que a rede fique repleta de íons Dy³⁺ e, portanto, mais compacta, o que se sustenta, no presente estudo, dado o aumento observado na densidade das amostras vítreas dopadas.

5.2.2. Medidas de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A Figura 5.15 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho médio obtido a partir da amostra vítrea CaLiBO5 pura e das amostras dopadas com íons de Dy³⁺. Os espectros são apresentados sobrepostos a fim de facilitar a visualização de possíveis alterações estruturais durante a dopagem com Dy₂O₃. Todos os espectros foram obtidos no intervalo espectral de 400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹, contudo, a absorção no intervalo de 1600 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹ foi omitida na Figura 5.15, posto que não foram notadas intensidades de absorção expressivas para grupos hidroxilas nesta região.

A inserção da Figura 5.15 apresenta o espectro de absorção no IR da amostra CaLiBO5 pura deconvoluído em múltiplos picos gaussianos. Nesta inserção, os dados experimentais são representados por símbolos enquanto que as linhas sólidas representam as curvas de ajuste para a amostra pura CaLiBO5.

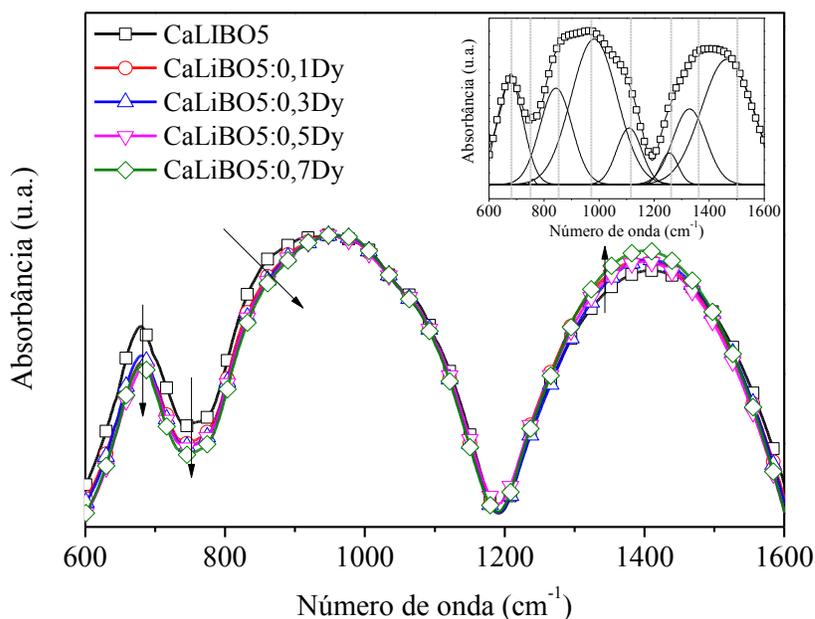


Figura 5.15. Sobreposição dos espectros IR obtidos a partir das amostras CaLiBO5 pura e dopadas com Dy₂O₃. A inserção mostra o espectro IR da CaLiBO5 deconvoluído.

Através da Figura 5.15 pode-se notar somente pequenas alterações nas intensidades das bandas de absorção (indicadas pelas setas na figura) após a dopagem com íons de Dy^{3+} , com nenhuma alteração significativa em relação à forma dos espectros.

A partir da inserção da Figura 5.15 observa-se que dentre bandas gaussianas deconvoluídas, obtidas do espectro de absorbância da matriz $CaLiBO_5$, a mais intensa está centrada em, aproximadamente, 969 cm^{-1} e atribui-se à vibração de estiramento $B-O$ das unidades tetragonais BO_4 em grupos diboratos [89]. A segunda banda mais intensa está centrada em, aproximadamente, 1482 cm^{-1} e pode ser atribuída às vibrações de estiramento das ligações $B-O$ de $[B\emptyset_2O]_n$ em cadeias metaboratos ligadas a uma unidade BO_4 [89].

A Figura 5.16 ilustra as variações das áreas relativas de cada uma das oito (8) bandas gaussianas deconvoluídas obtidas a partir dos espectros de absorção no infravermelho das amostras vítreas $CaLiBO_5$ pura e dopadas com Dy_2O_3 em função do número de onda (cm^{-1}). Nesta figura, novamente as linhas tracejadas indicam apenas as posições dos máximos de cada banda.

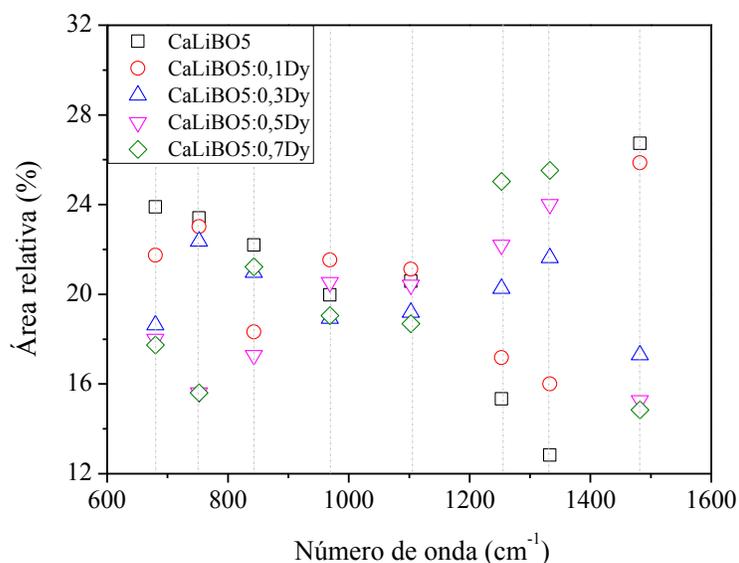


Figura 5.16. Áreas relativas das bandas deconvoluídas obtidas dos espectros IR das amostras $CaLiBO_5$ pura e dopadas. As linhas verticais tracejadas são apenas guias.

Avaliando a Figura 5.16 nota-se que as menores alterações de área relativa são inerentes aos picos centrados em, aproximadamente, 969 cm^{-1} , cuja atribuição foi citada há pouco nesta seção, e em 1103 cm^{-1} , atribuído a vibração de estiramento B-O de BO_4^- (B_4) em grupos pentaboratos [89].

As bandas que tiveram maiores alterações de área relativa, no entanto, de acordo com a Figura 5.16, estão centradas em, aproximadamente, 752 cm^{-1} , atribuída a respiração simétrica de anéis metaboratos de seis membros, onde um BO_3 é substituído por uma unidade BO_4^- [89]; em 1253 , atribuída ao estiramento B-O de $[\text{B}\text{O}_2\text{O}^-]_n$ em cadeias metaboratos [89]; em 1333 , atribuída a vibração de estiramento B-O de $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$ em anéis metaboratos [89]; e, por fim, em 1482 , devido ao estiramento das ligações B-O de $[\text{B}\text{O}_2\text{O}^-]_n$ em cadeias metaboratos ligadas a uma unidade BO_4^- .

Nota-se ainda que as áreas relativas (%) das bandas de absorção centradas em 680 cm^{-1} e 752 cm^{-1} diminuem à medida que a quantidade de Dy_2O_3 aumenta. Contrariamente, as bandas centradas em 1253 cm^{-1} e 1333 cm^{-1} intensificam-se ao passo que a quantidade de dopante aumenta. No entanto, visto que as alterações de área relativa são, em geral, menores que aproximadamente 10%, pode-se sugerir que as concentrações de dopante adotadas não provocaram alterações expressivas na rede dos vidros.

5.2.3. Medidas de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

A Figura 5.17 apresenta os espectros de coeficiente de absorção da matriz CaLiBO_5 e das amostras dopadas com Dy_2O_3 em função do comprimento de onda (nm), obtidos no intervalo de 200 nm a 1000 nm, bem como, em função da energia (cm^{-1}).

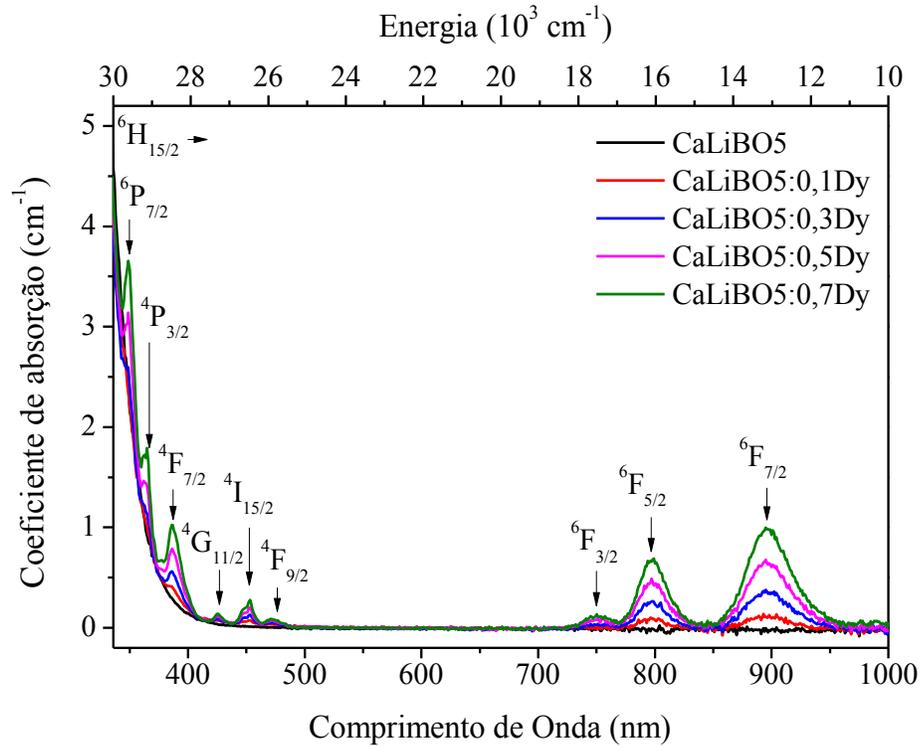


Figura 5.17. Espectros de coeficiente de absorção na região do UV-Vis das amostras CaLiBO5 pura e dopadas com Dy₂O₃.

A partir da Figura 5.17 nota-se a presença de 9 (nove) bandas de absorção características dos íons de Dy³⁺ localizadas em 350, 364, 386, 425, 453, 472, 750, 798 e 896 nm atribuídas as transições eletrônicas entre o estado fundamental ⁶H_{15/2} e os vários estados excitados dos íons de Dy³⁺ presentes na rede vítrea [90,99]. A Tabela 5.8 ilustra as energias (em cm⁻¹) associadas a cada uma das referidas bandas de absorção.

Tabela 5.8. Bandas de absorção óptica do Dy³⁺ obtidas a partir das amostras CaLiBO5 dopadas.

Transições eletrônicas	Energia (10³ cm⁻¹)	Comprimento de onda (nm)
⁶ H _{15/2} → ⁶ P _{7/2}	28,57	350
⁶ H _{15/2} → ⁴ P _{3/2}	27,47	364
⁶ H _{15/2} → ⁴ F _{7/2}	25,91	386
⁶ H _{15/2} → ⁴ G _{11/2}	23,53	425
⁶ H _{15/2} → ⁴ I _{15/2}	22,08	453
⁶ H _{15/2} → ⁴ F _{9/2}	21,19	472
⁶ H _{15/2} → ⁶ F _{3/2}	13,33	750
⁶ H _{15/2} → ⁶ F _{5/2}	12,53	798
⁶ H _{15/2} → ⁶ F _{7/2}	11,16	896

Através da Figura 5.17 pode-se notar que, dentre as bandas de absorção, a banda mais intensa corresponde a transição do estado fundamental ⁶H_{15/2} para o estado excitado ⁶F_{7/2} centrada em 896 nm. Por outro lado, a banda de absorção de menor intensidade refere-se à transição ⁶H_{15/2} → ⁴F_{9/2} em 472 nm.

As transições na região do UV-Vis são menos intensas do que as transições observadas na região do infravermelho próximo, provavelmente por uma sobreposição entre diferentes níveis ^{2s+1}L_J na região do UV-Vis [124]. Já as transições do estado fundamental ⁶H_{15/2} para os estados ⁶F são permitidas por spin ($\Delta S = 0$) [124,125].

Usando metodologia semelhante à adotada na seção 5.1 (matrizes vítreas), calculou-se para cada uma das amostras dopadas com Dy³⁺ os valores da energia do “band gap” (E_g)

indireta, ou seja, para a transição permitida indireta ($m = 2$) e, posteriormente, os valores referentes ao índice de refração (n), ambos listados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9. Valores estimados para a energia do “band gap” (E_g) indireta e índice de refração (n) das amostras CaLiBO5 pura e dopadas com Dy³⁺.

Amostra	E_g (eV)	Índice de refração (n)
CaLiBO5	3,16 ± 0,03	2,36 ± 0,05
CaLiBO5:0,1Dy	3,16 ± 0,03	2,36 ± 0,05
CaLiBO5:0,3Dy	3,14 ± 0,03	2,36 ± 0,05
CaLiBO5:0,5Dy	3,12 ± 0,03	2,37 ± 0,05
CaLiBO5:0,7Dy	3,16 ± 0,03	2,36 ± 0,05

Avaliando os valores apresentados na Tabela 5.9 pode-se sugerir que a energia do “band gap” (E_g) indireta da amostra CaLiBO5 pura, considerado a margem de erro experimental, não sofreu alteração significativa mesmo após a adição de até 0,7% em mol de Dy₂O₃ em sua composição. Ademais, dado que os valores de índice de refração (n) destas amostras foram obtidas a partir das medidas de E_g indireta, nada mais natural que seus valores também não variem.

5.2.4. Medidas de fluorescência

Em geral, amostras vítreas dopadas com elementos terras-raras são excelentes materiais luminescentes devido à ocorrência de uma acentuada fluorescência nas regiões ultravioleta (UV), visível e/ou infravermelho (IR), em virtude dos efeitos de blindagem dos orbitais

exteriores 5s e 5p nos elétrons 4f [126]. Muitas destas amostras vítreas têm aplicações potenciais graças à eficiência de emissão das transições eletrônicas 4f-4f e 4f-5d do íon terra-rara [127]. Posto isso, as amostras vítreas CaLiBO5 dopadas com Dy₂O₃ foram submetidas a análise de fluorescência.

O espectro de excitação da amostra CaLiBO5:0,7Dy no comprimento de onda de emissão (λ_{em}) de 573 nm é apresentado na Figura 5.18. Esse λ_{em} foi adotado com base nas referências [90,99]. Um total de 7 (sete) picos de transição são observadas neste espectro, localizados em 323, 349, 364, 386, 425, 453 e 472 nm e atribuídos as transições dos elétrons do estado fundamental $^6H_{15/2}$ para os diferentes estados excitados dos íons de Dy³⁺, a saber, $^4M_{17/2}$, $^6P_{7/2}$, $^4P_{3/2}$, $^4F_{7/2}$, $^4G_{11/2}$, $^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2}$, respectivamente. No presente trabalho, tais transições foram identificadas comparando a posição de cada pico com as reportadas por Pawar et. al. [90].

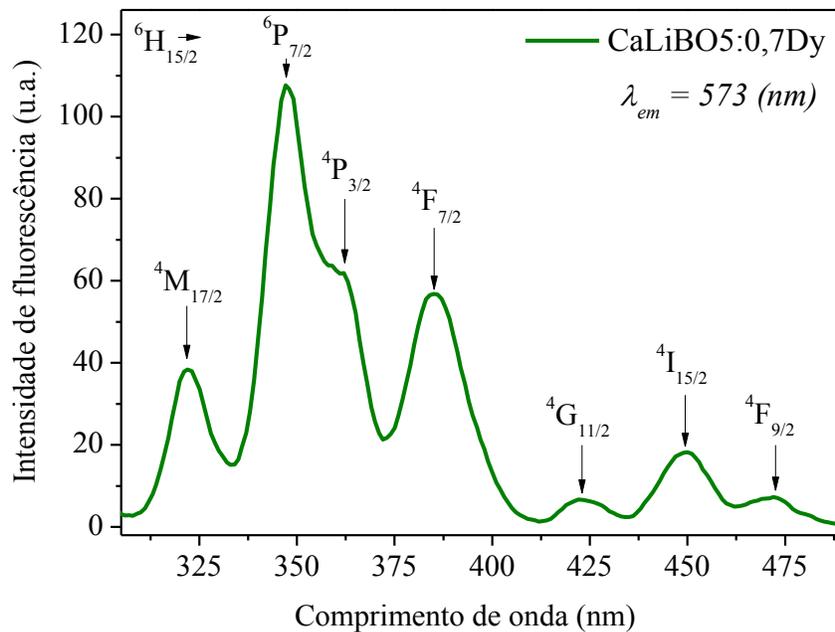


Figura 5.18. Espectro de excitação da amostra CaLiBO5:0,7Dy obtido com o comprimento de onda de emissão (λ_{em}) fixo em 573 nm.

Os espectros de excitação das amostras CaLiBO5:0,1Dy, CaLiBO5:0,3Dy e CaLiBO5:0,5Dy no comprimento de onda de emissão (λ_{em}) de 573 nm não foram apresentados, uma vez que não houve mudança na posição de nenhum dos picos reportados e/ou qualquer alteração no formato do espectro (Figura 5.18), com exceção a diferenças de intensidades dos picos, as quais aumentam a medida que a quantidade de dopante aumenta.

A partir da Figura 5.18 nota-se que a amostra CaLiBO5:0,7Dy, assim como as demais amostras vítreas dopadas, é facilmente excitada com luz do UV próximo. Dentre todos os estados excitados, a transição ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$ (em 349 nm) é a mais proeminente e, por este motivo, foi empregada para investigar as propriedades de emissão de todas as amostras vítreas dopadas com Dy₂O₃ estudadas.

Na Figura 5.19 são apresentados os espectros de emissão da amostra CaLiBO5 pura e das amostras vítreas dopadas com Dy₂O₃.

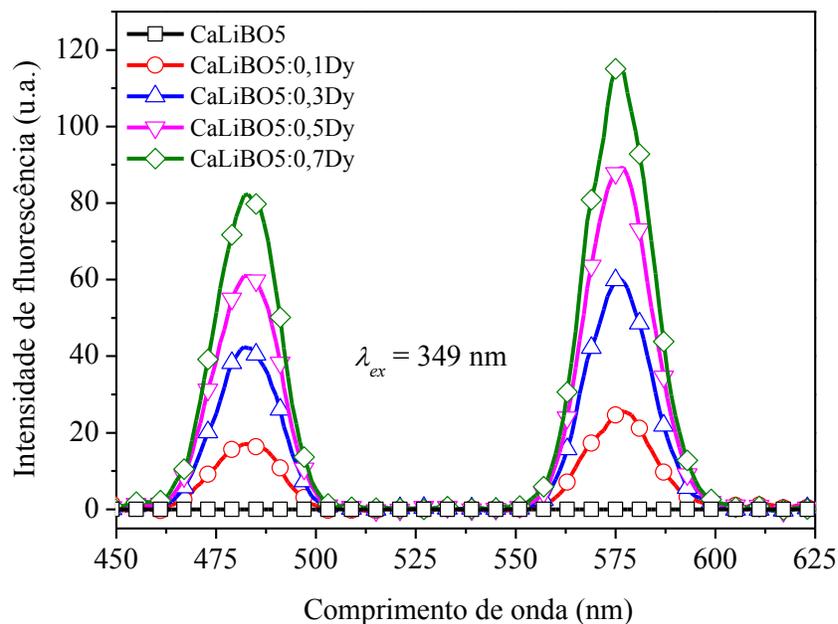


Figura 5.19. Espectros de fluorescência das amostras CaLiBO5 pura e dopadas com Dy, com comprimento de onda de excitação (λ_{ex}) fixo em 349 nm.

Avaliando a Figura 5.19 nota-se claramente que a amostra CaLiBO5 pura não mostra nenhuma faixa de emissão na região considerada de 450 nm a 625 nm. Já as amostras dopadas com íons de Dy^{3+} apresentam duas bandas de emissão bastante intensas: uma centrada em 483 nm (azul) e outra em 576 nm (amarelo). De acordo com Pawar et. al. [90] e Ramteke e Gedam [99] essas bandas correspondem, respectivamente, as transições radiantes ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ dos íons de Dy^{3+} .

Através da Figura 5.19 vê-se também que a emissão ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (amarelo) é significativamente mais intensa que a emissão ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ (azul). Neste trabalho, a razão entre as intensidades de emissão amarelo/azul para a amostra CaLiBO5:0,7Dy é de, aproximadamente, 1,42. Vale informar que em alguns trabalhos encontrados na literatura [128] a razão amarelo/azul é menor que 1, enquanto que em outros [129,130] é maior que a unidade. Isto significa que, aparentemente, a relação amarelo/azul parece ser determinada pelas características físicas da matriz hospedeira.

Vijayalakshmi et. al. [128] e Zhu et. al. [131] afirmam que a emissão de luz azul em 483 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$) corresponde a uma transição de dipolo magnético, que dificilmente varia com a composição da matriz hospedeira dos íons Dy^{3+} . Por outro lado, a emissão de luz amarela em 576 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$) é uma transição de dipolo elétrico forçado (hipersensível), fortemente influenciada pelo campo cristalino da matriz hospedeira nas adjacências dos íons Dy^{3+} .

Ainda na Figura 5.19, nota-se que a intensidade de emissão fluorescente das amostras aumenta à medida que a quantidade de Dy_2O_3 aumenta. Segundo Pawar et. al. [126], este resultado indica que a concentração de íons Dy^{3+} não atingiu um patamar crítico (saturação), fato que se houvesse ocorrido poderia levar a diminuição, ou melhor, a supressão (“quenching”) da intensidade de emissão fluorescente, dado o favorecimento de processos de relaxação cruzada [132].

Um esquema de diagrama de níveis de energia dos íons Dy^{3+} , representando a relação entre os processos e/ou transições de absorção e de emissão que ocorrem nas amostras vítreas dopadas com íons de Dy^{3+} é ilustrado na Figura 5.20.

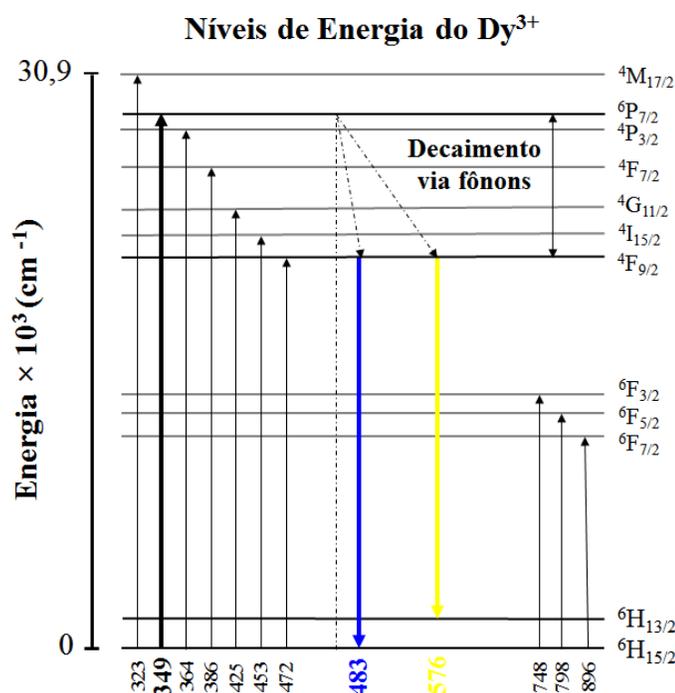


Figura 5.20. Diagrama de níveis de energia para as amostras vítreas CaLiBO5 dopadas com óxido de disprósio (Dy_2O_3).

Vê-se, através do diagrama da Figura 5.20, que as amostras vítreas dopadas são excitadas em 349 nm (transição ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$). Neste nível, os íons Dy^{3+} excitados podem relaxar até o estado fundamental (${}^6H_{15/2}$) por meio de transições radiativas (emissão de fótons) ou não radiativas (por fônons). Convém ressaltar que a energia de fônons, inerente a emissão não radiativa, reporta as perdas de energia do material. De acordo com a Figura 5.20, os níveis de energia acima do nível ${}^4F_{9/2}$ estão pouco espaçados entre si e, portanto, os íons Dy^{3+} tendem a relaxar predominantemente por transições não-radiativas até o nível de energia ${}^4F_{9/2}$. Por outro

lado, o grande fosso de energia entre o nível ${}^4F_{9/2}$ e o nível inferior ${}^6F_{3/2}$ (mais de 7800 cm^{-1}) diminui a probabilidade de relaxações não-radiativas, ao passo que favorece transições radiativas. No presente estudo, conforme visto, duas transições radiativas foram observadas, ou seja, uma em 483 nm (azul) e outra em 576 nm (amarela), inerentes as transições ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$, respectivamente.

5.2.5. Medidas de termoluminescência (TL)

Com o intuito de investigar o efeito da adição do dopante Dy_2O_3 na geração de defeitos adicionais responsáveis pela emissão TL e, avaliar a influência do íon Dy^{3+} sobre a performance TL da matriz vítrea CaLiBO_5 , medidas foram feitas com o uso da leitora TL Harshaw TLD 3500HT, utilizando uma lâmpada (Hg de 400W) como fonte de radiação UV para a irradiação direta destas amostras, seguindo o procedimento descrito na seção 4.2.5.

5.2.5.1. Curvas de emissão termoluminescente

Na Figura 5.21 são apresentadas as curvas de emissão TL da CaLiBO_5 pura dopada com Dy^{3+} com tamanho de partícula (x) menor que $75\text{ }\mu\text{m}$, submetidas a 20 minutos sob luz ultravioleta. Cada gaussiana resulta da média de três medidas obtidas a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C/s}$ e N_2 como atmosfera de medida. As barras de erros indicam possíveis decaimentos do sinal TL no intervalo de tempo entre as leituras TL. As curvas foram normalizadas pela massa da respectiva amostra vítrea.

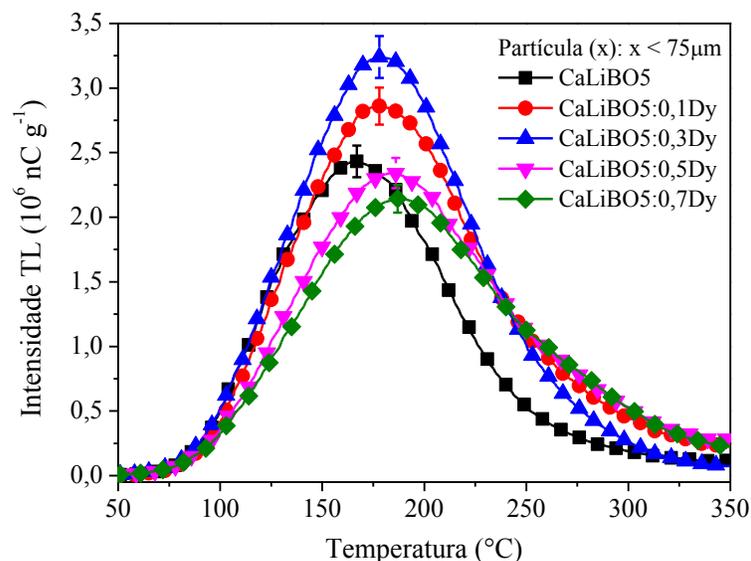


Figura 5.21. Curvas de emissão TL das amostras CaLiBO_5 pura e dopadas com Dy^{3+} com tamanho de partícula (x) menor que $75 \mu\text{m}$, submetidas a 20 minutos de UV.

Da Figura 5.21 nota-se que todas as amostras, pura e dopadas, apresentam alta intensidade de emissão TL, com respostas da ordem de 10^6 nCg^{-1} . A amostra $\text{CaLiBO}_5:0,3\text{Dy}$ se destaca pelo fato de apresentar um sinal TL ligeiramente mais intenso, com máximo de emissão TL centrado em, aproximadamente, 180°C .

A adição inicial de Dy_2O_3 (até 0,3% em mol) à matriz vítrea CaLiBO_5 provoca um aumento de, aproximadamente, 25% na intensidade TL com relação a amostra pura. Contudo, a partir desta quantidade de Dy_2O_3 verifica-se que a intensidade das curvas de emissão TL diminuem a medida que a quantidade de Dy aumenta. A amostra $\text{CaLiBO}_5:0,7\text{Dy}$, por exemplo, passa a apresentar intensidade de emissão TL menor que a amostra CaLiBO_5 pura.

A Figura 5.21 mostra também que a adição progressiva de Dy^{3+} à matriz CaLiBO_5 desloca toda a curva TL em direção à região de maior temperatura à medida que a quantidade de Dy aumenta. A temperatura de pico da amostra CaLiBO_5 de $\sim 166^{\circ}\text{C}$ sofreu um deslocamento para $\sim 187^{\circ}\text{C}$ após a adição de 0,7% em mol de Dy_2O_3 ($\text{CaLiBO}_5:0,7\text{Dy}$).

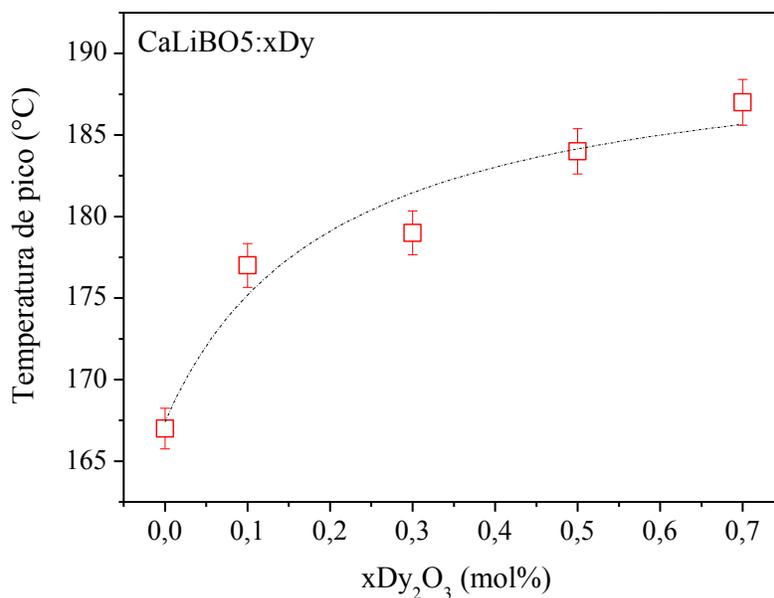


Figura 5.22. Temperatura de pico de emissão TL em função da porcentagem molar de Dy₂O₃.

Temperaturas de picos de emissão TL entre 170 e 230 °C são desejáveis para fins de aplicação em dosimetria, devido a melhorar a estabilidade do sinal TL pelo fato dos portados de carga estarem armadilhados em estados mais profundos (maior energia) [74]. Dito isto, pode-se encarar o deslocamento dos máximos de emissão TL, apresentado na Figura 5.22, como um aspecto positivo da dopagem da matriz CaLiBO5 com íons Dy³⁺.

A Figura 5.23 mostra as variações das áreas sob as curvas de emissão TL em função da porcentagem molar de Dy₂O₃ presente na composição de cada amostra vítrea. Na figura, a linha tracejada é apenas um guia para os olhos.

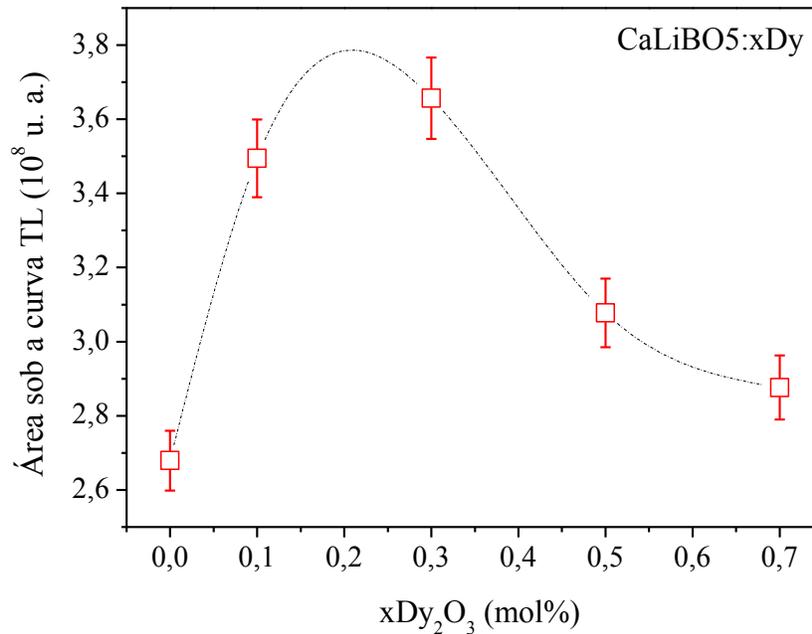


Figura 5.23. Área sob as curvas TL's em função da porcentagem em mol de Dy₂O₃. A linha pontilhada é somente guia para os olhos.

Analisando as respostas TL's das amostras vítreas dopadas pode-se supor que os íons Dy³⁺ atuam inicialmente como ativadores, criando armadilhas adicionais na rede vítrea, porém, a eficiência deste dopante é maior nas amostras contendo até 0,3% mol de Dy₂O₃. A maior eficiência TL pode ser atribuída tanto a uma melhor incorporação dos íons ativadores quanto a um melhoramento no processo de transferência de energia [77]. A partir da concentração de 0,3% mol de Dy₂O₃, as respostas TL's das amostras CaLiBO5:0,5Dy e CaLiBO5:0,7Dy aproximam-se à da amostra CaLiBO5 pura, conforme visto na Figura 5.23.

5.2.5.2. Efeito do tamanho da partícula

Amostras vítreas dopadas com Dy³⁺ foram analisadas na forma de pó considerando quatro diferentes granulometrias (x), sendo: $x < 75 \mu\text{m}$, $75 \mu\text{m} \leq x \leq 106 \mu\text{m}$, $106 \mu\text{m} \leq x \leq 150 \mu\text{m}$ e $150 \mu\text{m} \leq x \leq 250 \mu\text{m}$.

A Figura 5.24 apresenta as áreas sob as curvas de emissão TL em função da porcentagem em mol de Dy_2O_3 . As curvas TL foram obtidas a partir da CaLiBO5 pura e das amostras dopadas segundo os quatro tamanhos de partículas (x) reportados, todas submetidas as mesmas condições de 20 min de irradiação UV, taxa de aquecimento de 10 °C/s e N_2 como atmosfera de medida. Antes de irradiados com luz UV os pós foram todos previamente tratados a 150 °C por 1h, visando a eliminação de quaisquer contribuições espúrias, em especial, aquelas advindas de cargas estáticas durante o processo de moagem.

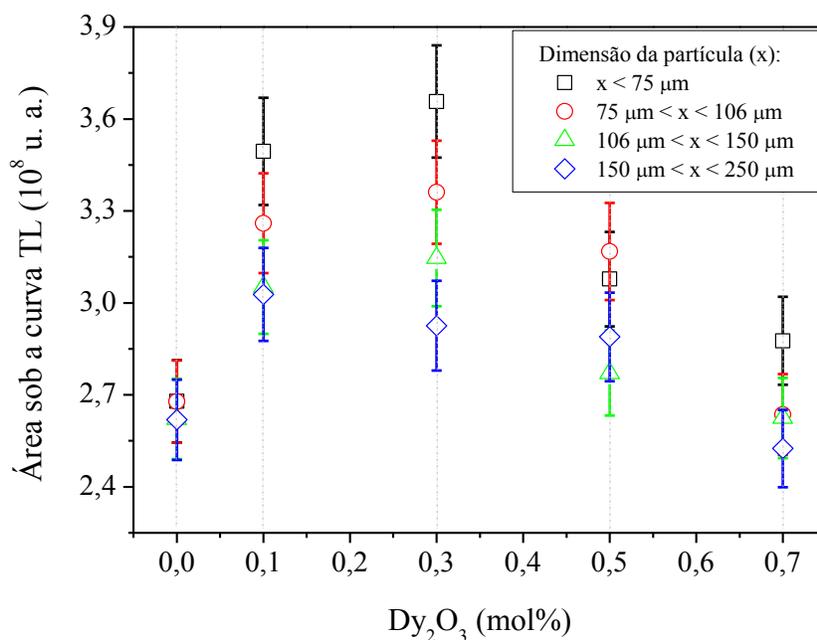


Figura 5.24. Área sob a curva TL em função do teor de Dy_2O_3 (mol%) presente em cada composição vítrea avaliada para diferentes tamanhos de partículas (x).

Através da Figura 5.24 confirma-se que, de fato, a resposta TL da amostra CaLiBO5 pura independe do tamanho das partículas selecionadas neste estudo. Já as amostras dopadas aparentemente apresentam respostas TL's, mais intensas para tamanho de partículas menores.

A maior diferença de área é observada para a amostra vítrea CaLiBO5:0,3Dy, cuja variação é da ordem de 20%.

Considerando que as maiores intensidades foram observadas para o menor tamanho de partícula, os resultados TL's que serão apresentados e discutidos nas seções seguintes são referentes apenas ao lote de amostras com tamanhos de partículas menores que 75 μm .

5.2.5.3. Curva de calibração

Uma propriedade desejável e que um detector TLD precisa exibir é uma resposta linear entre a intensidade emissão TL e a dose de radiação recebida. Como dito anteriormente, o número total de fótons emitidos pelo material ao ser aquecido ou a área sob a curva de emissão TL mantém uma forte relação com a exposição à radiação.

Em alguns materiais TL's a quantidade de luz emitida cresce, de início, linearmente com a dose absorvida de radiação, observando-se posteriormente um crescimento mais rápido do que o linear. Dá-se a esse comportamento o nome de “supralinearidade”. Inversamente, quando o crescimento do sinal TL é mais lento do que o linear, dá-se o nome de “sublinearidade”. A Figura 5.25 apresenta um retrato esquemático do crescimento do sinal TL com a dose, revelando as regiões de linearidade, supralinearidade e sublinearidade. A saturação ocorre no ponto D_2 , que corresponde ao preenchimento total das armadilhas [17].

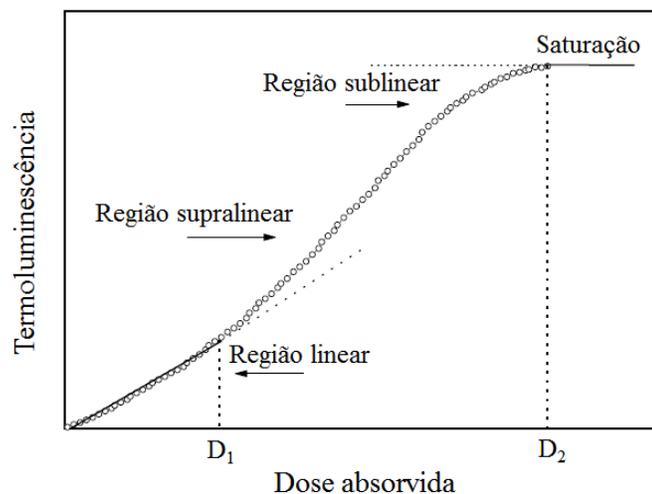


Figura 5.25. Representação esquemática do crescimento do sinal TL com a dose. Figura extraída de [17].

Na maior parte dos materiais TL's nota-se um crescimento não linear da intensidade TL com a dose absorvida sobre determinados intervalos de dose [17]. Aproximando-se da saturação, ambos os crescimentos, supralinear e/ou sublinear, podem levar a problemas de sub ou superestimação da dose absorvida.

A existência de regiões não lineares na curva de resposta do detector TLD não exatamente inviabiliza a sua utilização. Entretanto, uma calibração cuidadosa precisa ser efetuada e as correções necessárias acarretam em erros adicionais [8].

A fim de determinar a região de linearidade da resposta TL em função do tempo de exposição a luz UV, a matriz CaLiBO5 e as amostras dopadas com Dy³⁺ na forma de pó foram submetidas a diferentes tempos de irradiação UV.

O perfil das curvas de emissão da amostra CaLiBO5:0,7Dy, avaliada no intervalo de 5 a 180 minutos (ou doses de 1,87 a 67,18 J/cm², respectivamente) de exposição à radiação UV, pode ser observado na Figura 5.26, onde cada curva resulta da média de cinco medidas obtidas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/s e N₂ como atmosfera de medida.

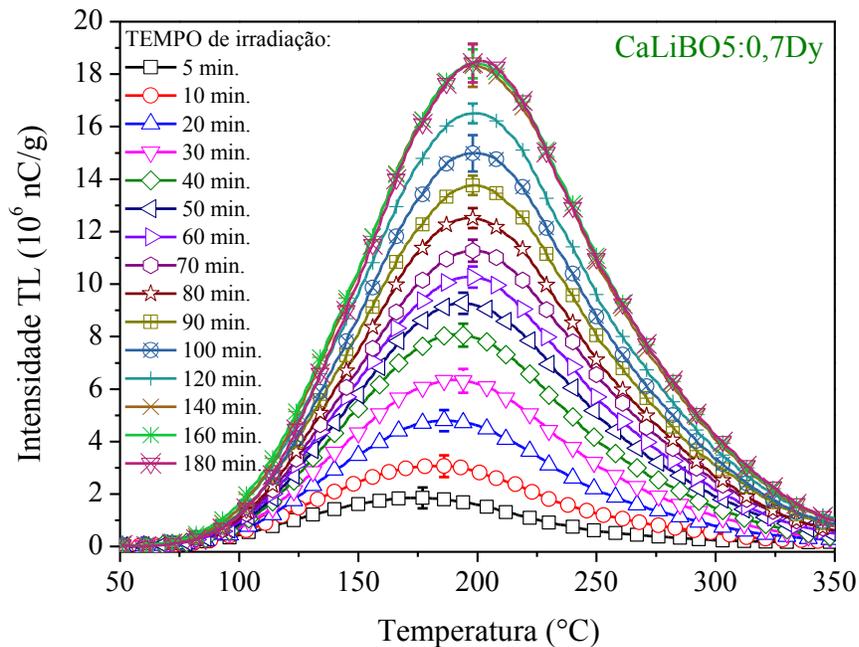


Figura 5.26. Curvas de emissão TL obtidas a partir da amostra vítrea CaLiBO5:0,7Dy para diferentes tempos de irradiação com luz UV.

Da Figura 5.26 nota-se um breve deslocamento positivo nas temperaturas de pico pode ser observado, a saber, as temperaturas dos máximos variaram de 177 °C (5 min. de exposição) a 198 °C (180 min. de exposição), aproximadamente. Resultados similares foram observados para as demais amostras.

A curva de calibração propriamente dita, ou seja, a área sob a curva de emissão TL em função do tempo de exposição à luz UV, obtida da amostra CaLiBO5:0,7Dy, é apresentada na Figura 5.27, onde a linha pontilhada é somente um guia para os olhos.

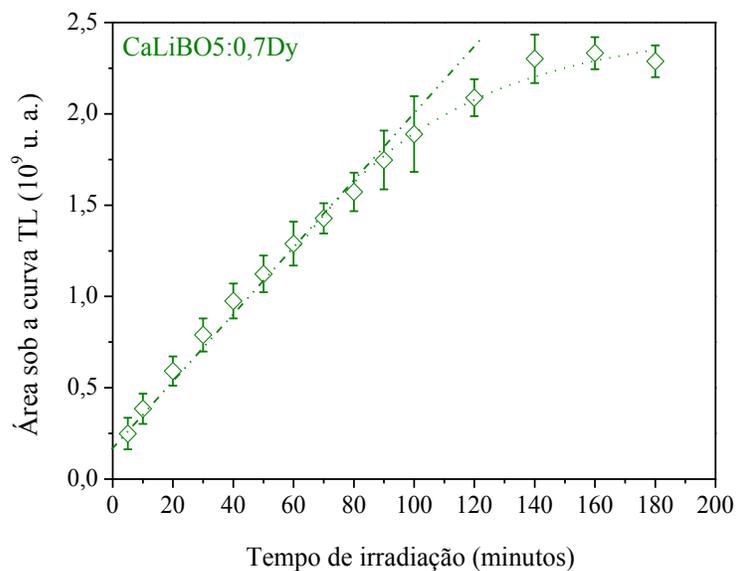


Figura 5.27. Curva de calibração obtida da amostra vítrea CaLiBO5:0,7Dy. A linha pontilhada é somente uma guia para os olhos.

Através da Figura 5.27 vê-se que a região de linearidade reportada pela amostra CaLiBO5:0,7Dy está restrita ao intervalo de 5 a 100 minutos de irradiação (ou doses de 1,87 a 37,32 J/cm², respectivamente). Acima deste tempo (ou dose), um comportamento de saturação é atingido, indicando que neste momento todas as armadilhas, responsáveis pela emissão TL do material, estão preenchidas.

A Figura 5.28 reporta as curvas de calibração obtidas das amostras CaLiBO5 pura e dopadas com Dy³⁺.

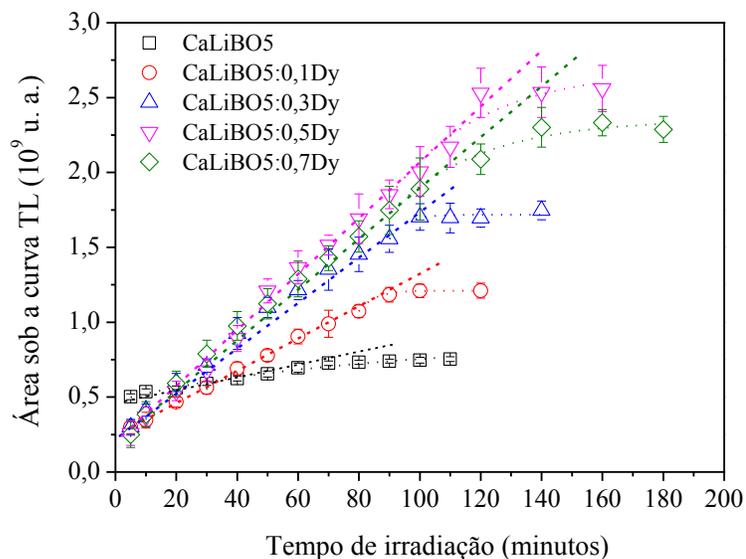


Figura 5.28. Curvas de calibração obtidas para as amostras CaLiBO5 pura e dopadas com Dy³⁺.

A linha pontilhada é somente um guia para os olhos.

Da Figura 5.28 nota-se claramente que as amostras CaLiBO5 pura e dopadas apresentam uma extensa região linear. A menor região de linearidade corresponde a da matriz CaLiBO5, cuja linearidade situa-se entre o intervalo de 5 a 70 minutos de irradiação UV (ou doses de 1,87 a 26,12 J/cm², respectivamente). Já as amostras CaLiBO5:0,5Dy e CaLiBO5:0,7Dy reportaram linearidade num intervalo mais amplo, a saber, de 5 a 120 minutos (ou doses de 1,87 a 44,78 J/cm², respectivamente).

Nota-se ainda que, a adição gradual de Dy³⁺ à amostra CaLiBO5, além de estabilizar a resposta TL (vide Figura 5.22) também amplia progressivamente a região de linearidade (Figura 5.28b) à medida que a quantidade de dopante aumenta.

Noh et. al. [133], investigando a potencialidade de alguns TLD's comerciais como dosímetros UV, classificou os materiais TL's em basicamente três grupos quanto à resposta TL, sendo eles, “não-sensíveis”, “sensíveis” (que apresentam um intervalo de linearidade entre 5 e 120 minutos de irradiação) e “altamente sensíveis” (que apresentam saturação dentro de 5 minutos de exposição) à radiação UV. Considerando os resultados exibidos na Figura 5.28 e os

argumentos defendidos por Noh et. al. [133], pode-se classificar as amostras vítreas CaLiBO5 pura e dopadas estudadas neste trabalho como pertencente ao grupo dos materiais sensíveis à radiação UV, apresentando altíssimas intensidades de emissão TL.

Considerando o amplo intervalo de linearidade com a dose, a amostra CaLiBO5:0,7Dy, foi selecionada para um estudo mais detalhado, com medidas de decaimento térmico e óptico e reprodutibilidade do sinal TL.

5.2.5.4. Decaimento e estabilidade

Uma consideração importante que deve ser feita durante a escolha de um detector TLD é acerca da estabilidade do sinal TL no ambiente em que o dosímetro será utilizado. Faz-se necessário avaliar se os portadores de carga armadilhados no material podem ser liberados (antes da leitura) devido à temperatura (decaimento térmico), luz (decaimento óptico) ou por qualquer outro meio (decaimento anômalo) [8].

5.2.5.4.1. Decaimento térmico

A Figura 5.29 apresenta o comportamento do sinal TL da amostra vítrea CaLiBO5:0,7Dy, após ser irradiada por 30 minutos com luz UV e, em seguida, armazenada no escuro, à temperatura ambiente (~ 24 °C). Medidas TL foram coletadas ao longo de um período de quarenta dias decorrentes da irradiação. Cada ponto experimental resulta da média de três medidas obtidas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/s e N₂ como atmosfera de medida. Antes de irradiados com luz UV os pós foram previamente tratados a 150 °C por 1h com intuito de eliminar contribuições espúrias.

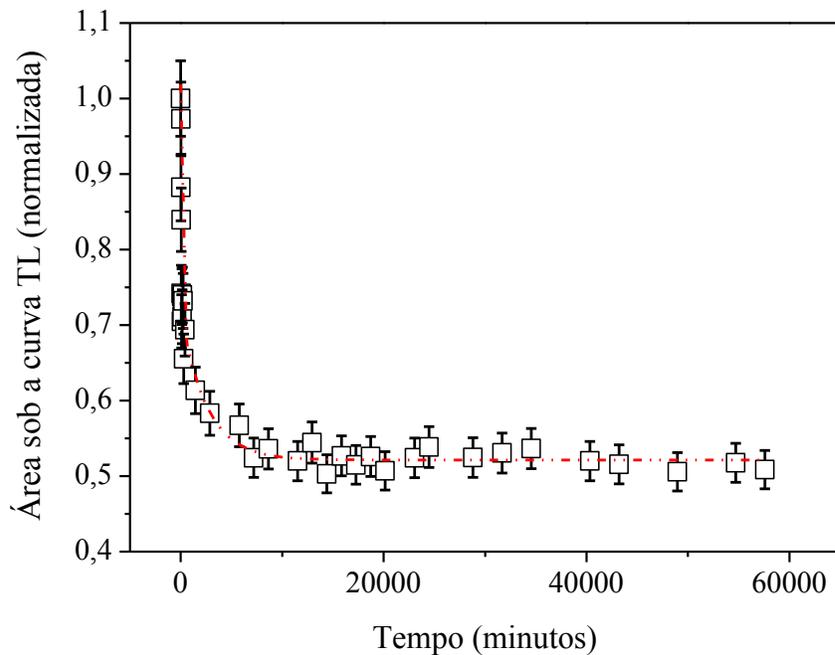


Figura 5.29. Decaimento térmico da amostra CaLiBO5:0,7Dy irradiada por 30 min. de luz UV e armazenada em ambiente escuro por um período de quarenta dias. A curva pontilhada é somente guia para os olhos.

Da Figura 5.29 estimasse que o decaimento térmico do sinal TL da amostra CaLiBO5:0,7Dy foi de, aproximadamente, 44% após 4 dias de armazenamento no escuro, permanecendo a partir daí estável até o final dos quarenta dias de armazenagem.

Efeitos de decaimento semelhantes foram observados por Rojas et. al. [134] em amostras vitrocerâmicas $20\text{CaBO}_7:\text{Dy,Li}$, previamente irradiadas por 30 minutos com luz UV e armazenadas no escuro por 39 dias. Em seu trabalho, Rojas e colaboradores [134] verificaram uma redução de quase 40% no sinal TL da referida amostra vitrocerâmica após os quatro primeiros dias de armazenamento.

A título de comparação, na Tabela 5.10 são apresentados alguns dados referentes a medidas TL e decaimentos térmicos da amostra CaLiBO5:0,7Dy, assim como para dois

dosímetros comerciais: TLD 200 (CaF₂:Dy), TLD 900 (CaSO₄:Dy) [133], e para ZrO₂ monoclinico [135], todos submetidos à irradiação por luz UV.

Tabela 5.10. Comparações de decaimento térmico da composição vítrea CaLiBO5:0,7Dy e de outros dosímetros termoluminescentes, após irradiação com luz UV.

Material	Taxa de aquecimento	Pico principal (°C)	Decaimento térmico	Ref.
CaF₂:Dy (TLD-200)	10 °C/s	220 e 305	30% em 3 horas	[133]
CaSO₄:Dy (TLD-900)	10 °C/s	195 e 290	40% em 3 horas	[133]
ZrO₂ monoclinico	5 °C/s	70 e 130	36% em 5 horas	[135]
CaLiBO5:0,7Dy	10 °C/s	194	44% em 4 dias	*

* resultado referente a este trabalho.

Nota-se que o decaimento térmico do sinal TL para a amostra vítrea CaLiBO5:0,7Dy apresentasse mais lento do que para todos os materiais comparados, podendo esse resultado ser atribuído a uma maior estabilidade das armadilhas encontradas na amostra CaLiBO5:0,7Dy a temperatura ambiente.

5.2.5.4.2. Decaimento óptico

Para verificação da influência da luz ambiente no sinal TL, quantidades da amostra vítrea CaLiBO5:0,7Dy em forma de pó foram irradiadas por 30 minutos com luz UV e, em seguida, mantidas expostas a luz (lâmpada fluorescente) por um período de 9 dias. Na Figura 5.30 é apresentada a curva de decaimento óptico obtida da amostra CaLiBO5:0,7Dy após o referido período.

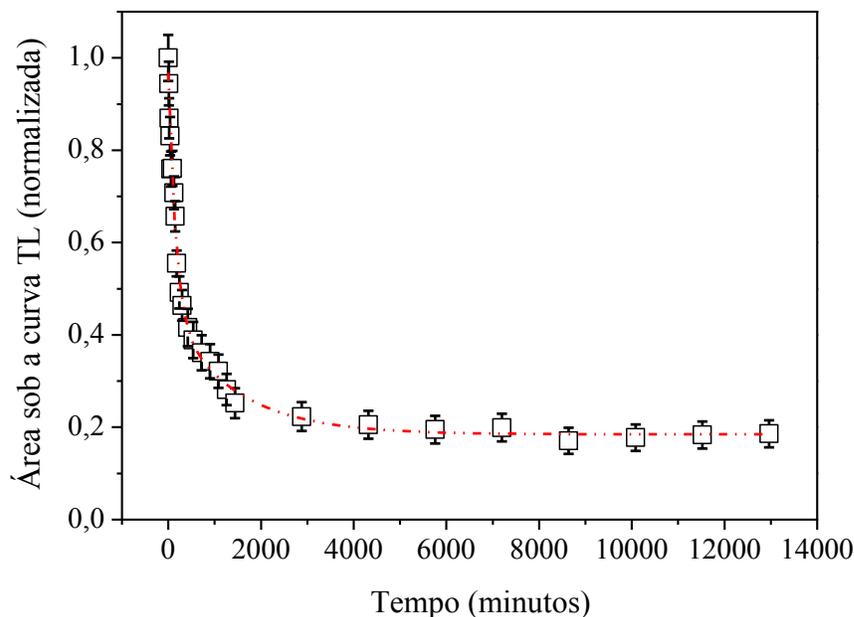


Figura 5.30. Decaimento óptico da amostra CaLiBO5:0,7Dy irradiada por 30 minutos com luz UV e exposta à lâmpada fluorescente por um período de 9 dias. A curva pontilhada é somente guia para os olhos.

A partir da Figura 5.30 verifica-se que 24 horas após a exposição UV a amostra CaLiBO5:0,7Dy apresentou um decaimento óptico do sinal TL de, aproximadamente, 80% em relação àquela lida logo após a exposição UV, estabilizando-se neste patamar ao longo dos 9 dias de exposição à luz ambiente no laboratório.

Dosímetros comerciais também apresentam um rápido decaimento óptico quando expostos à luz UV [133]. Os TLDs 900 e 200, apresentam um decaimento óptico significativamente rápido, a saber, de 20% após os primeiros 20 minutos de exposição à luz (lâmpada 100W) [133]. No entanto, quando o TLD 900 é estocado em blindagem de chumbo, apresenta um decaimento óptico de 25% após 24 horas de exposição à luz de laboratório [136]. Assim, considerando o alto decaimento óptico observado, a aplicação da amostra CaLiBO5:0,7Dy como dosímetro TLD, também fica condicionada ao uso de blindagens e/ou encapsulamento, a fim de evitar o contato direto desta amostra com a luz de laboratório.

Para fins de comparações, vale ressaltar também que a amostra CaLiBO5:0,7Dy exibe um decaimento óptico de 20% somente após os primeiros 70 minutos de exposição à luz de laboratório, sendo mais lento do que o observado para os dosímetros comerciais TLD 900 e 200 [133].

5.2.5.5. Reprodutibilidade da resposta TL

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

Para um ciclo de utilização de um ano, em procedimentos de rotina, a leitura do dosímetro seria efetuada mensalmente. Contando a partir do primeiro mês de leitura, isso equivaleria a 11 leituras.

Visando verificar a reprodutibilidade do sinal TL da amostra CaLiBO5:0,7Dy, foram realizados 16 ciclos de leitura TL. Em cada ciclo, a amostra era previamente tratada a 350°C por 30 minutos, posteriormente irradiada com luz UV por 30 minutos e, em seguida, a leitura do sinal TL era feita. Uma quantidade de pó mais que suficiente para os 16 ciclos de leitura foi utilizado, sendo retirado em cada ciclo somente a alíquota necessária para uma leitura em triplicata. O restante do pó era novamente submetido a um novo ciclo de medida (tratamento térmico – irradiação UV – leitura TL). Vale ressaltar que o tratamento a 350°C foi realizado de modo a eliminar qualquer sinal residual proveniente da irradiação anterior, sendo chamado de tratamento para “zerar” o dosímetro.

A Figura 5.31 mostra o gráfico de reprodutibilidade obtido da amostra CaLiBO5:0,7Dy após os 16 ciclos de leitura.

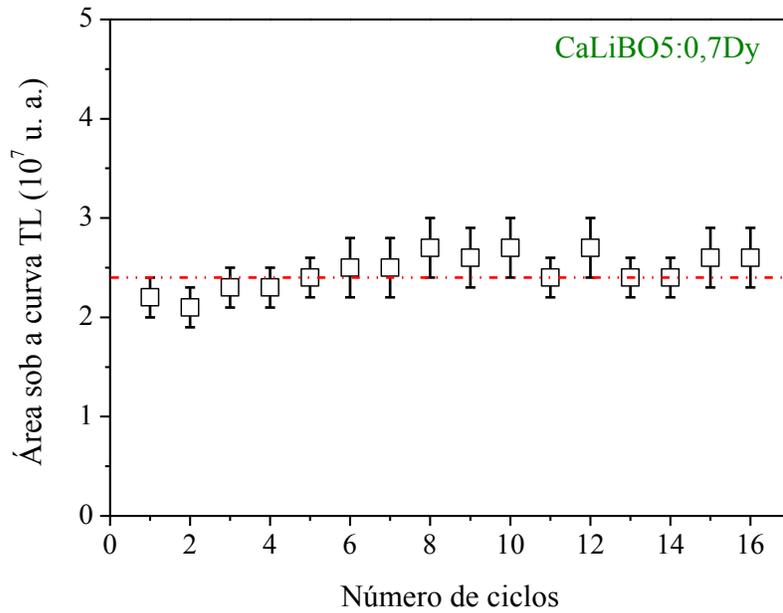


Figura 5.31. Reprodutibilidade do sinal TL da amostra vítrea CaLiBO5:0,7Dy para 16 ciclos de leitura. A linha pontilhada é somente guia para os olhos.

De acordo com Necmeddin e Öztürk, a variação da resposta TL do LiF (TLD-100), adotando o padrão de reutilização recomendado pelo fabricante, pode chegar a, aproximadamente, 19% [137]. Observa-se, a partir da Figura 5.31, que a resposta TL da amostra CaLiBO5:0,7Dy não sofreu alterações significativas após os 16 ciclos de medida, o que demonstra a potencialidade desta amostra para aplicação em dosimetria pessoal e clínica.

CAPÍTULO 6

- CONSIDERAÇÕES FINAIS -

As propriedades estruturais, ópticas e, em especial, dosimétricas do sistema vítreo $67\text{B}_2\text{O}_3-(33-x)\text{CaO}-x\text{Li}_2\text{O}$, com x variando de 0 a 33 mol%, foram avaliadas. Dentre as amostras puras, a composição que apresentou a melhor resposta termoluminescente (TL) foi a composição $67\text{B}_2\text{O}_3-28\text{CaO}-5\text{Li}_2\text{O}$ (mol%), referida como CaLiBO5, sendo selecionada para dopagem com óxido de disprósio (Dy_2O_3). Amostras vítreas dopadas com Dy^{3+} na composição $\text{CaLiBO}_5:y\text{Dy}_2\text{O}_3$ (para $y = 0,1, 0,3, 0,5$ e $0,7$ mol%), foram preparadas pelo método de fusão e moldagem com aparência homogênea, transparentes e isentas de cristalização.

Medidas de absorção na região do UV-Vis das amostras vítreas puras mostraram um comportamento não-linear da energia do “band gap” (E_g) indireta, devido possivelmente à formação inicial de oxigênios não ligantes (NBO's) à medida que a quantidade de lítio presente passa de 0 para 10 mol%. No caso das amostras dopadas, os espectros de absorção revelaram a presença de 9 (nove) bandas de absorção típicas dos íons Dy^{3+} atribuídas as transições eletrônicas entre o estado fundamental ${}^6\text{H}_{15/2}$ e os vários estados excitados dos íons de Dy^{3+} presentes na rede. Já a E_g indireta das amostras dopadas não variou em função da dopagem, o que indica que provavelmente não houve uma alteração significativa na estrutura amorfa após a adição de Dy_2O_3 .

As medidas de absorção no IR das amostras puras permitiram a identificação dos modos de vibração característicos das ligações B-O. Notou-se que a introdução de até 10% em mol de Li_2O ao sistema $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaO-Li}_2\text{O}$ acaba por favorecer a conversão das unidades B_3 (trigonais) em B_4 (tetragonais), levando a formação de grupos di, tetra e pentaboratos e, conseqüentemente,

na formação de NBO's. Concentrações superiores a 10% em mol de Li_2O , indicam reduções graduais das cadeias e anéis metaboratos e dos grupos di, tri, tetra e pentaboratos, em consequência do aumento das unidades trigonais (B_3) em relação as unidades tetragonais (B_4). Enquanto que a adição de Dy_2O_3 na amostra vítrea CaLiBO_5 não altera significativamente a estrutura amorfa da matriz vítrea proporcionando somente pequenas mudanças na intensidade das bandas referentes as unidades B_3 e B_4 .

Medidas TL's das amostras dopadas $\text{CaLiBO}_5:\text{yDy}_2\text{O}_3$ revelaram altas intensidades de emissão, com respostas da ordem de 10^6 nC g^{-1} . Dentre as amostras dopadas, a composição $\text{CaLiBO}_5:0,3\text{Dy}$ apresentou intensidade de emissão TL ligeiramente maior que as demais amostras, o que pode ser atribuída tanto a uma melhor incorporação dos íons ativadores quanto a um melhoramento no processo de transferência de energia. Além de alterar moderadamente as intensidades das curvas de emissão TL, a adição gradual de Dy^{3+} à matriz CaLiBO_5 também contribuiu para a estabilidade do sinal TL, deslocando o máximo de emissão em direção à região de maior temperatura com o aumento da quantidade de Dy_2O_3 .

Medidas de linearidade com a dose UV mostraram que as amostras CaLiBO_5 pura e dopadas com Dy^{3+} , apresentam ampla região linear, com intervalos de linearidade de 5 até 100 minutos de exposição a UV, como no caso da amostra $\text{CaLiBO}_5:0,7\text{Dy}$.

As características de decaimento térmico da amostra vítrea $\text{CaLiBO}_5:0,7\text{Dy}$ foram mais lentas que os registrados por dosímetros já comercializados, tais como, os TLD's 200 e 900 e, também, pelo ZrO_2 monoclinico. Enquanto medidas de decaimento óptico revelaram uma rápida perda do sinal TL nas primeiras 24 h após irradiação, podendo ser necessário a utilização de blindagem e/ou encapsulamento. Ainda com base nos resultados obtidos para a amostra vítrea $\text{CaLiBO}_5:0,7\text{Dy}$, observou-se uma excelente reprodutibilidade do sinal TL após 16 ciclos de medidas, o que adicionado ao fato da amostra possuir emissão com um único pico em temperatura adequada, demonstra seu potencial uso na dosimetria pessoal e clínica.

CAPÍTULO 7

- TRABALHOS FUTUROS -

Com base nos resultados obtidos sugere-se um estudo mais detalhado da amostra vítrea CaLiBO5:0,7Dy, com o uso de diferentes fontes de irradiação como Raios X ou raios beta, uma vez que este vidro apresentou uma excelente resposta termoluminescente, com intensidades, número de pico, temperatura do máximo, linearidade, decaimento térmico e reprodutibilidade desejáveis frente à irradiação UV.

Por apresentar respostas TL's, ou seja, número de pico, temperaturas dos máximos e intensidades próximas as da amostra CaLiBO5:0,7Dy, sugere-se também a caracterização dosimétrica, das demais amostras dopadas, inclusive da CaLiBO5 pura.

Faz-se também necessário o uso do método $T_M \times T_{STOP}$ para confirmação dos parâmetros cinéticos obtidos das curvas de emissão TL das amostras puras aplicando os métodos FP (Forma do Pico) e SI (Subida Inicial). A obtenção e, por conseguinte, confirmação dos valores da energia de ativação e fator de frequência para os centros de armadilhamento são fundamentais para os cálculos dos tempos de vida associado a cada armadilha.

O estudo dos defeitos relacionados aos centros termoluminescentes pela técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) pode ser feito para uma determinação precisa dos principais centros responsáveis pela emissão TL das amostras vítreas CaLiBO5 pura e dopadas com Dy.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Mazzilli, B. P. et. al. **Noções básicas de proteção radiológica**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), 2002.
- [2] Segrè, E. **Dos raios X aos quarks. Físicos modernos e suas descobertas**. Brasília: Editora da UnB, 1987.
- [3] UNSCEAR - United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, 2006. **Sources, effects and risks of ionizing radiation**. Disponível em: http://www.unscear.org/unscear/en/publications/2006_1.html. Acessado em: 13/10/2017.
- [4] Pina, D. et. al. **Construção de um Fantoma Homogêneo para Padronização de Imagens Radiográficas**. Radiologia Brasileira, 4, 33, 41-44, 2000.
- [5] Mckeever, S. W. S.; Moscovitch, M. e Townsend, P. D. **Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses**. Nuclear Technology Publishing, 1995.
- [6] Moscovitch, M. et. al. **Ultra-low dose (100 nGy - 100 µGy) response of α -Al₂O₃:C**. Radiation Protection Dosimetry, 47, 173-176, 1993.
- [7] Campos, L. L. **Thermoluminescence of materials and its application on radiation dosimetry**. Cerâmica, 44, 290, 1998.
- [8] Mckeever, S. W. S. **Thermoluminescence of Solids**. Cambridge: Cambridge University Press, 1985.
- [9] Mckinlay, A. F. **Thermoluminescence dosimetry**. Bristol, Adam Hilger, Medical Physics Handbooks, V, 1981.
- [10] Horowitz, Y. S. **Thermoluminescence and thermoluminescent dosimetry**. Florida: CRC Press, 1984.
- [11] Taylor, M. L. **Robust determination of effective atomic numbers for electron interactions with TLD-100 and TLD-100H thermoluminescent dosimeters**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 269, 770-773, 2011.
- [12] Ferreira, M. M. **CaSO₄:Dy e/ou Tm: Estudo de suas propriedades para aplicação em dosimetria**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Energia Atômica (IEA), São Paulo/SP, 1978. .
- [13] Rzyski, B. M. **Desenvolvimento de um Dosímetro Termoluminescente de Li₂B₄O₇:Tm. Produção, Caracterização e Estudos Físicos**. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo/SP, 1982.

- [14] Muccillo, R. **Dosimetria termoluminescente de nêutrons com CaF₂ natural**. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo/SP, 1970.
- [15] Rosa, L. **Termoluminescência do LiF:Mg,Ti entre 66 e 315 K**. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo/SP, 1989.
- [16] Silva, E. C. et. al. **Development of nanosized α -Al₂O₃ for application in thermoluminescent digital imaging**. XXII International Material Research Congress, Vancun. MRS Proceedings, 1, 221-224, 2013.
- [17] Rojas, S. S. **Propriedades térmicas e estruturais do sistema CaB₄O₇-CaB₂O₄ visando o desenvolvimento de dosímetro termoluminescente**. Dissertação de mestrado. Instituto de Física de São Carlos, São Carlos/SP, 2005.
- [18] Ab Rasid, A. et. al. **Dosimetric properties of dysprosium doped lithium borate glass irradiated by 6MV photons**. Radiation Physics and Chemistry, 112, 29-33, 2015.
- [19] Tengku Kamarul Bahri, T. et. al. **Dosimetric properties of germanium doped calcium borate glass subjected to 6 MV and 10 MV X-ray irradiations**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 336, 70-73, 2014.
- [20] Rojas, S. S. et. al. **Structural, thermal and optical properties of CaBO and CaLiBO glasses doped with Eu³⁺**. Journal of Non-Crystalline Solids, 398-399, 57-61, 2014.
- [21] Sanyal, B. et. al. **Synthesis and characterization of Dy³⁺ doped lithium borate glass for thermoluminescence dosimetry**. Journal of Non-Crystalline Solids, 475, 184-189, 2017.
- [22] Kumar, D. et. al. **Structural, optical and thermoluminescence study of Dy³⁺ ion doped sodium strontium borate glass**. Journal of Non-Crystalline Solids, 464, 51-55, 2017.
- [23] Lim, T. Y. et. al. **Physical and optical properties of dysprosium ion doped strontium borate glasses**. Physica B, 451, 63-67, 2014.
- [24] Jiang, L. et. al. **Synthesis, photoluminescence thermoluminescence and dosimetry properties of novel phosphor K₂Sr₄(BO₃)₃:Ce**. Journal of Alloys and Compounds, 482, 313-316, 2009.
- [25] Krogh-Moe, J. **Refinement of the crystal structure of lithium diborate, Li₂O-2B₂O₃**. Acta Crystallographica B, 24, 179-181, 1968.
- [26] Wu, L. et. al. **Structure determination of a new compound LiCaBO₃**. Journal of Solid State Chemistry, 177, 1111-1116, 2004.
- [27] Nag, A. and Kutty, T. R. N. **The mechanism of long phosphorescence of SrAl_{2-x}B_xO₄ (0 < x < 0:2) and Sr₄Al_{14-x}B_xO₂₅ (0:1 < x < 0:4) co-doped with Eu²⁺ and Dy³⁺**. Materials Research Bulletin, 39, 331-342, 2004.

- [28] Acácio, M. A. **Estudo dos processos de nucleação e cristalização em vidros boratos**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de São Paulo. Ilha Solteira/SP, 2006.
- [29] Zarzycki, J. **Glasses and the vitreous state**. Traduzido do Francês por D. W. Scott e C. Massart, Cambridge: University Press, 1991.
- [30] Shelby, J. E. **Introduction to glass science and technology**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997.
- [31] Zanotto, E. D. e Mauro, J. C. **The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate**. Journal of Non-Crystalline Solids, 1-6, 2017.
- [32] Aranha, C. P. **Estudo das propriedades microestruturais e ópticas dos vidros BaO - BaF₂-B₂O₃**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Maranhão, São Luís/MA, 2011.
- [33] Rojas, S. S. **Propriedades térmicas, estruturais e ópticas de vidros germanatos de bismuto e sua cristalização abaixo da temperatura de transição vítrea**. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, São Carlos/SP, 2010.
- [34] Zarzycki, J. **Glasses and amorphous materials**. In: Cahn, R. et. al. **Materials science and technology - a comprehensive treatment**. New York: VCH Publishers Inc., 9, 797, 1991.
- [35] Van Vlack, L. H. **Princípios de Ciência e tecnologia dos materiais**. Traduzido por: Edson Monteiro. 4 ed., Rio de Janeiro: Campus, 1984.
- [36] Feitosa, C. A. C. **Síntese, cristalização e caracterização de vidros do sistema TiO₂-BaO-B₂O₃**. Tese de doutorado. Instituto de Física de São Carlos, São Carlos/SP, 2004.
- [37] Padilha, A. F. **Materiais de engenharia - Microestrutura e propriedades**. São Paulo: Hemus, 2009.
- [38] Singh, A. K. Y. and Prabhakar. **A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy**. RSC Advances. Royal Society of chemistry, 5, 67583, 2015.
- [39] Wright, A. C. et. al. **Borate glasses, superstructural units and the random network theory**. Glass Physics and Chemistry, 22, 4, 268-278, 1996.
- [40] Hassan, A. K. et. al. **Structural changes of B₂O₃ through the liquid-glass transition range: a raman-scattering study**. Physical Review B, 45, 22, 12797-12804, 1992.
- [41] Sousa, N. C. A. **Propriedades ópticas e estruturais dos vidros boratos puros e dopados com Nd₂O₃**. Tese de doutorado. Universidade Federal de Alagoas. Maceió/AL, 2013.
- [42] Wacławska, I. **Glass transition effect of amorphous borates**. Thermochemica acta, Issue 296/270, 457-464, 1995.

- [43] Yongxing, T. et. al., **NMR, IR and Raman spectra study of the structure of borate and borosilicate glasses.** Journal of Non-Crystalline Solids, 112, 131-135, 1989.
- [44] Bray, P. J., **NMR studies of the structures of glasses.** Journal of Non-Crystalline Solids, 95-96, 45-59, 1987.
- [45] Araujo, R. J., **Statistical mechanical model of boron coordination.** Journal of Non-Crystalline Solids, 42, 209-229, 1980.
- [46] Gooding, E. J. and Turner, W. E. S., **The Study of the Series of Glasses Containing Sodium Oxide, Boron Oxide and Silica.** Journal of the Society of Glass Technology, 18 (69), 32-66, 1934.
- [47] Pevzner, V. P. and Klyuev, B. Z., **The Influence of Aluminum Oxide on the Thermal Expansion, Glass Transition Temperature, and Viscosity of Lithium and Sodium Aluminoborate Glasses.** Glass Physics and Chemistry, 28, 207-220, 2002.
- [48] Möncke, D. et. al., **On the connectivity of borate tetrahedra in borate and borosilicate glasses.** Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology B, 56 (5), 203-211, 2015.
- [49] Pascoal, H. B. **Comportamento dos centros de lacuna em vidros aluminoboratos de bário e cálcio dopados com ferro.** Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo/SP, 1997.
- [50] Griscom, D. L. **E.S.R. studies of radiation damage and structure in oxide glasses not containing transition group ions: A contemporary overview with illustrations from the alkali borate system.** Journal of Non-Crystalline Solids, 13, 251-285, 1974.
- [51] Assabghy, F. et. at., **Electron trap centers in Ag-borate glasses.** Journal of Non-Crystalline Solids, 23, 81-91, 1977.
- [52] Nishida, T. e. Takashima, Y., **Mössbauer spectroscopic study of the formation of non-bridging oxygen in the potassium borate glasses.** Journal of Non-Crystalline Solids, 37, 37-43, 1980.
- [53] Varsamis, A. et. al. **A molecular dynamics study of Li-doped borate glasses.** Condensed Matter Physics, 4, 1(25), 119 -132, 2001.
- [54] Bunker, B. C. et. al., Journal of the American Ceramic Society, 74, 1430, 1991. In: Pascoal, H. B. **Comportamento dos centros de lacuna em vidros aluminoboratos de bário e cálcio dopados com ferro.** Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo/SP, 1997.
- [55] Byshop, S. G. e Brain, P. J. Physics and Chemistry of Glasses, 7, 73, 1966. In: Pascoal, H. B. **Comportamento dos centros de lacuna em vidros aluminoboratos de bário e cálcio dopados com ferro.** Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo/SP, 1997.

- [56] Rojas, S. S. et. al. **Undoped and calcium doped borate glass system for thermoluminescent dosimeter**. Journal of Non-Crystalline Solids, 352, 3608-3612, 2006.
- [57] Moe, J. **The structure of vitreous and liquid boron oxide**. Journal of Non-Crystalline Solids, 1969.
- [58] Kumar, A. et. al. **Effect of thermal neutron irradiation on Gd³⁺ ions doped in oxyfluoroborate glass: an infra-red study**. Materials Research Bulletin, 38, 333-339, 2003.
- [59] Meera, B. N. e. Ramakrishna, J. **Raman spectral studies of borate glasses**. Journal of Non-Crystalline Solids, 159, 1-21, 1993.
- [60] Maniu, D. et. al. **Raman study on B₂O₃-CaO glasses**. Journal of Molecular Structure, 1, 2651-653, 485-488, 2003.
- [61] Toropov, N. A. et. al. **Handbook of phase diagram of silicates systems**. Binary systems, Leningrad: Nauka Press, 1, 1972.
- [62] Rouse, G. and Baptiste, B. G. **Crystal structures of Li₆B₄O₉ and Li₃B₁₁O₁₈ and application of the dimensional reduction formalism to lithium borates**. Inorganic Chemistry, A-H, 2015.
- [63] Ferreira, E. B. et. al. **Critical Analysis of glass stability parameters and application to lithium borate glasses**. Journal of the American Ceramic Society, 1-9, 2011.
- [64] Islam, M. M. et. al. **Structural and electronic properties of Li₂B₄O₇**. Journal of Physical Chemistry B, 109, 13597-13604, 2005.
- [65] Wooten, D. et. al. **The electronic structure of Li₂B₄O₇ (110) and Li₂B₄O₇ (100)**. The european physical journal applied physics, 52, 31601, 2010.
- [66] Arno Ratas, M. D. M. et. al. **Li₂B₄O₇:Mn for dosimetry applications: traps and mechanisms**. Materials science, 61, 279-295, 2012.
- [67] Petrov, V. et al. **Temperature tuned noncritical phase-matching in Li₂B₄O₇ for generation of cw laser radiation at 244 nm**. Electronics Letters, 35, 1999.
- [68] Kindrat, I. I.; Padlyak, B. V. and Lisiecki, R. **Judd–Ofelt analysis and radiative properties of the Sm³⁺ centres in Li₂B₄O₇, CaB₄O₇, and LiCaBO₃ glasses**. Optical Materials, 49, 241-248, 2015
- [69] Haghiri, M. E. et. al. **Thermoluminescence studies of manganese doped calcium tetraborate (CaB₄O₇:Mn) nanocrystal synthesized by co-precipitation method**. Radiation Physics and Chemistry, 90, 1-5, 2013.

- [70] Annalakshmi, O. et. al. **Dosimetric characteristics of manganese doped lithium tetraborate e an improved TL phosphor.** Radiation Measurements, 46, 669-675, 2011.
- [71] Nagirnyi, V. et. al. **Recombination luminescence in Li₂B₄O₇ doped with manganese and copper.** Radiation Measurements, 56, 192-195, 2013.
- [72] Kelemena, A. et. al. **Effect of irradiation on photoluminescence and opticas absorption spectra of Li₂B₄O₇:Mn and Li₂B₄O₇:Ag single crystals.** Radiation Physics and Chemistry, 76, 1532-1534, 2007.
- [73] Patra, G. D. et. al. **Thermally stimulated luminescence process in copper and silver co-doped lithium tetraborate single crystals and its implication to dosimetry.** Journal os lumnescence, 137, 28-31, 2013.
- [74] Ab Rasid, A. et. al. **Dosimetric properties of dysprosium doped lithium borate glass irradiated by 6 MV photons.** Radiation Physics and Chemistry, 112, 29-33, 2015.
- [75] Fukuda, Y. et. al. **Thermoluminescence and thermally stimulated exoelectron emission in glass and sistered CaB₄O₇:CuCl₂.** Physica Status Solidi, 85, K141, 1984.
- [76] Fukuda, Y. et. al. **Thermoluminescence and thermally stimulated exoelectron emission of sintered CaB₄O₇ doped with Pb, Eu or Dy.** Physica Status Solidi, 99, K135, 1987.
- [77] Prokic, M. **Effect of lithium co-dopant on the thermoluminescence response of some phosphors.** Applied Radiation and Isotopes, 52, 97-103, 2002.
- [78] Batista, B. J. B. **Avaliação de dosímetros termoluminescentes para uso em radioterapia com fótons de alta energia.** Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo/SP, 2011.
- [79] Jablonski, A. **Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farstoffphosphoren.** Zeitschrift für Physik, 94, 38-46, 1935.
- [80] Yukihara, E. G. **Desvendando a cor e a termoluminescência do Topázio: um estudo dos defeitos e processos termicamente e opticamente estimulados no cristal natural.** Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo/SP, 2001.
- [81] Filho, L. T. **Estudo de propriedades de luminescência, de ressonância paramagnética eletrônica e de centros de cor da pumpelita e de sua correlação com defeitos pontuais.** Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo/SP, 2010.
- [82] Garlick, G. F. J. e Gibson, A. F. **The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phospors.** Proceedings of the Physical Society of London, 60, 342, 574-590, 1948.
- [83] Chen, R. **Glow curves with general order kinetics.** Electrochemical Society, 116, 9, 1254-1257, 1969.

- [84] Salama, E. and Soliman, H. A. **Thermoluminescence glow curve deconvolution and trapping parameters determination of dysprosium doped magnesium borate glass.** Radiation Physics and Chemistry, 148, 95-99, 2018.
- [85] Chen, R., Pagonis, V. and Lawless, J. L. **Evaluated thermoluminescence trapping parameters - What do they really mean?**, Radiation Measurements, 91, 21-27, 2016.
- [86] Dewangan, P. et. al. **Studies on thermoluminescence properties of alkaline earth silicate phosphors.** Journal of Alloys and Compounds, 735, 1383-1388, 2018.
- [87] Halperin, A. B. A. **Evaluation of thermal activation energies from glow curves.** Physical Review, 117, 408-415, 1960.
- [88] Chen, R. **On the calculation of activation energies and frequency factors from glow curves.** Journal of Applied Physics, 40, 570, 1969.
- [89] Pimentel, N. B. **Síntese e Caracterização Estrutural e Elétrica de Vidros Borato do Sistema $B_2O_3-CaO-Li_2O$.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados/MS, 2016.
- [90] Pawar, P. et. al. **Intense white light luminescent Dy^{3+} doped lithium borate glasses for W-LED: A correlation between physical, thermal, structural and optical properties.** Solid State Sciences, 64, 41-50, 2017.
- [91] Soares, I. P., Rezende, T. F. and Forte, I. C. P. **Determination of sulfur in diesel using ATR/FTIR and multivariate calibration.** Eclética Química, 35, 2010.
- [92] Anderlean, I. and Pascuta, P. **Comparative vibrational study of $xFe_2O_3.(1-x)[B_2O_3.MO]$ ($MO = CaO$ or CaF_2) glass systems.** Materials Letters, 58, 3499-3502, 2004.
- [93] Martinho, J. **Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível.** QUÍMICA, 52, 44-48, 1994.
- [94] Duffy, J. A. **Ultraviolet transparency of glass: A chemical approach in terms of band theory, polarisability and electronegativity.** Physics and Chemistry of Glasses, 42, 151-157, 2001.
- [95] Davis, E. A. and Mott, N. F. **Conduction in non-crystalline systems. V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors.** Philosophical Magazine, 22, 903, 1970.
- [96] Tauc, J. **States in the gap.** Journal of Non-Crystalline Solids, 28-10, 569-585, 1972.
- [97] Skoog, D. A. et. al. **Princípios de análise instrumental.** Tradução: Ignez Caracelli et. al. 5ª ed. Bookman: Porto Alegre, 2002.

- [98] Atvars, T. D. Z. and Martelli, C. **Espectroscopia eletrônica de absorção**. Disponível em <http://chemkeys.com/en/2002/02/20/electronic-absorption-spectroscopy/>. Acessado em: 05/10/2017.
- [99] Ramteke, D. D. e Gedam, R. S. **Spectroscopic Properties of Dysprosium Oxide Containing Lithium Borate Glasses**. Spectroscopy Letters, 48, 417-421, 2014.
- [100] Mauro, J. **Glass Properties And Their Relationships To Network Forming And Modifying Agents**. Glass Laboratory, New York State College Of Ceramics, 67, 68, 2000.
- [101] Halimah, M. K. et. al. **Optical Properties of Lithium Borate Glass $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$** . Sains Malaysiana, 43, 6, 899-902, 2014.
- [102] Varshneya, A. K. **Fundamentals of Inorganic Glasses**, New York: Society of Glass Technology, 2006.
- [103] Kashif, I. et. al. **IR, density and DTA studies the effect of replacing Pb_3 by CuO in pseudo-binary $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Pb}_3\text{O}_4$ glass system**. Journal of Alloy and Compound, 503, 384-388, 2010.
- [104] Kamtisos, E. I. et. al. **Vibrational spectra of magnesium-sodium-borate glasses. 2. Raman and mid-infrared investigation of the network structure**. Journal of Physical Chemistry, 91, 1073-1079, 1987.
- [105] Rojas, S. S. et. al. **Structural, thermal and optical properties of CaBO and CaIBO glasses doped with Eu^{3+}** . Journal of Non-Crystalline Solids, 398-399, 57-61, 2014.
- [106] Dawaud, R. S. E. S. et. al. **Optical and structural properties of lithium sodium borate glasses doped Dy^{3+} ions**. Journal of Molecular Structure, 1075, 113-117, 2014.
- [107] Bulus, I. et. al. **The role of dysprosium ions on the physical and optical properties of lithium-borosulfophosphate glasses**. International Journal of Modern Physics B, 31, 13, 2017, 16p.
- [108] Saddek, Y. et. al. **Spectroscopic properties, electronic polarizability and optical basicity**. Physica B, 403, 2399-2407, 2008.
- [109] Mckeever, S. W. S. e. Moscovitch, M. **On the advantages and disadvantages of optically stimulated luminescence dosimetry and thermoluminescence dosimetry**. Radiation Protection Dosimetry, 104, 3, 263-270, 2003.
- [110] Nambi, K. S. V. **Termoluminescence: Its understanding and applications**. Centro de proteção radiológica e dosimetria. Instituto de Energia Atômica. São Paulo/SP, 1977.
- [111] Fontainha, C. C. P. **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**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte/MG, 2010.

- [112] Balarin, M. **Half-width and asymmetric of glow peaks and their consistent analytical representation.** Journal of Thermal Analysis, 17, 2, 319-332, 1979.
- [113] Rawat, N. S. et. al. **Use of initial rise method to analyze a general-order kinetic thermoluminescence glow curve.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 267, 3475-3479, 2009.
- [114] Shivaramu, **Effective atomic numbers for photon energy absorption and photon attenuation of tissues from human organs.** Medical Dosimetry, 27, 1, 1-9, 2002.
- [115] Gonzalez, P. R. et. al. **Dosimetric characterization of a new preparation of BaSO₄ activated by Eu ions.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 260, 685-692, 2007.
- [116] Tengku Kamarul Bahri, T. et. al. **Dosimetric properties of germanium doped calcium borate glass subjected to 6 MV and 10 MV X-ray irradiations.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 336, 70-73, 2014.
- [117] Gowda, S. et. al. **Photon mass attenuation coefficients, effective atomic numbers and electron densities of some thermoluminescent dosimetric compounds.** PRAMANA - Journal of physics, 63, 3, 529-541, 2004.
- [118] Culea, E. e Bratu, I. **Structural and magnetic behaviour of some borate glasses containing dysprosium ions.** Journal of Non-Crystalline Solids, 262, 287-290, 2000.
- [119] Gayathri Pavani, P. et. al. **Optical, physical and structural studies of boro-zinc tellurite glasses.** Physica B: Condensed Matter, 406, 1242-1247, 2011.
- [120] Ramteke, D. D. and Gedam, R. S. **Influence of CeO₂ addition on the electrical and optical properties of lithium borate glasses.** Journal of Physics and Chemistry of Solids, 74, 1399-1402, 2013.
- [121] Kaewnuam, E. et. al. **Development of lithium yttrium borate glass doped with Dy³⁺ for laser medium, W-LEDs and scintillation materials applications.** Journal of Non-Crystalline Solids, 464, 96-103, 2017.
- [122] Kashif, I. et. al. **Effect of Nd₂O₃ addition on structure and characterization of lead bismuth borate glass.** Results in Physics, 4, 1-5, 2014.
- [123] Sampaio, J. A. **Preparação e caracterização de vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com Nd₂O₃ e Er₂O₃.** Tese de Doutorado. Instituto de Física de São Carlos, São Carlos/SP, 2001.
- [124] Reddy, Y. L. P. et. al. **Optical Properties of Dysprosium (Dy³⁺) doped Fluoroborate Glasses.** IJSET - International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology, 4, 1-5, 2017.

- [125] Deichmann, V. A. F. **Comportamento de íons Eu (III) ligados a poli(bipidil-alt-1,4-dihexiloxi-benzeno)diil, e em misturas com poli(vinilcarbazol).** Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba/Pr, 2005.
- [126] Pawar, P. et. al. **Physical and optical properties of Dy³⁺/Pr³⁺ Co-doped lithium borate glasses for W-LED.** Journal of Alloys and Compounds, 660, 347-355, 2016.
- [127] Liang, X. et. al. **Luminescence properties of Tb³⁺-Sm³⁺ codoped glasses for white light emitting diodes.** Applied Physics Letters, 91, 9, 91104-91104, 2007.
- [128] Vijayalakshmi, L. et. al. **Emission analysis of Pr³⁺ & Dy³⁺ ions doped Li₂O-LiF-B₂O₃-ZnO glasses.** Research Inventy: International Journal of Engineering And Science, 4, 19-25, 2014.
- [129] Lakshimi, S. et. al., **Optical properties of alkaline earth borate glasses.** International Journal of Engineering, Science and Technology, 4, 25-35, 2012.
- [130] Pisarska, J. **Optical properties of lead borate glasses containing Dy³⁺ ions.** Journal of Physics: Condensed Matter, 21, 1-6, 2009.
- [131] Zhu, L. et. al. **Photoluminescence of Dy³⁺ and Sm³⁺:SiO₂-Al₂O₃-LiF-CaF₂ glasses.** Physica B, 405, 4401, 2010.
- [132] Vieira, S. A. **Estudo do processo de transferência de energia cooperativa entre os íons terras raras Yb³⁺ - Tb³⁺ na matriz de Y₂SiO₅.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Vale do São Francisco. Juazeiro/BA, 2014.
- [133] Noh, A. M. et. al. **Investigation of some commercial TLD chips/discs as UV dosimeters.** Radiation Physics and Chemistry, 61, 497-499, 2001.
- [134] Rojas, S. et. al. **Dosimetric properties of UV irradiated calcium co-doped borate glass-ceramic.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 266, 653-657, 2008.
- [135] Salas, P. et. al. **Monoclinic ZrO₂ as a broad spectral response thermoluminescence UV dosemeter.** Radiation Measurements, 37, 187-190, 2003.
- [136] Grossi, F. H. e Campos, L. L. **Studies of UV induced phototransferred thermoluminescence in CaSO₄:Dy pellets.** Radiation Protection Dosimetry, 100, 1-4, 421-424, 2002.
- [137] Yazycey, A. N. and Öztürk, Z. **The stabilization of the sensitivity of TLD-100 by combined UV irradiation and thermal annealing.** Journal of Physics D: Applied Physics, 34, 1592-1596, 2001.