



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA E COMPOSIÇÃO DE
ALUMINA NA TERMOLUMINESCÊNCIA VISANDO SUA
APLICAÇÃO EM DOSIMETRIA**

MARIA REGINA OIENO DE OLIVEIRA DA SILVA

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientador:
Dr. José Carlos Bressiani

**São Paulo
2001**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Influência da microestrutura e composição de alumina na termoluminescência visando sua aplicação em dosimetria



Maria Regina Oieno de Oliveira da Silva

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear e Materiais

Orientador : Dr. José Carlos Bressiani

São Paulo
2001

**Aos meus pais, ao Antônio, à Elisa e ao Fernando, pelo apoio, carinho e
compreensão**

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. José Carlos Bressiani, pela orientação, inúmeras discussões e apoio para realização do trabalho;

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro;

À Dra Ana Helena Bressiani, pela ajuda e apoio na realização do trabalho;

À Dra Felícia Del Gallo Rocha, pela realização das caracterizações dosimétricas no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, e ao Dr. Cleber Nogueira pela realização das irradiações no Hospital das Clínicas;

A todo pessoal dos laboratórios de caracterização microestrutural e dosimétrica do IPEN, pelo trabalho experimental realizado, e análises das amostras produzidas;

A todo pessoal do Departamento de Metrologia das Radiações, pelo trabalho experimental realizado;

À Juliana, Daniel, Sandra, Ana Carolina, Alexandre e Oscar pela amizade e apoio.

A todos que colaboraram para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Ao meu pai Ruy de Oliveira pela revisão ortográfica do texto e pelo exemplo de força e amor ao trabalho.

Especialmente à minha mãe Cleusa Oieno Oliveira, pela sua generosidade, dedicação e apoio, que foram de grande ajuda na realização deste trabalho.

Maria Regina

Influência da microestrutura e composição de alumina sinterizada na termoluminescência visando sua aplicação em dosimetria

Maria Regina Oieno de Oliveira da Silva

RESUMO

Entre as diversas aplicações a alumina pode ser usada em dosímetros termoluminescentes (TLD) para radiação. Os dosímetros são utilizados para determinar a dose de radiação recebida em várias situações como em radiodiagnóstico, instalações nucleares, radioterapias, entre outras. Nesse trabalho foi realizado um estudo da influência da microestrutura, tamanho de grão e da composição de pastilhas de alumina pura e dopadas com grafite, nas propriedades termoluminescentes. A alumina e o grafite utilizados como materiais de partida foram caracterizados por difratometria de raios-X para verificação das fases, análise química, tamanho de partículas e área da superfície específica por BET. As amostras de alumina com carbono foram sinterizadas à temperatura de 1650°C, em forno de grafite em atmosfera de argônio. As amostras de alumina foram sinterizadas também à 1650°C em forno tipo caixa em atmosfera normal durante 1, 3, 5, 7 e 10 horas. Foram feitas caracterizações das pastilhas sinterizadas quanto a fases presentes e evolução da microestrutura por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV). O comportamento termoluminescente dos materiais sinterizados foi também estudado depois de irradiação gama com fonte de Cobalto 60. Os resultados obtidos mostraram que a alumina dopada com grafite não possui características dosimétricas. Para as aluminas sinterizadas durante uma e três horas foram obtidas características termoluminescentes consideradas satisfatórias para dosimetria. Após 5 horas de sinterização, foi observado que as propriedades termoluminescentes diminuíram com o aumento de tempo de sinterização.

Influência da microestrutura e composição de alumina sinterizada na termoluminescência visando sua aplicação em dosimetria

Maria Regina Oieno de Oliveira da Silva

ABSTRACT

Among its various applications alumina may be used in thermoluminescent dosimeters (TLD) to radiations. The TLD are commonly used to determine the absorbed doses of radiation received in many application fields as nuclear installations, radiodiagnostic and radiotherapy in medicine. In this work it was developed a study of the influence of the microstructure, grain size and composition on the thermoluminescent properties in alumina (pure and carbon doped). The alumina and carbon powders used as starting materials were characterised by X-ray diffraction (XRD), chemical analysis, particle size distribution and surface area were determined by and BET analysis, respectively. The Al₂O₃ samples were sintered at 1650°C in air for one, three, five, seven and ten hours. The carbon doped samples were sintered using the same temperature for one hour, in a graphite resistance furnace in argon. Sintered materials were further characterised for phase composition and microstructure by XRD and scanning electron microscopy (SEM). The TL behaviour of the materials was also studied after they were submitted to a Cobalt 60 gamma irradiator. The results obtained showed that the doped alumina do not possess dosimetric characteristics. For the alumina samples only those ones sintered during one and three hours showed satisfactory TL emission. After three hours of thermal treatment, it was observed that the TL properties decrease with sintering time.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	4
2.1	TEORIA DAS BANDAS	4
2.1.1	<i>Termoluminescência</i>	8
2.1.2	<i>Defeitos cristalinos</i>	13
2.1.3	<i>Dosimetria Termoluminescente</i>	16
2.1.4	<i>Propriedades de materiais para a dosimetria TL</i>	17
2.1.4.1	Curva de emissão termoluminescente	17
2.1.4.2	Sensibilidade.....	18
2.1.4.3	Limite mínimo detectável.....	20
2.1.4.4	Resposta em função da dose absorvida	20
2.1.4.5	Dependência da resposta TL com tipo de radiação	23
2.1.4.6	Reprodutibilidade de resposta	27
2.1.4.7	Decaimento, estabilidade química e térmica	28
2.2	MATERIAIS PARA TLDS	29
2.2.1	<i>O dosímetro de Al₂O₃</i>	30
2.2.2	<i>Estrutura do Al₂O₃</i>	31
2.2.3	<i>Propriedades termoluminescentes</i>	35
2.2.4	<i>Sinterização de Al₂O₃</i>	41
2.3	SISTEMA DE MEDIDA TERMOLUMINESCENTE	43
2.3.1	<i>Leitor TL</i>	43
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
3.1	MATERIAIS	47
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE PARTIDA	47
3.2.1	<i>Difratometria de raios X</i>	47
3.2.2	<i>Determinação do tamanho médio de partícula</i>	48
3.2.3	<i>Determinação da superfície específica</i>	48
3.2.4	<i>Análise química</i>	49
3.3	MISTURA E COMPACTAÇÃO DOS PÓS	49
3.4	SINTERIZAÇÃO	50
3.5	CARACTERIZAÇÃO DAS PASTILHAS SINTERIZADAS	51
3.5.1	<i>Difração de raios X</i>	51
3.5.2	<i>Análise microestrutural das amostras por MEV</i>	52
3.6	MEDIDAS DE TERMOLUMINESCÊNCIA	54
3.6.1	<i>Sistemas de irradiação</i>	54
3.6.1.1	Radiação gamma	54
3.6.1.2	Radiação X.....	54
3.6.1.3	Sistemas auxiliares.....	55
3.6.2	<i>Sistemas de leitura TL</i>	55
3.6.3	<i>Caracterização TL</i>	57
3.6.4	<i>Dosímetros comerciais</i>	59
3.6.5	<i>Fluxograma do procedimento experimental</i>	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS	61
4.1.1	<i>Distribuição de tamanho médio de partícula</i>	61
4.1.2	<i>Difração de raios X dos materiais utilizados</i>	62
4.1.3	<i>Análise de superfície</i>	63
4.1.4	<i>Análise química</i>	63
4.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS PASTILHAS SINTERIZADAS	64
4.2.1	<i>Análise por difração de raios X</i>	64
4.2.2	<i>Densidade</i>	67
4.2.3	<i>Análise microestrutural por MEV</i>	68
4.3	CARACTERIZAÇÃO TL.....	78
4.3.1	<i>Reprodutibilidade e calibração individual dos TLDS</i>	78

4.3.2	<i>Curvas de Emissão TL</i>	80
4.3.3	<i>Curva de Resposta TL em Função da Dose</i>	81
4.3.4	<i>Decaimento Térmico</i>	83
4.3.5	<i>Limite Mínimo Detectável</i>	84
4.3.6	<i>Dependência Energética</i>	84
5	CONCLUSÕES	88
6	REFERÊNCIAS	90

1 INTRODUÇÃO

A dosimetria termoluminescente (TL) é a medida de doses de radiação por meio de materiais que emitem energia durante aquecimento e esta energia pode ser relacionada à dose de radiação anteriormente recebida. Esses materiais são chamados de dosímetros termoluminescentes (TLDs) ^[1,2,3].

A importância no desenvolvimento de um material para dosimetria está associada ao grau de complexidade que envolve as várias aplicações onde são necessárias medidas de energia por unidade de massa (dose)^[4,5]. Entre as aplicações pode-se citar :

1. **Dosimetria pessoal** - monitoramento da dose de radiação recebida por pessoas que trabalham rotineiramente com radiações em reatores ou técnicos em radiodiagnóstico e radioterapia em hospitais.
2. **Dosimetria ambiental** - monitoramento da dose de radiação criada a partir das operações em usinas nucleares, ou outros tipos de fontes nucleares, e o impacto dessa dose para o meio ambiente.
3. **Dosimetria clínica** - monitoramento da dose quando há exposição de pacientes à radiação nos diagnósticos em medicina e durante terapias^[6].
4. **Dosimetria de altas doses** - monitoramento dentro de reatores nucleares ou durante a esterilização de alimentos.

5. **Dosimetria em datação** - determinação da idade de um material, na qual a termoluminescência natural é acumulada durante o seu tempo de existência^[3].

A escolha do TLD para uma dada aplicação depende não somente do material mas também de outros fatores tais como tamanho, espessura do sólido, a resistência no manuseio, a resistência a fatores externos como luz, umidade e agentes químicos, para torná-lo adequado para a utilização e facilitar a sua leitura nos equipamentos após a exposição à radiação.

Os materiais dosimétricos mais utilizados são à base de LiF, CaF₂, CaSO₄, Li₂B₄O₇, Al₂O₃, BeO e MgB₄O₇ puros ou dopados com uma grande variedade de elementos. Em alguns casos, são utilizados materiais enriquecidos isotopicamente. Atualmente, são encontrados trabalhos para dosimetria com uma grande variedade de materiais como diamante em pó, quartzo sintético e natural, sílica entre outros^[7,8,9]. Comercialmente os dosímetros são fornecidos em várias geometrias, com filtros e embalagens bastante diferenciados.

Em dosimetria clínica, particularmente nos procedimentos em radioterapia, o dosímetro mais utilizado atualmente é o LiF:Mg,Ti (TLD 100)^[10,11], enquanto para outras aplicações médicas utiliza-se o CaSO₄:Dy (TLD 900). Os dosímetros comerciais de Al₂O₃ são monocristalinos como o TLD 500 (Harshaw) e o Luxel (Landauer). O

dosímetro de α - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ apresenta sensibilidade 30 vezes maior do que os dosímetros baseados em LiF, de acordo com os dados do fabricante e de 30 a 70 vezes mais sensível de acordo com outros estudos^[12-14], por isso, são indicados para aplicações em dosimetria ambiental (doses baixas). O custo por grama de material para os dosímetros comerciais citados acima é, comparativamente, de 1, para o TLD 100, 1,5 para o TLD 900 e 5,9 para o TLD 500. O custo é fator importante em radioterapia onde, dependendo do tratamento, podem ser necessários mais de 20 dosímetros posicionados ao longo do corpo do paciente, durante a exposição à radiação^[11,15-17].

Uma alternativa para a diminuição do custo em relação ao monocrystal de Al_2O_3 é a obtenção de pastilhas pelo processo convencional cerâmico. Nesse caso seriam obtidas pastilhas de Al_2O_3 sinterizadas com possibilidades de dopagens. Se as propriedades termoluminescentes forem relativamente mantidas para o material sinterizado poder-se-ia criar uma alternativa mais conveniente de obtenção do material tanto em custo quanto em condições de manuseio.

O objetivo do presente trabalho é estudar a influência da microestrutura, principalmente o tamanho de grão, e da adição de grafite, nas propriedades termoluminescentes da alumina sinterizada, para utilização do material como dosímetro.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo serão apresentados os modelos teóricos utilizados para explicar o fenômeno da termoluminescência. Para isso são utilizados alguns conceitos sobre a teoria das bandas e cristais iônicos. Também serão utilizados os conceitos de dosimetria termoluminescente e definições de algumas propriedades de materiais para dosimetria termoluminescente.

2.1 Teoria das Bandas

Um cristal consiste de um arranjo tridimensional periódico de átomos, sendo que os elétrons podem estar em níveis de energia permitidos. Esses níveis de energia permitidos são chamados de bandas de energia. As bandas de energia são separadas por bandas de energia proibidas. A ocupação de qualquer banda é dada pela função de densidade de estados ^[3]:

$$N(E_i) = Z(E_i) \cdot f(E_i) \quad (2.1)$$

onde $Z(E_i)$: densidade dos estados disponíveis

$f(E_i)$: função de distribuição de Fermi – Dirac, dada por

$$f(E_i) = \frac{1}{\exp[(E_i - E_f) / kT] + 1} \quad (2.2)$$

onde E_i : energia do estado considerado

E_f : energia de Fermi

k : constante de Boltzmann

T : temperatura (K)

Em um semiconductor ou isolante à temperatura $T = 0$ K, a banda de valência (BV) é formada por todos os níveis de energia preenchidos abaixo do nível de Fermi. Os níveis permitidos, acima do nível de Fermi, encontram-se vazios e constituem a banda de condução (BC). A representação esquemática das bandas de energia, para $T = 0$ K, é mostrada na Figura 2.1.

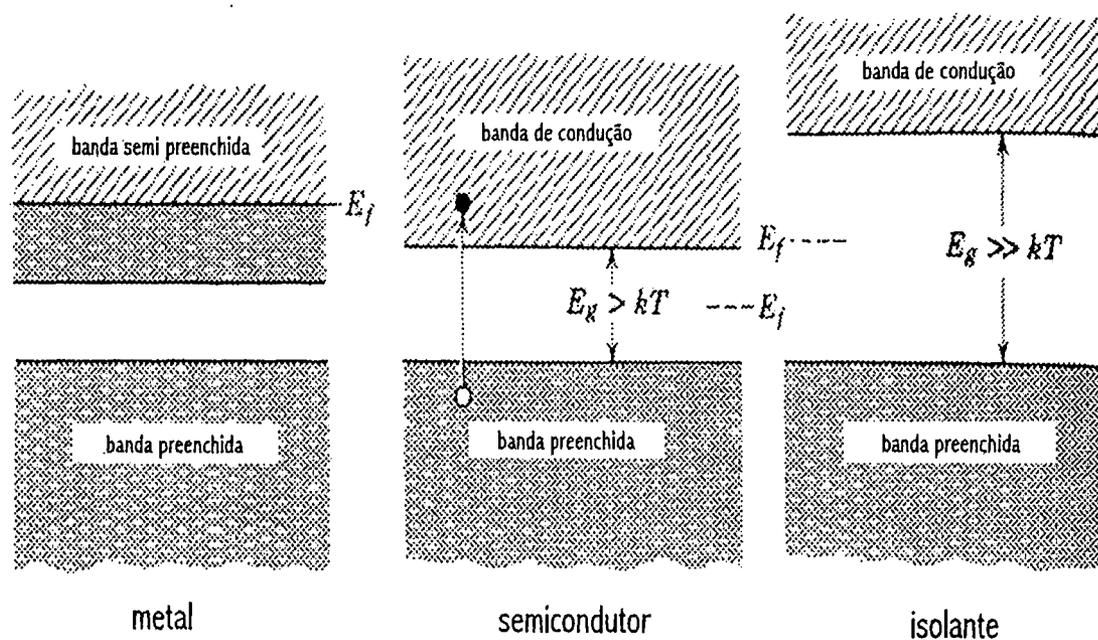


Figura 2.1 Representação esquemática das bandas de energia para $T = 0$ K, (a) em um metal, (b) em um semi-condutor, (c) em um isolante, onde E_g : largura da banda proibida, E_f : energia de Fermi ^[3].

A incorporação de impurezas ou a formação de defeitos na rede cristalina introduz níveis de energia metaestáveis localizados na banda proibida, denominados armadilhas^[3]. Estas armadilhas são constituídas de centros de elétrons ou buracos, como mostrado na Figura 2.2. Os níveis de energia abaixo de E_f estão preenchidos, enquanto que os níveis acima, estão vazios^[3].

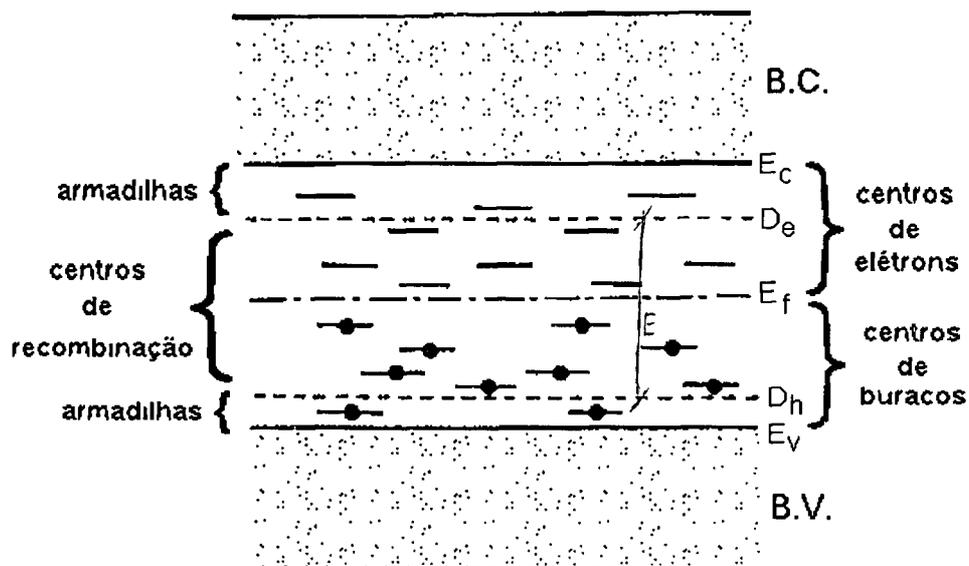


Figura 2.2. Representação esquemática dos níveis de energia em um isolante à $T = 0$ K, onde **BC** : banda de condução, **BV** : banda de valência, D_e : nível de energia com probabilidade de armadilhamento e recombinação para elétrons, D_h : nível de energia com probabilidade de armadilhamento e recombinação para buracos, E_c : energia de fundo da banda de condução, E_v : energia de topo da banda de valência, E_f : energia de Fermi ^[3].

Para temperaturas acima de 0 K, define-se um nível de energia D , no qual as probabilidades de recombinação e armadilhamento são iguais (D_e para elétrons e D_h para buracos). Todos os níveis com energia E , onde $E > E_c - D_e$ e com $E < D_h - E_v$, são considerados centros de armadilhas, e se $D_h \leq E \leq D_e$, os níveis de energia são considerados centros de recombinação.

2.1.1 Termoluminescência

Termoluminescência (TL) é a emissão de luz pela estimulação térmica após absorção prévia de energia da radiação. Esse fenômeno também é chamado de luminescência termicamente estimulada (TSL) mas essa denominação, apesar de mais correta, é menos usada ^[1,2,3].

Quando um cristal a uma temperatura T , é exposto à radiação ionizante, são produzidos pares elétrons-buracos, que migram até se recombinarem ou serem recapturados em armadilhas. Este processo é ilustrado na Figura 2.3 que mostra um diagrama hipotético de energia para um cristal isolante e que exibe TL devido à exposição à radiação.

A radiação ionizante liberta um elétron da BV levando-o para a BC, portanto, deixando um buraco na BV, esse processo é ilustrado na Figura 2.3 (a). O elétron e o buraco se movem no cristal até que sejam recombinados ou armadilhados em estados metaestáveis. Os estados metaestáveis num cristal são associados a defeitos na rede cristalina. Existem duas maneiras nesse modelo, pelas quais a TL ocorre. Na primeira, enquanto o cristal é aquecido, é dada energia suficiente ao elétron para que este deixe a BC, como ilustrado na Figura 2.3 (b). Esse elétron se recombina com uma armadilha de buraco e emite TL. Também pode ocorrer a situação ilustrada na Figura 2.3 (c), quando a

armadilha de buraco é menos estável que a de elétron. Nesse caso, o buraco recebe suficiente energia para se recombinar com um elétron armadilhado, e também há emissão TL.

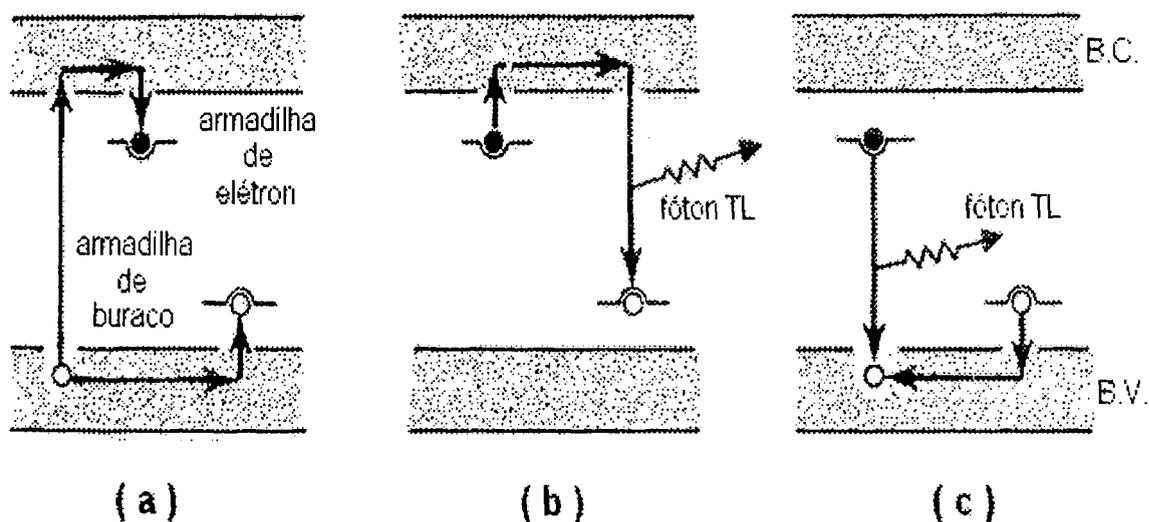


Figura 2.3. Representação esquemática de um diagrama de níveis de energia de um cristal isolante que exibe termoluminescência após uma irradiação (a) durante a exposição à radiação ionizante (b) emissão de luz durante o aquecimento quando a armadilha de buraco é o centro de emissão (c) emissão de luz durante o aquecimento quando a armadilha de elétrons é o centro de emissão^[18].

O intervalo de energia, E , é relacionado com a temperatura necessária para libertar o elétron e então produzir a termoluminescência. Muitas armadilhas de elétrons e de buracos são produzidas em uma situação real. Quando um cristal é aquecido, a probabilidade de emissão de qualquer elétron aumenta, e em uma dada

temperatura haverá a emissão. Por isso a emissão TL durante o aquecimento se inicia fraca, cresce até um máximo de emissão e decresce novamente até um mínimo de emissão. O gráfico da emissão TL em função da temperatura é chamado de curva de emissão. A forma de uma curva de emissão pode ser prevista teoricamente para um tipo único de armadilhas e para aquecimento com taxas lineares.

Na maioria dos materiais não é encontrado só um tipo de armadilha e a curva de emissão consiste de alguns picos. Os picos observados na curva de emissão podem se apresentar próximos quando as diferenças de energia das armadilhas são pequenas ou quando o aquecimento do material for rápido. Se a energia E , necessária para o desarmadilhamento é muito pequena, a armadilha pode ser instável à temperatura ambiente. Esse efeito é conhecido como fluorescência, quando a emissão ocorre durante a exposição, e, fosforescência, quando a emissão ocorre após a exposição [2,3]. Os dois fenômenos são na verdade emissões TL à temperatura ambiente [2,3,18].

O estudo da termoluminescência é baseado em modelos que descrevem o número de centros e de cargas presentes relativos ao tempo e à temperatura. A equação que relaciona a probabilidade de emissão TL com a temperatura parte da hipótese que a energia dos elétrons armadilhados segue uma distribuição de Boltzman, pela teoria da cauda de Maxwell, ou seja, após a absorção de energia E , os

elétrons que estão armadilhados são liberados para a banda de condução, conforme uma distribuição Maxwelliana de energia ^[19].

O modelo mais simples descrito por vários autores é o de Randall e Wilkins ^[1,2,3,18] que considera a presença de um único nível de energia. Portanto, há um único tipo de armadilha na banda proibida. Esse nível de energia é localizado entre as bandas de valência e de condução do material. Assim, também se conclui que o elétron termoestimulado tem probabilidade desprezível de ser rearmadilhado e vai direto para o centro de luminescência, o que consiste em uma base para uma cinética de 1ª ordem (linear) para o processo. Vários outros modelos são propostos para o estudo do fenômeno ^[3], e ainda muitos outros estão sendo estudados ^[20-24].

A taxa de desarmadilhamento, a uma temperatura T , depende da densidade das armadilhas ocupadas n , da energia de ativação térmica E (barreira de potencial) e do tipo de armadilhas. A taxa de desarmadilhamento pode ser expressa por :

$$-dn/dt \propto n \exp (-E/k_bT) \quad (2.3)$$

$$-dn/dt = s n \exp (-E/k_bT) \quad (2.4)$$

onde s é uma constante conhecida como fator de frequência (com dimensão de s^{-1}), e k_b é a constante de Boltzmann ($0,862 \times 10^{-4} \text{ eV.K}^{-1}$).

A análise dos picos da curva de emissão TL fornece várias informações como nível de energia das armadilhas, densidade das armadilhas de elétrons e buracos, fator de frequência s , mobilidade de portadores e recombinação de armadilhas.

Durante o processo de emissão TL, além das curvas de emissão, se um espectro de emissão (intensidade TL em função do comprimento de onda da energia emitida) for também obtido, então poderão ser estudados os centros de luminescência.

2.1.2 Defeitos cristalinos

Um cristal é definido como um arranjo tridimensional periódico de átomos^[25]. Os materiais cerâmicos por definição são compostos por pelo menos 2 elementos, e por essa razão suas estruturas cristalinas se tornam mais complicadas do que as estruturas dos metais que normalmente possuem só um tipo de átomo.

Todos os cristais são neutros eletricamente, ou seja, a soma das cargas positivas é equilibrada por um número igual de cargas negativas. Por exemplo, na alumina, cada 2 cátions Al^{3+} têm que ser equilibrados por 3 ânions de O^{2-} , como na fórmula Al_2O_3 . Essa exigência também vai limitar o tipo de estrutura que os íons podem assumir^[25].

As estruturas cristalinas reais contêm imperfeições que são classificadas como defeitos pontuais, lineares ou planares. Os defeitos pontuais são definidos como qualquer ponto na rede que não está ocupado pelo íon ou átomo, necessário para preservar a periodicidade da estrutura. Defeitos lineares são causados por deslocamentos que levam a distorções centradas em uma linha da estrutura cristalina. Os defeitos planares são imperfeições em sólidos policristalinos como os contornos de grãos, onde ocorrem diferentes orientações.

Além desses tipos de defeitos, ainda podem ocorrer defeitos volumétricos como poros, trincas e inclusões.

Os defeitos identificados como responsáveis pelas propriedades TL na Al_2O_3 são as vacâncias de oxigênio^[26], por isso somente os defeitos pontuais serão mais detalhados neste tópico.

Os defeitos pontuais podem ser subdivididos em: estequiométricos, não estequiométricos e extrínsecos.

Os defeitos **estequiométricos** são os que não apresentam variação na estequiometria para o cátion e o ânion do composto, e nessa classificação encontram-se os defeitos Schottky (vacância na rede cristalina correspondente à ausência de um átomo ou íon) e Frenkel (deslocamento de um átomo da rede para uma posição intersticial).

Os defeitos **não estequiométricos** são formados pela adição ou perda de um (ou mais de um) dos constituintes do cristal. Simplesmente o número estequiométrico entre os constituintes do material pode não ocorrer. Por exemplo, se um óxido é submetido a tratamentos em atmosferas com altas pressões parciais de oxigênio, então o número de átomos de oxigênio poderá ser maior que o número estequiométrico de cátions e analogamente, em baixas pressões parciais de oxigênio, haverá maior concentração de cátions do que as

quantidades estequiométricas. A importância dos defeitos não estequiométricos está no fato de que pequenas modificações na composição do material levam a alterações em algumas propriedades como cor, difusividade, condutividade elétrica, fotocondutividade, suscetibilidade magnética, etc.

Os defeitos **extrínsecos** são criados pela presença de impurezas no material base.

Os defeitos pontuais em um composto binário podem ser divididos em :

1. Vacâncias, que são sítios onde há falta de um átomo.
2. Interciais, que são átomos não pertencentes à rede e que ocupam sítios vazios na rede (interstícios).
3. Átomos trocados, que são tipos de átomos encontrados em sítios normalmente ocupados por outros tipos de átomos. Esse tipo de defeito ocorre em cerâmicas covalentes.
4. Elétrons livres que estão na banda de condução do cristal.
5. Buracos de elétrons, presentes na banda de valência do cristal e que podem se movimentar através dela.
6. Impurezas intersticiais e substitucionais, que são átomos não pertencentes à rede e ocupam posições de átomos que pertenciam à rede (substitucionais) ou que ocupam sítios vazios na rede (intersticiais).

2.1.3 Dosimetria Termoluminescente

O objetivo da dosimetria termoluminescente é determinar quanto de energia por unidade de massa do material (dose) foi absorvida durante a irradiação. Determina-se essa dose pelo acompanhamento da emissão da energia do material previamente exposto, durante o seu aquecimento. São obtidas, então medidas de intensidade de luz (infravermelha, visível ou ultra violeta)^[1,2,3].

Os materiais, que possuem propriedades termoluminescentes e que podem ser usados como dosímetros, são chamados de dosímetros termoluminescentes (TLDs).

Nos últimos 15 anos os TLDs substituíram a dosimetria com filmes e se tornaram muito populares por várias características e vantagens em relação à dosimetria com filmes. Entre elas podem ser citadas seu pequeno tamanho, fácil manuseio, alta sensibilidade em uma faixa de dose específica para cada material, resistência e inércia a variações climáticas, possibilidade de reutilização em um grande número de irradiações e ciclos de leitura^[27].

Existem algumas importantes características dosimétricas, que devem ser atendidas por um material para que este seja considerado dosimétrico. O material ideal deve conter um único pico de emissão em torno de 200° C, porque os sistemas de leitura TL na faixa de

temperatura de 170 - 230° C são mais precisos^[27]. Também picos de emissão abaixo de 250°C evitam interferência da incandescência dos elementos de aquecimento. Materiais que apresentam múltiplos picos de emissão e com mesma magnitude também não são adequados à dosimetria. Outra característica desejável para um material TL é a resposta linear com a dose de irradiação. Dificilmente se encontra em um único material todas essas características. Por essa razão existem dosímetros mais indicados para uma aplicação específica enquanto são inadequados para outras^[27].

2.1.4 Propriedades de materiais para a dosimetria TL

A seguir, são discutidas algumas propriedades importantes para materiais utilizados como TLDs.

2.1.4.1 Curva de emissão termoluminescente

A curva de emissão é definida como sendo a intensidade da luz emitida pelo material TL em função da temperatura ou do tempo de aquecimento.

Quando um material TL é irradiado, e posteriormente aquecido, os elétrons livres ocupam a banda de condução em número crescente. O elétron recapturado pode escapar novamente e a taxa de recaptura diminui pode também ser rearmadilhado ou se recombinar produzindo TL.

Como as medidas TL estão diretamente ligadas à curva de emissão TL, para melhor compreensão e análise, ela será mais adequada quando não for muito complexa, ou seja, quando o material não apresentar picos de emissão TL sobrepostos, dificultando a análise dos resultados.

O espectro de emissão é a variação da intensidade TL com o comprimento de onda da luz emitida. Mantendo-se a temperatura constante e realizando-se uma varredura em comprimentos de onda, obtém-se o espectro de emissão.

2.1.4.2 Sensibilidade

A sensibilidade de um material TL é definida como a intensidade de sinal TL por unidade de dose absorvida. A definição desse parâmetro de forma absoluta é difícil, porque essa resposta também vai depender dos sistemas de leitura TL usados nas medições, dos filtros óticos utilizados, das taxas de aquecimento e dos métodos utilizados para medir o sinal TL. Assim sendo, é usado uma medida relativa de

sensibilidade para evitar as incertezas associadas com a medição absoluta.

Os valores de sensibilidade geralmente são referidos ao LiF(TLD100) para o qual se adota como tendo sensibilidade igual à 1^[1].

$$S(D) = F(D)_{\text{material}} / F(D)_{\text{TLD 100}} \quad (2.5)$$

onde **S(D)** é a sensibilidade relativa à sensibilidade do TLD 100, **F(D)** é a sensibilidade do material e **F(D)_{TLD100}** é a sensibilidade do TLD100, medidas nas mesmas condições.

Como a resposta TL dos materiais apresenta também dependência de outros fatores, como já citado, normalmente a sensibilidade é indicada junto com a faixa de dose utilizada, bem como a taxa de aquecimento e resfriamento, além de outras informações referentes ao método e sistemas de leitura.

2.1.4.3 Limite mínimo detectável

A dose mínima detectável é definida como sendo três vezes o desvio padrão do sinal de um dosímetro que não foi exposto à radiação^[1]. Essa definição se aplica ao material e ao sistema TL. Com relação ao material, fatores como a forma, o tamanho, o processo de construção, os filtros além dos instrumentos de leitura, algoritmos e rotinas de análise têm que ser definidos em conjunto com os valores apresentados. O limite citado é, portanto, uma forma de prever a dose mínima detectável de cada material ^[1].

2.1.4.4 Resposta em função da dose absorvida

A resposta à dose é definida como uma função que depende da intensidade do sinal TL medido em função da absorção de dose^[1]. A função de resposta de dose (ou índice de supralinearidade) pode ser descrito como $f(D)$, conforme a expressão:

$$f(D)=[F(D)/D]/[F(D_1)/D_1] \quad (2.6)$$

onde $F(D)$ é a resposta de dose a uma dose D , e D_1 é a dose mais baixa onde a resposta é linear.

O dosímetro ideal deveria, portanto, ter $f(D) = 1$ para uma ampla faixa de dose, o que não ocorre nos casos reais. A supralinearidade é

definida como $f(D) > 1$, que é um comportamento mais comum nos materiais, enquanto que a sublinearidade, definida como $f(D) < 1$, é geralmente observada quando o material se aproxima da saturação.

O que se deseja de um TLD é que ele exiba uma relação linear entre a intensidade termoluminescente e a dose absorvida. A intensidade termoluminescente emitida por um material deve ser proporcional à soma das energias absorvidas por esse material. As curvas de resposta de um dosímetro TL em função da dose compreendem, geralmente, uma região linear, outra supralinear e uma terceira de saturação (tanto por armadilhas totalmente cheias quanto por danificação provocada pela radiação)^[3].

As regiões de supralinearidade e sublinearidade quando o material se aproxima da saturação pode levar a um cálculo de dose super ou subestimado respectivamente.

A Figura 2.4, ilustra as curvas de três materiais TLDs típicos, a curva A pertencente ao SiO_2 mostrando o comportamento supralinear, a curva B mostra um desenvolvimento supralinear e em seguida sublinear no LiF:Mg,Ti (TLD-100), enquanto que no $\text{CaF}_2\text{:Mn}$ (TLD-400) mostrado na curva C, praticamente toda a região na faixa de dose observada é linear, as três curvas foram observadas para a faixa de dose de 0,5 a 10^4 Gy.

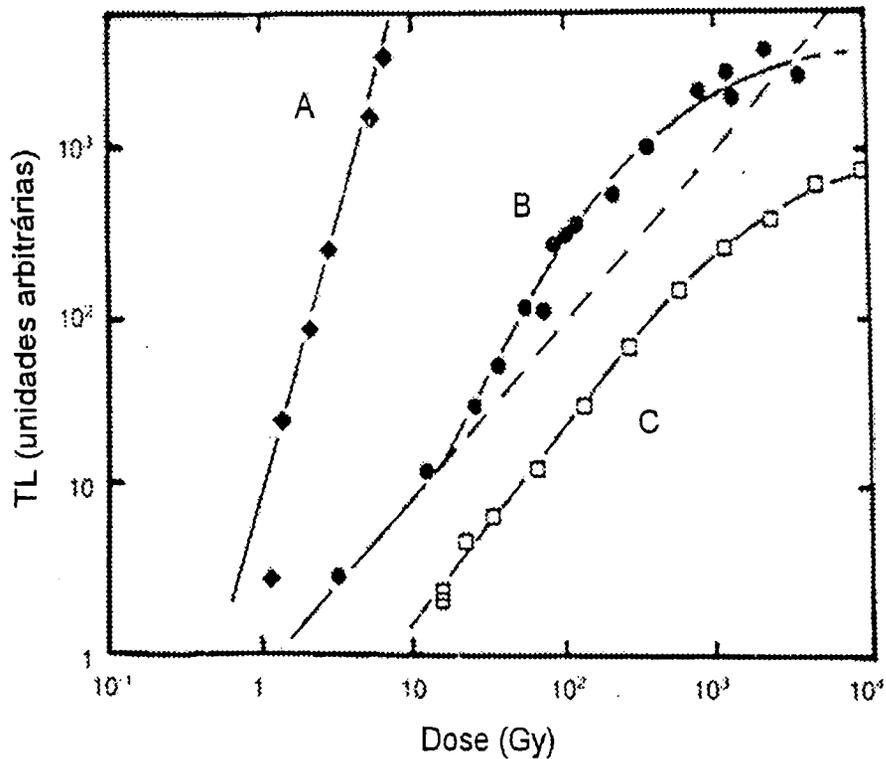


Figura 2.4 Exemplo de comportamentos TL de três TLDs típicos, onde é mostrada a resposta TL em função da dose, em A para o SiO_2 , em B para LiF:Mg,Ti (TLD 100) e em C para o $\text{CaF}_2\text{:Mn}$ (TLD 400) [1].

Os comportamentos supralinear e sublinear que são observados na maioria dos TLDs, não proibem o seu uso, mas exigem uma cuidadosa calibração e aplicação de fatores de correção^[4,5].

A curva de variação da resposta TL em função da dose absorvida é obtida para cada tipo de TLD, onde se identifica a região (ou faixa de dose) onde o dosímetro apresenta resposta linear. Essa faixa de dose seria, portanto, a mais indicada para a utilização do material.

2.1.4.5 Dependência da resposta TL com tipo de radiação

O número atômico efetivo Z_{eff} de um composto pode ser definido como o número que resulta no mesmo efeito para uma definida grandeza física como a soma dos efeitos dos seus diferentes elementos. A determinação do Z_{eff} depende da seção de choque usada na sua derivação e para isso são utilizados vários modelos matemáticos. Levando-se em conta o processo fotoelétrico, o Z_{eff} pode ser definido como :

$$Z_{\text{eff}}^m = \sum (n_{e,i}/n_e) Z_i^m \quad (2.7)$$

onde : n_e é o número de elétrons de cada elemento

m é um fator que depende da energia

Já são encontrados tabulados os valores para Z_{eff} , levando-se em conta as interações e a energia para a maioria dos elementos com Z entre 1 e 100 e para um grande número de compostos comuns, facilitando a utilização do Z_{eff} na dosimetria.

A resposta a uma determinada energia é definida como a variação de resposta TL em função da energia da radiação. Essa variação está relacionada ao coeficiente de absorção do material que está sendo irradiado. Para irradiações com fótons, o coeficiente de absorção de

energia mássico, e representado por μ_{en}/ρ com unidades no S.I. dadas em m^2/kg^{-1} .

A resposta a energias de fótons $S_E(E)$ é definida como :

$$S_E(E) = (\mu_{en}/\rho)_{material} / (\mu_{en}/\rho)_{referência} \quad (2.8)$$

O material utilizado como referência normalmente é o ar . Para compostos aplica-se a lei das misturas :

$$(\mu_{en}/\rho) = \sum (\mu_{en}/\rho)_i W_i \quad (2.9)$$

onde W_i é a fração molar do iésimo elemento

A perda de energia ocorre pelo efeito fotoelétrico, efeito Compton e produção de pares. O processo que será dominante na interação depende da energia incidente e do número atômico efetivo Z_{eff} do material. A componente do efeito fotoelétrico no coeficiente de absorção de energia mássico varia com o Z_{eff}^3 . A componente devida ao efeito Compton varia com Z_{eff} / M , onde M é a massa molecular do material do TLD. A componente do coeficiente de absorção de energia mássico devida à produção de pares varia com Z_{eff}^2 . As interações fotoelétricas dominam em energias baixas e o efeito Compton se torna dominante com o aumento de energia. A produção de pares é um efeito importante a altas energias ($E > \text{vários MeV}$). O mecanismo de perda

de energia dominante para materiais de baixo número atômico efetivo é o efeito Compton para energias entre 25keV e 10 MeV.

Para utilização prática do conceito de dependência de energia, é definida a Resposta Relativa à Energia (**RER**). A RER é a resposta de energia a fótons de energia E do material, relativa à resposta do material a fótons de 1,25 MeV do ^{60}Co , conforme a expressão 2.10 :

$$(RER) = S_E(E) / S_E(1,25\text{MeV}^{60}\text{Co}) \quad (2.10)$$

onde $S_E(E)$ é a resposta do material a fótons de energia E e $S_E(1,25 \text{ MeV } ^{60}\text{Co})$ é a resposta do material a fótons de 1,25 MeV emitidos pelo ^{60}Co .

Na Figura 2.5, como ilustração, são mostrados os resultados de resposta relativa de energia de LiF ($Z_{\text{eff}} = 8,14$), CaF_2 e um material hipotético com $Z_{\text{eff}} = 55$. Desde que o comportamento ideal seria menor dependência com a energia da radiação, os materiais com menor Z_{eff} mostram esse comportamento. Considerando ainda que a maior aplicação de TLDs é para determinar a dose em tecido humano, é desejável um material TLD equivalente ao tecido, com $Z_{\text{eff}} = 7,4$.

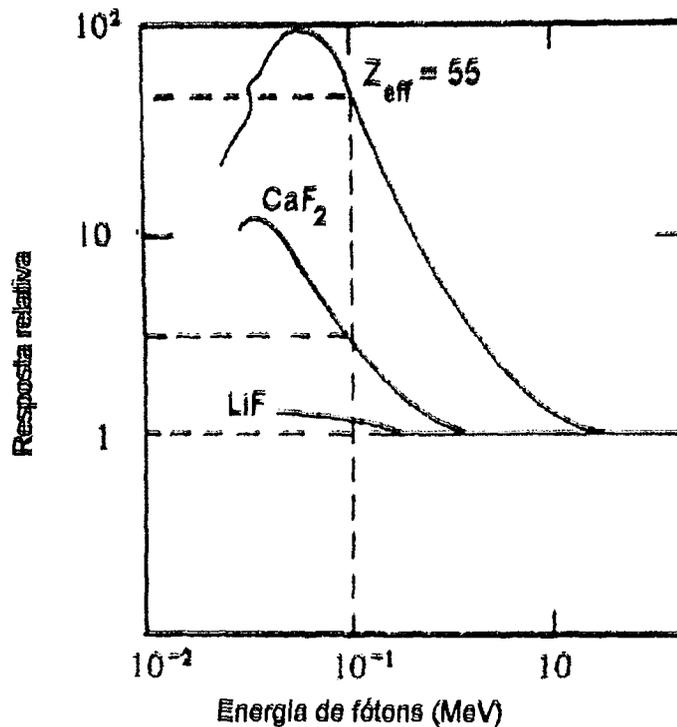


Figura 2.5 Resposta relativa de termoluminescência em função da energia para materiais com Z_{eff} diferentes ^[1].

Ainda no mesmo material a forma (grãos, cristal, faixas, discos, etc) altera a dependência energética. O mesmo material com diferentes dopantes apresenta diferentes dependências energéticas. A correlação desses vários fatores tem que ser feita experimentalmente em cada caso.

Os TLDs com alto número atômico são chamados de dosímetros discriminadores e são usados aos pares, onde um deles é utilizado com

filtros metálicos. A correlação para cálculo de dose equivalente no tecido é feita por algoritmos desenvolvidos caso a caso.

Para efeito de comparação com o tecido humano são dados na Tabela 2.1 o Z_{eff} de alguns dosímetros e materiais dosimétricos.

Tabela 2.1 Valores de Z_{eff} para materiais dosimétricos

Material	Tecido humano	$Al_2O_3:C$	LiF	$CaSO_4:Dy$
Z_{eff}	7,4 ^[1]	10,2 ^[1]	8,1 ^[1]	15,3 ^[27]

2.1.4.6 Reprodutibilidade de resposta

A reprodutibilidade de resposta de um material TLD é definida como o valor do desvio padrão calculado na resposta da amostra dividido pela média obtida nas leituras, em termos percentuais. Portanto, o material com o menor desvio padrão nas leituras é o mais reprodutível sendo que, para dosimetria TL, este valor deve ser menor que 4%.

$$R (\%) = [\sigma_{n-1} / X] 100 \quad (2.11)$$

Onde $R (\%)$ é a reprodutibilidade, σ_{n-1} é o desvio padrão das leituras TL, e X é a média das leituras de emissão TL no mesmo material.

2.1.4.7 Decaimento, estabilidade química e térmica

Decaimento é a diminuição da resposta TL entre a irradiação e a leitura. Observa-se melhor essa alteração nos picos de emissão TL de baixa temperatura (considerados instáveis). Esses picos podem ser eliminados submetendo-se o material dosimétrico a tratamentos térmicos após a irradiação^[1,2,3].

O decaimento do sinal TL pode ocorrer por estimulação ótica das armadilhas, efeito também chamado de sensibilidade do material à luz. Outros efeitos também podem causar a diminuição da resposta TL do material como, por exemplo, formação de óxidos, umidade ou temperatura afetando o material ou a sua superfície^[1,2,3].

Concluindo, entre as propriedades citadas nos itens anteriores para a dosimetria TL, é bastante difícil obter-se um único material e configuração que apresentem satisfatoriamente todas as propriedades citadas simultaneamente. Essas características irão determinar a eficiência do dosímetro, mas a importância relativa de cada característica vai variar com a aplicação específica^[28].

Por exemplo, em aplicações dosimétricas para radioterapia, o limite mínimo detectável tem menor significado, mas a precisão de resposta a doses altas, a linearidade de resposta à dose, a equivalência com tecido e resistência a danos por radiação são características importantíssimas. Por outro lado, em dosimetria ambiental e pessoal, onde dosímetros sem tratamento prévio são utilizados, o sinal residual é de importância crucial^[28,29].

2.2 Materiais para TLDs

Entre os materiais dosimétricos utilizados em larga escala sob várias formas e com os mais variados tipos de filtros, pode - se citar:

1. **Fluoretos** - como o LiF:Mg,Ti que é o material TLD mais utilizado e identificado como TLD 100 pela Harshaw, sua fabricante; LiF:Mg,Cu,P e o LiF:Mg,Ti (TLD 700).
2. **Óxidos** - como Al_2O_3 ; $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ (TLD 500); $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Mg,Y}$; MgO e BeO .
3. **Sulfatos** - como $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ (TLD 900) e $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$.
4. **Boratos** - como $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$; $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ (TLD 800) e o $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn,Si}$ ^[3].

Neste trabalho, somente os materiais à base de alumina serão tratados.

2.2.1 O dosímetro de Al_2O_3

A formação de defeitos pontuais na alumina vem sendo estudada há décadas [26,29]. Para a criação de um defeito na rede normal da alumina (retirar um átomo de alumínio ou um de oxigênio), é necessário uma energia mínima de 50 eV ou energias maiores como a de elétrons rápidos teriam que ser aplicadas para a geração desses defeitos. As radiações ionizantes causam na alumina elétrons livres e buracos e estes são então armadilhados em defeitos na rede ou em defeitos ocasionados por impurezas. Logo, as radiações não criam novos defeitos na rede da alumina, mas causam mudanças no estado das cargas das impurezas ou no preenchimento das vacâncias existentes pelos elétrons e buracos livres.

O modelo para a absorção e emissão das bandas de energia na alumina é bem definido para algumas das transformações e outras ainda se encontram em discussão [26]. As bandas com absorção em 6,1 eV e emissão a 3 eV são atribuídas ao centro F. As bandas com absorção em 5,4 e 4,8 eV com emissão a 3,8 eV são atribuídas ao centro F^+ [26]. O principal espectro de emissão do cristal de alumina nominalmente pura ocorre em 310 nm (emissão UV). Uma banda de emissão com menor intensidade em 3,8 eV ocorre em 326 nm, e vários modelos são sugeridos para a explicação dessa emissão[3].

Alguns autores atribuem essa emissão aos centros F⁺ ou a íons Al⁺ intersticiais^[26], em outros estudos foi mostrado que essa emissão é composta de dois espectros a 310 e 330 nm, também atribuídos à emissão nos íons Al⁺ e aos centros F⁺ ^[26].

2.2.2 Estrutura do Al₂O₃

A estrutura do Al₂O₃ é hexagonal compacta com os parâmetros de rede da célula unitária de $c_0 = 12,991 \text{ \AA}$ e $a_0 = 4,758 \text{ \AA}$ ^[29,30].

O Al₂O₃, também conhecido como **alumina**, possui a estrutura do **corundum**, material de incidência natural com a mesma composição. A alumina se apresenta em várias fases, a mais estável é a **α -alumina**. Ainda se encontra o mesmo material referido como **safira**, nesse caso indicando a forma mono-cristalina da alumina, como base para o rubi e para a safira azul ^[29].

A alumina é um cristal baseado na estequiometria 2:3 cátion : ânion , onde os cátions que vão para a coordenação octaedral preenchem dois terços dos sítios disponíveis, ficando um terço dos sítios vazios na estrutura^[30,31].

A Figura 2.6 mostra um plano da estrutura cristalina com vazios, onde foi representada a localização de sítios octaédricos entre 2 camadas de íons oxigênio (círculos vazios). Dois terços dos espaços são ocupados pelos íons do alumínio (círculos cheios) e um terço dos espaços estão vazios (representado por X).

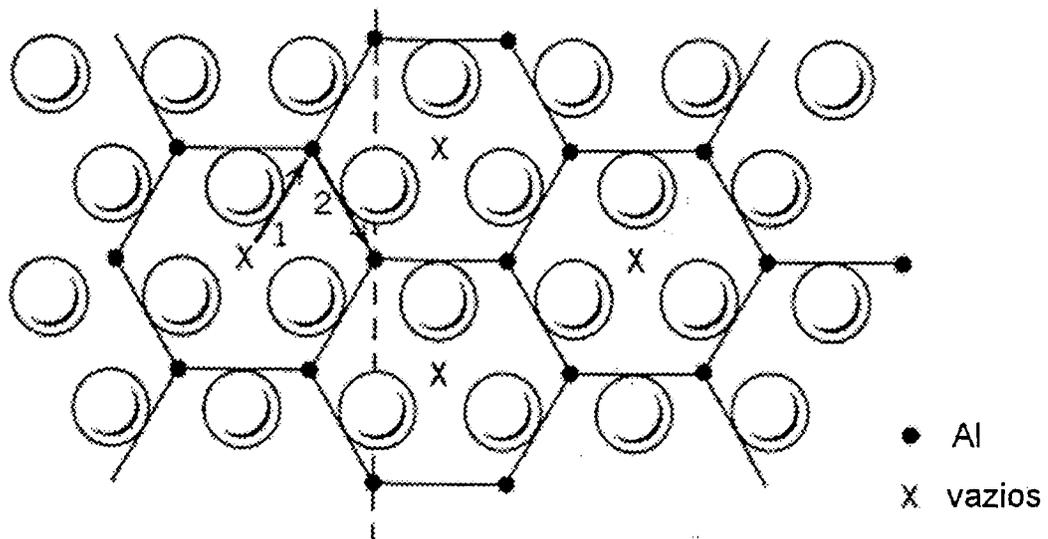


Figura 2.6 Plano basal da alumina mostrando 2/3 dos espaços octaédricos vazios e um plano de ânions ^[31].

A próxima camada de cátions tem a mesma configuração de colméia, mas deslocada por um espaço atômico, na direção do vetor 1 da Figura 2.6. Depois de uma nova camada de íons de oxigênio, uma terceira camada de cátions é colocada, agora deslocada na direção do vetor 2. Se tomarmos um corte perpendicular ao plano do papel, tem-se o plano $\{1\ 0\ 1\ 0\}$ onde o arranjo de íons é mostrado na Figura 2.7. A estrutura se repete a cada 6 camadas, formando uma célula unitária de 12,99 Å, representada por C_0 na Figura 2.7.

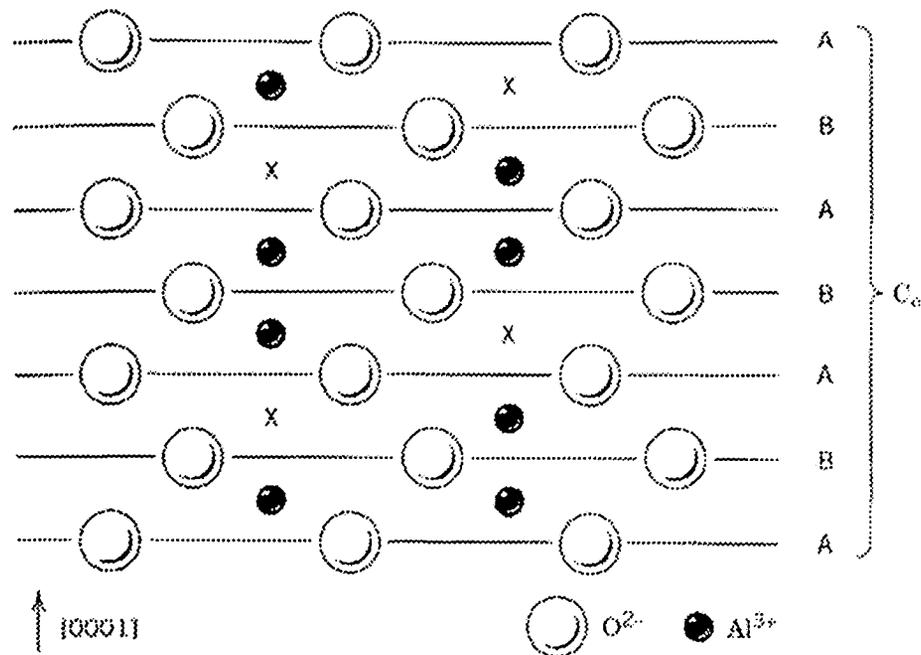


Figura 2.7. Representação do plano indicado pela linha tracejada na Figura 2.6, que contém os íons de oxigênio, alumínio e os vazios indicados pelo X ^[31].

Nos sítios da estrutura, onde 2 em cada 3 são ocupados pelos cátions (Figura 2.7) a repulsão columbiana entre os íons Al³⁺ causa uma leve movimentação destes para a posição adjacente vazia. Na estrutura de uma alumina real os cátions formam uma camada ligeiramente contraída em vez da estrutura ideal representadas na Figura 2.8. Os íons de oxigênio também são ligeiramente deslocados da posição hexagonal ideal quando isso ocorre^[31].

Os centros de luminescência e a exoemissão nos cristais de α -Al₂O₃ podem ser formados pelos centros F (vacância de oxigênio com dois elétrons) e F+(vacância de oxigênio com um elétron). Nessas

vacâncias, o centro F neutro pode ser criado em coloração aditiva ou subtrativa^[32,33]. O termo coloração subtrativa significa que o centro de luminescência ou centro de cor resulta da extração de átomos de oxigênio enquanto coloração aditiva significa na safira a introdução de átomos de alumínio^[34].

Os centros F+, responsáveis pelas propriedades luminescentes do material, são formados principalmente depois de irradiação com nêutrons ou em cristais com impurezas como Mg, Ca ou C^[34]. A alumina é utilizada como TLD, pois possui os centros F de luminescência^[34].

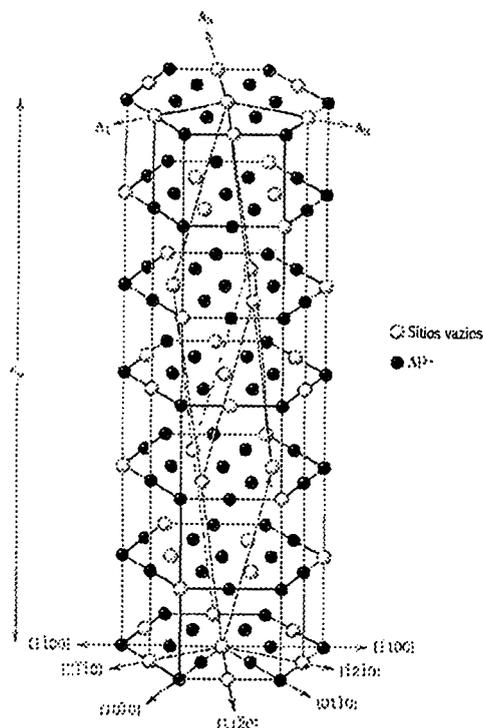


Figura 2.8 Representação da estrutura da célula unitária do Al_2O_3 , mostrando somente as posições dos cátions e os sítios vazios^[31].

2.2.3 Propriedades termoluminescentes

O dosímetro termoluminescente de alumina monocristalina dopado com carbono [35] foi desenvolvido por Akselrod e Kortov na Urals Polytechnical Institute. O funcionamento desse dosímetro se baseia nos defeitos aniônicos obtidos no cristal de óxido de alumina [20-22]. O dosímetro comercial TLD 500 é um monocristal de alumina dopado com carbono durante a etapa de crescimento do cristal pelo método de Czochalski [36], e conforme patentes [37,38]. Esses dosímetros vêm sendo utilizados, para dosimetria pessoal e ambiental em vários países, devido à sua alta sensibilidade (cerca de 60 vezes mais sensível que o TLD de LiF) [12-13]. Melhoras consideráveis nas características da termoluminescência podem ser obtidas pela introdução intencional de vacâncias de oxigênio na estrutura do Al_2O_3 [39-48].

Os dosímetros termoluminescentes também são utilizados em medicina diagnóstica com radiações ou em procedimentos de radioterapia onde é necessária a medição das doses aplicadas [49]. O dosímetro de Al_2O_3 não é normalmente aplicado em radioterapia, porque nesse caso são utilizadas doses altas de radiação gama da ordem de dezenas de Gy [49,50].

O grau de precisão razoável que os dosímetros possuem os tornam convenientes para uso prático em condições encontradas em hospitais. Existe uma variedade de radiações (eletromagnéticas, nêutrons e partículas carregadas) que são usadas nessas aplicações e existem materiais termoluminescentes mais convenientes para cada uma dessas aplicações^[1].

Os materiais termoluminescentes vêm sendo utilizados para estudos clínicos pela colocação dos TLD's antes da exposição a radiações ionizantes durante procedimentos de diagnóstico ou radioterapia. Os TLD's expostos são então retirados e analisados. Por esse processo são determinadas as doses aplicadas a órgãos internos críticos durante os procedimentos.

As duas áreas de uso para exposição clínica à radiação são : radiologia de diagnóstico (exposições a raios X em mamografias, odontologia e outros tipos de diagnósticos por imagem) e radioterapia (terapia para vários tipos de câncer). Os tipos de radiação utilizados vão de raios X (com energia de 10 keV), raios gama (de ¹³⁷Cs ou ⁶⁰Co), elétrons, partículas pesadas carregadas e nêutrons. As faixas de dose utilizadas vão de 10^{-5} a 10^{-2} Gy em radiologia, podendo-se utilizar doses maiores que 20 Gy na radioterapia. Na radioterapia, uma estimativa de dose de precisão melhor do que $\pm 3,5\%$ ^[10,11,17,51,52] é

desejável, porque erros maiores podem afetar de modo negativo o tratamento.

O TLD 500, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ na forma de monocristal é indicado para doses baixas em uma faixa de dose de $0,05\mu\text{Gy}$ a 1Gy (dosimetria ambiental e pessoal) devido à sua alta sensibilidade^[12-14].

A probabilidade de luminescência e exoemissão descrita no modelo do processo Auger^[3] foi observada com os cristais com defeitos aniônicos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Mg}$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ com os centros de armadilhas de impurezas. Obtiveram-se melhorias nas características dosimétricas do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pela inclusão intencional de vacâncias de oxigênio na sua estrutura. Essa modificação na estrutura do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é possível pela fusão na presença de grafite em fortes condições redutoras e sucessivos resfriamentos rápidos^[37,38].

Por meio do acompanhamento do espectro de emissão do material durante o aquecimento, foi feita a suposição de que as impurezas de carbono substituem os íons de alumínio na rede, nesse caso se obtêm íons divalentes (C^{+2}) substituindo íons trivalentes (Al^{+3}), o que leva à formação dos centros de armadilhas/buracos responsáveis pela grande melhora nas propriedades TL do material^[1,13].

Na tentativa de se explicar a influência do carbono no aumento das propriedades TL observadas no $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, estão sendo realizados estudos para comparar os cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (puros) e o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$. Para os dois cristais são observados picos de emissão TL e energias de ativação coincidentes e portanto os picos observados são devidos a centros similares^[52]. O espectro da fotoluminescência também se mostrou o mesmo para os dois cristais. Os fatos descritos indicam que o mecanismo da luminescência no $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dosimétrico não é claramente entendido. Aspectos como dependência TL com as taxas de aquecimento do cristal, influência da dose de irradiação na forma do pico de emissão e sensibilidade do material à luz, ainda não são explicados^[52].

A estimativa de distribuição da dose absorvida no interior dos detectores TL, é importante para a precisão, considerando a maneira como a emissão ocorre ao longo do tempo, enquanto o aquecimento segue para a massa do detector. Foi desenvolvido um método para determinação da dose em função da profundidade na espessura do TLD antes de se criar uma forma de determinar a dose de radiação. O método apresentado explica satisfatoriamente a diferenças nas curvas de emissão obtidas para os TLDs^[53].

Outra característica do TLD tendo como componente principal o Al_2O_3 é o seu decaimento com o tempo e o seu decaimento devido à exposição à luz^[26]. Foi observado que no TLD 500 (modelo da

Victoreen 2600-80) há decaimento induzido por vários tipos de luz, com efeito mais intensificado para luz fluorescente do que para luz incandescente. Esse fato faz com que os dosímetros devam ser estocados e manuseados com as devidas precauções [23,38]. Mas mesmo assim, foi verificado que o dosímetro TLD 500 apresenta um decaimento de 21% após 3 meses de estocagem no escuro e esse decaimento não pode ser evitado simplesmente com manuseios apropriados^[35,54,55].

No espectro de emissão TL do $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, é possível identificar o pico com máximo de intensidade, no comprimento de onda de $\lambda=420\text{nm}$. Na Figura 2.9 encontra-se uma curva da intensidade de luminescência em função do comprimento de onda e da temperatura.

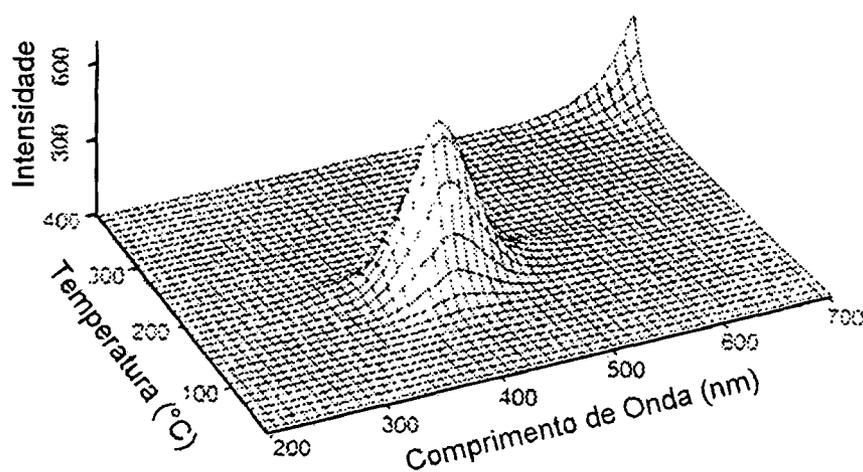


Figura 2.9 Curva de emissão TL para o $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ em função da temperatura e do comprimento de onda das emissões [1].

Os cristais $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ são utilizáveis como detectores muito sensíveis para radiações ionizantes. A sensibilidade, a forma e a posição do pico dosimétrico em torno de 190°C é dependente da concentração e tipo de impurezas, das condições do crescimento do cristal e dos tratamentos térmicos aplicados^[56-59].

Também foram testados pós de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ obtidos pela moagem do monocrystal e eles mostraram dependência do comportamento TL em função do tamanho de partículas^[56]. A sensibilidade dos pós com partículas de tamanhos entre 10 e $200\mu\text{m}$ foi de 10-20 vezes mais alta do que a do LiF:Mg,Ti . Com grãos de $80\text{-}100\mu\text{m}$ a resposta aumenta. Com partículas acima $100\mu\text{m}$ não existe aumento significativo.

O $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ também foi testado como dosímetro de emissão exoeletrônica EEDs para radiações β e o comportamento observado foi comparado a um outro dosímetro EED, o BeO . A sensibilidade da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ observada é de 10 a 20 vezes maior do que para o BeO ^[60].

Para efeito de comparação entre os dosímetros de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ (TLD 500), LiF:Mg,Cu,P e LiF:Mg,Ti (TLD 700) foram realizados testes nas mesmas condições de irradiação em ambientes de radiações misturadas (nêutrons + gama), e de leitura e tratamentos térmicos, tendo sido observado que o $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ apresenta cerca de 70 vezes mais sensibilidade à radiação gama do que o LiF:Mg,Ti (TLD 700) nas

mesmas condições de teste. Os dosímetros de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ são os mais indicados e utilizados para dosimetria pessoal e ambiental por essa razão [13].

2.2.4 Sinterização de Al_2O_3

Sinterização é um fenômeno termicamente ativado em que um sistema de partículas intimamente ligadas entre si, unem-se quando aquecidas a temperaturas inferiores à temperatura de fusão. Nesse processo os mecanismos de transporte de matéria estão atuantes para diminuir a energia total do sistema^[61]. A sinterização pode ocorrer por três processos descritos por Kingery como : sinterização no estado sólido, fluxo viscoso e sinterização com uma fase líquida^[61,62]. O processo básico para a consolidação da alumina é a sinterização no estado sólido. A sinterização de pós compactados é realizada para que ocorra o desenvolvimento de contatos entre partículas e eliminação da porosidade com aumento da densidade. A força motriz para estes processos é fornecida pela redução da energia livre do sistema, pela diminuição da área de superfície e interfaces do compactado. Poderá ocorrer então a densificação com mudança da interface sólido-gás para uma interface sólido-sólido de menor energia ou o crescimento de grão com a transformação de muitos grãos pequenos em grãos maiores. Nesse caso o mecanismo de difusão poderá ocorrer via

vacâncias na estrutura. Mudanças microestruturais durante a sinterização são devidas ao efeito combinado da densificação e crescimento de grãos apesar de ser possível a sinterização sem crescimento de grãos.

Os principais estágios da sinterização são ilustrados na Figura 2.10 (a) a (f) no estado sólido como ocorrem de forma a se obter no final do processo um aumento da densidade por meio da eliminação da porosidade e do aumento do tamanho de grão. No início do processo, tem-se a formação dos contatos entre as partículas (formação e crescimento do pescoço), antes que ocorra qualquer crescimento de grão. O crescimento do pescoço se dá por difusão de matéria, ocasionada por tensões e gradientes de concentrações de vacâncias. As densidades a verde (estado não sinterizado) são de 50 a 60 % da densidade teórica do material. Durante o estágio inicial da sinterização, ocorre a formação de uma estrutura interconectada de poros, ilustrada na Figura 2.10 (a) e (b). No segundo e principal estágio da sinterização, chamado de sinterização intermediária, ilustrado na Figura 2.10 (c) e (d), os contatos entre as partículas (pescoços) crescem, a porosidade diminui e os centros das partículas originais se aproximam enquanto a porosidade diminui. Esse estágio termina quando o material atinge cerca de 90% da densidade teórica e os poros aparecem predominantemente nos contornos de grão. No último estágio da sinterização, os poros aparecem mais isolados permanecendo nos

contornos ou sendo envolvidos no grão, nesse último caso impedindo a sua eliminação como mostrado na Figura 2.10 (e) e (f)^[61].

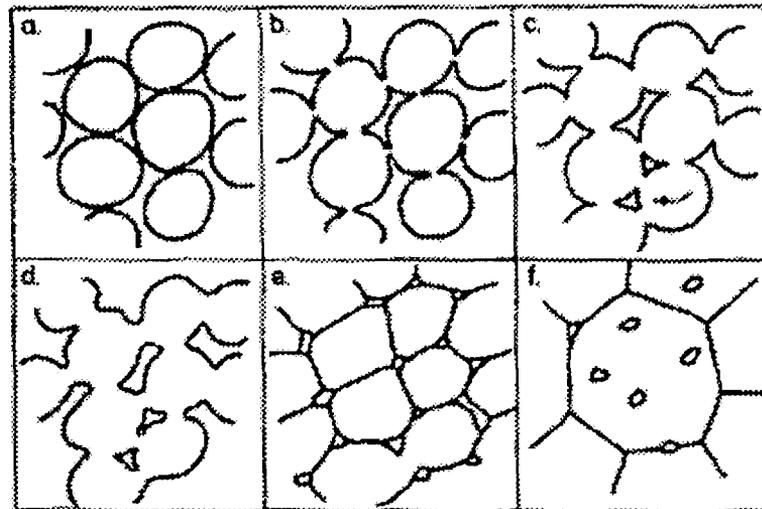


Figura 2.10- Ilustração dos estágios de sinterização no estado sólido, onde a parte a. e b. na figura representa o início da sinterização com a formação da estrutura interconectada de poros, na parte c. e d. na figura são representados o crescimento do contato e diminuição dos poros, o último estágio é representado na parte e. e f. da figura, onde os poros aparecem nos contornos de grãos ou no interior do mesmo, neste caso impedindo maior densificação ^[61].

2.3 Sistema de Medida Termoluminescente

2.3.1 Leitor TL

O leitor termoluminescente é o instrumento utilizado para medir a luz emitida no aquecimento de um dosímetro TLD.

A instrumentação para dosimetria termoluminescente é constituída por um sistema de detecção de luz, que utiliza corrente integrada ou contagem de fótons. Os sistemas utilizados para captar a luz emitida pelo material TL são conhecidos como válvulas fotomultiplicadoras.

Também faz parte da instrumentação um sistema de aquecimento que poderá ser: aquecimento por contato, aquecimento por gás, aquecimento óptico infravermelho (IV) e aquecimento por laser, com opção de ajuste para taxas de aquecimento. O leitor pode ser programado com um ciclo de leitura consistindo em:

1. pré-aquecimento : período de aquecimento sem integração da luz (que discrimina armadilhas em temperaturas baixas e portanto instáveis);
2. leitura : período de aquecimento que abrange parte da curva de emissão a ser avaliada para a medida da dose;
3. resfriamento : período de tempo necessário para atingir a temperatura ambiente^[64].

Os filtros são utilizados para excluir as emissões IV do amostra e podem ser encontrados em diferentes variedades. Alguns filtros também são utilizados para a seleção de banda, onde isolam um comprimento de onda particular e eliminam também outros sinais indesejáveis. A utilização de filtros permite a discriminação da

influência de sinais espúrios, e de outros componentes que também estão sendo aquecidos.

O sistema de aquisição de dados pode produzir a gravação analógica simples da curva de emissão, ou também poderá envolver análise posterior de dados por computador antes do fornecimento da curva de emissão específica. Na Figura 2.11 é apresentado um esquema de um leitor, sem aquisição de espectro de emissão.

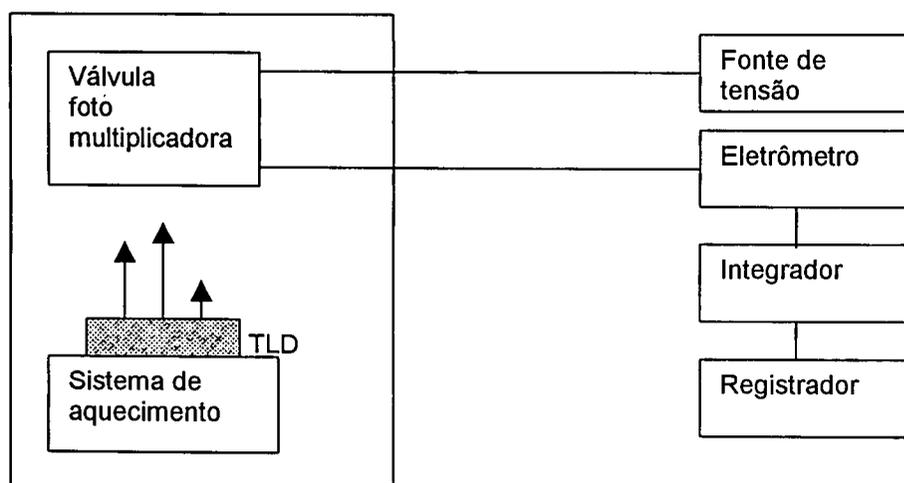


Figura 2.11 Diagrama de blocos esquemático das partes de um leitor TL.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos a obtenção, a preparação e a análise da matéria prima utilizada, os testes preliminares realizados com outros tipos de materiais e dosímetros comerciais, as irradiações com várias fontes e a caracterização microestrutural e as medidas TL dos materiais produzidos.

Os testes e procedimentos descritos foram realizados nos laboratórios do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) e no Departamento de Metrologia das Radiações pertencentes ao IPEN/CNEN-SP, e no Departamento de Radioproteção e Radioterapia do Hospital das Clínicas.

Na figura 3.1 são apresentados os materiais produzidos, bem como os dosímetros comerciais utilizados como referência.

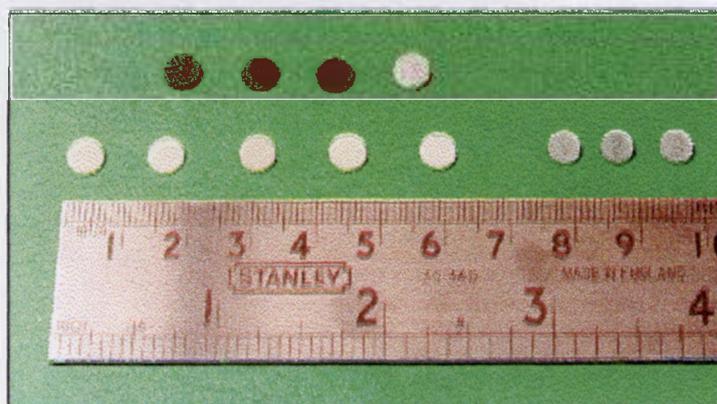


Figura 3.1 Na figura na primeira linha estão as pastilhas sinterizadas com alumina e grafite, na segunda linha encontram-se as pastilhas de alumina e os três dosímetros comerciais monocristalinos (TLD 500).

3.1 Materiais

Os materiais utilizados na preparação das pastilhas foram a alumina A 16 SG^[64], fornecida pela Alcoa e o grafite FPA 1005XA, fornecido pela Nacional de Grafite Ltda.

3.2 Caracterização dos pós de partida

3.2.1 Difractometria de raios X

Foi utilizada a técnica de difração de raios X com a finalidade de verificar as fases cristalinas nos pós de partida. Esta técnica consiste na incidência de um feixe de raios X de comprimento de onda λ , na superfície da amostra. O feixe é então difratado coerentemente segundo um ângulo θ pelos átomos da estrutura, localizados nos planos cristalográficos d_{hkl} obedecendo a lei de Bragg ($n\lambda=2d\text{sen}\theta$). Os difratogramas foram obtidos utilizando-se um difratômetro Philips PW 1710, nas seguintes condições: radiação de cobre, com filtro de níquel, no intervalo de $20^{\circ} < 2\theta < 70^{\circ}$. Essa técnica é essencial para verificação de possíveis reações entre os materiais, pela identificação das fases cristalinas presentes na amostra após a sinterização.

3.2.2 Determinação do tamanho médio de partícula

Para determinação de tamanho de partícula e distribuição de tamanho médio, foi utilizado o método de espalhamento de laser^[65] que consiste em aplicar um feixe de laser varrendo a amostra de pó que é dispersa em água. Um sistema de detectores mede a intensidade e o ângulo de desvio do feixe, para posterior cálculo em computador da distribuição de tamanho médio de partículas.

3.2.3 Determinação da superfície específica

A superfície específica dos pós, foi medida no equipamento Quantachrome Nova 1000, pelo método de adsorção de nitrogênio método BET (Brumauer, Emmet e Teller)^[65], onde uma amostra do pó é levada à temperatura do nitrogênio líquido. A dependência da quantidade de gás adsorvida à pressão uniforme e à temperatura constante, é denominada curva de adsorção. A partir da curva obtida, pode ser calculado o número de moléculas de gás que podem formar uma camada monomolecular completa sobre a superfície. Esse número, multiplicado pelo espaço ocupado por uma única molécula, resulta na área total da superfície da substância sólida. O método permite a determinação da área específica, uma vez que a massa da amostra é conhecida. Quanto maior a superfície menor será o tamanho das partículas e mais reativo será o pó.

3.2.4 Análise química

Para a determinação das impurezas também foi realizada a análise química com espectrógrafo semiquantitativo para o pó de alumina. A análise química do pó de grafite foi fornecida pelo fabricante.

3.3 Mistura e compactação dos pós

Foram misturados alumina com grafite nas porcentagens de 0,5%, 5%, 10% e 20% em peso de grafite e prensados na forma de pastilhas antes da sinterização.

As pastilhas de alumina e de alumina com adições de carbono foram prensadas utilizando matrizes de 7mm de diâmetro. Utilizou-se massa inicial de 0,04 a 0,07g, o que levou a uma espessura próxima a 1mm. Foram preparadas 30 pastilhas para cada composição e para cada condição de sinterização com tempos de sinterização à 1650°C de 1, 3, 5, 7 e 10 horas.

Para facilitar o processo de prensagem, foi utilizado como aglomerante 1 % em peso de poliacetato de vinila (PVA). Também

foram utilizadas pastilhas com 0,5% de grafite sem aglomerante, somente para controle da adição de aglomerante.

A homogeneização da mistura de pós, das pastilhas com grafite, foi feita a úmido com álcool isopropílico em misturador tipo Túrbula com meios de moagem de alumina durante 10 horas. A secagem foi feita em estufa a 45°C durante 24 horas e a desaglomeração do pó foi feita em almofariz de ágata.

A prensagem das pastilhas foi realizada pelo método tradicional de prensagem uniaxial a frio, com uma matriz de 7 mm de diâmetro e pressão máxima de 100 MPa.

Após a compactação foi determinada a densidade a verde das pastilhas pelo método geométrico.

3.4 Sinterização

As pastilhas, após a prensagem, foram sinterizadas, em forno tipo caixa, marca Lindberg, em atmosfera normal. Utilizou-se uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min. Nas sinterizações utilizou-

se a temperatura de 1650°C durante uma, três, cinco, sete e dez horas com diferentes microestruturas [65].

As pastilhas de alumina com adições de grafite foram sinterizadas em forno tubular de grafite, marca Nucken, com fluxo de argônio para minimizar a oxidação do carbono. Utilizou-se uma taxa de aquecimento e resfriamento de aproximadamente 10°C/min e patamar a 1650°C durante uma hora.

3.5 Caracterização das pastilhas sinterizadas

As pastilhas sinterizadas também foram submetidas à difração de raios-X, para verificação de formação de novas fases durante a sinterização.

3.5.1 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X também foi utilizada nas pastilhas após a sinterização, com a finalidade de verificar as fases cristalinas presentes.

3.5.2 Análise microestrutural das amostras por MEV

A determinação do tamanho médio de grão, e a análise da homogeneidade microestrutural, foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com um microscópio de marca Phillips, modelo XL30. É uma técnica na qual a superfície da amostra é varrida por um feixe de elétrons colimado. A interação entre o feixe de elétrons incidentes e a superfície da amostra resulta na produção de elétrons secundários que são coletados por um detector e amplificados, gerando imagens da topografia da amostra.

Para análise em MEV, as pastilhas foram embutidas em resina, desbastadas em carvão de silício e polidas em uma politriz marca Struers, modelo DP-09, com pastas de diamante de 15, 6, 3 e 1 μm .

Depois de polidas, as pastilhas foram atacadas termicamente, quando ocorre a evaporação de matéria na região de maior energia superficial, revelando os contornos de grão. O ataque térmico foi feito em forno tubular por 2 horas a 1500⁰C com atmosfera normal.

Após esse ataque, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro utilizando-se equipamento de *Sputtering*, marca

Balzers Union, modelo SCD 040 e levadas para observação no microscópio eletrônico de varredura.

No caso das amostras de alumina com grafite não foi feito o ataque térmico o que levaria à queima do grafite. As observações em MEV foram feitas, neste caso, nas superfícies das pastilhas somente polidas ou fraturadas e recobertas com ouro.

Com as micrografias de MEV de diversas amostras, foram verificada a morfologia microestrutural e determinado o tamanho médio de grãos e distribuição de tamanho médio de grãos.

Para a análise da distribuição do tamanho e forma de grãos foi utilizado o analisador de imagens Quantikov^[66] nas micrografias obtidas. Para uma amostragem estatística foram feitas medidas de 200 a 1000 grãos. Essas medidas feitas nas micrografias, foram então digitalizadas para tratamento pelo programa Quantikov.

3.6 Medidas de termoluminescência

3.6.1 Sistemas de irradiação

3.6.1.1 Radiação gamma

- Fonte de ^{60}Co (energias de radiação gama de 1,17 e 1,33 MeV) em irradiador construído no IPEN, modelo CPIO-AO 0197/82, série IR – 003, com atividade de 0,087 TBq (setembro /1999), taxa de exposição de $15,8 \times 10^{-3} \text{ C.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$, à distância de 26,5 cm e campo de radiação com 8,0 cm de diâmetro.

3.6.1.2 Radiação X

- Gerador Rigaku Denki Co. Ltd., tipo Geigerflex, acoplado a um tubo Philips, PW 2184/00 com janela de berílio de 1mm. As energias efetivas obtidas foram de 14,3 a 21,2 keV. As amostras foram fixadas com uma garra a uma haste, ambas de alumínio, e as irradiações foram feitas no ar.
- Acelerador Linear Modelo Clinac 600C, fabricado pela Varian, com fótons de 6 – 20 MV, campo de $10 \times 10 \text{ cm}^2$, distância de foco-

superfície de 100 cm, e profundidade de equilíbrio eletrônico de 1,25 cm de Lucite.

- Acelerador Linear Saturne II, fabricado pela CGR, Modelo Therac 20, com fótons de 18MV, campo de 10x10 cm², distância foco-superfície de 100 cm, e profundidade de equilíbrio eletrônico de 2,5 mm de Lucite.

3.6.1.3 Sistemas auxiliares

Os tratamentos térmicos após leitura e antes da irradiação foram feitos em um forno elétrico com temperatura regulável de 22 a 500°C e variação de 1°C, fabricado pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD/CNEN).

O controle de condições ambientais foi feito por meio de climatizadores e desumidificadores de ambiente.

3.6.2 Sistemas de leitura TL

Para a aquisição de dados de emissão TL, foram utilizados 2 sistemas leitores fabricados pela Harshaw Nuclear Systems.

- Sistema de leitura marca Harshaw Nuclear Systems, modelo 2000A/B. Esse sistema utiliza uma fonte selada radioativa de ^{14}C ativada com $\text{CaF}_2(\text{Eu})$, para controle de qualidade na luz de referência do sistema leitor. Foi utilizado fluxo de N_2 , durante as leituras, de 4 L/min, um registrador X-Y ECB, modelo RB102, com dois canais. Esse leitor consiste de um tubo fotomultiplicador, um filtro infravermelho, um sistema de aquecimento e um sistema de aquisição de dados. A amostra a ser estudada é colocada em uma prancheta recoberta por platina de dimensões $1 \times 1 \times 0,1 \text{ cm}^3$.

Os parâmetros utilizados para leitura nos equipamentos são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Condições utilizadas para a leitura das medidas TL e avaliação dos TLDs

<i>Parâmetros</i>	<i>Ajuste</i>
Pré-aquecimento	50 ^o C
Tempo de leitura	65 s
Tensão	600 V
Temperatura máxima de aquecimento	300 ^o C
Taxa de aquecimento	5 ^o C/s

3.6.3 Caracterização TL

As amostras sinterizadas durante 1, 3, 5, 7 e 10 horas, utilizando-se alumina, foram submetidas à medida TL para a verificação da reprodutibilidade em cada amostra para cada tempo de sinterização. As pastilhas foram tratadas termicamente por 1 hora a 400°C ^[29].

As amostras foram identificadas individualmente com lápis grafite no lado que não foi exposto à radiação. As amostras foram então embaladas em papel alumínio e cobertas por uma placa de acrílico de 3,0 mm de espessura para assegurar o equilíbrio eletrônico. A colocação da placa de acrílico assegura que o dosímetro está recebendo a dose máxima. Chama-se de "build-up" a região entre a superfície irradiada e a profundidade, na qual se dá o máximo de ionização (ou seja, onde a dose é máxima). E a espessura dessa região é denominada de espessura de equilíbrio eletrônico^[1,3]. Essa espessura, também chamada de profundidade de equilíbrio eletrônico, varia com a energia da radiação incidente.

Imediatamente após a irradiação (num intervalo máximo de 5 minutos após a irradiação) foram feitas as leituras de emissão no aparelho leitor termoluminescente da Harshaw modelo 2000 A/B.

Para a determinação da reprodutibilidade da resposta TL nas pastilhas sinterizadas foram realizadas no mínimo 10 irradiações seguidas de 10 medidas para cada amostra. Antes e após as leituras são realizadas as leituras de lâmpada padrão. Havendo variação na aquisição de dados efetuada em dias diferentes é feita uma correção por um fator, calculado para cada leitura por meio das variações de leitura na lâmpada padrão.

A reprodutibilidade da resposta TL é dada, em termos percentuais, pelo desvio padrão relativo obtido para as leituras.

Para a determinação da curva de calibração das pastilhas sinterizadas por 1 e 3 horas foi utilizada a fonte de ^{60}Co .

Para medidas de dependência energética foram realizadas irradiações no IPEN com feixes de raios-X para Radioterapia com energia de 14 a 20 keV. Ainda para estudos de dependência energética, foram realizadas irradiações no Hospital das Clínicas no acelerador linear CGR Saturne, com feixe de fótons de 6 à 20 MeV e com o acelerador Varian Clinac 600 (6 MV feixes de raios X) utilizado em terapia.

3.6.4 Dosímetros comerciais

Para efeito de comparação de reprodutibilidade de resposta TL, foram também utilizados como referência três dosímetros comerciais de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ TLD-500 monocristalinos da Bicron.

3.6.5 Fluxograma do procedimento experimental

Para melhor compreensão do procedimento experimental é apresentado a seguir um fluxograma das etapas principais realizadas no procedimento experimental.

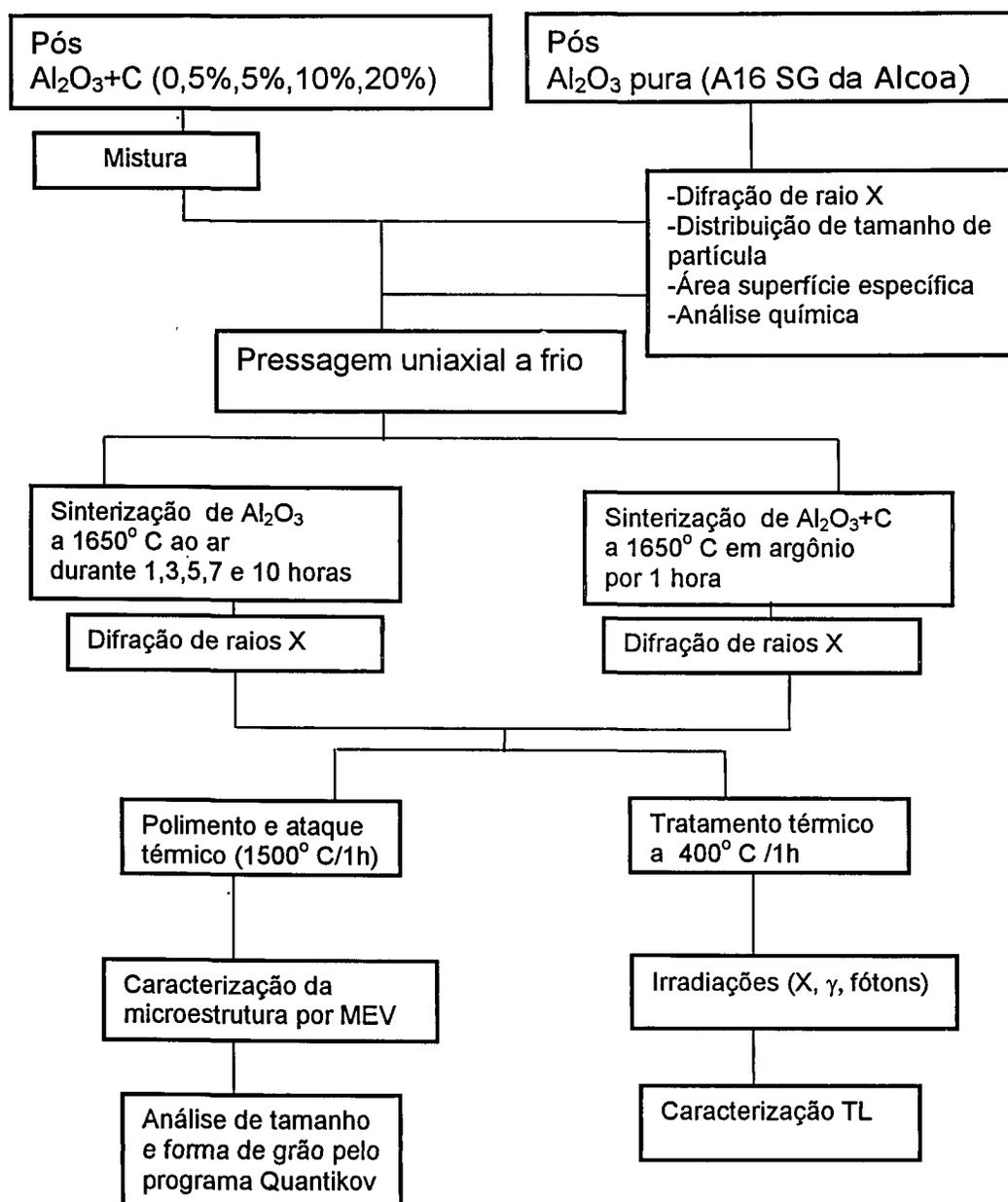


Figura 3.1. Fluxograma do processo mostrando as principais etapas executadas nos procedimentos experimentais

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos pós

4.1.1 Distribuição de tamanho médio de partícula

Para determinação de tamanho de partícula e distribuição de tamanho médio foi utilizado o método de transmissão de laser^[66]. Foram obtidos os resultados de diâmetro médio de partícula de $0,56 \mu\text{m}$ para o pó de alumina e $20,5 \mu\text{m}$ para o carbono. A distribuição de tamanho de partícula para os pós utilizados é mostrada na Figura 4.1.

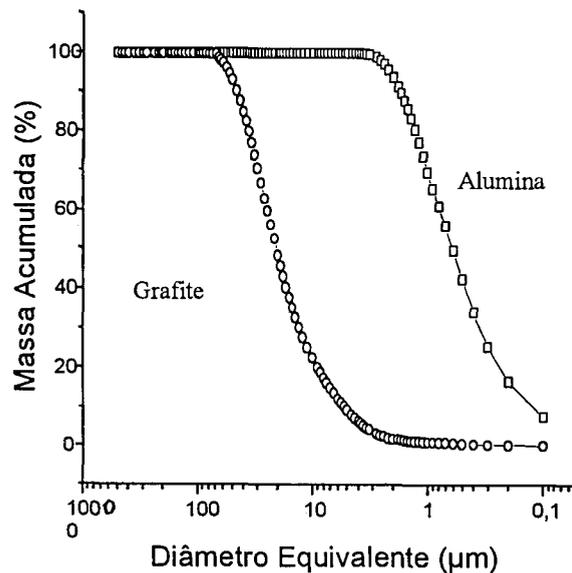


Figura 4.1 Distribuição de tamanho de partícula dos pós de grafite e de alumina utilizados como matéria prima.

Os pós de grafite apresentaram diâmetro médio bem maior do que o esperado, dando indicação de que se encontrava aglomerado. Não foi realizada nenhuma etapa para desaglomeração ou moagem para evitar contaminações.

4.1.2 Difração de raios X dos materiais utilizados

Foram obtidos os difratogramas para os pós de alumina e grafite utilizados. O difratograma obtido para o pó de grafite foi comparado com resultados das microfichas do *International Center for Diffraction Data* (ICDD), foi utilizado o conjunto 45 do banco de dados. Os picos encontrados correspondem à estrutura hexagonal do grafite, com parâmetros de rede de $a_0 = 2,470 \text{ \AA}$ e $c_0 = 6,724 \text{ \AA}$.

No difratograma do pó de alumina foram identificados somente os picos referentes à fase alfa da alumina. Os difratogramas para os pós são mostrados nas Figuras 4.2 e 4.3, em conjunto com os difratogramas realizados para as pastilhas já sinterizadas. Nessas figuras foi possível observar que os picos referentes aos dois pós foram também observados após as sinterizações indicando que não houve formação de novas fases após a sinterização tanto na alumina como na alumina com adições de carbono.

4.1.3 Análise de superfície

A área de superfície específica, foi medida pelo método de adsorção de nitrogênio método BET ^[66]. A área de superfície específica obtida foi de 8,5 m².g⁻¹ para o pó de alumina e de 4,6 m².g⁻¹ para o pó de grafite.

Quanto maior a área de superfície maior é a atividade química e térmica observada e, portanto, maior é a sinterabilidade do pó^[62,66].

4.1.4 Análise química

As concentrações de impurezas obtidas por meio de espectroscopia semi-quantitativa no pó de alumina são mostradas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Análise química da alumina obtida por espectroscopia semi-quantitativa

Elemento	B	Si	Fe	Ga	Mg	Mn	Ca	Na
ppm	4	120	30	30	300	5	350	100

Algumas impurezas contidas no material são responsáveis por defeitos que interferem nas propriedades TL do material. Além da dopagem com grafite são conhecidas as propriedades dosimétricas de alumina dopada com Mg e Y e, também, alumina com Mg e Ti. Para que não houvesse interferência nas propriedades TL observadas, optou-se, neste trabalho, pela utilização de pós de elevada pureza.

A análise química fornecida pelo fabricante do grafite apresenta como resultados : teor de carbono 99,0% mín., teor de cinzas 1% máx. e umidade 0,3% máx.

4.2 Caracterização microestrutural das pastilhas sinterizadas

4.2.1 Análise por difração de raios X

Foram obtidos os difratogramas para o pó de alumina e para as pastilhas sinterizadas com tempos diferenciados. Nos difratogramas mostrados na Figura 4.2, foi possível verificar que a alumina depois de sinterizada apresenta somente os picos referentes à fase alfa, coincidindo portanto com os picos da alumina de partida. O pico identificado com o asterístico (*) na Figura 4.2 refere-se ao porta-amostra utilizado para realização da difração de raios X.

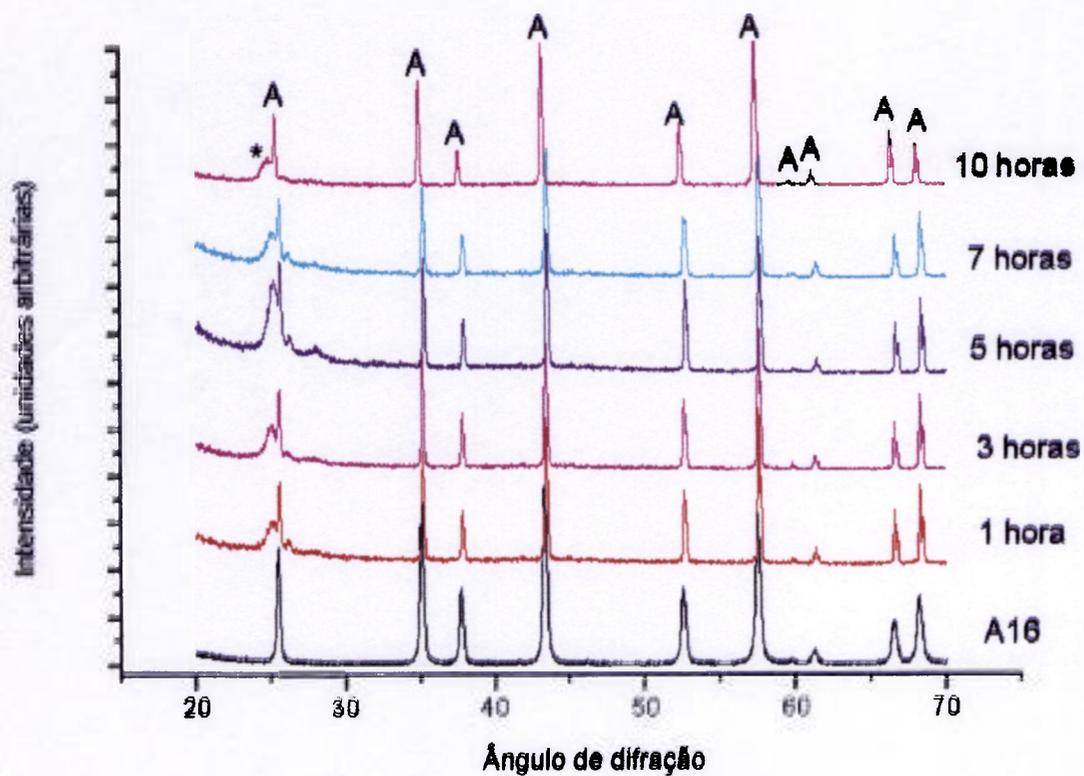


Figura 4.2 Difrátogramas do pó de alumina **A16** e das pastilhas sinterizadas por diferentes tempos. Os picos identificados com a letra **A** são referentes a α - Al_2O_3 , e o pico identificado com * é proveniente do porta-amostra

Na Figura 4.3 são apresentados os difratogramas das pastilhas de alumina com diferentes adições de grafite sinterizadas por 1 hora a 1650°C e para comparação são adicionados os difratogramas dos pós de alumina e grafite, não havendo indicação de formação de novas fases.

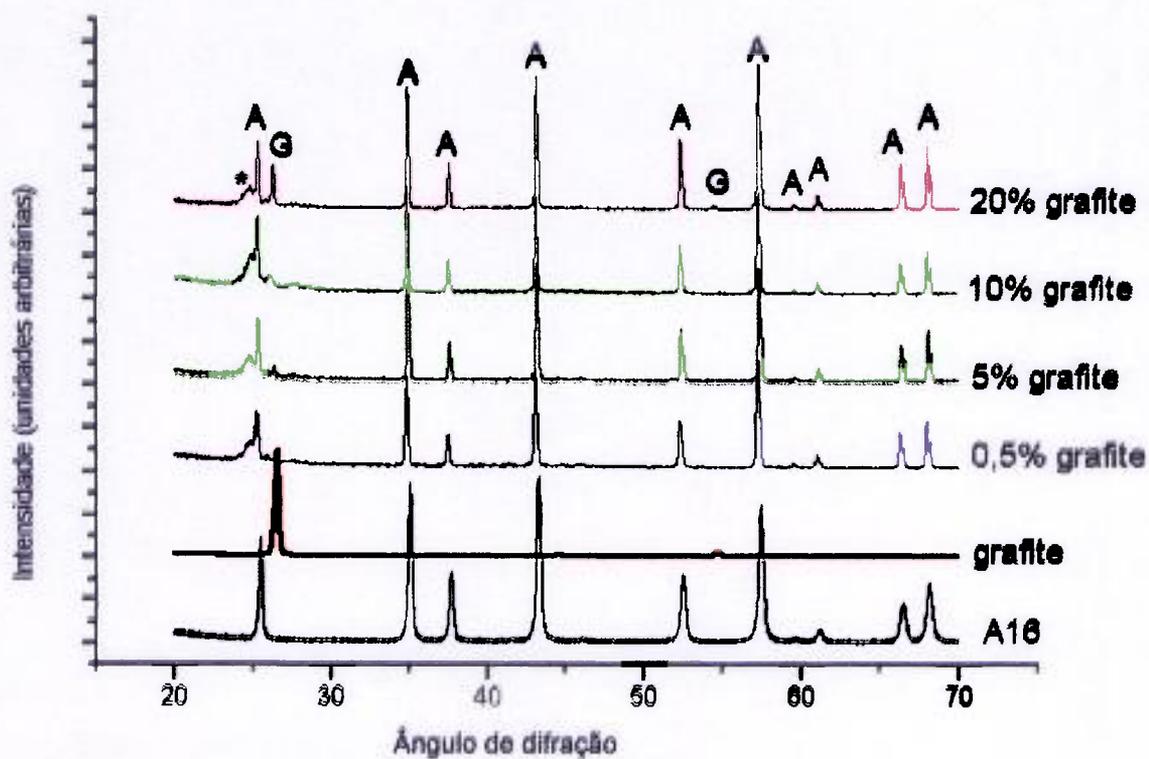


Figura 4.3 Difratogramas dos pós de partida de alumina identificada como **A16** e grafite, e das pastilhas sinterizadas por 1 hora á 1650°C com diferentes teores de grafite. A letra **A** identifica os picos da fase alfa da alumina e a letra **G** identifica os picos referentes ao grafite

4.2.2 Densidade

A densidade das pastilhas sinterizadas por 1, 3, 5, 7, e 10 horas a 1650°C, determinada pelo método geométrico, é mostrada na Tabela 4.2. Os valores médios e respectivos desvios padrão foram determinados após medida da densidade de pelo menos 5 pastilhas. As medidas de espessura e diâmetro foram feitas com o uso de um micrômetro com precisão de 0,001mm e a massa das pastilhas foi determinada em balança analítica com precisão de 0,001mg.

Tabela 4.2 Densidade das pastilhas de alumina sinterizadas a 1650°C por diferentes tempos

Tempo de sinterização (horas)	1	3	5	7	10
Densidade (g/cm ³)	3,73±0,08	3,76±0,09	3,80±0,09	3,80±0,08	3,88±0,02
densidade relativa % da teórica *	93,7	94,4	95,5	95,5	97,5

*Para cálculo da densidade relativa foi utilizado o valor de densidade teórica da alumina de 3,98 g/cm³ [29,30].

4.2.3 Análise microestrutural por MEV

A introdução de carbono mesmo em grande proporção não alterou a microestrutura da alumina. Aparentemente o carbono não se difundiu na alumina permanecendo isolado na forma de aglomerados, o que coincide com as observações feitas por meio dos difratogramas das pastilhas sinterizadas.

Nas pastilhas de Al_2O_3 dopadas com carbono foram feitas análises em microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva de raios-X (EDS). O carbono por ser um elemento leve é de difícil identificação por técnicas microestruturais quando em pequenas proporções. Houve a identificação de aglomerados de grafite apenas nas amostras com 20% de grafite.

A Figura 4.4 é uma micrografia de uma pastilha de alumina com 0,5% de carbono polida para observar porosidades e microestrutura.

Também tentou-se localizar o carbono e para isso as pastilhas foram fraturadas e foi utilizado a análise com o EDS em pontos específicos da amostra. Nos pontos observados somente se encontrou alumina.

As Figuras 4.5, 4.6 e 4.7 mostram as micrografias da superfície de pastilhas com adições de 0,5%, 10%, e 20% de carbono. Não se conseguiu verificar a presença de carbono mesmo nas pastilhas sinterizadas com concentrações de 0,5%, 5%, e 10% de carbono.

Somente na última micrografia, apresentada na Figura 4.7, o carbono foi identificado, essa pastilha contém uma adição de 20% de carbono. Na Figura 4.8, que é a micrografia da mesma amostra utilizando-se um menor aumento, foram observados aglomerados de grafite. Os pontos identificados como grafite foram investigados com EDS e o difratograma desses pontos confirmou a presença somente do grafite nesses pontos.

Nas pastilhas de alumina com adições de grafite sinterizadas, foram realizadas medidas TL preliminares e foi verificado que a cada irradiação houve um aumento na resposta TL, impedindo a caracterização TL.

Devido a esses resultados abandonou-se a preparação de alumina com grafite e o prosseguimento do trabalho foi feito com alumina sem adições de grafite.

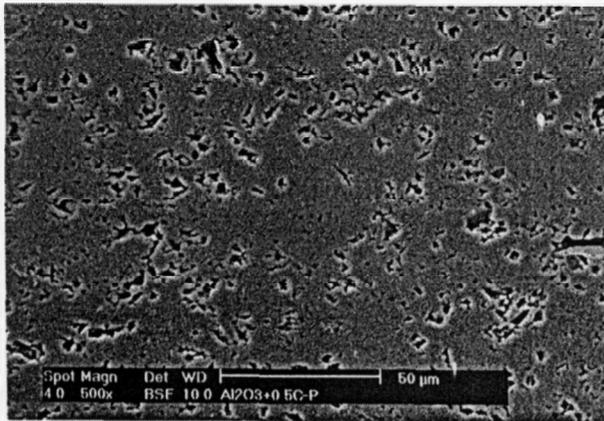


Figura 4.4 Micrografia da pastilha de $\text{Al}_2\text{O}_3+0,5\%C$, polida

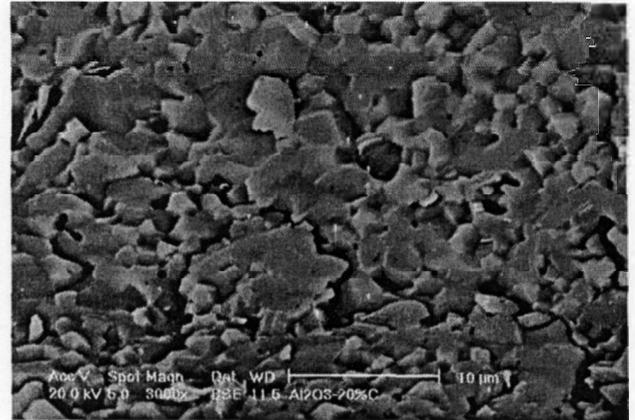


Figura 4.7 Micrografia da pastilha, de $\text{Al}_2\text{O}_3+20\%C$, fraturada

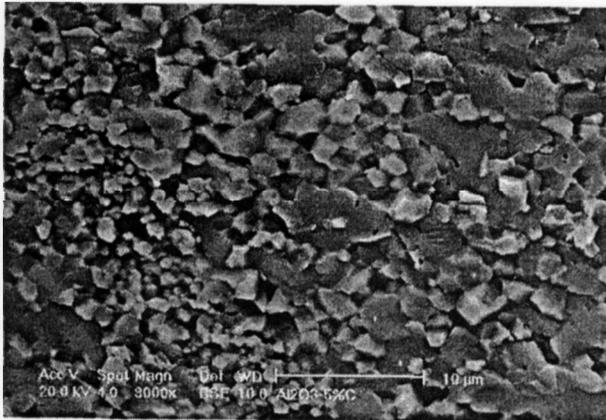


Figura 4.5 Micrografia da pastilha de $\text{Al}_2\text{O}_3+0,5\%C$, fraturada

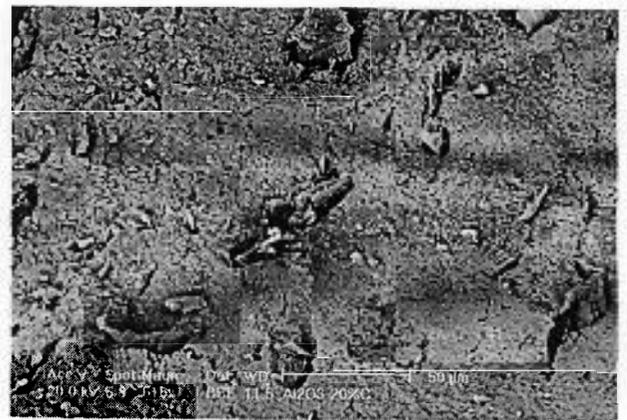


Figura 4.8 Micrografia da pastilha $\text{Al}_2\text{O}_3+20\%C$, fraturada

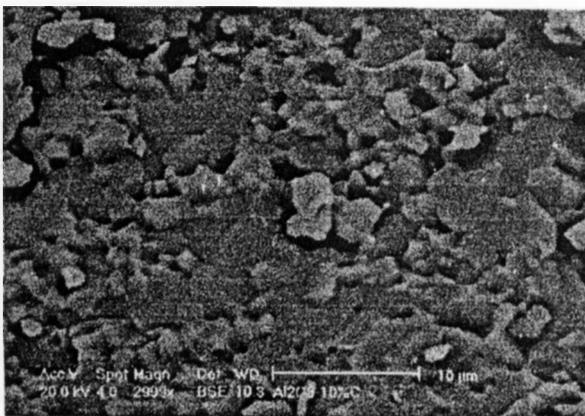


Figura 4.6 Micrografia da pastilha de $\text{Al}_2\text{O}_3+10\%C$, fraturada

Nas amostras de alumina, sinterizadas durante intervalos de tempo de 1, 3, 5, 7 e 10 horas, obteve-se as microestruturas mostradas nas Figuras 4.9, 4.10, 4.11, 4.12, 4.13, respectivamente. A larga distribuição de tamanhos de grãos observada é melhor representada nos histogramas produzidos pelo programa Quantikov^[66].

Ao mesmo tempo que houve o aumento do tamanho dos grãos, mostrado na Tabela 4.3, houve o aumento da densidade para intervalos de tempo maiores de sinterização, como mostrado na Tabela 4.2. Pode ser observado que os poros se agrupam e aumentam em tamanho. Isso foi verificado nas Figuras 4.11 e 4.12, onde os poros se apresentaram maiores em tamanho em relação aos poros das Figuras 4.9 e 4.10.

A partir das imagens obtidas nas amostras analisadas com MEV foi feita a quantificação de grãos que resulta nos histogramas apresentados nas Figuras 4.14, 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18 respectivamente, para as aluminas sinterizadas durante 1, 3, 5, 7 e 10 horas.

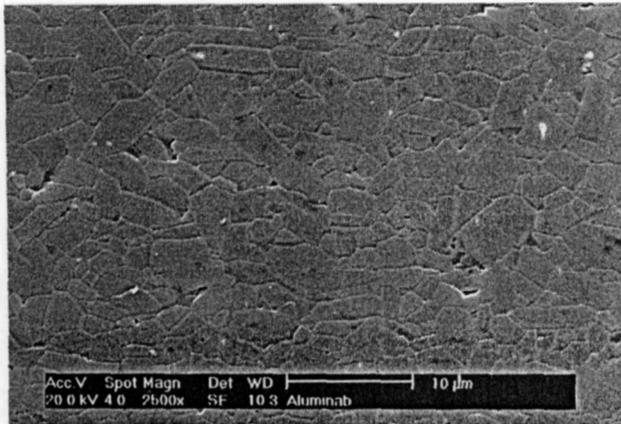


Figura 4.9 Micrografia da pastilha de Al_2O_3 sinterizada por 1 hora

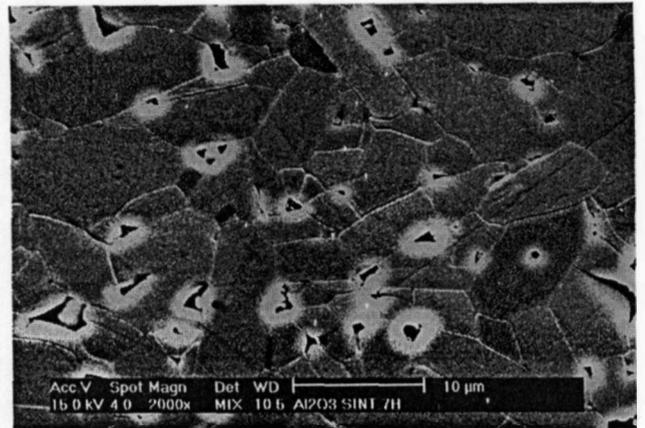


Figura 4.12 Micrografia da pastilha sinterizada por 7 horas

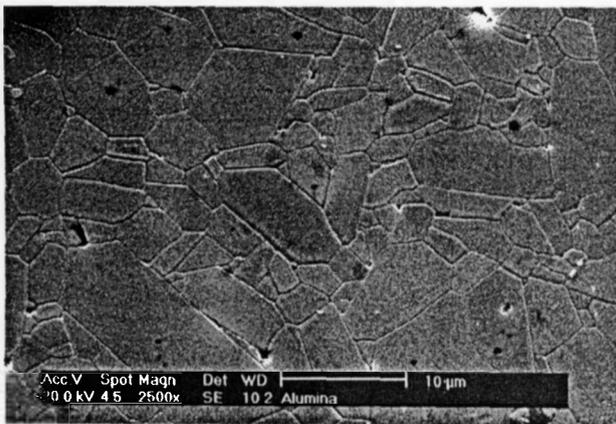


Figura 4.10 Micrografia da pastilha de Al_2O_3 sinterizada por 3 horas

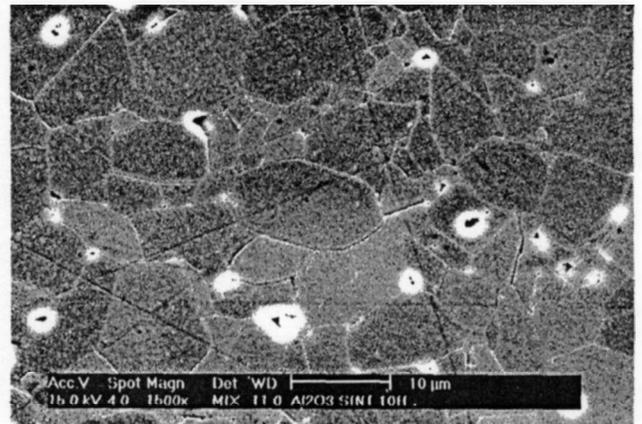


Figura 4.13 Micrografia da pastilha de Al_2O_3 sinterizada por 10 horas



Figura 4.11 Micrografia da pastilha de Al_2O_3 sinterizada por 5 horas

Para a obtenção dos histogramas foram processados um mínimo de 235 e um máximo de 1074 grãos, dependendo do tamanho dos grãos. O tamanho médio de grãos para diferentes amostras é mostrado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Valores medidos de diâmetro médio equivalente de grãos e desvios padrão calculados pelo programa Quantikov

Tempo de sinterização (horas)	1	3	5	7	10
Diâmetro médio de grãos (μm)	1,78 \pm 1,08	2,82 \pm 2,05	2,88 \pm 2,15	2,91 \pm 1,87	3,30 \pm 2,77

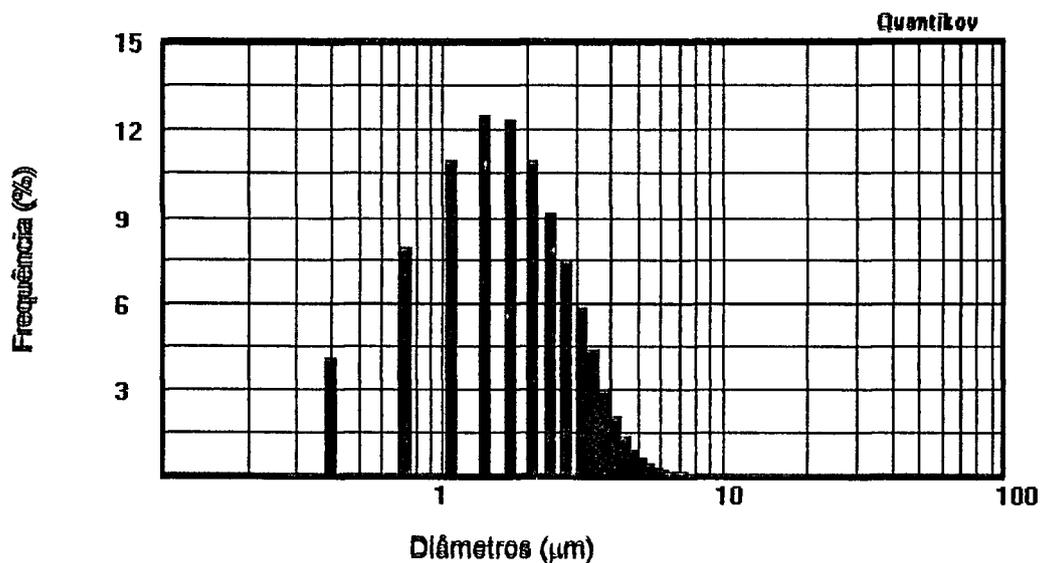


Figura 4.14 Histograma de distribuição de tamanho de grão na pastilha da alumina sinterizada por 1 hora

Nos histogramas das micrografias das amostras sinterizadas durante 1 e 3 horas apresentados nas Figuras 4.14 e 4.15 respectivamente, tem-se uma larga distribuição de diâmetros, podendo ser observado que para as amostras sinterizadas por 3 horas houve aumento do número de grãos com diâmetros de 5 a 10 μm .

Os tamanhos de grãos no histograma da distribuição da pastilha sinterizada por 1 hora variaram de 0,4 a 10,3 μm , enquanto que nas pastilhas sinterizadas por 3 horas variaram de 0,5 a 14,4 μm . O histograma da Figura 4.15 indica um aumento na quantidade de grãos entre 5 e 10 μm .

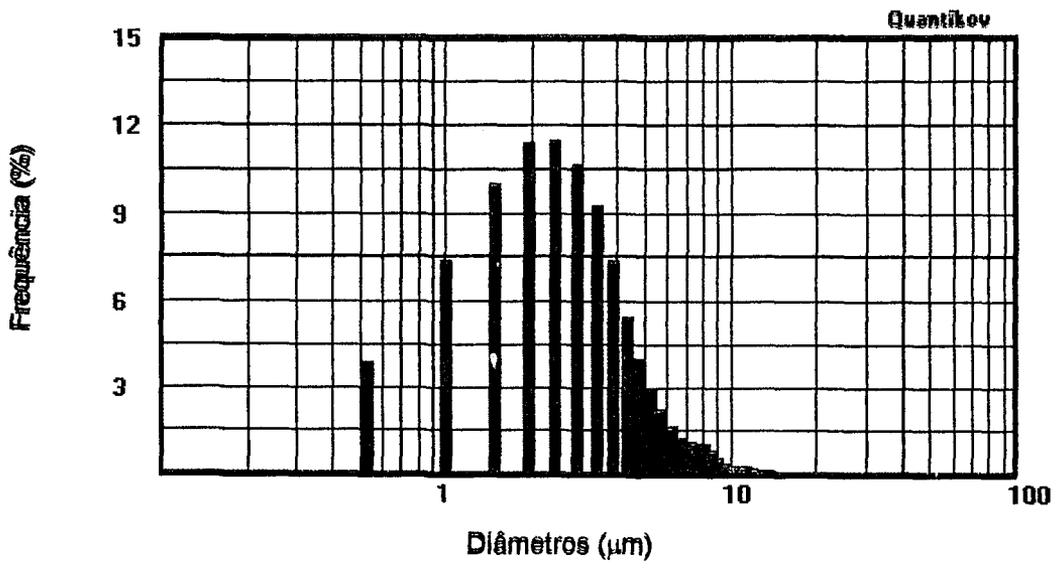


Figura 4.15 Histograma de distribuição de tamanho de grãos na pastilha de alumina sinterizada por 3 horas

O histograma da Figura 4.16 representa a distribuição de tamanhos de grãos para a pastilha sinterizada por 5 horas. Os tamanhos de grãos variaram de 0,44 a 11,1 μm . Houve um aumento de grãos na faixa de 5 a 10 μm . Cerca de 9% dos grãos apresentaram-se com tamanho menor que 2 μm , nesse tempo de sinterização, enquanto que no intervalo de tempo de 3 horas, 31% dos grãos apresentaram tamanho menor que 2 μm .

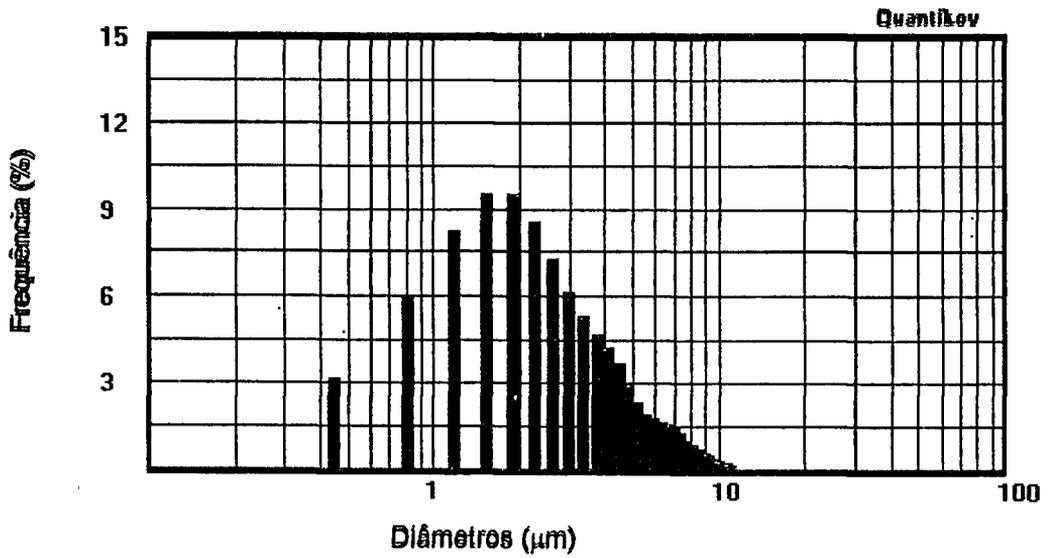


Figura 4.16 Histograma de distribuição de tamanho de grãos da pastilha de alumina sinterizada por 5 horas

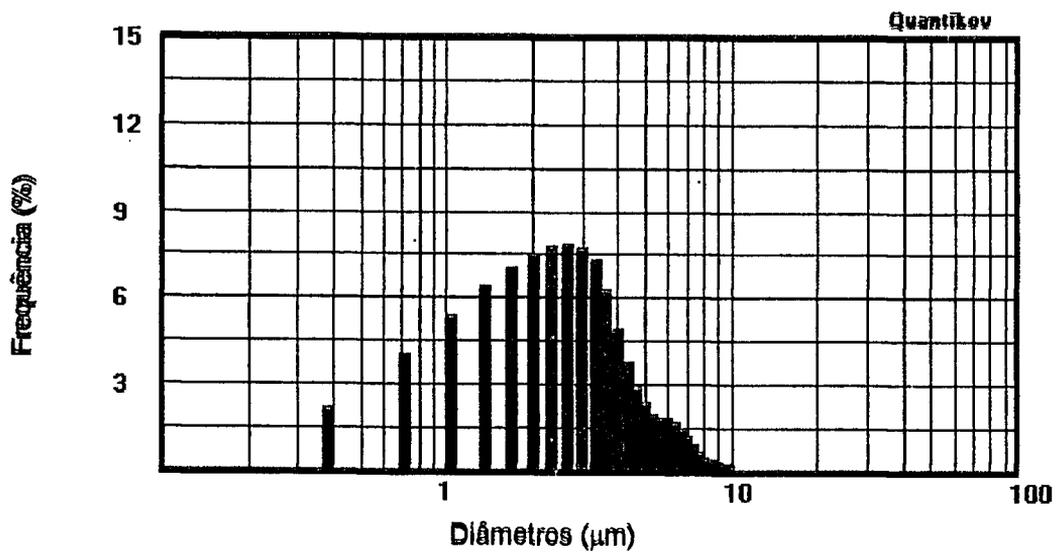


Figura 4.17 Histograma de distribuição de tamanho de grãos da pastilha de alumina sinterizada por 7 horas

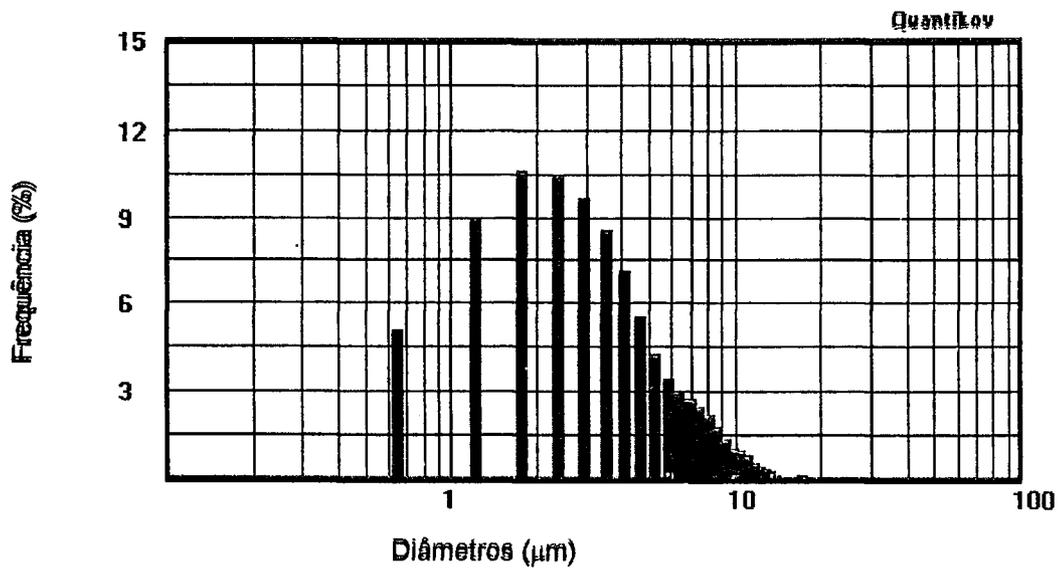


Figura 4.18 Histograma de distribuição de tamanho de grãos da pastilha de alumina sinterizada por 10 horas

No histograma da Figura 4.17 foi observado o aumento da quantidade de grãos com diâmetros acima de $6\mu\text{m}$, indicando o crescimento de grãos nessa faixa de tamanho. Essa tendência não se manteve no histograma da Figura 4.18, onde cerca de 17% dos grãos estão na faixa de 6 a $15\mu\text{m}$.

4.3 Caracterização TL

4.3.1 Reprodutibilidade e calibração individual dos TLDs

A reprodutibilidade da resposta TL nas pastilhas de Al_2O_3 sinterizadas por 1, 3, 5, 7 e 10 horas e dos TLDs foi determinada após irradiação na fonte de ^{60}Co no irradiador construído no IPEN. Os TLDs foram irradiados com uma dose absorvida no ar de 50 mGy. Os TLDs 500 (monocristalinos) também foram testados nas mesmas condições. As medidas foram feitas dez vezes sob condições idênticas para se determinar o fator de calibração individual e a reprodutibilidade de sua resposta. O fator de calibração individual de cada TLD foi obtido pelo quociente entre o valor da exposição recebida nas 10 irradiações e a média das respostas, para estas irradiações. A reprodutibilidade é dada, em termos percentuais, pelo desvio padrão relativo. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 Reprodutibilidade das pastilhas sinterizadas

<i>Material</i>	<i>Densidade (g/cm³)</i>	<i>Diâmetro equiv. (μm)</i>	<i>Reprodutibilidade de resposta TL (%)</i>
Al ₂ O ₃ (1h, 1650° C, ar)	3,73	1,78	3,5
Al ₂ O ₃ (3h, 1650° C, ar)	3,76	2,82	3,0
Al ₂ O ₃ (5h, 1650° C, ar)	3,80	2,88	8,4
Al ₂ O ₃ (7h, 1650° C, ar)	3,80	2,91	9,6
Al ₂ O ₃ (10h, 1650° C, ar)	3,88	3,3	29,3
TLD 500			1,72

Nas pastilhas de alumina utilizando-se tempos de 1 e 3 horas de sinterização pode ser observado que a reprodutibilidade da emissão TL apresentou pequena alteração. O resultado obtido foi considerado aceitável para dosimetria TL.

Com o aumento do tamanho de grãos era esperado uma melhora nas propriedades TL [3]. A melhora nas propriedades TL poderia ocorrer, levando-se em conta que tamanho de grãos maiores diminuem o número de interferências causadas pelos contornos de grãos na radiação. Estudos demonstram que há uma

melhora de emissão TL relacionada a tamanhos crescentes de grãos ^[3].

No entanto, a partir dos tempos de sinterização de 5 horas, constatou-se que a reprodutibilidade das medidas TL das amostras piora, contrariando o comportamento esperado com aumento do tamanho de grãos. Um dos mecanismos de sinterização no estado sólido é o de movimentação da massa por meio de aniquilação de vacâncias no material, esse efeito foi mais significativo do que o aumento no tamanho de grão e o que se pode observar foi uma piora crescente na reprodutibilidade das medidas TL com maiores tempos de sinterização.

4.3.2 Curvas de Emissão TL

As curvas de emissão TL foram obtidas irradiando-se as pastilhas de alumina sinterizada por 1 e 3 horas com radiação gama do ⁶⁰Co, com uma dose absorvida no ar de 50 mGy. O pico principal de emissão ou pico dosimétrico para estes materiais foi obtido a cerca de 200°C. A curva mostrada na Figura 4.19 foi obtida para a pastilha sinterizada por 1 hora.

As curvas obtidas são similares às curvas encontradas para a alumina monocristalina na literatura apresentando o pico

dosimétrico na mesma posição, indicando que pode ser associado ao mesmo tipo de defeito no cristal.

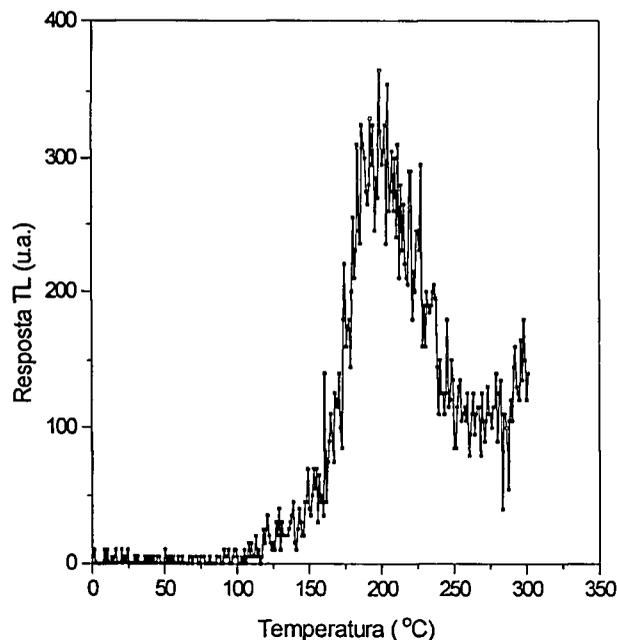


Figura 4.19 Curva de emissão da alumina sinterizada por 1 hora a 1650°C, irradiada com uma dose absorvida no ar de 0,05 Gy

4.3.3 Curva de Resposta TL em Função da Dose

As pastilhas sinterizadas de Al_2O_3 por 1 e 3 horas foram expostas à radiação gama do ^{60}Co no intervalo de 0,01 a 100 Gy.

Os resultados obtidos para as pastilhas sinterizadas por 1 e 3 horas são mostrados na Figura 4.20. Foram utilizadas quatro amostras de cada material para este estudo, sendo que cada ponto experimental (dose) representa a média das leituras.

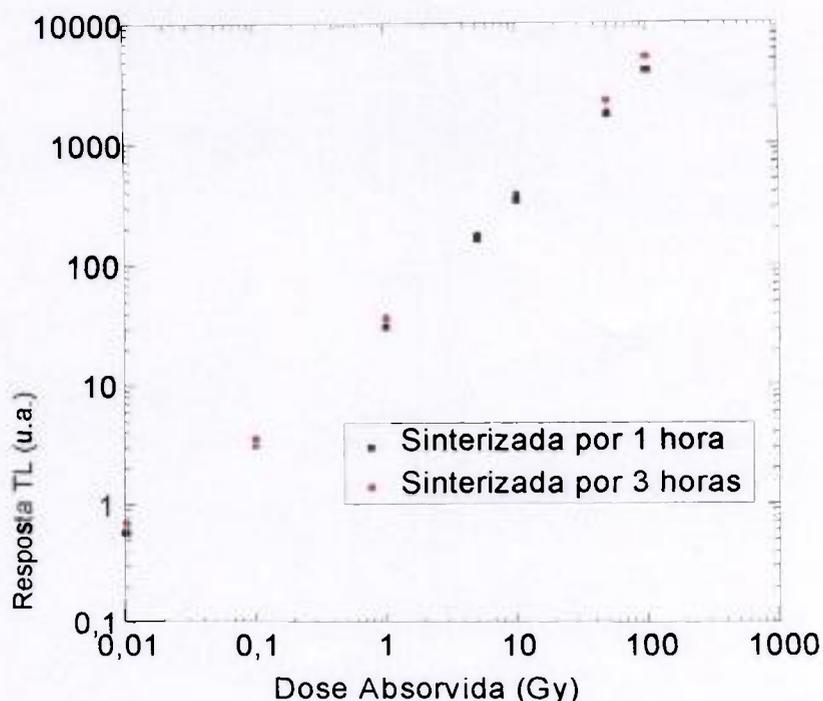


Figura 4.20 Resposta TL em função da dose de ^{60}Co absorvida no ar para as pastilhas de Al_2O_3 sinterizadas por 1 e 3 horas

Na Figura 4.20 observa-se um comportamento supralinear para as amostras de Al_2O_3 em função da dose absorvida. As incertezas associadas às medidas foram de no máximo de 11,0%.

Obteve-se também a resposta TL das pastilhas de Al_2O_3 sinterizadas em função da dose absorvida, quando estas foram expostas a fótons do acelerador linear modelo Clinac 600C. O resultado obtido é mostrado na Figura 4.21. Foram utilizadas três amostras de cada condição de sinterização para este estudo, sendo que cada ponto representa a média das leituras. O intervalo de doses absorvidas utilizado foi de 0,25 a 1Gy. Observa-se um comportamento supralinear em função da dose absorvida,

semelhante ao resultado obtido anteriormente, sendo as incertezas associadas às medidas de no máximo 13%. Esta curva de calibração foi feita contra uma câmara de ionização cilíndrica calibrada nas condições de referência para feixes de fótons de radioterapia. O campo de irradiação é de $10 \times 10 \text{ cm}^2$, na profundidade de "build-up" de acrílico de 1,3 cm e distância foco-superfície de 100 cm.

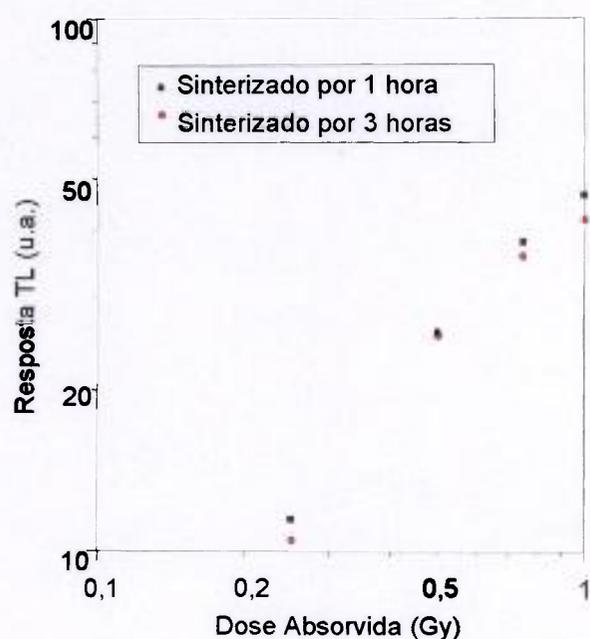


Figura 4.21 Resposta TL em função da dose absorvida no ar para as pastilhas sinterizadas de Al_2O_3 irradiadas no acelerador Clinac 600C do Hospital das Clínicas

4.3.4 Decaimento Térmico

As pastilhas de Al_2O_3 sinterizadas por 1 e 3 horas foram irradiadas com uma dose absorvida de 50 mGy (^{60}Co), e o decaimento térmico foi estudado até 60 dias após a irradiação. A

resposta TL apresentou um decréscimo de 6,0% após 3 horas da irradiação, e 15,0% após 24 horas. Após mais dois dias da irradiação foi observado um decaimento de 1,5%.

4.3.5 Limite Mínimo Detectável

O limite mínimo detectável foi determinado estudando-se a variação na resposta TL de pastilhas não irradiadas. As pastilhas não irradiadas foram medidas 10 vezes, sempre sob as mesmas condições experimentais, isto é, tratamento térmico a 400 °C durante 1 hora, seguindo-se a leitura TL. Define-se o limite mínimo detectável como sendo igual a três vezes o desvio padrão da leitura das pastilhas não irradiadas. Para as pastilhas de Al_2O_3 sinterizadas por 1 e 3 horas o valor encontrado foi de 1mGy.

4.3.6 Dependência Energética

O estudo da dependência energética foi feito irradiando-se as amostras de alumina sinterizada por 1 hora com feixes de raios-X para Radioterapia, no ar, à distância de 50 cm do foco do tubo de raios-X. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 4.22. Pode-se observar um incremento da resposta TL em função da energia da radiação, sendo a dependência energética de 58%.

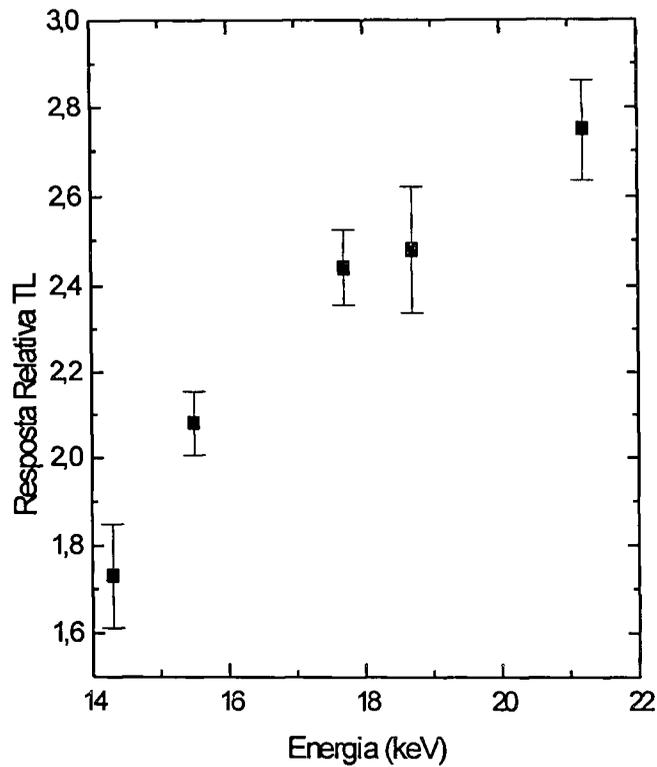


Figura 4.22 Dependência energética das pastilhas de alumina sinterizada por 1 hora com radiação X, nível Radioterapia

O estudo da dependência energética foi também realizado utilizando-se feixes de elétrons de 6 a 20 MeV, e fótons de 6 e 18 MeV de um acelerador linear. Os resultados obtidos são mostrados nas Tabelas 4.5(a) e 4.5(b) respectivamente.

Tabela 4.5(a) Dependência energética das pastilhas de alumina para elétrons, irradiações feitas no Hospital das Clínicas.

Energia (MeV)	Resposta TL (u.a.)	
	Al_2O_3 sinterizada por 1 hora	Al_2O_3 sinterizada por 3 horas
6	$32,68 \pm 0,14$	$36,31 \pm 0,07$
9	$45,40 \pm 0,07$	$43,23 \pm 0,06$
13	$46,73 \pm 0,19$	$44,48 \pm 0,09$
17	$46,10 \pm 0,19$	$47,23 \pm 0,09$
20	$48,40 \pm 0,14$	$47,72 \pm 0,07$

Tabela 4.5(b) Dependência energética das pastilhas de alumina para fótons de 6 e 18 MeV, irradiações no Hospital das Clínicas.

Energia (MeV)	Resposta TL (u.a.)	
	Al_2O_3 sinterizada por 1 hora	Al_2O_3 sinterizada por 3 horas
6	$47,35 \pm 0,35$	$41,45 \pm 0,21$
18	$39,56 \pm 0,05$	$39,79 \pm 0,13$

Observa-se um aumento da resposta TL em função da energia dos elétrons. A dependência energética é mostrada na tabela 4.5(a).

Para as medidas realizadas com fótons o material apresentou uma diminuição de dependência com o aumento da energia. A dependência da emissão TL observada com fótons foi decrescente para energias maiores e também decrescente com maiores tempos de sinterização. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.5(b).

5 CONCLUSÕES

- O método de obtenção e as condições experimentais utilizadas para as pastilhas de alumina com adições de grafite não foram adequados para obter a dopagem da alumina, conseqüentemente não apresentou propriedades dosimétricas.
- As condições experimentais utilizadas para a sinterização das pastilhas de alumina permitiram a obtenção de pastilhas com alta densidade relativa e com uma larga distribuição de tamanhos de grão. A variação de tempo de sinterização de 1 a 10 horas a 1650°C levou a tamanhos médios de grãos de alumina de $1,78\mu\text{m}$, $2,82\mu\text{m}$, $2,88\mu\text{m}$, $2,91\mu\text{m}$ e $3,3\mu\text{m}$ respectivamente.
- Medidas de reprodutibilidade da emissão TL das pastilhas de alumina sinterizadas em diferentes tempos mostraram que aquelas sinterizadas por 1 e 3 horas apresentaram resultados satisfatórios para dosimetria. As pastilhas sinterizadas por 3, 7 e 10 horas mostraram baixa reprodutibilidade da resposta TL, piorando com o aumento do tempo de sinterização.

- A curva de emissão TL das pastilhas de alumina sinterizada apresenta pico principal de emissão em torno de 200°C, ou seja, na mesma posição do pico de alumina monocristalina.
- As pastilhas de alumina sinterizadas por 1 e 3 horas, apresentaram um comportamento supralinear em relação à resposta TL na faixa de 0,01 a 100Gy.
- As pastilhas de alumina sinterizadas por 1 e 3 horas apresentam uma forte dependência energética maior que 50%.
- A piora nas características dosimétricas das pastilhas sinterizadas a 1650°C para intervalos de tempo superiores a 3 horas é atribuída à constante aniquilação de vacâncias da rede da alumina, anulando o possível efeito benéfico do aumento do tamanho de grão.

6 REFERÊNCIAS

1. MCKEEVER S.W.S., MOSCOVITCH M., TOWNSEND P.D., ***Thermoluminescence Dosimetry materials: properties and uses.*** Ashford : Nuclear Technology Publishing, 1995.
2. MAHESH K., WENG P.S., FURETTA C., ***Thermoluminescence in solids and its applications.*** Ashford : Nuclear Technology Publishing , 1989.
3. MCKEEVER S.W.S., ***Thermoluminescence of Solids.*** London : Cambridge, 1985.
4. HOROWITZ Y.S., MAHAJNA S., ROSENKRANTZ M., YOSSIAN D., Unified theory of gamma and heavy charged particle TL supralinearity: the track/defect interaction model. ***Radiat. Prot. Dosim.***, v.65, n.1-4, p.7-12, 1996.
5. GAMBOA DeBUEN I., BUENFIL A.E., RODRIGUES-VILLAFUERTE M., RUIZ C.G., ZÁRATE-MORALES A., BRANDAN M.E., Supralinearity in the response of TLD-100 to 5,3 MeV alpha particles. ***Radiat. Prot. Dosim.***, v.65, n.1-4, p.13-16, 1996.

6. ORESEGUN M., LEHERON J., MACCIA C., PADOVANI R., VANO E., Radiation Protection and quality assurance in diagnostic radiology - an IAEA coordinated research project in Asia and Eastern Europe. *Appl. Radiat. Isot.*, v.50, p.271-276, 1999.
7. MENDOZA A. D., GONZALEZ P. M., RODRIGUES L. V., CASTANO V.M., Gamma radiation induced thermoluminescence of Fe doped silica gels. *J. Mat. Sci-mat. Electr*, v.10, n.9, p. 623-625, 1999.
8. TRUSCOTT A.J., DULLER G.A.T., BOTTER-JENSEN L., MURRAY A.S., WINTLE A.G., Reproducibility of optically stimulated luminescence measurements from single grains of Al₂O₃:C and annealed quartz. *Radiat. Meas.*, v.32, p.447-451, 2000.
9. STENGER V., OSVAY M., TORDAY Z.S., PAPP Z., Electrochemically produced alumina-on-aluminium alloys as gamma and electron dosimetry. *Nucl. Instr. Meth.*, v.A299, p.702-707, 1990.

10. GLASGOW G.P., EICHLING J., YODER R. CRAIG, Observations on personnel dosimetry for radiotherapy personnel operating high-energy linacs. *Health Phys.*, v.50, n.6, p.789-795, 1986.
11. DOBSS J., BARRETT A., AHS D., *Practical Radiotherapy Planning*, 3 ed., New York : Oxford University Press Inc., 1999.
12. PROKIÉ M., BOTTER-JENSEN L., Comparison of main thermoluminescent properties of some TL doseimeters. *Radiat. Prot. Dosim.*, v.47, n.1/4, p.195-199, 1993.
13. KLEMIC G. A., AZZIZ N., MARINO S. A., The neutron response of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, LiF:Mg,Cu,P and LiF:Mg,Ti TLDs. *Radiat. Prot. Dosim.*, v.65, n.1/4, p.221-226, 1996.
14. MOSCOVICH M., TAWIT R.A., SVINKIN M., Light induced fading in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Radiat. Prot. Dosim.*, v.47, n.1/4, p.251-253, 1993.
15. BERGER C.D., GUPTA V.P., HUDSON C.G., PRYOR K.H., STEVENSON D.A., YODER R.C., Criteria for performing multiple dosimetry. *Health Phys.*, v.69, n.4, p.570-576, 1995.

16. HAN H.J., REECE W.D., KIM C.H., Improved estimates of effective two optimal anisotropic responding dosimeter. *Health Phys.*, v.77, n.5, p.536-540, 1999.
17. LEUNENS, VAN DAM J., DUTREI A., SHUEREN V., Quality assurance in radiotherapy by in vivo dosimetry.2.Determination of the absorbed dose. *Radiat. Prot. Dosim.*, v.10, p.73-87, 1990.
18. CAMERON J.R., SUNTHARALINGAM N., KENNEY G.N., *Thermoluminescent Dosimetry*. London : Wisconsin University Press,1968.
19. NAMBI K.S.V., Thermoluminescence: its understanding and applications, São Paulo, 1977 (IEA-Pub.-53).
20. MCKEEVER S.W.S., CHEN R., Luminescence models. *Radiat. Meas.*, v.27, n.5/6, p.625-661, 1997.
21. KORTOV V.S., MILMAN I.I., NIKIFOROV S. V., Specific features in the kinetics of thermally stimulated luminescence of α -Al₂O₃ crystals containing defects. *Phys. Stat. Sol.*, v.39, n.2, p.1369-1373, 1997.

22. AKSELROD M.S., LARSEN N. A., WHITHEY V., MCKEEVER S.W.S., Thermal quenching of F-center luminescence in α - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$. *J. Appl. Phys.*, v.84, n.6, p.3364-3373, 1998.
23. MILMAN I.I., KORTOV V.S., NIKIFOROV S.V., An interactive process in the mechanism of the thermally stimulated luminescence of anion-defective α - Al_2O_3 crystals. *Radiat. Meas.*, v.29, n.3/4, p.401-410, 1998.
24. KORTOV V.S., PUSTOVAROV V.A., SYRDO A.I., ZOLOTAREV K.V., The energy response of TLD 500 thermoluminescence detectors over range of 12-45 KeV under synchrotron radiation. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.A*, v.405, p.289-291, 1998.
25. BARSOUM M., *Fundamentals of Ceramics*. McGraw-Hill, 1997.
26. KRISTIANPOLLER N., REHAVI A., SHMILEVICH A., WEISS D., CHEN R., Radiation effects in pure and doped Al_2O_3 crystals. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, v.141, p.343-346, 1998.

27. PRADHAN A.S., In: Proc. Nat. Conf. Lum. and its Appl., Oct.13-15, 1997, Raipur, India, Editors Bhushan S. and Dewangan P.K., Allied Publishers, p.83, 1997.
28. HOROWITZ Y.S., Choice of thermoluminescent materials/configurations based on figure of Merit. *Radiat. Prot. Dosim.*, v.42, n.1, p.3-4, 1992.
29. GITSEN W.H. *Alumina as a Ceramic Material*. Columbus, Ohio: The American Ceramic Society Inc., 1970.
30. HUBNER E.D.H., *Alumina: Processing, Properties and Applications*. Heidelberg : Spring-Verlag, 1984.
31. CHIANG Y.M., BIRNIE D.P., KINGERY W.D. *Physical Ceramics, Principles for Ceramic Science and Engineering*. John Wiley & Sons., 1999.
32. KOTOMIN E.A., STASHANS A., KANTOROVICH L.N., LIFSHITZ A.I., POPOV A.I., TALE I.A., Calculations of the geometry and optical properties of F_{Mg} centers and dimer (F_2 -type) centers in corundum crystals. *Phys. Rev. B*, v.51, n.14, p.8770-8778, 1995.

33. TALE I., PITERS T.M., FLORET B.M., SALAS P.R., ACEVES R., SPRINGS M., Optical properties of complex anion vacancy centres and photo-excited electronic process in anion defective α -Al₂O₃. *Radiat. Prot. Dosim.* v.65, n.1/4, p.235-238, 1996.
34. LEE K.H., CRAWFORD JR J.H., Luminescence of F center in sapphire. *Phys. Rev. B*, p.3217-3221, 1979.
35. MUSK J. H., Time-dependent and light-induced fading in Victoreen model 2600-80 aluminium oxide thermoluminescence dosimeters. *Radiat. Prot. Dosim.* v.47, n.1/4, p.247-249, 1993.
36. SCHELL H.J., Historical aspects of crystal growth technology. *J. Crystal Growth*, v.211, p.1-12, 2000.
37. USSR Inventor's Certificate No 1072461.
38. USSR Inventor's Certificate No 993728.
39. AKSELROD M.S., KORTOV V.S., GORELOVA E.A., Preparation and properties of α -Al₂O₃. *Radiat. Prot. Dosim.* v.47, n.1/4, p.159-164, 1993.

40. AKSELROD M.S., KORTOV V.S., GOTLIB V.I., Highly sensitive thermoluminescent anion defective α -Al₂O₃ single crystal detectors. *Radiat. Prot. Dosim.* n.32, p.15-20, 1990.
41. KORTOV V.S., MILMAN I.I., KIRPA V.I., KESZ J. Some features of α -Al₂O₃ dosimetric thermoluminescent crystals. *Radiat. Prot. Dosim.* v.55, n.4, p.279-283, 1994.
42. KORTOV V.S., MILMAN I.I., KIRPA V.I., KESZ J. Some features of α -Al₂O₃ dosimetric thermoluminescent crystals. *Radiat. Prot. Dosim.* v.55, n.4, p.279-283, 1994.
43. AKSELROD M.S., KORTOV V.S., Thermoluminescent and exoemission properties of new high-sensitivity TLD α -Al₂O₃:C crystals. *Radiat. Prot. Dosim.* v.33, n.1/4, p.123-126, 1990.
44. MOSCOVITCH M., KAUFMAN M.M, RODGERS J.E., NIROOMAND-RAD A., Ultra low dose (100nGy-100mGy) response of α -Al₂O₃:C. *Radiat. Prot. Dosim.* v.47, n.4, p.453-456, 1995.

45. SPRINGIS M., KULIS P., VEISPALS A., TALE I., Photo and thermostimulated processes in α -Al₂O₃. *Radiat. Meas.* v.24, n.4, p.453-456, 1995.
46. MARKEY B.G., COLYOTT L.E., MCKEEVER S.W.S., Time resolved optically stimulated luminescence from α -Al₂O₃:C. *Radiat. Meas.* v.24, n.4, p. 457-463, 1995.
47. PÊTEL F., IACCONI P., BINDI R., LAPRAZ D., BREUIL P., Simultaneous detection of thermostimulated luminescence and exoelectronic emission between 77 and 650K : application. *Radiat. Prot. Dosim.* v.65, n.1/4, p.247-250, 1996.
48. AKSELROD M. S., LUCAS.C., POLF J.C., MCKEEVER S.W.S., Optically stimulated luminescence of Al₂O₃. *Radiat. Meas.* v.29, n.3/4, p. 391-399, 1998.
49. TOIVONEN M.J., Improving the accuracy of TLD systems in clinical applications. *Radiat. Prot. Dosim.* v.47, n.1/4, p.497-503, 1993.

50. ICRU International Commission on Radiation Units and Measurements, Determination of absorbed dose in a patient irradiated by means of X or gamma rays in radiotherapy procedures. Report 24, ICRU Publications, Washington, D.C., 1976.
51. WHO World Health Organization quality assurance in radiotherapy. WHO, Geneva, 1988.
52. KORTOV V., MILMAN I., Some new data on thermoluminescence properties of dosimetric α -Al₂O₃ crystals. *Radiat. Prot. Dosim.* v.65, n.1/4, p.179-184, 1996.
53. LUCAS A.C., AKSELROD M.S., The determination of dose as a function of depth by deconvolution of the glow curve using thick TL dosimeters. *Radiat. Prot. Dosim.* v.66, n.1/4, p.57-62, 1996.
54. KITIS G., CHARANLABOUS S., TUY J.W.N., The dose response function of α -Al₂O₃:C under isothermal decay conditions. *Radiat. Prot. Dosim.* v.65, n.1/4, p.239-242, 1996.

55. EMFIETZOGLOU D., MOSCOVITCH M., Phenomenological study of light induced effects in α -Al₂O₃:C. *Radiat. Prot. Dosim.* v.65, n.1/4, p.259-262, 1996.
56. KORTOV V.S., MILMAN I.I., NIKIFOROV S. V., Specific features in the kinetics of thermally stimulated luminescence of α -Al₂O₃ crystals containing defects. *Phys. Stat. Sol.* v.39, n.2, p.1369-1373, 1997.
57. SILVA H., The effect of grain size and teflon matrix on the energy dependence of thermoluminescent dosimeters. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* v.40, n.2, p.109-116, 1989.
58. ZANELLI G.D., The effect of particle size on the thermoluminescence of Lithium Fluoride. *Phys. Med. Biol.* v.13, n.3, p.393-399, 1968.
59. BENABDESSELAM M., IACCONI P., LAPRAZ D., Characterisation of a clothing material for gamma dosimetry in mixed neutron-gamma fields. *Radiat. Prot. Dosim.* v.70, n.1/4, p.393-399, 1997.
60. ROCHA F.D.G., CALDAS L., BRESSIANI J.C., SILVA M.R.O.O., Al₂O₃ sintered pellets for dosimetry at radiotherapy level. In : The 10th International Congress of

The International Radiation Protection Association, May 14-19, 2000, Hiroshima. *Proceedings*...Hiroshima, 2000 p.201.

61. AKSELROD M.S., ODEGOV A.L., DURHAM J.S., Aluminium oxide exoelectron dosimetry. *Radiat. Prot. Dosim.*, v.54, n.3/4, p.353-356, 1994.
62. KINGERY W.D., BOVEN H.K., UHLMANN D.R., *Introduction to ceramics*. 2 ed, Cambridge : John Wiley & Sons, 1976.
63. GERMAN R.M., *Powder Metallurgy Science*. Princeton : Metal Powder Industries Federation, 1994.
64. BRANCH C. J., KEARFOTT K.J., Positional glow curve for thermoluminescent detector (TLD) system design. *Nucl. Instr. Meth.* v.A, n.422, p.638-642, 1999.
65. CARBONE T. J., Production Processes, Properties, and Applications for calcined and High-Purity Aluminas. *Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook*. Ohio: The American Ceramic Society, p. 99-107, 1990.
66. REED J.S. *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*. New York : John Wiley & Sons., 1988.

67. PINTO L.M., BRESSIANI J.C., Quantificação de micropartículas com o analisador microestrutural Quantikov, In : CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS, 1994. *Proceedings...* v.3 , p.247-252, 1994.