

---

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA**  
**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**DESENVOLVIMENTO DE UM DOSÍMETRO TERMOLUMINESCENTE DE**  
 **$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS FÍSICOS**

**BARBARA M RZYSKI**

**Tese apresentada ao Instituto de**  
**Pesquisas Energéticas e Nucleares como**  
**parte dos requisitos para a obtenção do**  
**grau de "Doutor em Ciências - Área de**  
**Tecnologia Nuclear"**

**Orientador Dr Spero P Morato**

**São Paulo**  
**1982**

---

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia  
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Desenvolvimento de um Dosímetro Termoluminescente de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm  
Produção, Caracterização e Estudos Físicos

BARBARA M RZYSKI

Tese apresentada ao Instituto de  
Pesquisas Energéticas e Nucleares  
como parte dos requisitos para a  
obtenção do grau de Doutor em  
Ciências - Área de Tecnologia Nu-  
clear

Orientador Dr SPERO P MORATO

539 12 08  
R999d

SÃO PAULO  
1982

---

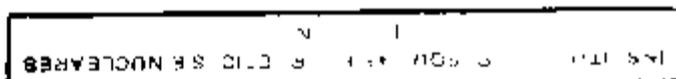
---

Desejo manifestar meu reconhecimento ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo por ter-me proporcionado a oportunidade de desenvolver o presente trabalho

Sou grata ao Doutor K.S V Nambi de Bhabha Atomic Research Center - Índia que sugeriu o tema que deu origem a este estudo, ao Doutor Spero P Morato pela dedicada orientação, ao Doutor G Vicentini do Instituto de Química da Universidade de São Paulo que gentilmente cedeu as terras raras ensaiadas no presente trabalho e ao Doutor Sadao Isotani do Instituto de Física da Universidade de São Paulo pelas discussões e sugestões referentes à espectroscopia de RPE

Agradeço ainda aos Centros do IPEN que colaboraram comigo na parte experimental, permitindo o uso de alguns dos equipamentos necessários à pesquisa.

Barbara M Rzycki  
São Paulo, 1982



## SUMÁRIO

RESUMO	1
ABSTRACT	11

### CAPÍTULO 1

1 - INTRODUÇÃO	1
1 1 - Considerações sobre o $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	3
1 2 - Objetivos do presente trabalho	4

### CAPÍTULO 2

2 - MATERIAL, TÉCNICAS DE IRRADIAÇÃO E DE MEDIDAS	7
2 1 - Produção do $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	7
2 1 1 - Preparação	7
2 1 2 - Cadinhos e técnicas de esfriamento	10
2 1 3 - Vidros de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	12
2 1 4 - Caracterização do material no estado policristalino e vítreo	13
2 1 5 - Amostras de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ na forma de pó	16
2 1 6 - Preparação de pastilhas de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	16
2 2 - Técnicas de irradiação	17
2 2 1 - Aparelho de raios X	17
2 2 2 - Fontes de $^{60}\text{Co}$	18
2 3 - Técnicas de medidas	21
2 3 1 - Espectrofotômetro	21
2 3 2 - Espectrofotofluorômetro	22
2 3 3 - Espectrômetro de RPE	24
2 3 4 - Emissão óptica estimulada termicamente (TL)	27
2 3 5 - Analisador de espectros de emissão TL	30

### CAPÍTULO 3

3 - MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA ÓPTICA E DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA DE ELÉTRON	32
3 1 - Considerações sobre vidros e o $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ vítreo	32

3 2 - Medidas de Absorção Óptica	39
3 2 1 - Dependência da absorção óptica com a dose de radiação gama	42
3 2 2 - Influência do tratamento térmico na amostra	49
3 3 - Medidas de Fluorescência	51
3 3 1 - Dependência da emissão fluorescente com a dose de radiação gama	57
3 3 2 - Dependência da emissão fluorescente com o tratamento térmico	59
3 4 - Discussão dos resultados da espectrometria óptica	60
3 5 - Medidas de Ressonância Paramagnética de Elétron	67
3 5 1 - Dependência do sinal de RPE com a dose de radiação gama	71
3 5 2 - Dependência do sinal de RPE com o tratamento térmico	72
3 5 3 - Discussão dos resultados de RPE	73

#### CAPÍTULO 4

4 - LUMINESCÊNCIA ESTIMULADA TERMICAMENTE	77
4 1 - Finalidade	77
4 2 - Efeito das impurezas nas curvas de emissão TL e nos espectros de emissão TL	78
4 2 1 - Curvas de emissão TL	78
4 2 2 - Espectros de emissão TL	84
4 3 - Efeito da concentração de impureza de terra rara e do tratamento térmico na emissão TL	91
4 3 1 - Efeito da concentração da terra rara	91
4 3 2 - Efeito do tratamento térmico, prévio à irradiação, na resposta TL	95
4 4 - Análise da curva de emissão TL	99
4 4 1 - Forma da curva de emissão TL entre 250°C e 400°C	99
4 4 2 - Efeito da exposição aos raios X e gama	99
4 4 3 - Intensidade TL em função da dose de radiação	100
4 4 4 - Decaimento dos picos de emissão TL à temperatura ambiente	104

4 5 - Avaliação da energia de ativação e da ordem de cinética	105
4 5 1 - Determinação da energia de ativação para o pico dosimétrico	105
4 5 2 - Resultados obtidos para o $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Tm, em pó, policristalino, no cálculo dos parâmetros E, s e $\lambda$	108
4 6 - Dependência com a energia da radiação incidente	117
4 7 - Discussão dos resultados	119

#### CAPÍTULO 5

5 - O ELEMENTO DE DOSÍMETRO DE $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Tm	122
5 1 - Introdução	122
5 2 - Granulometria do pó de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Tm utilizado	122
5 3 - Método de prensagem	123
5 4 - Sinterização	124
5 5 - Tratamento térmico	125
5 6 - Curvas de emissão TL	125
5 7 - Dependência com a energia da radiação incidente	127
5 8 - Dependência com o ângulo de incidência da radiação	129
5 9 - Dependência com a dose de radiação incidente	131
5 10 - Observações de caráter geral	132
5 10 1 - Desvanecimento da resposta TL	132
5 10 2 - Higroscopicidade	133
5 10 3 - Coloração	134
5 10 4 - Resistência mecânica	134
5 10 5 - Reutilização	134
5 11 - Discussão dos resultados	135

#### CAPÍTULO 6

6 - CONCLUSÕES	139
APÊNDICE A	145
APÊNDICE B	152
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	153

Desenvolvimento de um Dosímetro Termoluminescente de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm  
Produção, Caracterização e Estudos Físicos

Barbara M. Rzycki

Resumo

Com a finalidade de se desenvolver um material que apresentasse as propriedades necessárias para a produção de um dosímetro de radiação de estado sólido foi estudado no presente trabalho, o tetraborato de lítio impurificado com túlio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm). Este material apresenta o efeito termoluminescente (TL) e foi produzido em laboratório nas formas policristalina e vítrea. Várias técnicas foram utilizadas para a caracterização deste material: absorção óptica, fluorescência, ressonância paramagnética e termoluminescência. Com todas elas estudou-se o comportamento do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  e da impureza com a dose de radiação e a reversão, por aquecimento, do efeito da radiação. Determinou-se a presença da impureza de Tm através da caracterização óptica das transições eletrônicas (absorção e emissão) do  $\text{Tm}^{3+}$  bem como pela redução por irradiação da valência do  $\text{Tm}^{3+}$  para  $\text{Tm}^{2+}$ . Isto foi confirmado indiretamente por medidas magnéticas (RPE) através do aumento do número de buracos criados por irradiação e que são estabilizados pela presença do  $\text{Tm}^{3+}$  que é uma armadilha para elétrons. No sentido de se maximizar a sensibilidade do material à radiação determinou-se em 2% a concentração ótima da impureza de Tm. Na forma vítrea, o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm apresentou-se mais resistente ao dano de radiação do que na forma policristalina. Na forma de policristal o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm apresentou uma sensibilidade TL quatro vezes e meia maior que na forma de vidro. A resposta TL do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm policristalino à radiação é linear num intervalo de sete ordens de grandeza sendo  $10^{-4}$  Gy a dose mínima detectável para uma massa de 13mg de pó. O pico dosimétrico da amostra na forma de pó foi obtido a 2889°C para uma taxa de aquecimento de 7,50°C/s com uma energia de ativação de 1,37eV e uma ordem de cinética de recombinação de 2,5. Para fins de utilização em dosimetria de rotina foi produzida uma pastilha de 40mg de pó de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm policristalino que apresentou as características básicas necessárias para a sua aplicação em diversos campos de radiação.

Development of a Thermoluminescent  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm Dosimeter  
Production, Characterization and Physical Studies  
Barbara M. Rzycki

Abstract

With the aim to develop a material that shows the necessary properties for the production of a solid state radiation dosimeter thulium doped lithium tetraborate ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm) was studied in this work. This material shows a thermoluminescent effect (TL) and was produced in laboratory in polycrystalline and glass forms. Several techniques were utilized to characterize this material: optical absorption, fluorescence, electron paramagnetic resonance and thermoluminescence. With these techniques the effect of the radiation on the  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm was studied through the electronic transitions (absorption and emission) of the  $\text{Tm}^{3+}$  as well the valence reduction  $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{2+}$ . This effect was indirectly corroborated through EPR data that showed an enhancement in the concentration of holes produced by radiation that are stabilized by the presence of the  $\text{Tm}^{3+}$  electron traps. The optimum impurity concentration was determined to be 2% (molar) to give a maximum sensitivity to radiation. In the glass form, the  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm is more resistant to radiation damage. In polycrystalline form it showed a TL sensitivity four and half times higher than in the glass form. In the polycrystalline form the  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm TL response is linear for seven orders of magnitude range of dose, with  $10^{-4}$  Gy being the minimum detectable dose for a 13 mg powder sample. The dosimetric peak in the powder sample appeared at 288°C for a heating rate of 7,50°C/s. Tm activation energy was determined to be 1,37 eV with a recombination of order 2,5. For routine dosimetry it was produced a sinterized pellet from 40 mg of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm polycrystalline powder that showed the basic and necessary characteristics for its application in several radiation fields.

---

## CAPÍTULO 1

### 1 - INTRODUÇÃO

A descoberta da luminescência estimulada por absorção de luz data de 1565 quando um físico espanhol Monardes(48) observou a emissão azul em uma resina de árvore Zucchi(93), entre outros, em 1652, constatou que a cor da luz fosforescente é a mesma independentemente da cor da luz de excitação, separando este fenômeno do efeito de espalhamento Stokes(72), dois séculos depois, mostrou que a luz emitida por um material possuía comprimento de onda igual ou maior que a luz incidente (excitação) Em 1867, Bequerel(07) distinguiu dois tipos de decaimento fosforescente, decaimento exponencial (monomolecular) e hiperbólico (bimolecular) Os materiais luminescentes até então, não tinham sido classificados, porém o prosseguimento das investigações nesse campo levou os pesquisadores a agrupar os materiais em categorias conforme seu estado físico, sua classe orgânica ou inorgânica e seu caráter cristalino ou amorfo

A quantidade de materiais e de métodos foi se avolumando à medida que novas descobertas chegavam ao conhecimento dos vários grupos de pesquisa, contribuindo para o aprimoramento das teorias que envolvem o efeito luminescente Hoje, uma análise detalhada da luminescência de materiais cristalinos utiliza teoria de bandas, resultando numa compreensão abrangente do fenômeno luminescente nos sólidos

Os estudos de luminescência, nos sólidos inorgânicos, estão ligados àqueles efetuados em outros campos do estado sólido onde é importante conhecer as propriedades optico-eletrônicas da matéria Esses estudos podem fornecer informações, com certos detalhes, tais como a densidade de estados eletrônicos e a natureza de defeitos simples ou compostos e interação rede-defeito, estudos estes obtidos por técnicas de espectroscopia óptica e magnética principalmente De um modo geral, a luminescência, na maioria dos sólidos inorgânicos é resultante das transições entre os estados eletrônicos e que pode ser explicada com o auxílio da mecânica quântica, podendo então se separar os efeitos de dinâmica de rede daqueles da estrutura dos níveis eletrônicos

A luminescência estimulada termicamente (TL) foi descoberta por Boyle(12), em 1663, quando observou a emissão de

---

luz por aquecimento de uma gema que estaria usando. Porém, o mecanismo interno que provoca a luminescência por aquecimento começou a ser estudado por Wiedemann (96), em 1898, e que em 1903 o batizou com o nome de termoluminescência (TL). Desde então, mais estudos neste ramo da luminescência foram feitos até que se desenvolvessem técnicas avançadas utilizando-se de cristais sintéticos e outros materiais que proporcionassem efeitos luminescentes controlados.

Outro ramo da física que surgiu no século XIX e que trouxe inúmeros desafios, foi a física das radiações. E, desde que se passou a utilizar a radioatividade como instrumento técnico, científico e médico foi necessário dosar a sua aplicação com fins de proteção de instalações e de pessoas. Desta forma surgiu a dosimetria das radiações que procura usar materiais com número atômico próximo ao número atômico do tecido humano permitindo sua simulação, para avaliar melhor os efeitos que a radiação possa causar ao ser humano.

Uma das formas encontradas para se avaliar dose foi de utilizar materiais que armazenem a energia transferida da radiação para o meio e que mantenham essa energia de forma latente ou metaestável. O ideal seria que estes dosímetros possuíssem a propriedade de apresentarem uma resposta física proporcional à energia absorvida e serem reversíveis, para os tornar economicamente viáveis. Inúmeros materiais foram propostos como dosímetros, na sua maioria sólidos inorgânicos naturais ou produzidos em laboratório e que apresentam, após serem irradiados, a propriedade de luminescer quando aquecidos. A quantidade de energia depositada num material dosimétrico pode desta forma ser medida por uma técnica, hoje considerada como a mais simples e prática que é a termoluminescência.

O efeito das impurezas nas propriedades TL de materiais inorgânicos foi observado tão logo se iniciou o estudo dos materiais luminescentes verificando-se inicialmente ser o Mn (40) a impureza responsável pela emissão TL em amostras naturais. O efeito de outras impurezas tais como o Ti, Fe, Cu, Ag, etc., foi também estudado. As terras raras tornaram-se ativadores importantes quando se observou que a eficiência luminescente em alguns materiais era mais favorecida pela sua adição do que com a adição de metais de transição, tal como ocorre no  $\text{LiF}(09)$ .

Dentre vários materiais luminescentes estudou-se neste trabalho o tetraborato de lítio,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , por este apre

sentar relativa facilidade de preparo em laboratório além de uma série de vantagens a serem discutidas no desenvolvimento do texto para aplicações em dosimetria. Além disso o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  não foi até o presente, convenientemente estudado com impurezas de terras raras.

## 1.1 - CONSIDERAÇÕES SOBRE O $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

O  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  foi obtido em 1892 por Reischle(64), por mistura de soluções de álcool anidro com ácido bórico e lítio metálico, eliminando o álcool de cristalização por aquecimento do material resultante. Mais tarde, a maneira de se produzir o tetraborato de lítio o qual provem basicamente da mistura de dois compostos inorgânicos o carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) e o ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), ou ainda da mistura de óxidos de lítio e boro, em proporções adequadas, foi estudada por Ribaud(67) em 1909. Em 1958, Sastry(68) produziu cristais de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , através da devitrificação do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  vítreo, caracterizando-os pela técnica de difração de raios-X. Em 1961, Krogh-Moe(41) determinou a estrutura do cristal de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  obtendo a distribuição dos átomos na célula unitária e suas distâncias relativas aprimorando os parâmetros em 1969. Em 1979, Natarajan(59) refez o mesmo trabalho corrigindo os parâmetros da rede. O  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  apresentava-se como um sólido inorgânico o qual poderia ser estudado através de técnicas ópticas por causa de sua transparência.

A produção do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  em laboratório, sem a necessidade de se usar sistemas sofisticados tais como formas de preparo, uso de atmosferas controladas ou sistemas estanques, tornaram-no um material muito conveniente para a utilização em dosimetria.

O  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  impurificado com Mn foi proposto pela primeira vez em 1965, por Schulman(69), como dosímetro termoluminescente e que prometia competir com outros materiais conhecidos. Estudado a partir de então por vários grupos(87,88), apesar de apresentar uma sensibilidade mais baixa que o  $\text{LiF}$  (TLD-100)\*, destacam-se entre as suas grandes vantagens: resposta independente da energia da radiação incidente, pouca influência da luz ambiente, baixo custo etc. Porém nestes últimos 16 anos, o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  foi estudado quase que exclusivamente com o ativador de Mn.

Alguns pesquisadores observaram as diferenças

\* Material produzido por Harshaw Chemical Co

no comportamento luminescente adicionando individualmente, em vez de Mn, impurezas de Ag, Mo, Fe, Co (50) e terras raras (79) da série dos lantanídeos. Mas pelo fato de Mn, Ag, Cu introduzirem boa sensibilização não se deu atenção a outro tipo de impureza. Atualmente, a utilização do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  já é comercial sendo produzido por companhias como Harshaw Chem Co, Studsvik ou Matsushita Electric Ind Co para fins de dosimetria pessoal ou em aplicações médicas na forma de pó encapsulado em bulbos de vidro ou na forma de pastilhas, não sendo usado entretanto outro ativador senão o Mn ou o Cu.

Um problema ainda não superado é o da obtenção de monocristais com dimensões ótimas que seriam adequados aos estudos de propriedades ópticas. Em meados da década de 70, Nagel (55), propôs uma forma de crescer cristais de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  introduzindo um germem de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  cristalino no fundente durante o processo de esfriamento desde a temperatura de fusão até  $-200^\circ\text{C}$ . Porém, em 1976, Nagel e seu grupo ainda não haviam conseguido bons resultados por que os cristais não eram maiores que 2 mm. Ainda hoje a forma mais conveniente não foi encontrada e geralmente é usada a técnica do esfriamento rápido ou da devitrificação.

No presente trabalho sintetizou-se o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  em duas formas diferentes que dependem do método de esfriamento da amostra por esfriamento rápido, obtendo-se um material policristalino e por esfriamento lento, um material no estado vítreo.

## 1.2 - OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO

O presente trabalho teve por objetivo produzir e estudar um material com aplicações dosimétricas. Foi escolhido o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , por apresentar uma série de vantagens em relação aos outros materiais rotineiramente usados em dosimetria.

Análises prévias do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , com impurezas de todas as terras raras da série dos lantanídeos, mostraram ser o  $\text{Tm}^{3+}$  o ativador mais adequado aos estudos. Uma análise preliminar de difração de raios-X serviu para caracterizar o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  policristalino e vítreo. Posteriormente utilizou-se o artifício do dano de radiação, nome alternativo para efeito das radiações sobre a matéria, que é restrito geralmente a mudanças na estrutura ordenada de materiais cristalinos causadas pela interação com a radia-

ção direta ou indiretamente ionizante. Essas mudanças na estrutura podem alterar certas propriedades físicas do material de tal forma a permitir que um certo número de técnicas sejam utilizadas em sua detecção e conseqüentemente correlação com dose da radiação incidente sobre o material. No presente trabalho usou-se a radiação X e raios gama do  $^{60}\text{Co}$ .

O comportamento do íon de  $\text{Tm}^{3+}$  dentro da matriz de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  foi observado no estado vítreo, pela técnica de absorção de energia, por causa da impossibilidade de se produzir cristais de tetraborato de lítio de tamanho adequado para os estudos de natureza óptica. Esses estudos foram desenvolvidos com o auxílio das técnicas de absorção óptica e da fluorescência. E, as técnicas de ressonância paramagnética de spin eletrônico e da termoluminescência foram aplicadas para analisar o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  puro ou impurificado, no estado vítreo e policristalino.

A absorção óptica permitiu observar principalmente a produção de centros de buracos (ausência de elétrons) em ligações boro-oxigênio e de outros centros fotocromicos provocados basicamente pela presença da terra rara na matriz. Além destes, a mudança da valência da terra rara motivada pela irradiação foi observada, comprovando-se este efeito na emissão luminescente resultante da desexcitação do  $\text{Tm}^{3+}$ .

Estudos de fluorescência, completaram os resultados obtidos por absorção óptica, notando-se constatar também a mudança da valência da terra rara no  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , provocada pela irradiação e determinar um diagrama aproximado dos níveis de energia dos estados excitados do  $\text{Tm}^{3+}$ , na matriz vítrea.

Os efeitos da irradiação no material vítreo e policristalino foram vistos através da técnica de ressonância paramagnética de spin eletrônico (RPE) que confirmou a criação de centros de buracos, nas amostras vítreas e policristalinas, com e sem impureza de terra rara.

Tendo-se observado o comportamento do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  puro e com impureza de  $\text{Tm}^{3+}$ , por meio da espectroscopia óptica e da RPE, passou-se para as investigações da luminescência estimulada a fim de correlacionar de um lado, os efeitos resultantes da produção de centros de buracos e da mudança de valência da terra rara e, de outro, a TL da matriz vítrea e policristalina. Os estudos TL tiveram objetivos de aplicação em dosimetria a ponto de que

de posse dos resultados obtidos, se pudesse apresentar um protótipo de dosímetro TL com o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm, na forma de pastilha, repetindo uma série de tópicos estudados para o  $\text{p}\bar{\text{o}}$ , tais como caracterização dosimétrica, sinterização, dependência com a energia da radiação incidente, dependência com a dose de radiação, etc

## CAPÍTULO 2

## 2 - MATERIAL, TÉCNICAS DE IRRADIAÇÃO E DE MEDIDAS

2.1 - PRODUÇÃO DO  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 

## 2.1.1 - Preparação

As amostras de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , no decurso das experiências, foram preparadas em laboratório por mistura de reagentes. Um dos métodos usados (39) é o de se adicionar 32,5 g de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  a 109 g de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  e 5 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ , aquecendo-se esta mistura a 100 °C durante um período de 12 horas resultando, após este tratamento e uma fusão em alta temperatura, em cerca de 75g de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

Neste trabalho, o método utilizado para a obtenção do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  foi misturar os reagentes básicos, acrescentando 0,25% em massa de  $\text{SiO}_2$  utilizado para diminuir a higroscopicidade do produto resultante e, naquelas amostras que se impurificou, uma concentração desejada do óxido de terra rara selecionado. Os reagentes usados na produção do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  apresentam uma pureza satisfatória para uso em dosimetria.

Na tabela I estão relacionadas as impurezas presentes no  $\text{H}_3\text{BO}_3$  conforme dados fornecidos pelo fabricante (Carlo Erba).

Tabela I - Impurezas presentes no  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (C Erba)

Impureza	Concentração (ppm)
resíduos de $\text{CH}_3\text{-OH}$	400
$\text{PO}_4$	5
$\text{SO}_4$	5
Pb	1
As	0,5
Fe	1
Mg	5
Ca	20
Cl	2

O  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  utilizado é Prô-Análise da Merck de procedência alemã. O óxido de silício bem como os óxidos das terras

raras utilizadas são espectroscopicamente puros

A adição de água bidestilada à mistura, permite a reação química entre os reagentes e a eliminação do dióxido de carbono resultante. Esta eliminação é praticamente completa após uma mistura prolongada. O material resultante é então tratado termicamente a 100°C durante 12 horas em estufa e atmosfera ambiente de maneira que o CO<sub>2</sub> e parte remanescente da água, sejam eliminados. Após o tratamento térmico este novo composto é fundido em cadinho de grafite, platina ou porcelana sob atmosfera ambiente, durante 20 minutos a 980°C.

O papel do óxido de silício na composição do material usado no presente trabalho é diminuir a higroscopicidade e contrariamente àquele que desempenha na sílica gel, um sólido polar, usada como adsorvedor de vapor de água. A introdução do SiO<sub>2</sub> permite que a manipulação do material na forma de pó, possa ser feita sob condições de umidade relativa elevada. O Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> que é produzido comercialmente e utilizado em carácter rotineiro na dosimetria pessoal, apresenta a desvantagem de que, se não forem tomados os cuidados necessários, os grãos do material em pó se aglutinam sob o efeito da umidade ambiente formando um aglomerado.

Uma outra forma de preparo de amostras de Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> utilizadas no presente trabalho, é misturar o tetraborato de lítio em pó, da Spex Co, acrescentar o óxido de terra rara e o óxido de silício nas quantidades desejadas, fundindo a mistura durante 20 minutos a 980°C em atmosfera ambiente. A vantagem deste tipo de preparo é a eliminação da reação inicial a 100°C por 12 horas utilizado no primeiro caso.

A tabela II mostra os tipos de impurezas presentes no Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> da Spex Co utilizado e cujos dados foram fornecidos pelo próprio laboratório fabricante.

Na produção do Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> procurou-se observar o comportamento do composto resultante, variando-se as proporções entre o carbonato de lítio e o ácido bórico. As proporções ensaiadas foram de 1/2, 1/2,5, 1/3,35, 1/4 e 1/5 respectivamente de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Concentrações de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> maiores que 77% provocam a síntese de um composto resistente e muito difícil de ser retirado do cadinho.

A figura 2.1 mostra o diagrama de fase do compos

Tabela II - Impurezas presentes no  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  da Spex Co e as respectivas concentrações

Impureza	Concentração (ppm)
Fe	10-20
Mg	1- 5
Ca	1- 5
Al	10-20
Si	1- 5
Cu	1- 5

to  $\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3$  quando aquecido a diferentes temperaturas

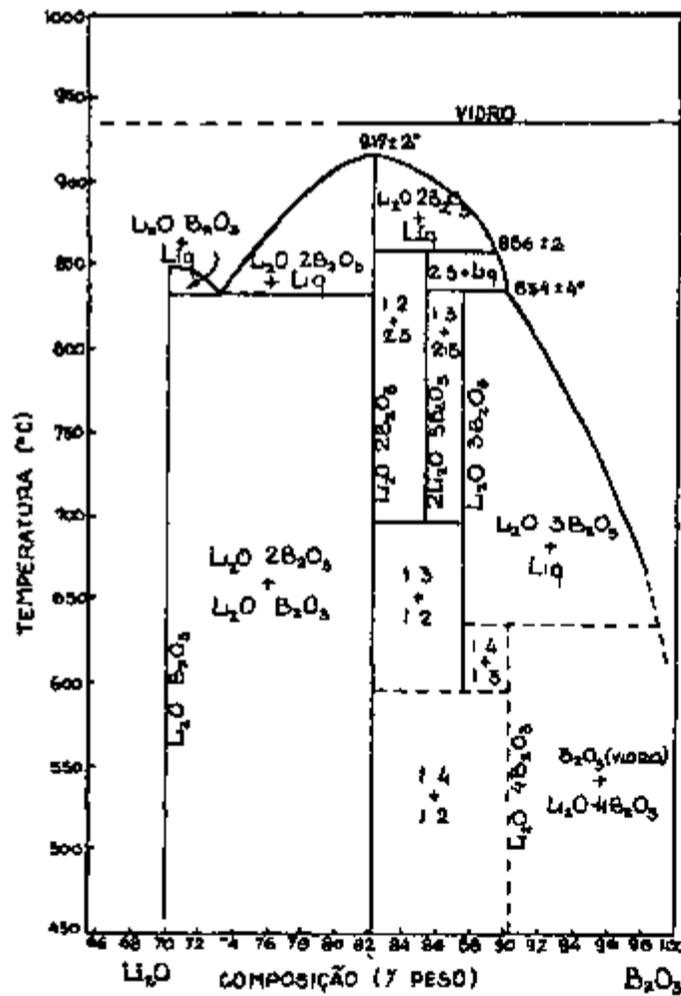


Fig 2 1 - Diagrama de fase do  $\text{Li}_2\text{O}-x\text{B}_2\text{O}_3$  (68)

Compostos com concentração de  $\text{Li}_2\text{O}$  inferior a 30% são solúveis em água(68) Como no presente trabalho a porcentagem de  $\text{Li}_2\text{O}$  é de apenas 17,6% em massa, introduziu-se 0,25% em massa de  $\text{SiO}_2$  a fim de diminuir a solubilidade do composto em água

O diagrama de fase do  $\text{Li}_2\text{O} \times \text{B}_2\text{O}_3$  foi estudado por Sastry(68) pelo método do esfriamento rápido A linha sólida a  $940^\circ\text{C}$ , na figura 2 1, e que corresponde ao intervalo entre 80 e 100% de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , é a região onde a formação do vidro é mais favorecida para o esfriamento rápido do fundente A linha tracejada por sua vez, corresponde à região onde somente parte do fundente pode vir a se tornar vidro com o mesmo tipo de esfriamento

O estudo feito por Sastry foi dividido em três intervalos de temperatura a) de  $800^\circ\text{C}$  a  $920^\circ\text{C}$  onde as reações se completam em menos de quatro horas, b) de  $700^\circ\text{C}$  a  $800^\circ\text{C}$  onde são necessárias 24 horas para concluir as reações e c) abaixo de  $700^\circ\text{C}$  onde o tempo necessário é de um a sete dias No presente trabalho, foi usada a temperatura de  $980^\circ\text{C}$ , do que se conclui que as reações tenham levado pouco tempo para se completarem A composição eutética corresponde a  $(73 \pm 0,25\%)$  de  $\text{B}_2\text{O}_3$  com ponto de fusão em  $(832 \pm 2)^\circ\text{C}$  Para  $77\%$  de  $\text{B}_2\text{O}_3$  a temperatura de fusão é de  $(890 \pm 2)^\circ\text{C}$  acima da qual a fase líquida mais  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  se homogenizam predominando somente o composto  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Deste estudo conclui-se que além das proporções de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{H}_3\text{BO}_3$  usadas, são importantes a temperatura de fusão da amostra e a taxa de esfriamento

## 2 1 2 - Cadinhos e Técnicas de Esfriamento

Neste trabalho foram ensaiados três tipos de cadinhos platina, grafite e porcelana Nestes três tipos foram fundidos, à mesma temperatura, as amostras de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  preparadas em laboratório que foi denominado  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LAB) e aquele adquirido da Spex Co , que foi denominado  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (SPEX)

Após a fusão a  $980^\circ\text{C}$  durante 20 minutos, o composto foi esfriado de forma lenta ou rápida Na forma lenta, esfriou-se o conjunto, cadinho e o fundente, simplesmente retirando-o do forno para o ambiente Neste caso o material resultante apresenta-se no estado vítreo Por outro lado, quando o esfriamento é

rápido, a massa fundida em qualquer um dos cadinhos, é despejada sobre uma placa de aço inoxidável mantida à temperatura ambiente, resultando num material policristalino. A utilização do cadinho de grafite para a produção do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  policristalino, apresenta a desvantagem da oxidação do carbono a altas temperaturas. Além disso, o fundente adere ao carbono e o material, quando frio deve ser limpo do carbono por abrasão. O  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  esfriado rapidamente, resulta numa massa branca completamente opaca e que é posteriormente triturado e peneirado para ser usado na forma de pó ou, se compactado, na forma de pastilhas.

Se o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  for usado como material termoluminescente na forma de pó sua sensibilidade, linearidade e reutilização, assim como, outras propriedades TL são distintas para o material no estado policristalino quando comparado com o estado vítreo.

No decorrer do trabalho foi usado o cadinho de platina para a produção do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  na forma policristalina, mas ensaiou-se também a utilização de cadinhos de porcelana tendo sido obtidos os mesmos resultados. Um trabalho realizado por Archundia(04) menciona que a utilização de cadinhos de alumina recristalizada ou porcelana resulta em  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  não cristalino que deve ser refundido em cadinhos de platina para transformar-se em material cristalino. Antes deste trabalho, Moreno(51) produziu o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , fundindo os reagentes em platina e porcelana. Aquele composto resultante da fusão em porcelana foi dividido em duas partes iguais sendo que, uma parte do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  foi transformada em pastilhas posteriormente sinterizadas a  $760^\circ\text{C}$  e trituradas para serem usadas na forma de pó e a outra parte não passou por outros processos após a fusão. Archundia e Moreno observaram que o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  fundido em platina e aquele fundido em porcelana e sinterizado a  $760^\circ\text{C}$  apresentaram a mesma resposta TL e aquele fundido em porcelana, sem outro processamento qualquer, resultou em resposta TL diferente. O  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  fundido em porcelana com partículas de platina ou um fio resgatável 'a posteriori' não mostrou ser diferente daquele fundido em platina quanto à forma da curva de emissão TL.

A utilização de cadinhos de platina assegura a obtenção de material cristalino, porém o resíduo do fundente que molha a superfície interna do recipiente, após o esfriamento, é

- . muito difícil de ser retirado pois adere fortemente às paredes do cadinho. A limpeza é feita com uma solução de ácido fluorídrico, trazendo a desvantagem de corroer o cadinho com o decorrer do uso. A utilização do cadinho de porcelana veio a simplificar o processo de produção por que é possível descartar o recipiente. O processo ideal é o de produzir lotes com uma grande quantidade de material, para assegurar a homogeneidade do composto usado.

### 2.1.3 - Vidros de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Visando medidas de absorção óptica e fluorescência, foram produzidas amostras vítreas de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Neste caso usou-se o material da SPEX Co. O esfriamento usado foi do tipo lento.

O bloco de vidro resultante da fusão foi cortado em fatias de espessuras variadas em uma máquina ISOMET mod 11-1180 Low Speed Saw do Centro de Aplicações de Radioisótopos e Radiações na Engenharia e na Indústria, usando-se um disco com borda de pó de diamante do tipo baixa concentração. As placas com 1cm de largura por 1cm de comprimento foram posteriormente polidas para deixar as superfícies planas e paralelas entre si, com qualidade óptica para medidas de absorção e de emissão.

De forma geral, os vidros são classificados como compostos ou soluções sólidas amorfas resultantes da fusão de um material que foi superesfriado até se solidificar e apresentar uma condição de rigidez mecânica. Um apanhado geral mais acurado a respeito dos vidros e de seu arranjo atômico será feito no próximo capítulo.

Da mesma forma como o polícrystal, o vidro de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  é obtido através da fusão de dois reagentes básicos a  $980^\circ\text{C}$ . Se este vidro for tratado termicamente em temperaturas inferiores, mas próximas, à temperatura de fusão ( $-920^\circ\text{C}$ ) pode-se provocar o aparecimento de regiões com estrutura cristalina (devitrificação) (41,42). Por outro lado se o vidro de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  for tratado em temperaturas entre  $550^\circ\text{C}$  e  $880^\circ\text{C}$  torna-se opaco (67,68) e inútil para os estudos ópticos. O efeito da opacidade deve-se à imiscibilidade das fases presentes no material fundido.

Deve-se ressaltar que as amostras vítreas às quais não se adicionou  $\text{SiO}_2$ , apresentaram a capacidade de adsorver umidade ao serem guardados em atmosfera ambiente por alguns di-

as tornando-se opacas. Para eliminar essa opacidade de sua superfície, é necessário fazer um polimento fino para poder reutilizá-las.

#### 2.1.4 - Caracterização do material no estado policristalino ou vítreo

Krogh-Moe(41) produziu cristais de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  e determinou a sua estrutura. O método de preparação seguiu aquele já usado por Sastry(68), em 1958 (misturar uma determinada proporção de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  com  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) e que por sua vez se baseou num trabalho feito por Ribaud(67) em 1909. O composto foi fundido num cadinho de platina e após o esfriamento até o estado vítreo, foi novamente tratado à temperatura entre 800°C e 900°C para torná-lo cristalino. Krogh-Moe classificou o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  no grupo espacial  $I4_1cd$  cujas dimensões da célula unitária são  $a=9,47 \text{ \AA}$  e  $c = 10,26 \text{ \AA}$ . A figura 2.2 mostra a estrutura do tetraborato de lítio cristalino.

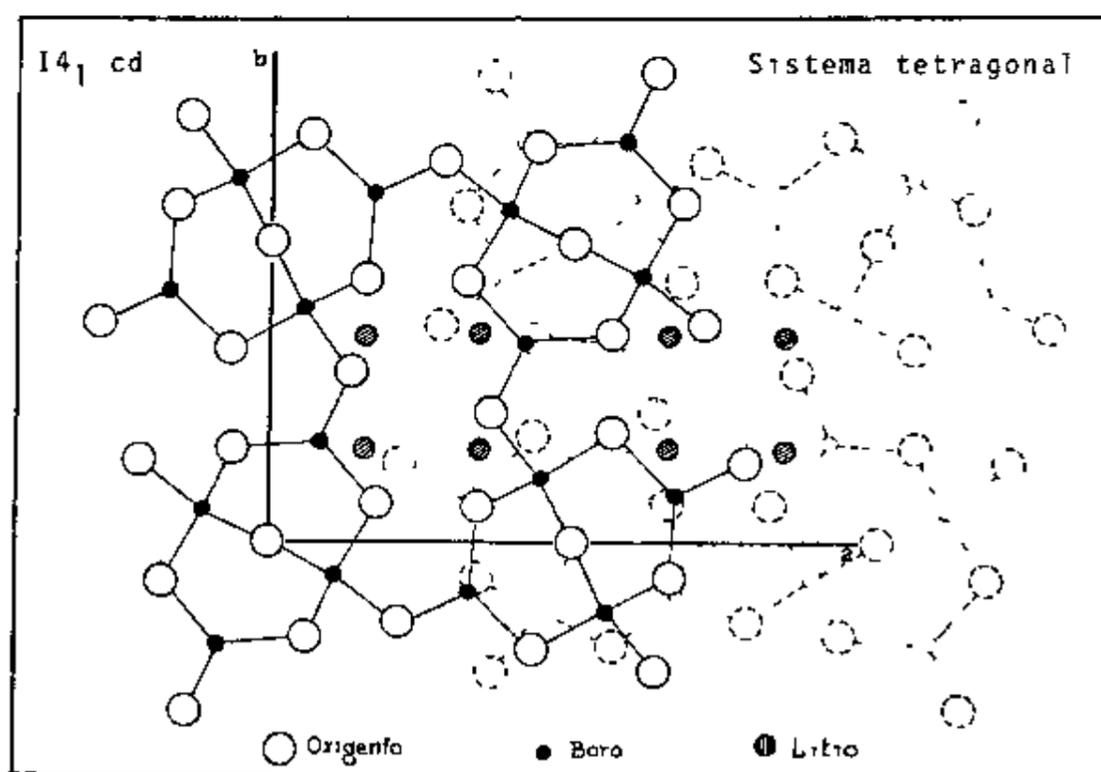


Fig 2.2 - Projeção da estrutura cristalina do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ao longo do eixo  $c$ .

Os valores dos parâmetros determinados por Krogh-Moe em 1961 e 1969 foram melhorados por Natarajan(59) em 1979

A tabela III mostra os parâmetros encontrados para os átomos de Li, B e O e a tabela IV dá as distâncias relativas entre os mesmos

Tabela III - Parâmetros dos átomos de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  em formação espacial  $I4_1cd$  (59)

Átomo	x/a	y/b	z/c
Li	0,1496	0,1657	0,8519
B(1)	0,1683	0,0862	0,2010
B(2)	0,9465	0,1126	0,0824
O(1)	0,2813	0,1372	0,2653
O(2)	0,0670	0,177	0,1565
O(3)	0,1562	0,9432	0,1814
O(4)	0,0000	0,0000	0,0000

Tabela IV - Distâncias interatômicas do tetraborato de lítio(59)

Átomos	Dist (Å)	Átomos	Dist (Å)
B(1)-O(1)	1,347	Li-O(2f)	1,966
B(1)-O(2)	1,371	Li-O(3c)	2,031
B(1)-O(3)	1,375	Li-O(3d)	2,071
B(2)-O(4)	1,453	Li-O(1e)	2,170
B(2)-O(3b)	1,503	Li-O(4)	2,604
B(2)-O(2)	1,505	Li-O(1f)	2,850
B(2)-O(1d)	1,454	Li-O(2a)	2,880

A posição do átomo de lítio foi determinada com menor precisão por ter uma intensidade de difração de raios X baixa e por estar parcialmente encoberto por outros átomos. As distâncias entre o átomo de Li e os átomos de B e O, porém, não são inferiores a 2,410 Å

Foi feita uma análise por difração de raios X\*, usando a técnica da Câmara de pó de Debye-Scherrer, tanto do tetraborato no estado policristalino como no estado vítreo. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos por Sastry e são apresentados na tabela V

\* Centro de Metalurgia Nuclear

Tabela V - Valores obtidos na análise por difração de raios X para o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Presente trabalho			Sastry(68)
cadinhos			
platina	porcelana	grafita	platina
d(unidades arbitrárias)			
4,739	4,739	4,732	4,739
4,511	4,511	4,512	4,510
4,079	4,079	4,078	4,079
3,910	3,910	3,909	3,910
3,480	3,480	3,480	3,480
2,662	2,662	2,662	2,662
2,241	2,240	2,242	2,242
1,293	1,292	1,280	1,293
1,099	1,099	1,099	1,099

A difração de raios X para o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  na forma vítrea apresentou linhas difusas não simétricas umas as outras, do que se conclui que o material é realmente amorfo. As amostras com  $\text{SiO}_2$  e óxido de terra rara não mostraram diferenças na análise por difração de raios X.

Na presente análise e naquela feita por Sastry foi usada a radiação característica do  $\text{Cu}(K_\alpha)$ .

O princípio de utilização da câmara de Debye - Scherrer para análises de difração de raios X é mostrada na figura 2.3. A análise requer a utilização de pó muito fino da amostra que é colocado num tubo capilar de 0,03 cm de diâmetro, posicionado no centro da câmara. Algumas das centenas de partículas de pó, podem estar orientadas em cada posição possível em relação ao feixe de raios X. Os feixes difratados vão, de acordo com a lei de Bragg, corresponder aos planos do cristal. A figura de difração é registrada num filme circularmente disposto dentro da câmara que depois de ser revelado, apresenta linhas mais escuras arranjadas de forma simétrica. As distâncias entre o ponto central do orifício do filme e as linhas, correspondem às medidas dos ângulos de difração.

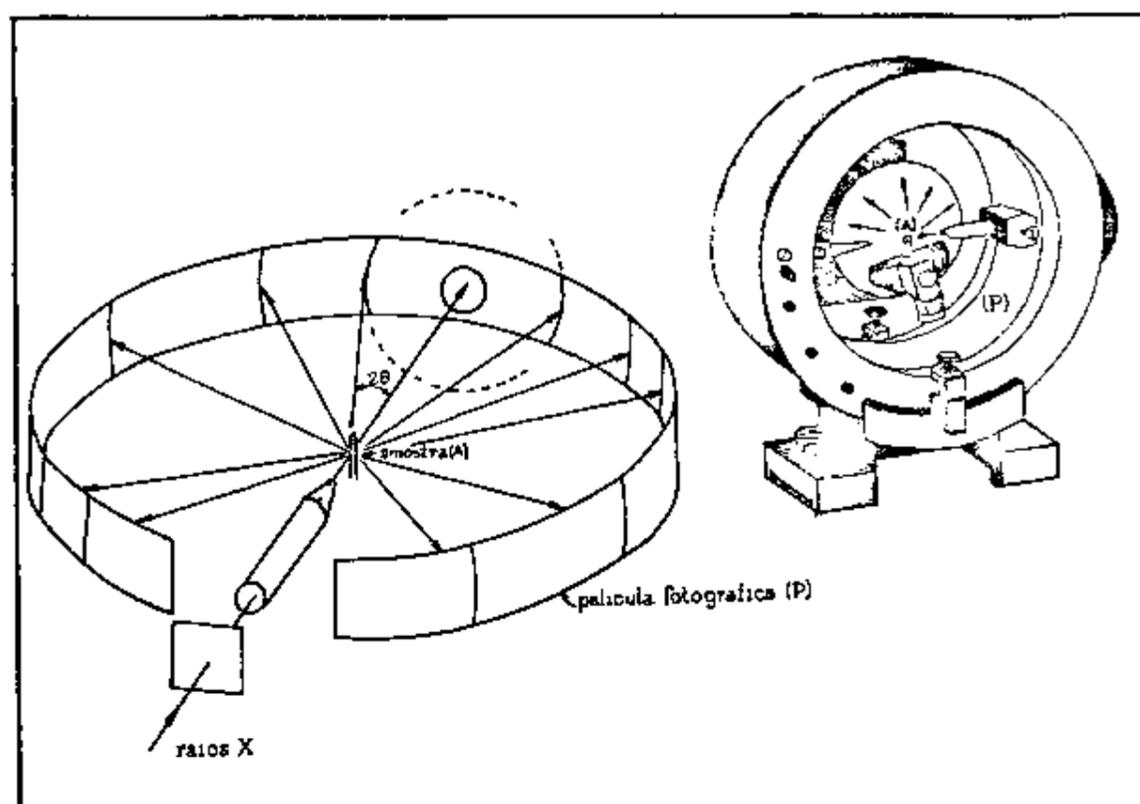


Fig 2 3 - Geometria da câmara de Debye-Scherrer

#### 2 1 5 Amostras de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ na forma de pó

O material resultante do esfriamento rápido, foi triturado em almofariz de porcelana e os grãos seleccionados com peneiras cujas telas possuíam aberturas de rede de  $175\ \mu\text{m}$  (80 Mesh Tyler) e  $74\ \mu\text{m}$  (200 Mesh Tyler)

O pó resultante, cujo diâmetro de grãos variou de  $74$  a  $175\ \mu\text{m}$ , foi usado nas leituras TL

Para analisar o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  vítreo em medidas TL e compará-lo com o material policristalino, usou-se a mesma técnica descrita para a produção de pó de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  policristalino

#### 2 1 6 - Preparação de pastilhas de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

As pastilhas de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  foram preparadas a partir da compactação do pó policristalino. Para tanto, usou-se o molde mostrado na figura 2 4 com o qual é possível preparar três pastilhas por vez

Cada pastilha com seis milímetros de diâmetro e 0,8 mm de espessura, tem uma massa de 40 mg. A pressão total usada foi de seis toneladas durante três minutos à temperatura ambiente. Para proporcionar maior resistência, sem perda da sensibilidade TL, foi feita uma sinterização em forno, sob atmosfera ambiente, durante 30 minutos a aproximadamente 800°C.

No início dos trabalhos de preparação das pastilhas foram usados grãos de diversos tamanhos. A sensibilidade TL resultante variou um pouco de um tipo de pastilha para outro. Os pormenores serão discutidos num capítulo posterior.

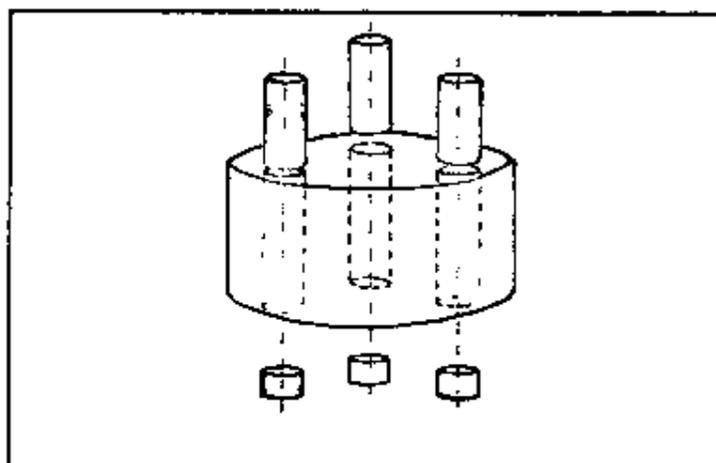


Fig. 2.4 - Molde usado para a compactação do pó de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

## 2.2 - TÉCNICAS DE IRRADIAÇÃO

Os danos de radiação no  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  impurificado ou não, na forma de pó, pastilha ou vidro, foram produzidos com radiação X ou gama.

### 2.2.1 - Aparelho de raios X

Foi usado um gerador de raios X da Rigaku Co. Cat. nº4053 A3 com tubo de raios X contendo um alvo de tungstênio.

e janela de berílio. As condições de utilização foram de voltagem de 50 kVp, corrente de 30 mA, potência de 2 kW e tempos de irradiação variando de um segundo até algumas horas. A distância utilizada entre as amostras e a janela de berílio foi de 50 cm. O dispositivo experimental permitiu irradiar simultaneamente 10 amostras com uma variação máxima da exposição de 2%.

Para as medidas da dependência da resposta TL com a energia da radiação incidente, usou-se uma máquina geradora de raios X da Siemens mod. Stabilipan 300 do Hospital A. C. Camargo. As energias efetivas dos raios X variaram de 20 a 155 keV conforme os dados da tabela VI.

Tabela VI - Parâmetros usados na máquina de raios X da Siemens para a irradiação de pastilhas de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  a 50 cm da janela

Voltagem (kVp)	Filtro (mm)	Camada semi-redutora (mm)	$E_{ef}$ (keV)	I (mA)
80	2 Al	2,1 Al	20	20
120	0,2 Cu	0,35 Cu	55	20
160	0,5 Cu	0,70 Cu	70	20
200	1 Cu	1,43 Cu	96	20
250	$X_1$	2,40 Cu	126	15
300	$X_2$	4,00 Cu	155	12

$X_1 = 0,4 \text{ mm Sn} + 0,25 \text{ mm Cu} + 1 \text{ mm Al}$   
 $X_2 = 1,2 \text{ mm Sn} + 0,25 \text{ mm Cu} + 1 \text{ mm Al}$

2 2 2 - Fonte de  $^{60}\text{Co}$

Para aquelas irradiações onde a exposição precisava ser conhecida foram utilizadas fontes e uma bomba de  $^{60}\text{Co}$  com calibrações conhecidas.

Fonte portátil de  $^{60}\text{Co}$

Para baixas exposições, isto é, da ordem de  $10^{-6}$  C/kg (miliroentgens)\* foi utilizada uma fonte de baixa atividade

\*  $1 \text{ R} = 2,58 \times 10^{-4} \text{ C/kg}$

dade 2664 MBq ( 72 mCi)\* presa a uma haste de aço de um metro de comprimento e que podia ser facilmente transportada da blindagem para o ponto da irradiação. As amostras foram colocadas a uma distância mínima de 50 cm da fonte como mostra a figura 2.5

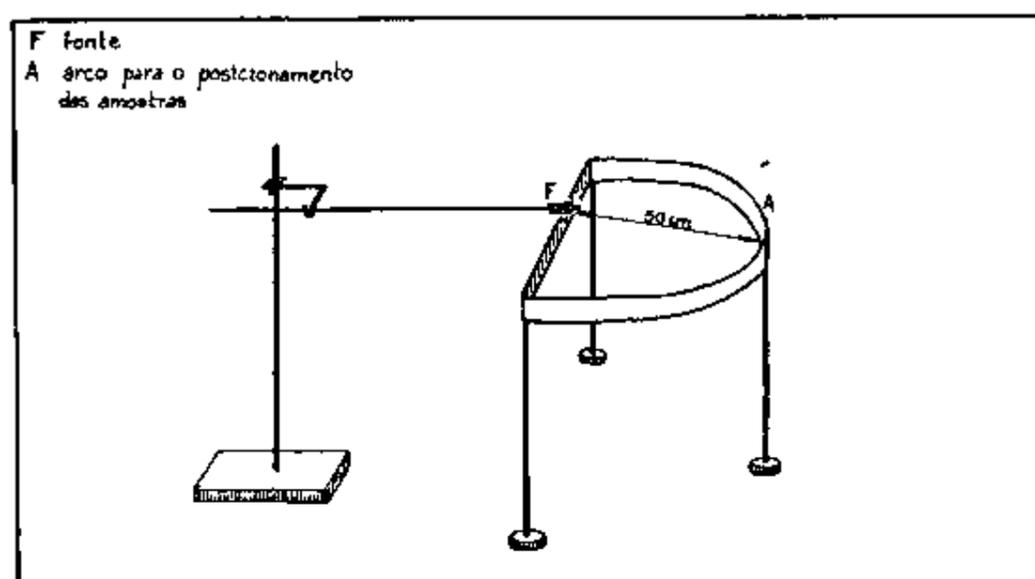


Fig 2.5 - Arranjo usado para a irradiação das amostras com a fonte portátil de  $^{60}\text{Co}$

#### Bomba de $^{60}\text{Co}$

A bomba de  $^{60}\text{Co}$  pertencente ao Centro de Radioquímica do IPEN-SP é de fabricação da Gamma Co, com atividade de cerca de 22530 MBq  $\pm$  10% ( $\sim$ 5900 Ci  $\pm$  10%) e consiste de 26 cilindros, compostos por sete pastilhas de  $^{60}\text{Co}$ , dispostos de forma circular formando um cilindro com 20,47 cm de altura e 15,49 cm de diâmetro, como mostra a figura 2.6

As amostras foram irradiadas na posição central na meia altura do cilindro. Os tempos de irradiação variaram de um segundo a várias horas.

Um sistema automático permite o posicionamento das amostras. Através de um elevador que contém a câmara de irradiação, as amostras são posicionadas dentro do corpo da fonte du-

\* 1 Ci =  $3,7 \times 10^{10}$  Bq

rante o tempo predeterminado e controlado por um sistema automático que ao término da irradiação, aciona o elevador, retirando as amostras do corpo da fonte. A figura 2.7 mostra esquematicamente o sistema de irradiação.

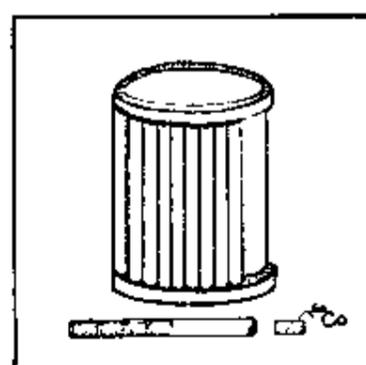


Fig. 2.6 - Corpo da fonte de  $^{60}\text{Co}$

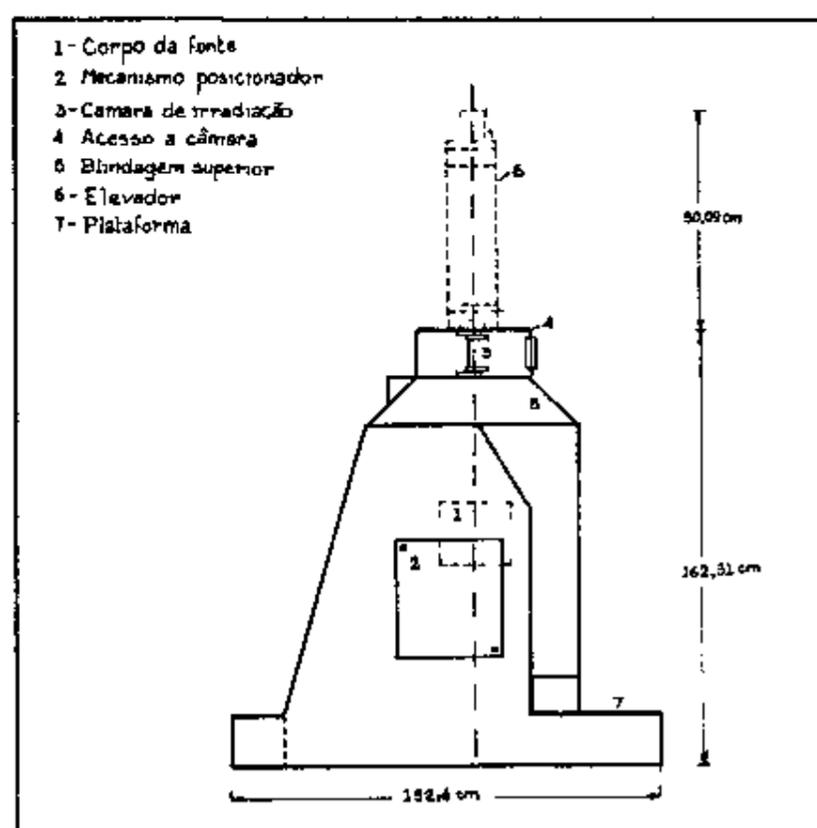


Fig. 2.7 - Representação esquemática do sistema de irradiação da bomba de  $^{60}\text{Co}$

## 2.3 - TÉCNICAS DE MEDIDAS

### 2.3.1 - Espectrofotômetro

As medidas de absorção óptica ( $A_0$ ) foram feitas em espectrofotômetros de duplo feixe, para as regiões do infravermelho (IV)-próximo, visível (VIS) e ultravioleta (UV)-próximo, da Cary mod 17D e 118, cujo diagrama está representado na figura 2.8 pertencentes ao Centro de Engenharia Química\* e ao Centro de Aplicações Biomédicas de Radioisótopos e Radiações respectivamente

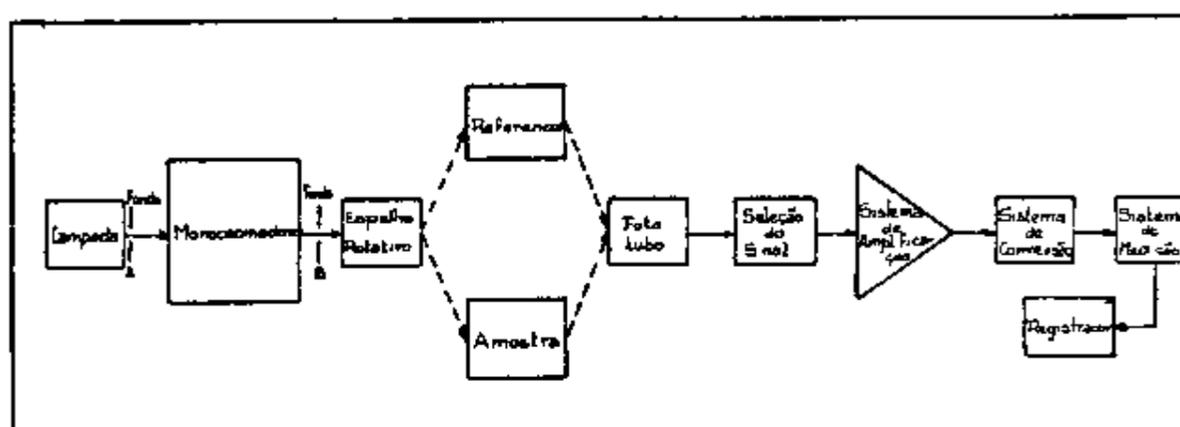


Fig. 2.8 - Diagrama do sistema óptico dos espectrofotômetros da Cary

O sistema Cary possui dois monocromadores: um com um prisma de sílica vítrea e outro com uma rede de reflexão plana (600 linhas/mm). Um motor de velocidade constante faz conjugar os dois monocromadores que fornecem uma varredura linear no comprimento de onda no intervalo de 186 a 800nm (Cary 118) e de 186 a 2650nm (Cary 17D).

Pode ser usada lâmpada de hidrogênio ou de tungstênio. As fendas servem para minimizar as imprecisões de leitura.

As medidas ópticas podem ser feitas através da absorbância que é o efeito pelo qual um feixe de luz de determinada energia transfere-se parcial ou totalmente para o material que atravessa, ou através da transmitância que é a razão entre a luz transmitida e a luz incidente numa amostra de espessura  $x$ (cm).

A atenuação da luz que atravessa um material de

\*Área de Processos Especiais

espessura  $x$ (cm) é dada pela equação

$$I = I_0 \exp(-K x)$$

onde  $I$  é a intensidade da luz transmitida e  $I_0$  a intensidade da luz incidente e  $K$  é o coeficiente de absorção linear ( $\text{cm}^{-1}$ ). O coeficiente de absorção linear  $K$  pode ser interpretado como uma quantidade de energia absorvida pelo material

A densidade óptica é definida pela expressão

$$D_0 = \log_{10}(I_0/I)$$

então, o coeficiente de absorção linear poderá ser expresso em termos da densidade óptica pela equação

$$K = \ln(I_0/I)/x = 2,303 \cdot D_0 / x \quad (\text{cm}^{-1})$$

A absorção óptica nos vidros é medida em função do comprimento de onda ( $\lambda$ ) ou energia dos fótons incidentes. As unidades de comprimento de onda podem ser expressas em microns ( $\mu\text{m}$ ), Angstroms ( $\text{\AA}$ ) ou nanômetros (nm) onde  $1 \text{ nm} = 10 \text{ \AA} = 10^{-3} \mu\text{m}$ . A conversão da energia  $E$  dos fótons incidentes para o comprimento de onda correspondente é dado por  $E(\text{eV}) = 12398/\lambda \text{ (nm)}$

### 2.3.2 - Espectrofotofluorômetro

As medidas de emissão e excitação ópticas de vidros de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  foram feitas no aparelho da Aminco-Bowman do Centro de Aplicações Biomédicas de Radioisótopos e Radiações-IPEN SP, cujo diagrama de bloco pode ser visto na figura 2.9

O aparelho possui dois monocromadores do tipo Czerny-Turner que possuem uma geometria de  $90^\circ$ . A iluminação da amostra é feita num ângulo de  $90^\circ$  com uma lâmpada de Xenônio através de um monocromador de abertura variável. A fluorescência é analisada com um espectrômetro de varredura automática.

As medidas de emissão fluorescente obedecem a seguinte sequência: ajusta-se o comprimento de onda conveniente no espectro de excitação podendo-se então determinar o espectro de emissão entre 200 e 800 nm por varredura automática (foi usada uma velocidade de 60 nm/min). De forma inversa procede-se para obter o espectro de excitação para um determinado comprimento de onda de emissão de intensidade máxima do espectro anteriormente obtido.

As fendas (slits) de entrada da luz na amostra

e de saída para a fotomultiplicadora usadas, variaram entre 0,1 a 1 mm de largura conforme um compromisso entre a intensidade da luz coletada, a sensibilidade da fotomultiplicadora e a resolução desejada

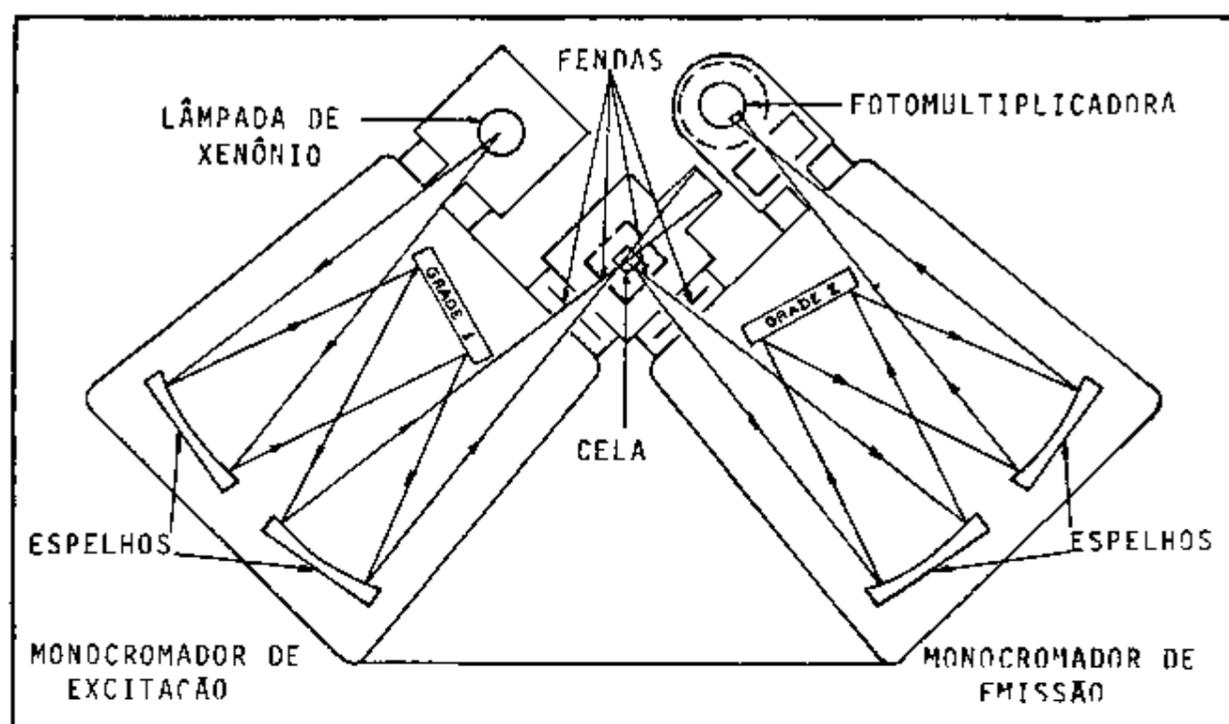


Fig 2 9 - Diagrama simplificado do sistema do espectrofotofluorômetro

Após a obtenção dos espectros de emissão dos vidros de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  foi feita nova leitura usando-se individualmente os filtros de vidro tipos G-772-3900 e G-772-4750 da Oriel Optics Corp para suprimir as emissões de ordens superiores. As figuras 2 10 (a) e 2 10 (b) mostram a curva de transmissão espectral típica de cada filtro.

Neste mesmo aparelho ensaiaram-se medidas de emissão fluorescente (ou luminescência à temperatura ambiente) para amostras irradiadas. Fechando-se completamente a fenda de entrada de luz da Lâmpada de Xenônio impediu-se a excitação da amostra podendo-se desta forma verificar se a irradiação provocou o efeito da fosforescência. Com as fendas abertas obteve-se os espectros de emissão fluorescente das amostras irradiadas e não irradiadas.

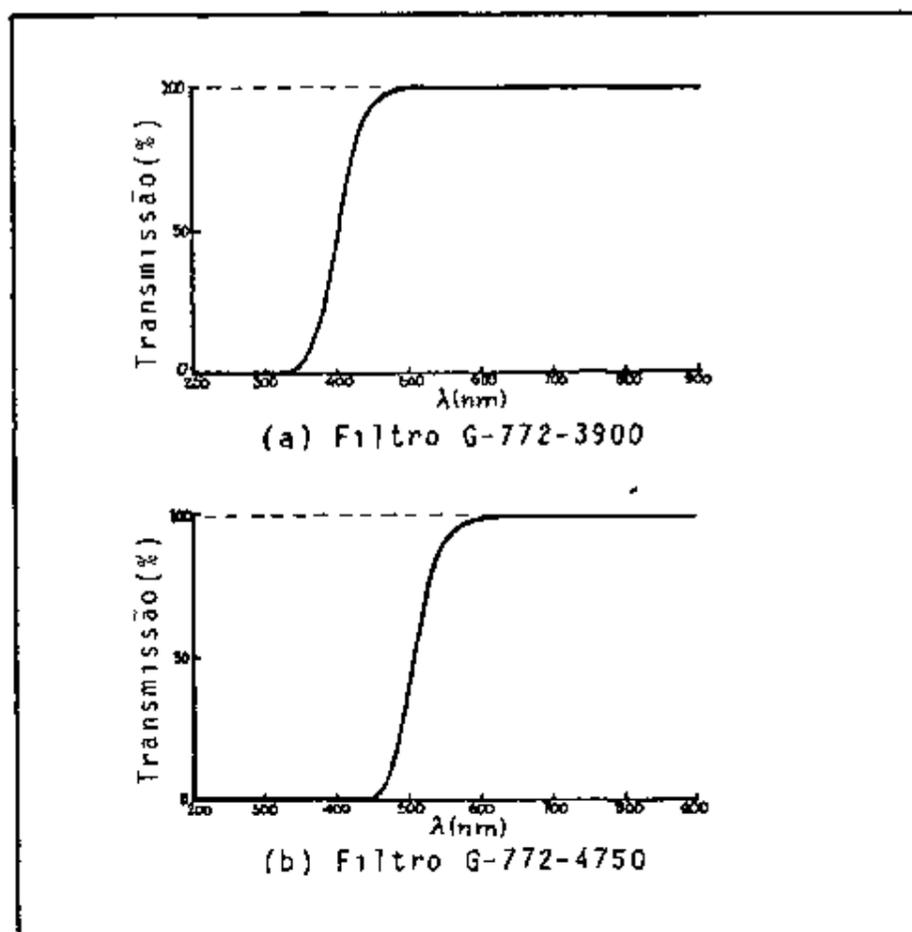


Fig 2 10 - Curvas de transmissão espectral típicas dos filtros usados em medidas de emissão fluorescente

### 2 3 3-Espectrômetro RPE

As medidas de ressonância de spin eletrônica foram feitas no aparelho da Jeol mod JES-ME-3X que é constituído dos sistemas fonte, cavidade, modulação e detecção e, sistema magnético. Na fonte é gerada a onda eletromagnética que excita a amostra previamente disposta em um campo magnético. A onda tem frequência da ordem de 9,4 GHz (região de microondas) que se propaga através de um guia de ondas e entra numa cavidade onde a sua intensidade é amplificada. A detecção é feita através de um cristal diodo IN23 que retifica a microonda convertendo-a em corrente contínua. Quando o campo magnético está próximo da ressonância, a absorção da energia pela amostra provoca o decréscimo da

microonda refletida. A variação é detectada pelo cristal. Para que se possa observar a absorção da energia pela amostra, aplica-se um campo magnético modulado com frequência de 100 kHz. A amplitude da modulação varia de 0,02 a 20 G. O campo magnético ao qual é submetida a amostra é gerado por um eletro-ímã que produz um campo homogêneo. Os polos do eletro-ímã distanciam-se de 60 mm um do outro. A intensidade do campo pode variar entre 500 e 13500 G, com estabilidade de 5 mG/h.

As amostras irradiadas ou não foram colocadas individualmente em tubos de quartzo que foram introduzidos na cavidade de ressonância e as leituras foram comparadas com um padrão de MgO contendo impureza de  $Mn^{2+}$  que também introduzido na cavidade serve para calibrar o campo magnético.

A espectroscopia por ressonância eletrônica de spin, assim como a absorção óptica, é uma técnica utilizada para estudar o efeito da absorção de energia em materiais. Tanto na primeira como na segunda, a radiação eletromagnética que atravessa a amostra é absorvida preferencialmente numa determinada energia. As energias de um sistema quântico antes  $E_1$  e após a absorção de um fóton,  $E_2$ , relacionam-se por  $h\nu = E_2 - E_1$ .

A condição de ressonância, no caso mais simples é dada pela equação

$$h\nu = g \beta H \quad (1)$$

onde  $h\nu$  é a energia do fóton incidente,  $g$  é o fator espectroscópico (fator de Landé),  $\beta$  é o magneton de Bohr e  $H$  é o campo magnético estático externo para o qual existe a condição de ressonância.

Voltando à equação (1), observa-se que o fator espectroscópico  $g$  terá um valor específico e característico do íon ou radical, dependendo da interação exercida com elementos vizinhos e que compoem a amostra e do campo magnético externo. O elétron livre, possui um valor do fator  $g$  igual a 2,0023 quando submetido a um campo magnético. Os hospedeiros de radicais livres ou de metais de transição têm o valor de  $g$  próximo a 2,0000 existindo porém sistemas que mostram desvios no valor de  $g$  acima ou abaixo daquele valor. Em materiais onde a radiação provoca o aparecimento de elétrons e buracos paramagnéticos armadilhados,

- o valor de  $g$  é maior que 2,0023 para buracos e, menor ou igual a 2,0023 para elétrons

Os espectros obtidos durante os ensaios são comparados com o de um padrão de  $\text{MgO Mn}^{2+}$  representado na figura 2.11

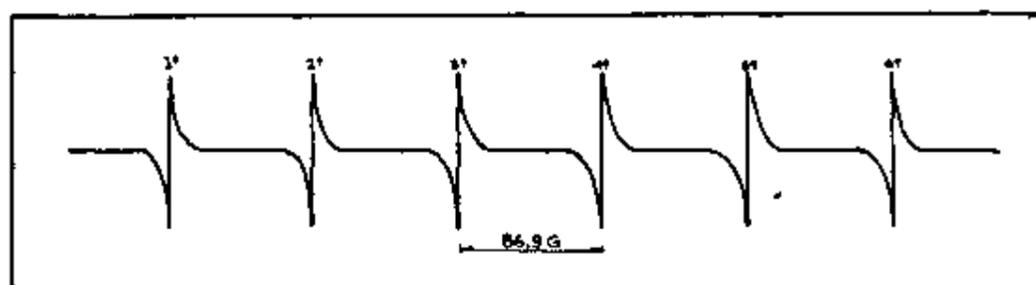


Fig. 2.11 - Espectro de ressonância paramagnética de spin eletrônico do  $\text{MgO Mn}^{2+}$

Como se vê, existem seis linhas resultantes da interação hiperfina do Mn cujo spin nuclear é igual a 5/2. A quarta linha, contada a partir daquela que corresponde ao menor valor de campo de ressonância possui um fator espectroscópico  $g$  igual a 1,981 que é praticamente constante entre as frequências de 9,20 a 9,40 GHz. A distância entre o terceiro e o quarto sinal é de 86,9 G. Tomando-se como  $h\nu$  a energia da microonda, tem-se para um determinado sinal,  $h\nu = g \beta H_0$ , onde  $H_0$  é o campo magnético de ressonância do Mn. Para outro sinal localizado num ponto do campo  $H$ , a equação será dada por  $h\nu = g \beta H = g \beta (H_0 - \Delta H)$ , onde  $\Delta H = H_0 - H$  como pode ser visto na figura 2.12. Desta maneira o valor de  $g$  pode ser calculado por

$$g = \frac{h\nu}{\beta(H_0 - \Delta H)} = \frac{h\nu/\beta}{h\nu/g\beta - \Delta H} \quad (2)$$

para diferentes valores de frequências de microonda

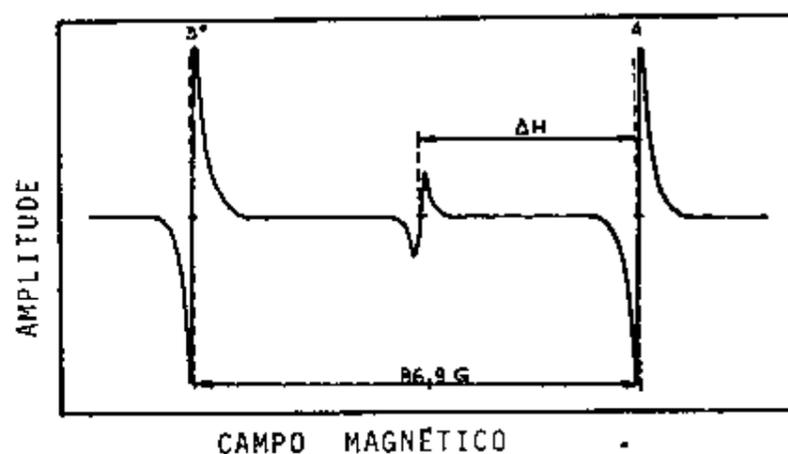


Fig 2.12 - Representação do terceiro e quarto sinais de RPE do  $\text{MgO Mn}^{2+}$  para o intervalo de  $\pm 100\text{G}$  do campo magnético

#### 2.3.4 - Emissão óptica estimulada termicamente

A emissão estimulada termicamente ou TL foi medida com dois equipamentos

(1) aparelho construído no Centro de Proteção Radiológica e Dosimetria -IPEN, descrito por Sunta(75) e que é constituído de

a) sistema de aquecimento com estabilizador de corrente onde é introduzida uma prancheta de aço Kanthal com reentrância de 1x1cm onde se deposita cerca de 13 mg de fósforo para ser lido. Esta prancheta é ligada a um transformador de voltagem regulável da Varivolt tipo VM 130 e um estabilizador de tensão da rede,

b) tubo fotomultiplicador da EMI mod 6256 S que transforma em corrente elétrica a luz emitida pelo material TL depois de ter passado por um filtro mod G-776-7100 da Oriel Optics Corp que elimina a luz infravermelha proveniente da emissão térmica da prancheta,

c) eletrômetro da Keithley mod 610 que mede a corrente na fotomultiplicadora e a converte em milivoltagem,

d) registrador da Keithley mod 370 que registra graficamente as curvas de emissão em unidades de corrente

elétrica,

e) fonte de alta tensão da Keithley mod 240A para a alimentação da fotomultiplicadora,

f) picoamperímetro construído no IPEN que compensa a corrente de fundo proveniente da fotomultiplicadora,

g) estabilizador de tensão STP mod 6113,

h) transformador da Keldan tipo k-6145SA nº25

A figura 2.13 mostra o diagrama desse equipamento

to

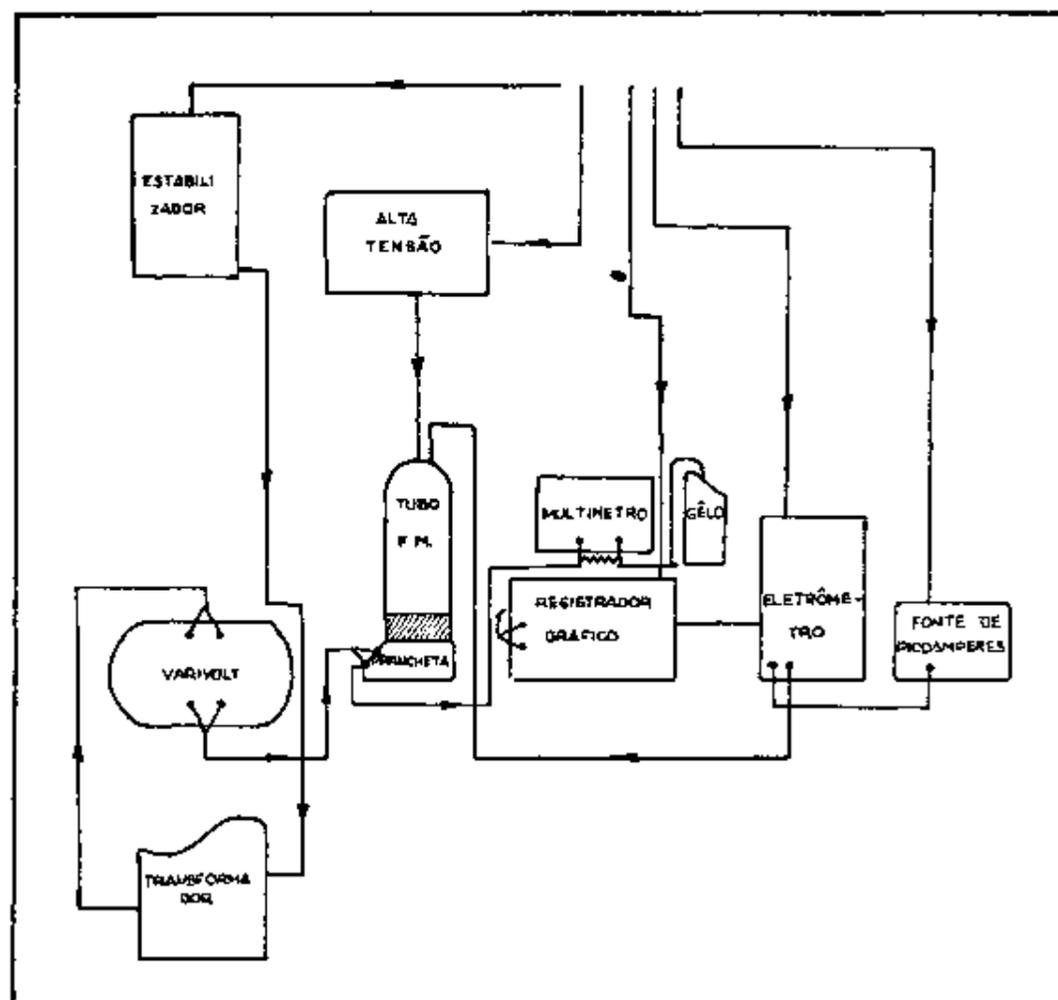


Fig 2.13 - Diagrama de bloco do sistema leitor de TL

O controle do aquecimento da amostra é feito por meio de um termopar de ferro constantan soldado à prancheta e ligado ao multímetro. O aquecimento programado foi feito da forma seguinte: a prancheta de Kanthal, com uma depressão circular (raio de 0,5cm), é soldada ao termopar que por sua vez é ligado a um programador linear de temperatura Setaram-RT-3000 e que regula a corrente através de um reostato. A temperatura máxima usada foi de 550°C e a taxa de aquecimento de 10°C a 25°C por minuto.

(2) aparelho da Harshaw Chemical Co mod 2000-A-B, automático

A utilização deste aparelho permite que amostras irradiadas no intervalo de  $2,58 \times 10^{-7}$  C/kg (1mR) até  $2,58 \times 10^3$  C/kg sejam lidas sem perda dos resultados. O aquecimento da amostra é linear e controlado automaticamente podendo variar de 0,30°C/s até 300°C/s. A integral do sinal TL como função da temperatura pode ser obtida ajustando-se o tempo de leitura e o intervalo de temperaturas em que se efetua a leitura da amostra. A prancheta onde é depositada a amostra é de monel.

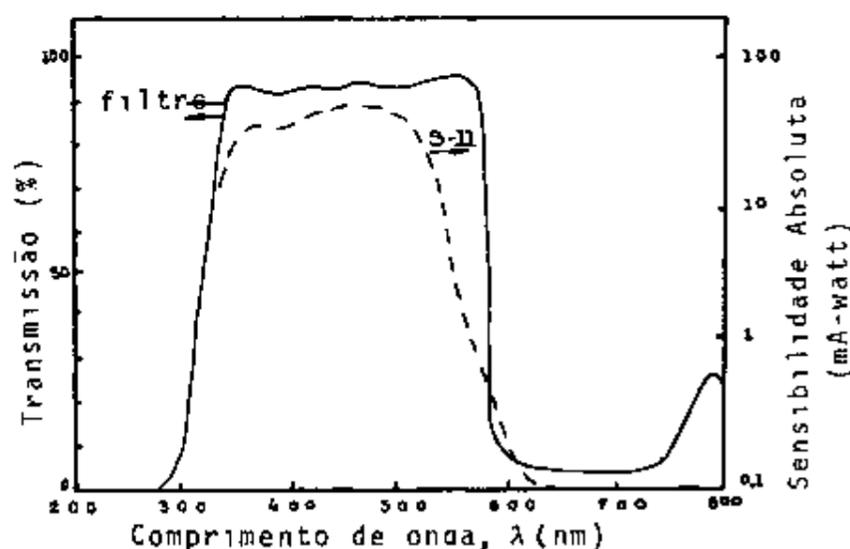


Fig 2 14 - Curvas da eficiência quântica da fotomultiplicadora usada no aparelho 2000-A-B e da transmitância do filtro de interferência do sistema

A figura acima, 2 14, mostra a sensibilidade absoluta da fotomultiplicadora e do filtro de interferência usado entre a prancheta e a fotomultiplicadora.

A faixa que está entre 380 e 500 nm pode ser considerada útil para a leitura da TL do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Se o comprimento de onda da luz emitida pela amostra cair fora do intervalo útil, esta não será coletada pelo sistema de forma eficiente.

### 2.3.5 - Analisador de espectros de emissão TL

Ao equipamento descrito na sec. 2.3.4(1) acoplou-se entre a prancheta e o módulo que contém a fotomultiplicadora um monocromador da Jarrel-Ash Ebert mod 82-410. O monocromador possui duas grades que determinam separadamente as regiões de 200 a 400 nm e de 400 a 800 nm. As fendas na entrada e na saída do monocromador foram de um milímetro. O diagrama do aparelho pode ser visto na figura 2.15.

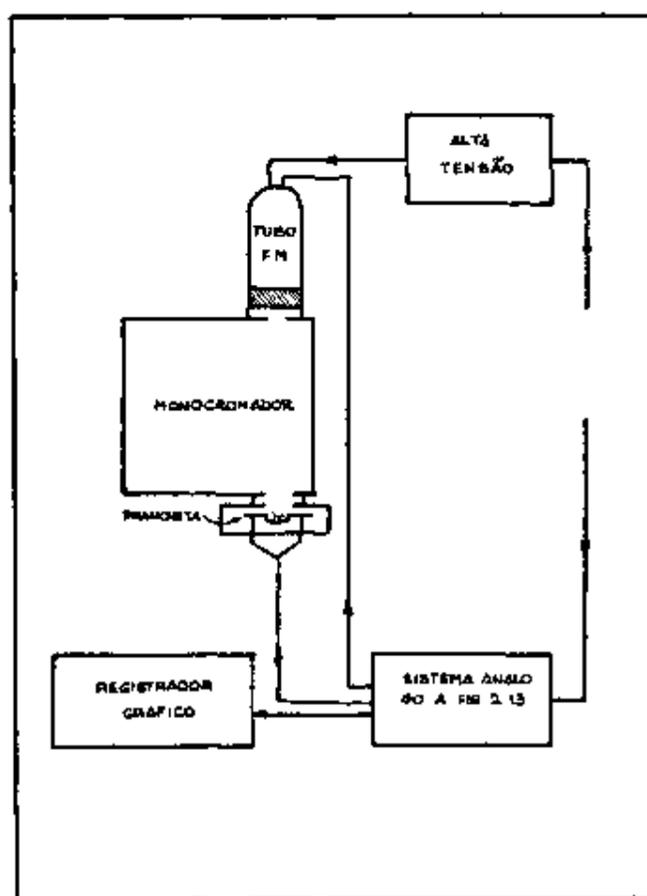


Fig. 2.15 - Diagrama do sistema analisador de espectros de emissão TL

O monocromador dispõe de um sistema automático que permite varrer todo o espectro de emissão TL de uma amostra que é aquecida e mantida à temperatura constante. A velocidade utilizada foi de 100nm/min.

## CAPÍTULO 3

## 3 - MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA ÓPTICA E DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA

3.1 - CONSIDERAÇÕES SOBRE VIDROS E  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  VÍTREO

Neste capítulo vai-se tratar exclusivamente de medidas de espectroscopia óptica em vidros de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  e dos resultados obtidos em medidas de RPE de amostras policristalina e vítrea.

As medidas ópticas compreendem espectros de absorção óptica em toda a faixa espectral do infravermelho ( $\sim 1\mu\text{m}$ ) até o ultravioleta ( $\sim 2000\text{ \AA}$ ), e de emissão e de excitação fluorescentes de vidros de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  puro e impurificado com terras raras, entre 200 e 800 nm, a temperatura ambiente.

As medidas de fluorescência bem como as de absorção óptica englobam leituras de vidros não irradiados e irradiados com raios gama do  $^{60}\text{Co}$ .

O propósito da obtenção destes dados é a verificação da presença da terra rara no interior do vidro e os efeitos causados pela irradiação na matriz vítrea e nas impurezas de terra rara introduzidas, bem como outras informações quanto à configuração, alteração de valência das terras raras ou do tipo de ligação à qual possa estar sujeita no vidro.

Reisfeld(65) quando estudou o comportamento do  $\text{Ce}^{3+}$  em vidros boratos e vidros fosfatos, propôs que os íons de terras raras que lá se incorporem estejam ligados por meio de tetraborato do tipo  $\text{MO}_4$  ( $\text{M} = \text{B}^{3+}$  ou  $\text{P}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ) onde haveriam dois oxigênios disponíveis para cada íon de terra rara, ligando-se por meio de uma coordenação tipo "eight fold coordination". O autor supoz que os íons de terra rara em vidros, podem também ser perturbadores da rede e através disso poder-se-ia obter muitas informações sobre os vidros impurificados ou não, baseando-se no comportamento óptico dos mesmos.

Muitos pesquisadores tratam os vidros como líquidos solidificados de estruturas completamente desordenadas, outros(62) consideram os vidros como cristais cuja célula unitária

possui uma dimensão ilimitada e outros ainda, de que os vidros sejam formados por um número infinitamente grande de cristais extremamente pequenos. Esta última hipótese foi combatida por Warren (83) que investigou a estrutura dos vidros, verificando que não se observa a existência de espalhamento de raios X de baixo ângulo.

Apesar dos vidros não serem regidos por uma ordenação atômica do tipo cristalino, os mesmos possuem uma estrutura peculiar que se caracteriza por (1) átomos vizinhos próximos, também chamados de átomos com ordens de curto alcance, como pode ser visto na figura 3.1 e, (2) redes contínuas (normalmente tridimensionais) com ligações primárias muito fortes.

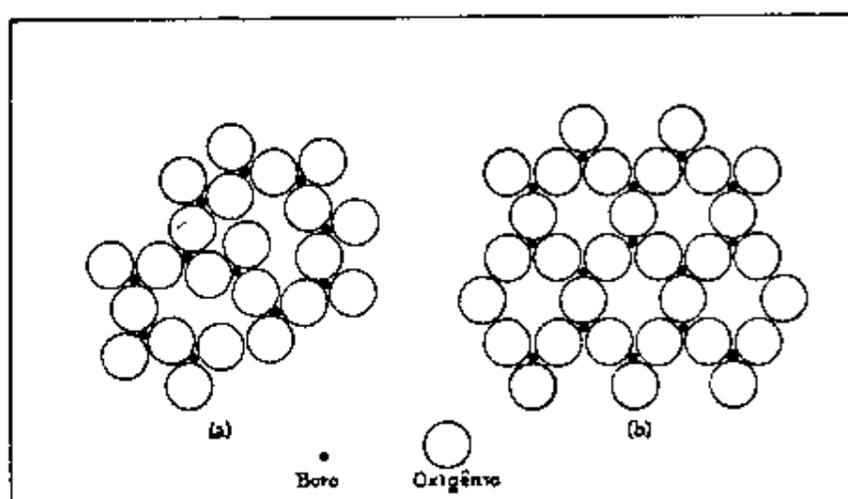


Fig. 3.1 - Exemplo de estruturas vítreas e cristalinas do  $B_2O_3$  (a) vidro com ordem de curto alcance e (b) cristal com ordens de curto e longo alcances.

A maior parte dos vidros produzidos com fins comerciais, possui em sua rede tetraedros de  $SiO_4$ , embora nem todos devam conter especificamente um silicato. O  $Li_2B_4O_7$  vítreo, por exemplo, é formado por um óxido alcalino e um borato.

Existe um grupo específico de óxidos, entre uma grande variedade, que ao serem fundidos com outros óxidos e esfriados de forma rápida, transformam-se em vidros. Outros porém, não permitem tal efeito. Por este motivo, Zachariassen (91) propôs quatro regras empíricas para explicar a formação dos vidros: (1) cada oxigênio deve estar ligado a não mais que dois átomos de metais

(a regra exclui aqueles óxidos que desenvolvem estruturas de rede) (2) os átomos de metais devem ter um número de coordenação pequeno (esta regra exclui aqueles óxidos com ligações fortes), (3) os poliedros formados por oxigênios só ficam nos vértices e não nas faces ou nas arestas e (4) três ou mais vértices de cada unidade com coordenação poliédrica devem compartilhar os seus oxigênios (o que garante a polimerização de uma estrutura de rede tridimensional) Cooper(18) afirmou que as três primeiras regras são mais topológicas do que energéticas

Mas nem todos os óxidos obedecem às quatro regras propostas por Zachariassen. Por isso, existem óxidos(74) que formam redes ( $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $GeO_2$ ,  $P_2O_5$  etc), os que são seus intermediários ( $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $BeO$ ,  $ZnO$  etc) e aquelas que modificam-nas ( $Li_2O$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $PbO_2$  etc). Desta forma, assim como a solidificação de um material fundido pode transformar a fase líquida numa fase perfeitamente cristalina, as transições que ocorrem entre a fase líquida e a fase sólida dos vidros, são ainda desconhecidas.

Zachariassen propôs ainda, uma composição química que pudesse representar o vidro de forma comum tendo escrito  $A_xB_yO$ , onde B é um dos cátions  $B^{3+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $P^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Sb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$  e A é qualquer outro cátion. Os índices x e y dão o número de cátions A e B por átomo de oxigênio. Geralmente, quando o valor de y é de 0,5 o vidro passa a ter propriedades vantajosas entre as quais pode-se citar a dificuldade de devitrificação caso a rede tetraédrica ou triangular possuir uma extensão tridimensional. No caso em que a rede seja tetraédrica, três vértices de um tetraedro ligam-se com os de outro tetraedro resultando num valor de y entre 0,33 e 0,5. No vidro com conformação triangular o valor de y chega a 0,67. No tetraborato de lítio o valor de y é de 0,58 por causa da grande quantidade de  $B_2O_3$ . Quando se tem uma rede tridimensional de oxigênios e cátions do tipo B é necessário introduzir cátions do tipo A para que se possa balancear as valências. Por causa da conformação tridimensional da rede, existirão espaços livres que serão ligados por oxigênios, podendo ser ocupados pelos cátions A. Porém a falta de periodicidade e simetria, acarretam uma distribuição estatística dos espaços vazios de modo que o preenchimento dos mesmos pelos cátions A, será desordenada e não haverá aumento da

energia potencial da rede. Durante a fusão, acomodam-se os espaços vazios e os cátions A, podendo-se desta maneira, pensar que as dimensões dos espaços vazios seja determinada pelo tamanho dos cátions A.

Como já foi citado anteriormente, alguns óxidos usados na composição de vidros -  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  e óxidos de terras raras, são chamados de modificadores da rede. Estes óxidos, abrem a armação de uma estrutura tridimensional, conforme exemplo da figura 3.2, e contribuem em certas propriedades térmicas ou ópticas que se queira impor. Influenciam também na manipulação do material vítreo durante o esfriamento através da fluidez do composto. A quantidade de óxidos modificadores, usada na composição dos vidros é limitada por que, se por um lado pode-se controlar a temperatura de fusão, modificar o coeficiente de dilatação térmica e a higroscopicidade entre outros, por outro lado pode-se influenciar de forma inadequada, em outras propriedades também necessárias à formação e utilização dos vidros.

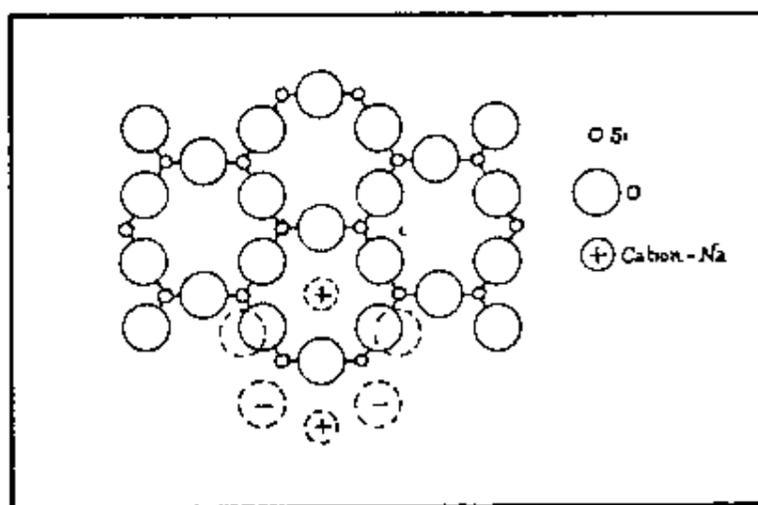


Fig 3.2 - Estrutura vítrea onde a linha sólida representa a posição dos átomos antes da introdução de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

O vidro de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  usado no presente trabalho, contém basicamente dois tipos de óxidos: o óxido de boro,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , que é um elemento formador e o óxido de lítio,  $\text{Li}_2\text{O}$ , que é modifica-

Os óxidos de silício, formador, e de terra rara, modificador entram na matriz em pequenas quantidades e não mudam a figura do espectro resultante da difração de raios X (sec 2.1.4). O boro é ligado aos átomos de oxigênio que por sua vez ligam-se a outros átomos de boro, formando pontes e finalmente uma cadeia boros-oxigênios. Esses oxigênios ligantes são comumente chamados de intermediários e, aqueles que não estabelecem pontes entre átomos formadores são denominados não intermediários. O oxigênio dos óxidos modificadores, por sua vez, é atraído por um oxigênio não intermediário, da cadeia de oxigênios e boros anteriormente citada, proporcionando a compensação de carga e não desvinculando-se do íon modificador, o lítio. Supõe-se que este mesmo efeito também possa ocorrer com o íon de terra rara.

Nos vidros alcalino-boratos o átomo de boro tem a capacidade de mudar a sua coordenação de três para quatro em função do aumento da quantidade de óxido alcalino (OB). No cristal existe normalmente a mesma quantidade de boros tri-coordenados e tetra-coordenados. No vidro, a quantidade de boros tetra-coordenados é proporcional à razão entre a porcentagem molar do óxido alcalino e a do óxido de boro, isto é  $x/(1-x)$ , resultando para o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  um valor de ~20% de estruturas do tipo  $\text{BO}_4$ , e o número de oxigênios não intermediários é de ~1,2% por poliedro.

Nos cristais que possuem ordens de longo alcance, a localização dos íons de terras raras é mais definida. Esses íons podem ocupar posições substitucionais, quando ocorre a substituição de um átomo pertencente à rede cristalina pelo íon de terra rara, ou ocupar posições intersticiais, isto é, entre átomos da rede. Outros casos, como a localização dos íons de terra rara em vacâncias (ausência de um íon da rede) ou em outros defeitos da rede cristalina também são possíveis. Nos vidros, definidos também como sólidos com ordens de curto alcance, com arranjo atômico irregular, a localização dos íons de terras raras não é definida como nos cristais. A vizinhança do tipo curto alcance para cada íon de terra rara na matriz vítrea assemelha-se ao tipo de vizinhança numa rede cristalina, porém a configuração não é a mesma de íon para íon.

A figura 3.3 pode ilustrar os tipos de unidades estruturais presentes nos vidros alcalino-boratos e a figura 3.4 mostra uma possível distribuição das estruturas  $\text{BO}_4$  e  $\text{BO}_3$  no tetra

borato de lítio

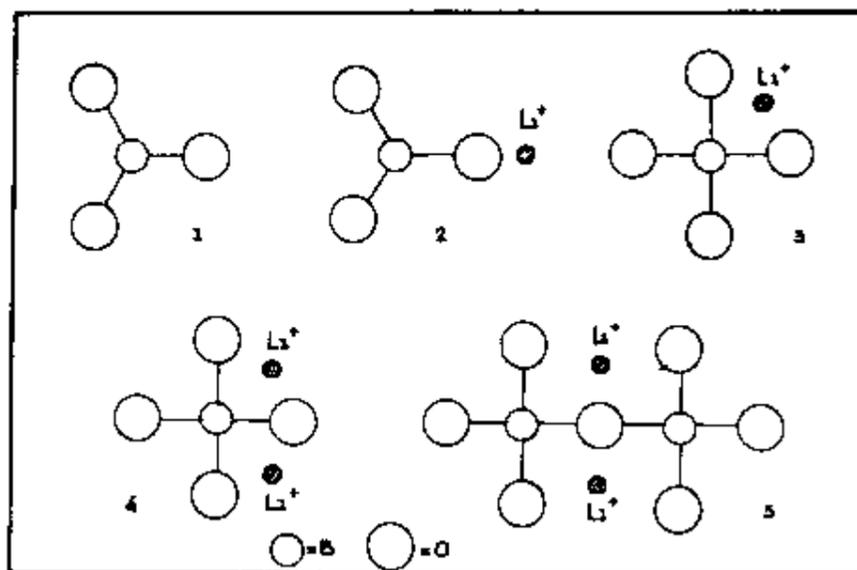


Fig 3 3 - Unidades estrututrais em vidros alcalinos-boratos(08)(01)

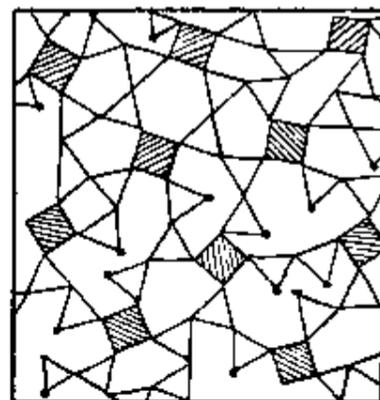


Fig 3 4 - Possível distribuição das estruturas tipo  $BO_4$  (▨) e  $BO_3$  ( $\Delta$ ) no  $Li_2B_4O_7$  vítreo

Entre as mais nobres aplicações, os vidros podem ser usados como lasers por causa da sua homogeneidade óptica. Estes vidros para lasers são comumente impurificados com íons de terras raras que agem como ativadores. A quantidade de íons de impureza pode chegar a 10% em massa do material base, fato que difere do limite de concentração de ativadores em meios cristalinos que se limita ao intervalo de 0,001 a -2% em massa.

No presente trabalho os vidros de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  foram impurificados individualmente com íons de terras raras até ~3,5%.

Ao longo do desenrolar das experiências em laboratório, durante a produção de vidros de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , da obtenção de dados por espectroscopia óptica e da literatura de modo geral, observou-se uma série de vantagens que os vidros apresentam quando comparados com os cristais:

- (1) facilidade de produção,
- (2) boa homogeneidade qualquer que seja o volume da amostra,
- (3) boa homogeneidade de dispersão da impureza introduzida,
- (4) pode-se conseguir boa reprodutibilidade em diferentes lotes,
- (5) pode-se mudar certas propriedades, por exemplo a condutividade elétrica, variando-se a quantidade de elementos alcalinos introduzidos com os cátions tipo A anteriormente citados,
- (6) pode-se impurificar o meio vítreo com altas concentrações

Quanto aos espectros obtidos neste trabalho, com amostras de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  no estado vítreo pode-se confirmar a existência de bandas muito largas. Em amostras que contêm íons de terras raras as bandas podem chegar a ser da ordem de 100nm de largura na meia altura. A luminescência e a absorção óptica, causadas por íons de terras raras podem ser resultantes de transições eletrônicas proibidas na camada interna 4f (externamente blindada), podendo-se comparar os espectros com aqueles obtidos para materiais cristalinos que contenham o mesmo íon de terra rara.

Os vidros, quando submetidos a um feixe de radiação ionizante, sofrem modificações nas propriedades físicas. A radiação provoca o aparecimento de elétrons livres e de buracos (também chamados anticentros) que são aprisionados nos defeitos (vacân-

cias, átomos intersticiais, oxigênios não intermediários etc) da rede, comportamento semelhante àquele dos cristais. A nova configuração eletrônica, causa uma absorção de luz de forma preferencial como será visto a seguir.

### 3.2 - MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA

Como já foi mencionado, quando os vidros são expostos à radiação ionizante, raios X ou gama, ocorre a criação de elétrons livres e de anticentros (ou buracos) que serão capturados por defeitos (vacâncias, átomos intersticiais, oxigênios não ligados etc) (10).

Se for feita uma analogia com os cristais a captura destes elétrons nas armadilhas (impurezas) provoca o efeito da coloração dos vidros. Se um elétron é adicionado ou removido de um defeito ou de uma impureza, formar-se-á um centro de cor que absorverá luz de um modo preferencial, dando origem a uma banda no espectro de absorção óptica normalmente transparente. Essas bandas, na maioria dos vidros, se mostram muito largas e pouco resolvidas. Esta pobreza de resolução é consequência da superposição de bandas individuais que podem ser relacionadas com transições causadas por impurezas ou defeitos do arranjo atômico do vidro.

A coloração dos vidros pode ser provocada, assim como em qualquer substância inorgânica (85), pela natureza dos átomos de impureza que os compoem. Não existem elementos definidos que causem a coloração de vidros e outros materiais, mas sabe-se que os íons dos elementos de transição podem colorir certos materiais e outros não. Pode-se observar ainda, que elementos em diferentes estados de valência podem ser incolores em um estado e coloridos em outro. Por exemplo, cita-se casos de efeito de coloração com alguns íons:

Íons que colorem Co, Ni, Cr,

Íons latentes As, Cd, I, S (colorem quando compostos HgI<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> etc),

Íons que não colorem Al, Ba, Ca, álcales

Basicamente, as propriedades ópticas de um íon,

particularmente a absorção e a emissão de luz, dependem de sua configuração eletrônica e do meio ao qual este íon está ligado

A coloração também pode ocorrer em materiais submetidos à radiação. Essa coloração é em razão do aumento da densidade óptica local, com a dose de radiação incidente, causada pelas transições sofridas por absorção de energia. Desta forma as novas configurações eletrônicas, após a irradiação, podem permitir a absorção de luz na região visível, por exemplo

Em medidas ópticas, a coloração é registrada através do aumento não homogêneo da absorção da luz em toda a faixa espectral analisada (infra-vermelho-IV, visível-VIS e ultra-violeta-UV) ou em regiões preferenciais e particulares de cada material analisado. O espectro obtido pode apresentar, ou não, regiões de maior absorção evidenciadas por bandas. A medida que se muda alguma característica interna do material, seja por irradiação, seja por aquecimento, o espectro de absorção pode mostrar diferenças através do aumento, diminuição, aparecimento ou desaparecimento de bandas

A maioria dos vidros, por causa do arranjo caótico dos átomos no volume da amostra, provoca uma absorção desuniforme. No espectro óptico as bandas de absorção são em geral mais largas ao contrário das bandas finas observadas em materiais com arranjo cristalino. No  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  vítreo sem impureza de terra rara o espectro não apresenta bandas de absorção pronunciadas ao longo da região de 2500 nm a ~400 nm. Na região UV ( $\lambda < 400\text{nm}$ ) a absorção torna-se intensa até que em ~300 nm ocorre a absorção total da luz. Este valor de comprimento de onda torna-se maior à medida que a amostra é submetida à radiação. Para doses acima de  $1,5 \times 10^3$  Gy surge uma banda com ~60 nm de largura na meia altura, com um máximo em ~570 nm e que aumenta com a dose (subtraído o efeito de densidade neutra que surge em todo o espectro de absorção óptica). No  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  vítreo impurificado com terras raras, o espectro mostra bandas de absorção características do íon de terra rara no mesmo intervalo citado anteriormente. Esse vidro quando irradiado com raios gama do  $^{60}\text{Co}$ , apresenta um espectro modificado, onde a absorção localizada na posição das bandas torna-se menor surgindo também uma banda larga na região de 570 nm.

No espectro de absorção óptica do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  impurificado com  $\text{Tm}^{3+}$ , figura 3.5, evidenciam-se oito bandas para os

comprimentos de onda seguintes 1710 e 1640 nm, 1240 e 1212 nm, 790 e 770 nm, 690 nm, 662 nm, 467 nm, 355 nm correspondentes às transições eletrônicas 4f dos grupos  $^3H_4$ ,  $^3H_5$ ,  $^3F_4$ ,  $^3F_3$ ,  $^3F_2$ ,  $^1G_4$  e  $^1D_2$  respectivamente. Este espectro foi comparado com o do vidro de  $Na_2O \cdot CaO \cdot 5SiO_2 \cdot 5\%Tm^{3+}$  (35,36) que apresenta um espectro semelhante nas regiões do IV-próximo e do VIS.

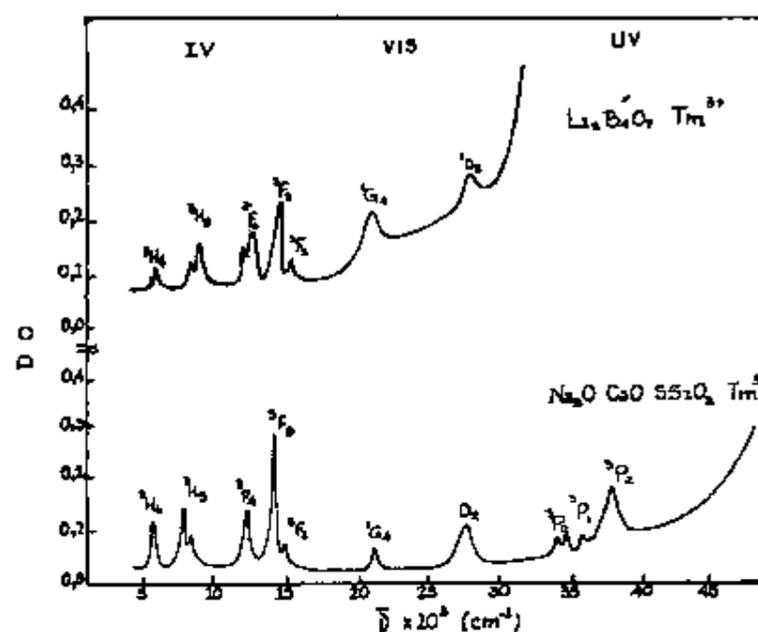


Fig 3.5 - Espectros de absorção óptica do  $Li_2B_4O_7 \cdot 2\%Tm^{3+}$  e do  $Na_2O \cdot CaO \cdot 5SiO_2 \cdot 5\%Tm^{3+}$

Serão consideradas apenas as bandas em 690 nm, 467 nm e 355 nm por que o espectrofotômetro (Cary 118) usado durante o desenrolar das experiências só permitiu varrer a região de 800 a 200 nm.

No intervalo de leitura utilizado no presente trabalho, as bandas de absorção do  $Li_2B_4O_7 \cdot 2\%Tm$  comparadas com as bandas do  $Na_2O \cdot CaO \cdot 5SiO_2 \cdot 5\%Tm$ , estão em posições próximas. Como os íons de terras raras possuem a camada 4f parcialmente preenchida no estado fundamental (exceto o Lantânio sem nenhum elétron na camada 4f e o Lutécio com a camada 4f totalmente preenchida), a absorção óptica associada consistirá de bandas distribuídas no intervalo do UV-próximo ao IV-próximo. Estas bandas, estão associa-

das  $f$  transições entre os estados de configuração  $4f$  embora em alguns vidros possa se observar bandas no UV-afastado, causadas por transições do tipo  $4f \rightarrow 5d(36)$ . A camada  $4f$ , dos íons de terras raras, por ser mais interna, não sofre ação dos átomos vizinhos, por este motivo, os espectros de absorção óptica se assemelham para as diferentes redes onde estejam incorporados.

A figura 3.6 mostra os espectros de absorção óptica do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  nominalmente puro e impurificado com 2% de  $\text{Tm}^{3+}$ , antes e após a irradiação com raios gama do  $^{60}\text{Co}$ .

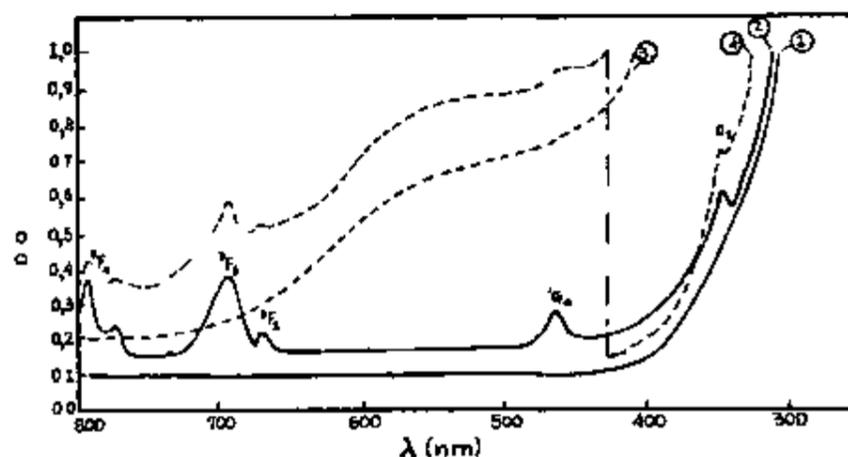


Fig. 3.6 - Espectros de absorção óptica do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  vítreo 1- $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  puro e 2- $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$   $\text{Tm}^{3+}$  não irradiados e 3- $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  puro e 4-  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$   $\text{Tm}^{3+}$  irradiados com raios gama do  $^{60}\text{Co}$  ( $2 \times 10^4$  Gy)

### 3.2.1 - Dependência da Absorção Óptica com a dose de radiação gama

O  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$   $\text{Tm}^{3+}$  na forma de lâmina vítrea de faces paralelas com cerca de quatro milímetros de espessura, foi irradiado com diversas doses de radiação gama do  $^{60}\text{Co}$  no intervalo de  $10^3$  a  $10^5$  Gy\*. As curvas que representam os resultados obtidos podem ser vistas na figura 3.7.

O efeito macroscópico da radiação sobre a transparência da amostra é o de uma coloração neutra acompanhada por mudanças na constante de absorção local. O efeito da coloração em

\*  $1 \text{ Gy} = 10^{-2} \text{ rad}$

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  vítreo com e sem impureza de terra rara, deve-se à irradiação gama que causa o aparecimento de elétrons e buracos

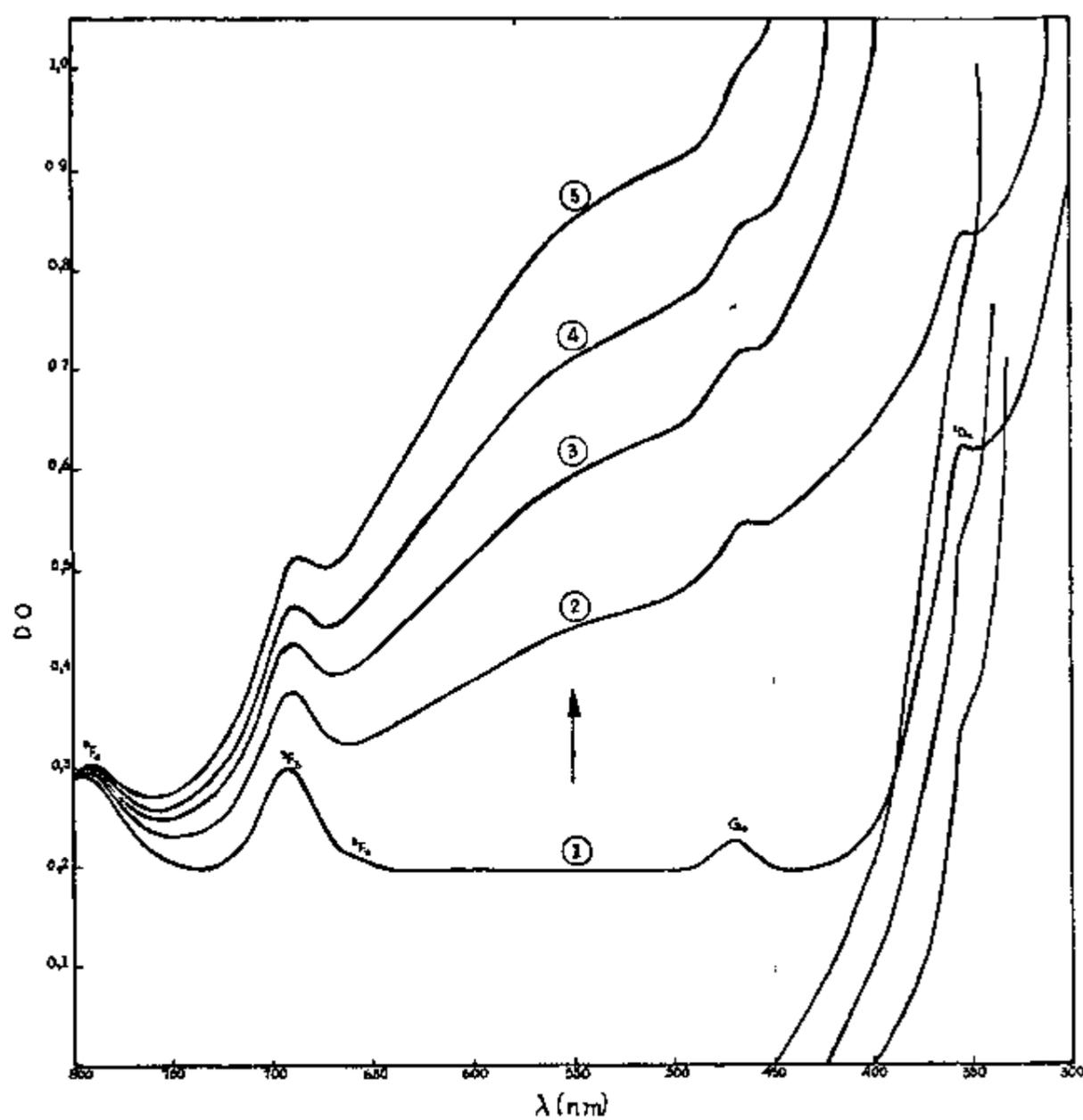


Fig 3 7 - Efeito da dose de radiação gama do  $^{60}\text{Co}$  no  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Im vítreo 1- amostra não irradiada, 2-  $3,87 \times 10^3$  Gy, 3-  $7,78 \times 10^3$  Gy, 4-  $1,16 \times 10^4$  Gy e 5-  $2,16 \times 10^4$  Gy

Os elétrons podem ser aprisionados em vacâncias aniônicas formando centros de cor que absorvem na região do espectro visível. Os

vidros que contêm impurezas de terras raras podem ser coloridos pela introdução do íon de impureza na matriz vítrea. Existem certos tipos de íons de terras raras, como por exemplo o Tm, que não causam o efeito de coloração na região do espectro visível em vidros, nem no estado trivalente positivo nem no estado divalente positivo (70). Por isso, supõe-se que a coloração pode estar relacionada com uma série de danos produzidos pela radiação associando-se a eles o processo de redução da terra rara do estado trivalente positivo para o estado divalente positivo que é observada através da gradual redução dos picos associados às transições  $^3F_3$ ,  $^1G_4$  e  $^1D_2$  do  $Tm^{3+}$  no  $Li_2B_4O_7$ .

À medida que se irradia a amostra, observa-se um forte efeito de fundo (aumento da densidade neutra) que se inicia em cerca de 500 nm estendendo-se até a região ultravioleta - próximo impedindo que se possa observar bandas de absorção resolvidas ou efeitos de fotocromismo causados pela radiação. A figura 3.8 mostra as curvas de coloração para o efeito de fundo, em comprimentos de onda nos locais onde não existam bandas de absorção causadas pela presença do íon de Tm.

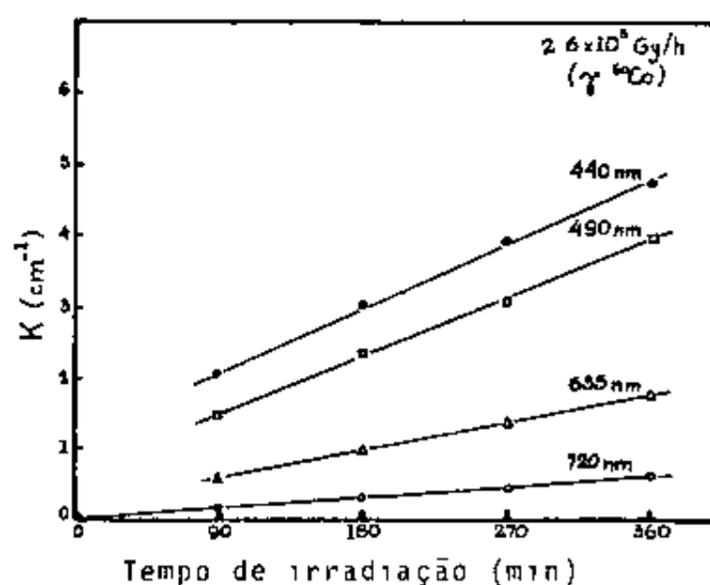


Fig 3.8 - Curvas representativas do efeito de fundo para diferentes comprimentos de onda de absorção a partir do valor de fundo para a amostra não irradiada.

O estudo do efeito da radiação na absorção óptica, nos comprimentos de onda dos máximos das bandas de absorção associadas aos íons de terra rara, será feito de duas maneiras. Na primeira analisar-se-á o efeito da coloração em regiões localizadas do espectro e na segunda analisar-se-á a redução da intensidade das bandas com a irradiação.

A figura 3.9 mostra as curvas do coeficiente de absorção em função da altura das bandas com o tempo de irradiação gama, eliminando-se o efeito de fundo.

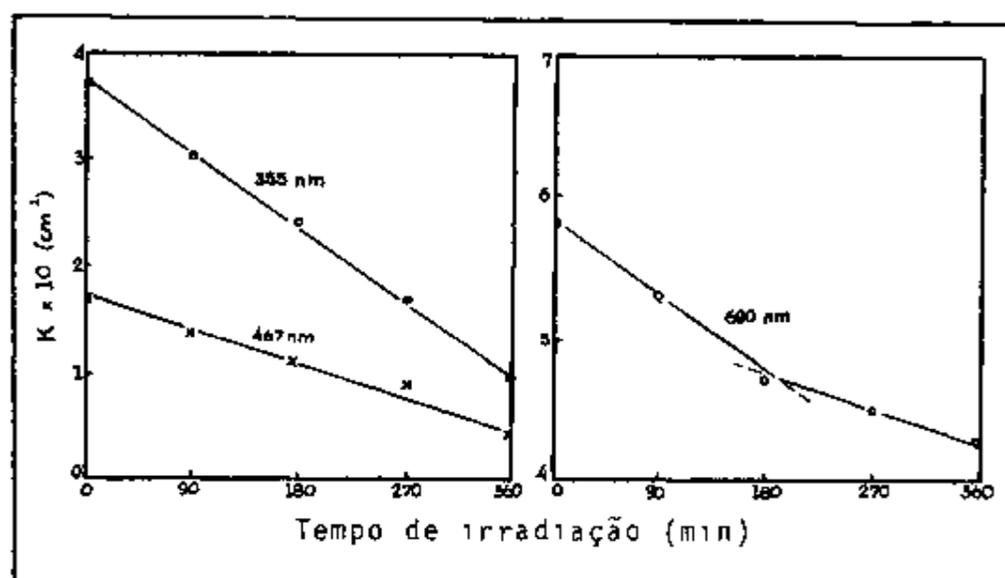


Fig 3.9 - Redução da altura das bandas de 355nm, 467 nm e 690 nm associadas ao efeito de irradiação com raios gama descontado o efeito da densidade neutra

O decaimento das bandas de 355 e 467 nm relaciona-se de forma linear, figura 3.10, indicando uma correlação de efeitos que numa primeira aproximação, pode ser interpretada como originária de um mesmo centro, por exemplo. A redução das principais bandas entre 800 e 300 nm, indica a redução do íon de terra rara do estado trivalente positivo para o estado de oxidação divalente positivo.

O valor de  $K'$  para as bandas em 355nm e 467 nm, na figura 3 10, é a razão entre o coeficiente de absorção  $K$  da amostra irradiada e a amostra não irradiada

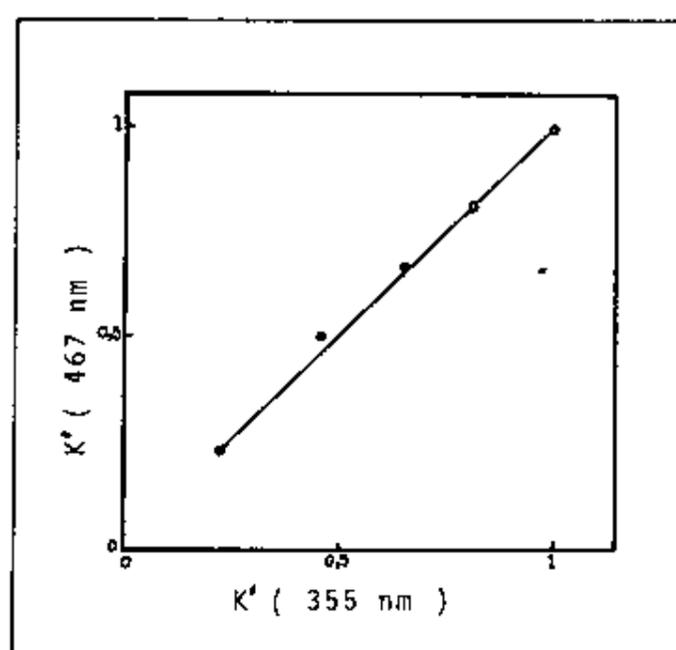


Fig 3 10 - Relação entre os coeficientes de absorção das bandas de 355 e 467 nm

Acima de  $-8 \times 10^3$  Gy observa-se o aparecimento de uma banda bastante larga que na realidade é a composição de duas bandas adjacentes, entre 650 e 500 nm, cuja altura aumenta à medida que se aumenta a dose de radiação incidente na amostra, conforme mostra a figura 3 11

A identificação da posição dos máximos de cada uma das bandas entre 650 e 500nm é difícil por causa da indefinição do espectro nessa região. Por isso referenciar-se-ã estas bandas com o comprimento de onda de 570 nm

O gráfico da figura 3 12, onde está relacionado o aumento da altura da banda de 570 nm através do coeficiente de absorção  $K$ , mostra uma relação linear com o aumento da dose de radiação incidente na amostra

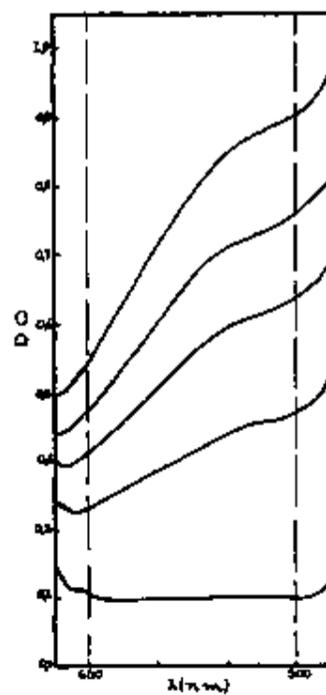


Fig 3 11 - Efeito da dose de radiação gama no intervalo de 650 a 500nm, para a absorção óptica do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm vítreo

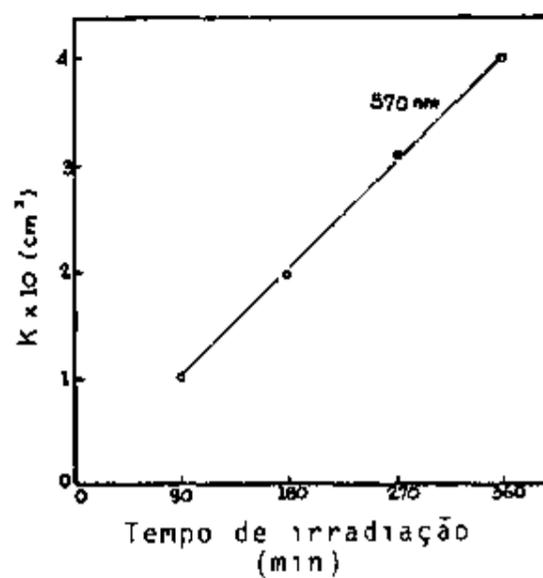


Fig 3 12 - Aumento da altura da banda de 570nm do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm vítreo, associada ao efeito de irradiação com raios gama

Dos resultados observados, conclui-se que as bandas de 355nm e 467nm seguem cinéticas de redução semelhantes e que a banda referente à transição  $^3F_3$  (690nm) pode ser resultante de centros combinados do íon de terra rara e de complexos formados durante a fusão do vidro, ou ainda, de defeitos localizados produzidos pela presença do íon na rede vítrea de  $Li_2B_4O_7$ . A banda de 570nm será analisada mais adiante.

3 2 2 - Influência do tratamento térmico na amostra irradiada

Verificou-se que, uma amostra de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm vítreo, após a irradiação com raios gama e dose de  $1,16 \times 10^4$  Gy, voltava muito próximo do seu estado inicial de transparência após seguidos tratamentos térmicos. A temperatura usada foi a de  $125^\circ\text{C}$  para diferentes intervalos de tempo. Os resultados podem ser vistos na figura 3 13.

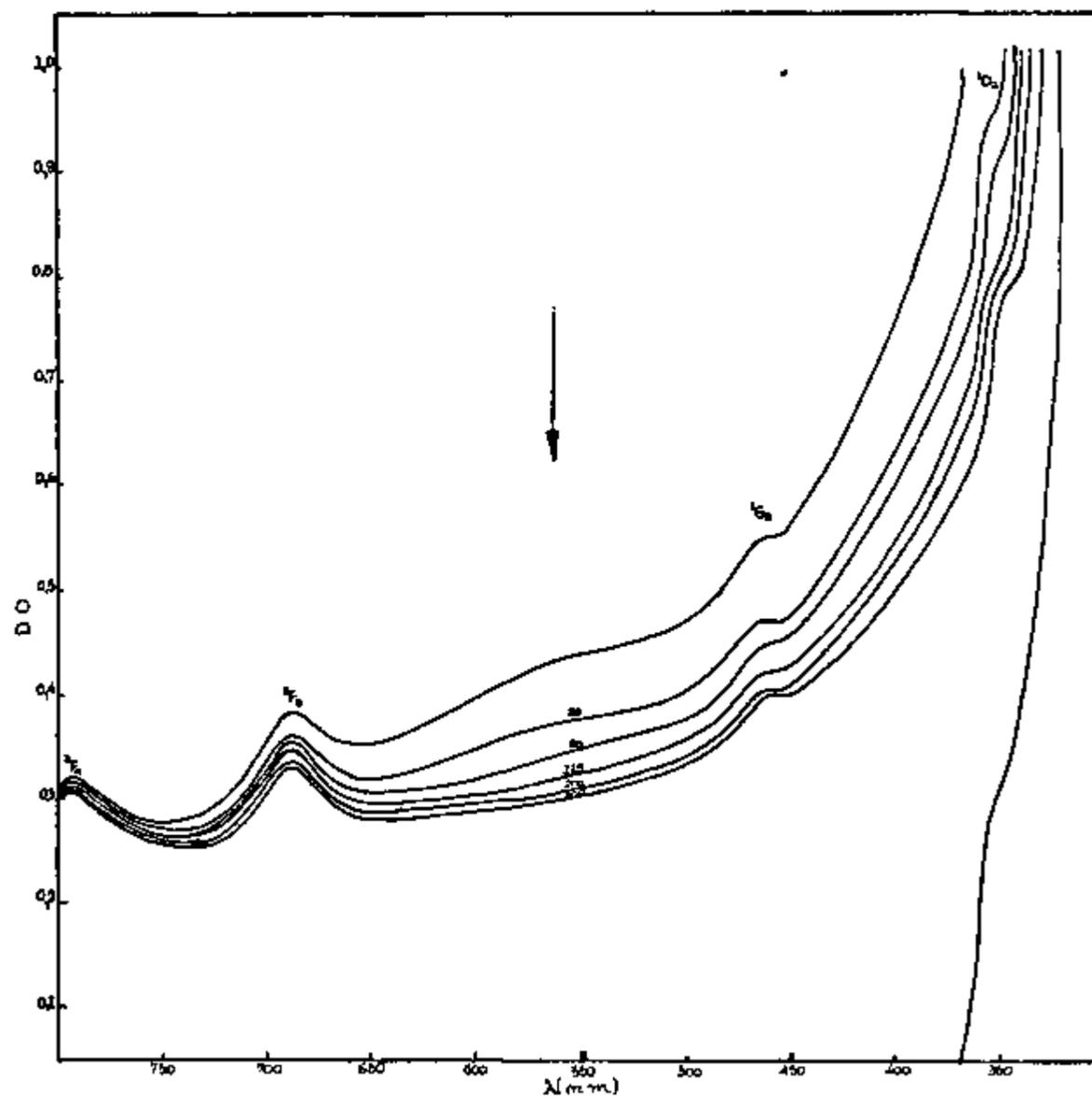


Fig 3 13 - Efeito do tratamento térmico sobre a amostra de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm vítreo irradiada com dose de  $1,16 \times 10^4$  Gy, para diferentes tempos de tratamento (20, 50, 125, 200 e 300 minutos)

Como se vê da figura 3 13 a densidade óptica da amostra irradiada diminui com o tempo de tratamento térmico. Neste caso, a reconversão do íon de  $Tm^{2+}$  para  $Tm^{3+}$  ocorre pela recombinação de um íon de  $Tm^{2+}$  com um buraco criado pela irradiação da amostra. Este íon de  $Tm^{2+}$  associado ao buraco, transforma-se no íon  $[Tm^{3+}]^*$  excitado e, a desexcitação, com a emissão de fótons, ocorre num intervalo de tempo estritamente curto ( $\sim 10^{-8}$  s) ainda durante o tratamento térmico. Essa emissão de fótons, por desexcitação da terra rara será objeto de estudo no próximo capítulo.

A figura 3 14 mostra as curvas de reversão comparadas com as curvas de redução para as bandas de 355,467 e 690 nm.

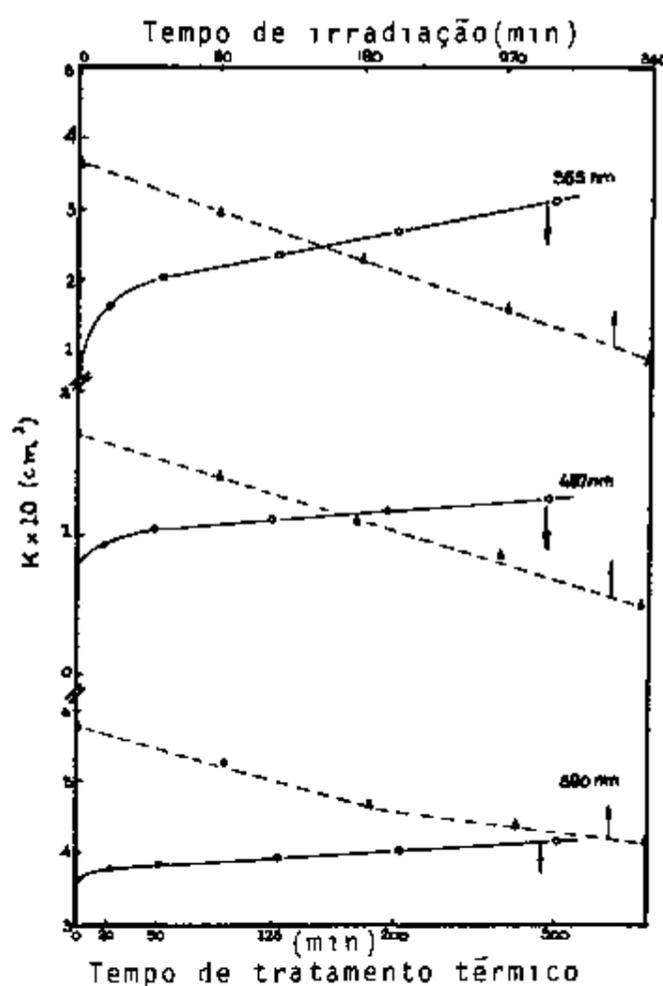


Fig 3 14 - Curvas de reversão para as bandas de 355, 467 e 690nm, para diferentes tempos de tratamento térmico, comparadas com as curvas de redução para diferentes tempos de irradiação.

Para finalizar este item que será discutido após o estudo das medidas de fluorescência, deve-se lembrar que durante os ensaios efetuados observou-se que os raios X, com energias no intervalo de 20 a 50 keV provocam efeitos análogos de coloração produzidos por radiação gama de 1,25 MeV. Entretanto a exposição com raios X necessária para provocar a mesma densidade óptica, na mesma amostra requer um tempo extremamente longo em comparação com aquele usado para a irradiação com raios gama. O processo de reversão à transparência inicial através de tratamentos térmicos é semelhante.

A coloração da amostra de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm quando irradiado e examinado visualmente por transparência, é bege que se torna cada vez mais escuro à medida que se aumenta a dose de irradiação gama. Essa coloração é basicamente causada pelo efeito de filtragem da luz de comprimentos de onda menores ocasionando uma densidade neutra (que é dada por meio dispersivo sem bandas típicas) no UV (centros não resolvidos de buracos). À medida que a dose é aumentada toda essa densidade neutra aumenta, tornando cada vez mais difícil a sua caracterização.

### 3.3 - MEDIDAS DE FLUORESCÊNCIA

Quando uma amostra cristalina ou vítrea com suas impurezas ou defeitos no estado fundamental é iluminada por uma luz de comprimentos de onda ressonantes às transições de absorção dessas impurezas ou defeitos, a energia é absorvida e pode ser reemitida sob a forma de fótons ou fonons.

Uma forma de se entender a fluorescência é considerá-la como a reversão do processo de absorção da luz, onde um fóton é absorvido e provoca uma transição de um elétron aumentando a sua energia, levando-o a um estado energético mais elevado. O átomo passa para um estado excitado, que possui um tempo de vida limitado, após o qual retorna ao seu estado fundamental emitindo um fóton (fluorescência) ou dissipando a energia absorvida por fonons.

No caso de um íon de terra rara, ocorre o mesmo o átomo que se encontra no estado eletrônico fundamental, é levado a estados excitados pela absorção de fótons. Desta forma, os

espectros de emissão fluorescente para uma determinada energia de fótons incidentes, podem fornecer informações sobre os níveis de energia dos estados onde ocorrem as transições radioativas para o estado fundamental. Quando a energia do fóton incidente é tal que pode arrancar elétrons das camadas eletrônicas dos átomos que compõem o material, a presença de defeitos ou imperfeições na estrutura da amostra pode aprisionar, de uma forma metaestável, estes elétrons criados pela radiação, liberando-os posteriormente com o aquecimento. Assim como nos cristais, os vidros também podem apresentar este tipo de efeito, por isso muitos deles têm a propriedade de luminescer sob a ação do calor (termoluminescência) como será estudado no próximo capítulo.

Os processos de absorção e de emissão não ocorrem com a mesma probabilidade, uns podem ser mais frequentes que os outros e a eficiência quântica de emissão dependerá da matriz (tipo de composição, defeitos, impurezas, etc) e da temperatura de um modo geral. As alturas das bandas de absorção ou de emissão diferem entre si, dependendo da força do oscilador, da transição e da eficiência quântica de emissão envolvidas no processo, desta forma a emissão fluorescente para um particular íon, pode ter a sua intensidade afetada pela rede atômica que o envolve. Porém, esta afirmação não se aplica aos íons de terras raras na maioria dos vidros. Os espectros ópticos dos íons de terras raras trivalentes originam-se das transições entre os níveis da camada eletrônica  $4f^n$ . A posição desses níveis depende de uma combinação entre a interação Coloumbiana entre os elétrons, os acoplamentos spin-órbita e o campo elétrico da rede que envolve o íon.

Normalmente nos vidros, as transições de dipolo magnético são muito fracas e por isso são desprezadas. Por outro lado, a força do oscilador das transições do íon de terra rara trivalente entre os níveis excitados, é maior para os vidros com grande quantidade de boro do que aqueles que são formados por fósforo, telúrio ou germânio, por causa das afinidades eletrônicas das ligações B-O e terra rara-oxigênio. Como as transições da terra rara trivalente em vidros, são de natureza de dipolo elétrico pode-se observar variações no valor da força do oscilador, dependendo do tipo de matriz onde está situado o íon em questão.

A matriz vítrea de borato de lítio permitiu que se observassem as transições dos níveis P, I, F, D e G para os níveis inferiores e o nível fundamental  $^3H_6$  do  $Tm^{3+}$ , à temperatura ambiente. Para os diversos comprimentos de onda de excitação da amostra vítrea de  $Li_2B_4O_7$  Tm, foi possível observar um apreciável número de bandas de emissão, entre 200 e 800nm, que permitiu a construção de um diagrama aproximado dos níveis energéticos dos estados excitados do  $Tm^{3+}$  na matriz ensaiada.

Na matriz vítrea de  $Li_2B_4O_7$  sem impureza de terra rara, observou-se uma emissão intensa para o mesmo comprimento de onda da luz de excitação atribuída à sua dispersão e reflexão, como também uma banda de emissão muito fraca e larga na região dos 540 nm, para a excitação de 400nm, e ainda não identificada. Esta fluorescência pode ser provocada pela excitação de impurezas provenientes dos compostos que são utilizados para a produção do borato ou por impurezas não identificadas. O espectro de excitação com emissão em 540nm mostra uma banda fina em ~400nm, como se vê na figura 3.15.

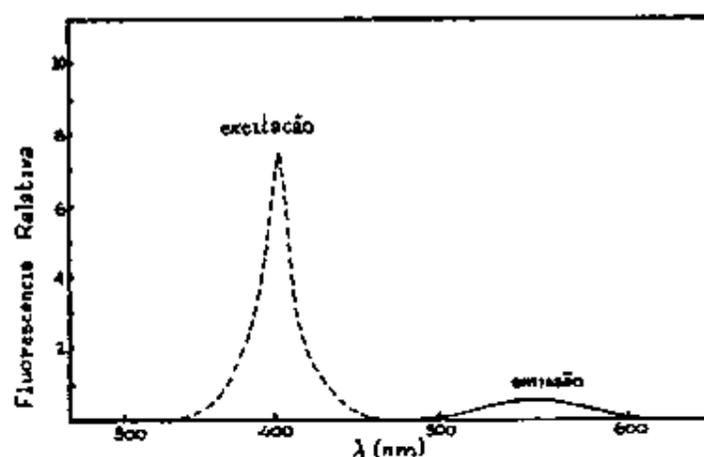


Fig 3.15 - Espectros de (—) emissão e de (---) excitação do  $Li_2B_4O_7$   $Tm^{3+}$

A figura 3 16 mostra os espectros de emissão fluorescente, à temperatura ambiente, do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \text{ Tm}^{3+}$ , para excitação de 355nm ( $^1\text{D}_2$ ) e de 467nm ( $^1\text{G}_4$ )

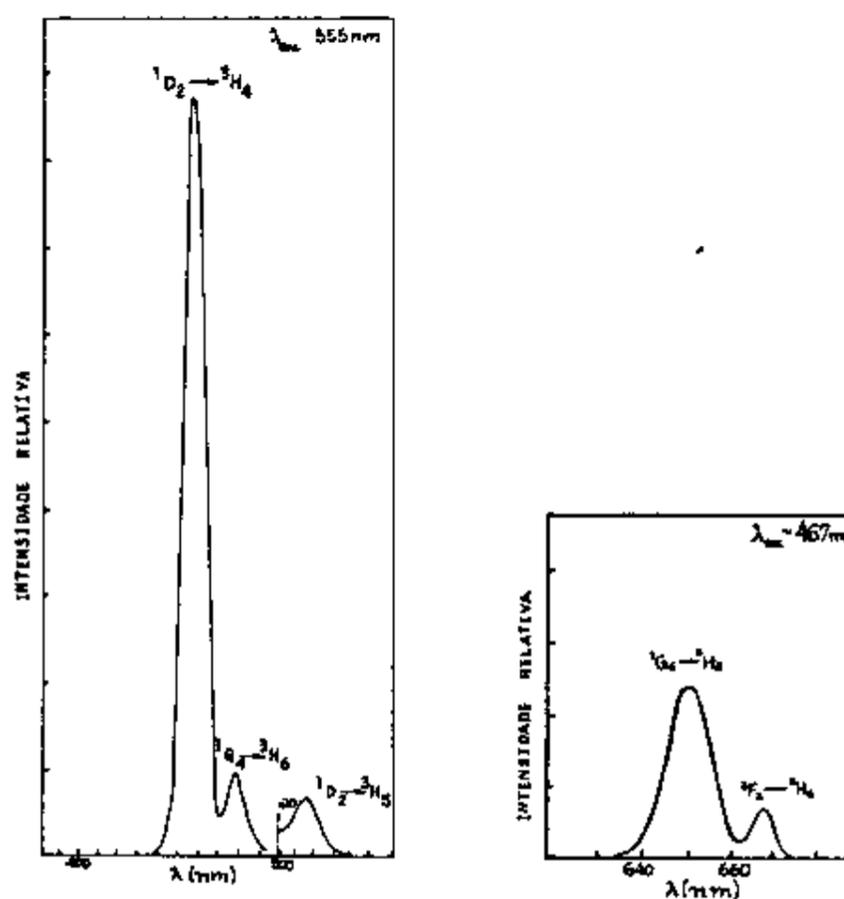


Fig 3 16 - Espectros fluorescentes do  $\text{Tm}^{3+}$  no vidro de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  à temperatura ambiente para a excitação em 355 nm e 467 nm

Excitações com luz de comprimentos de onda de 550nm e 690 nm não provocaram emissões fluorescentes. A tabela VII mostra as transições na faixa espectral de 200 a 800 nm referentes ao estado excitado  $[4f^{12}]^n$  para o estado fundamental  $4f^{12}$  do  $\text{Tm}^{3+}$ , na matriz vítrea do tetraborato de lítio

Tabela VII - Emissão fluorescente do  $Tm^{3+}$  para diferentes comprimentos de onda de excitação, na matriz vítrea de  $Li_2B_4O_7$

Excitação (nm)	Emissão (nm)	Transição atribuída
467 ( $^1G_4$ )	652	$^1G_4 \rightarrow ^3H_4$
	665	$^3F_2 \rightarrow ^3H_6$
355 ( $^1D_2$ )	455	$^1D_2 \rightarrow ^3H_4$
	476	$^1G_4 \rightarrow ^3H_6$
	517	$^1D_2 \rightarrow ^3H_5$
	652	$^1G_4 \rightarrow ^3H_4$
	665	$^3F_2 \rightarrow ^3H_6$
288 ( $^3P_0$ )	355	$^1I_6 \rightarrow ^3H_4$
	365	$^1D_2 \rightarrow ^3H_6$
	388	$^1I_6 \rightarrow ^3H_5$
	455	$^1D_2 \rightarrow ^3H_4$
	465	$^3P_0 \rightarrow ^3F_4$
	480	$^1G_4 \rightarrow ^3H_6$
	517	$^1D_2 \rightarrow ^3H_5$
	273 ( $^3P_1$ )	355
262 ( $^3P_2$ )	366	$^1D_2 \rightarrow ^3H_6$
	455	$^1D_2 \rightarrow ^3H_4$
		$^3P_0 \rightarrow ^3F_4$
	475	$^1G_4 \rightarrow ^3H_6$
		$^1I_6 \rightarrow ^3F_3$
	345	$^3P_0 \rightarrow ^3H_4$
		$^1I_6 \rightarrow ^3H_4$
	365	$^1D_2 \rightarrow ^3H_6$
	420	$^1I_6 \rightarrow ^3H_5$

Tabela VII - Continuação

Excitação (nm)	Emissão (nm)	Transição atribuída
262 ( $^3P_2$ )	455	$^1I_6 \longrightarrow ^3F_4$
	475	$^1G_4 \longrightarrow ^3H_6$
		$^1I_6 \longrightarrow ^3H_4$
		$^3P_0 \longrightarrow ^3F_3$
	597	(?)
	665	$^3F_2 \longrightarrow ^3H_6$
		$^1G_4 \longrightarrow ^3H_4$
		$^1D_2 \longrightarrow ^3F_4$
	703	$^3P_0 \longrightarrow ^1G_4$
		$^1I_6 \longrightarrow ^1G_4$
$^3F_3 \longrightarrow ^3H_6$		
$^1D_2 \longrightarrow ^3F_3$		
200 (?)	299	$^3P_0 \longrightarrow ^3F_4$
		$^3P_0 \longrightarrow ^3H_6$
	365	$^1D_2 \longrightarrow ^3H_6$
	412	$^1I_6 \longrightarrow ^3H_5$
	455	$^1I_6 \longrightarrow ^3F_4$
		$^1D_2 \longrightarrow ^3H_4$
	475	$^1G_4 \longrightarrow ^3H_6$
		$^1I_6 \longrightarrow ^3F_3$
		$^3P_0 \longrightarrow ^3F_3$
	601	indefinida

### 3.3.1 - Dependência da emissão luminescente com a dose de radiação gama

Como foi visto anteriormente a radiação ionizante a qual se expõem amostras de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm vítreo provoca a diminuição da intensidade das bandas de emissão fluorescente correspondentes às transições eletrônicas da terra rara de valência 3+, pela redução dos íons trivalentes para o estado divalente.

A figura 3.17 mostra resultados obtidos para amostras irradiadas com doses até cerca de  $4 \times 10^4$  Gy em tempos variáveis.

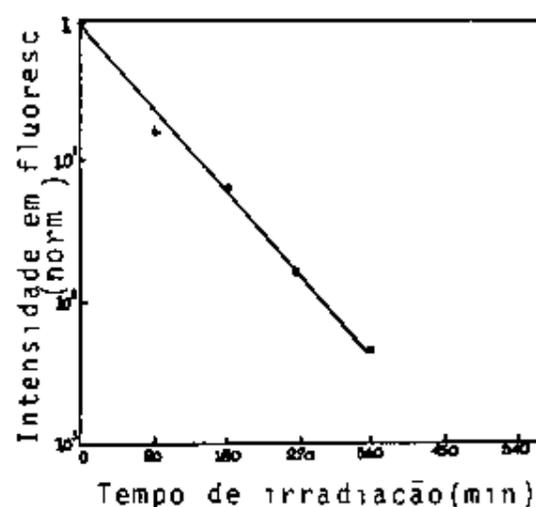


Fig. 3.17 - Dependência da intensidade de emissão fluorescente em 455 nm, com a dose de radiação gama, para uma excitação de 355 nm.

O efeito da radiação sobre a amostra vítrea de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm pode ser visto na figura 3.18 onde se compara o comportamento da absorção óptica, em 355 nm (combinada com o crescimento da densidade neutra), com medidas de emissão fluorescente obtidas com uma excitação em 355 nm. A curva representativa do decaimento da intensidade da banda de emissão fluorescente em 455 nm obedece a um decaimento exponencial típico demonstrando que o decaimento dos

Íons no estado trivalente é proporcional à sua concentração ( $dn/dt \propto n$ ) Isto não se verifica com a absorção em 355nm responsável pela emissão em 456nm, sugerindo que estes efeitos não estão correlacionados. Subtraindo-se a curva I da curva II observa-se um efeito na absorção em 355 nm mostrado pela curva III, com um crescimento da absorção óptica local.

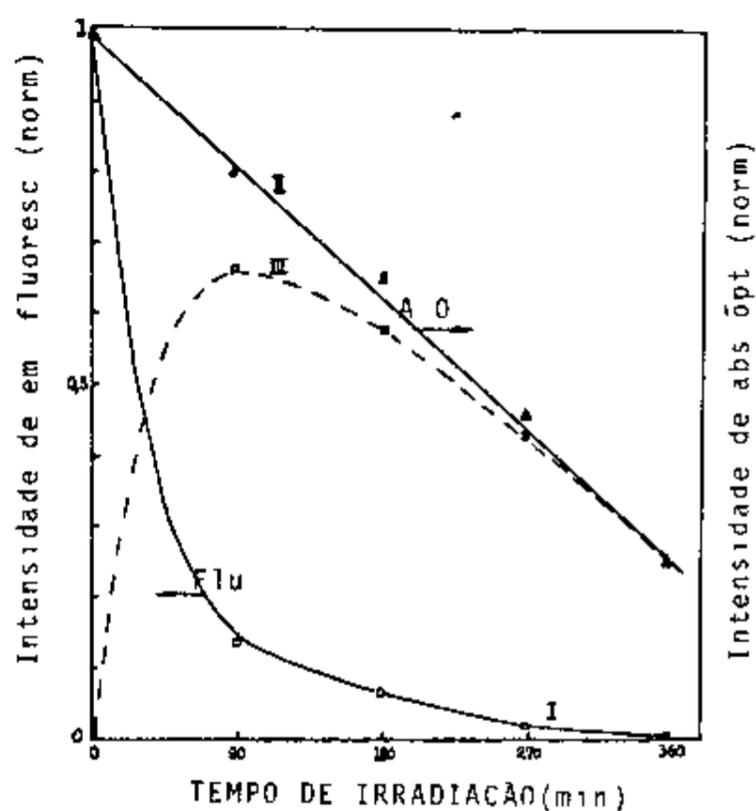


Fig 3 18 - Curvas representativas do decréscimo da intensidade da emissão fluorescente (I) comparada com o efeito da absorção óptica (II) para diferentes doses de radiação gama. A curva III representa a diferença entre as curvas I e II.

### 3.3.2 - Dependência da emissão fluorescente com o tratamento térmico

Viu-se que uma amostra de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm quando submetida à radiação gama adquire uma coloração característica para doses em cerca de  $4 \times 10^4$  Gy. Submetendo-se esta mesma amostra a temperaturas acima da ambiente, o efeito da coloração passa por um processo de reconversão retornando o vidro à situação inicial de maior transparência. A figura 3.19 mostra este efeito para temperaturas de 125°C e 200°C.

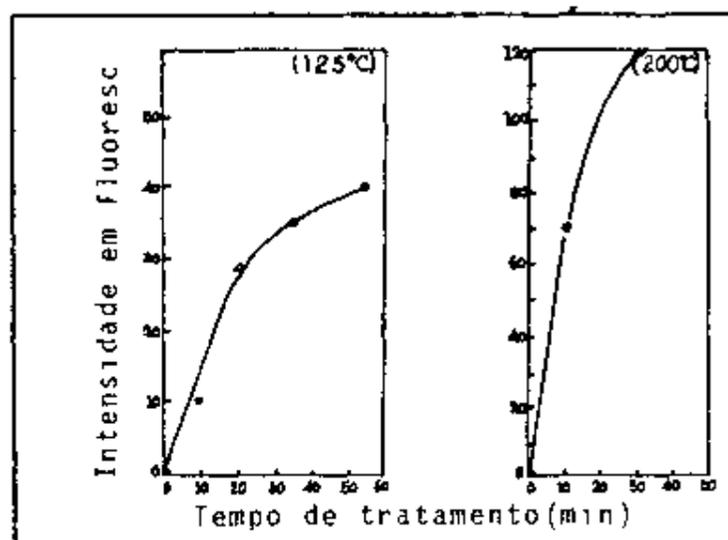


Fig. 3.19 - Comportamento do sinal fluorescente de uma amostra de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm após o tratamento térmico para 125°C e 200°C respectivamente, para  $\lambda = 455$  nm

Esta reconversão deve-se essencialmente aos efeitos de recombinação de elétrons e buracos e a reoxidação do íon de terra rara.

A temperatura do tratamento térmico tem apenas a influência na velocidade do processo de descoloração uma vez que o mesmo obedece um decaimento tipo Boltzman. À 125°C, nos 30 minutos iniciais, a intensidade da emissão fluorescente cresce em cerca de nove vezes a do valor inicial, tendendo a estabilizar o comportamento nos intervalos de tempo subsequentes. São necessárias cerca de 13 horas para que a amostra fique incolor e para que a intensidade da emissão esteja muito próxima do valor observado an

tes da irradiação. Temperaturas mais altas, tais como 200°C, 300°C e 400°C descolorem a amostra em 30, 10 e três minutos respectivamente. A aceleração do processo é explicável, por que quanto mais alta é a temperatura maior é a probabilidade de ativação térmica, permitindo que em períodos mais curtos, para temperaturas mais altas, a recombinação de elétrons e buracos ocorra com uma velocidade maior.

#### 3.4 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DA ESPECTROMETRIA ÓPTICA

Inicialmente é interessante que se entenda o efeito da transparência dos vidros. Mott(53) propõe uma explicação para a transparência de um modo simples. Assim como nos cristais, os vidros possuem uma representação dos estados energéticos dos elétrons em função de uma "banda de valência" e de uma "banda de condução" separadas por uma região não ocupada por estados eletrônicos (gap) que corresponde a uma energia  $E_g$ . Para que o elétron sofra uma transição da "banda de valência" para a "banda de condução" necessita de uma energia maior que  $E_g$ . Desta maneira, ocorre a absorção que é determinada pela densidade de estados ocupados na "banda de valência" e dos estados não ocupados na "banda de condução" e ainda da probabilidade de transição entre um estado inicial e final. Os vidros são em geral transparentes na região visível do espectro por que a incidência de fótons com comprimentos de onda entre 700 e 300nm não são energéticos o suficiente para provocar o salto dos elétrons entre as duas "bandas".

No  $Li_2B_4O_7$  puro (sem terra rara), não irradiado, a transparência é causada pela ausência de bandas de absorção, causadas por defeitos ou impurezas, ao longo do espectro de 800 a 300 nm (no gap) absorvendo totalmente na região abaixo de 300 nm, como pode ser visto na figura 3.20.

A absorção óptica na região de comprimento de onda menor que 300 nm é causada pelas transições do tipo "banda de valência - banda de condução" (excitons) que são transições de elétrons de valência dos átomos de oxigênio a estados excitados mais altos como propôs Stevels(71). Na região do infravermelho é causada pelas vibrações moleculares e atômicas na matriz.

A absorção é mais acentuada à medida que se apro

xima a leitura da região UV e pode ser explicada da forma seguinte: os elétrons pertencentes a átomos fortemente ligados uns aos outros necessitam de uma energia mais alta (comprimento de onda da luz de excitação pequeno) para serem excitados. Quanto mais fracas se tornam essas ligações, menos energia é necessária para excitar esses elétrons, porque existirão oxigênios fracamente ligados (orbital 2p não ligado). A diferença está nos vidros produzidos a partir de óxidos puros, como por exemplo o  $B_2O_3$  (absorve em cerca de 170 nm), e aqueles compostos de três elementos, isto é vidros do tipo  $A_xB_yO$  (vide sec 3.1), onde o átomo A, pertencente ao grupo modificador, abre as pontes boro-oxigênio modificando as forças de ligação da rede, tornando-as mais fracas nas ligações com átomos de oxigênio.

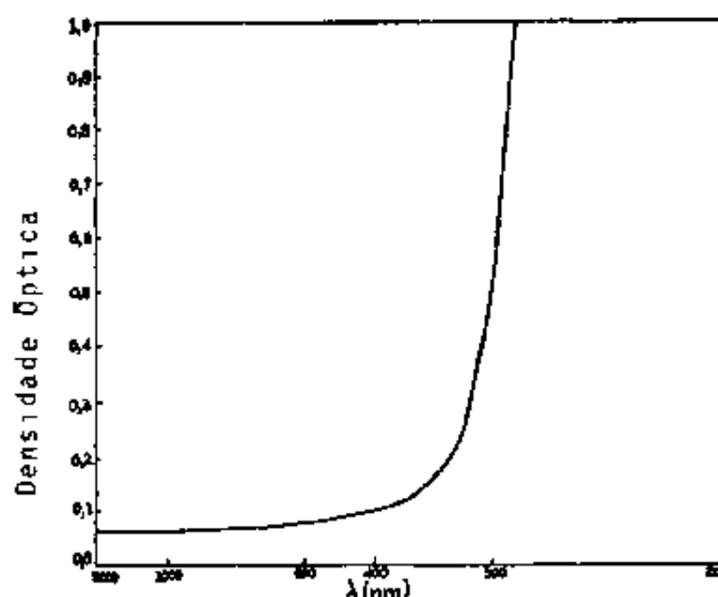


Fig 3-20 - Espectro de absorção óptica do  $Li_2B_4O_7$  puro não irradiado

À medida que se introduz uma quantidade maior de átomos modificadores, aumenta a probabilidade de se poder deslocar os próprios átomos de oxigênio, para energias da radiação suficientemente altas, causando a produção de vacâncias aniônicas somadas às vacâncias já existentes. No  $Li_2B_4O_7$ , onde a quantidade de óxido de lítio (modificador) é menor que 20% em massa do composto, a rede vítrea é formada por seis anéis de boro contendo um tetraedro

$\text{BO}_4$ . Esses ânions são ordenados de tal modo que formam grupos tetraedros. Se a quantidade de  $\text{Li}_2\text{O}$  estivesse acima de 30% em massa, além da formação de um número maior de  $\text{BO}_4$ , poderiam surgir as formações  $\text{Li-B-O}$ , íons alcalinos que aumentariam a absorção em comprimentos de onda mais altos, deslocando-se para o VIS, e além desses, ocorreria a formação de íons de oxigênio não intermediários.

As medidas de absorção óptica em  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm, confirmam o que foi exposto por que, feitas as correções para a espessura da amostra, a absorção na região VIS é maior, diminuindo o intervalo de transparência entre 3400 e 300 nm, como pode ser visto na figura 3.21, onde se compara os espectros de absorção óptica do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm com o do  $\text{Na}_2\text{O CaO 5SiO}_2$  Tm. Um número maior de oxigênios mais fracamente ligados ao B, Li ou Tm provocam o deslocamento da absorção do UV para o VIS. Não se observa deslocamento da absorção do IV para comprimentos de onda menores.

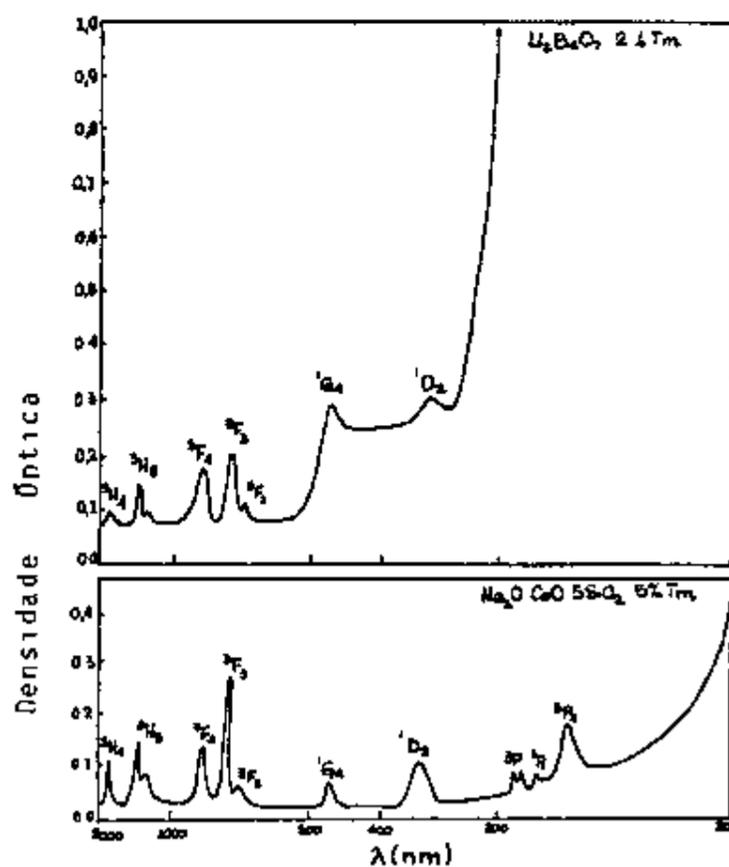


Fig 3.21 - Espectros de absorção óptica do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm e do  $\text{Na}_2\text{O CaO 5SiO}_2$  Tm

Além do aumento da absorção causada pelo dano de radiação na matriz, observou-se um conjunto de bandas de absorção em comprimentos de onda preferenciais, resultantes das transições dos elétrons da camada eletrônica N, no subnível 4f incompleto, do íon de terra rara trivalente. Essas transições do tipo  $4f \rightarrow 4f$  são de dipolo elétrico podendo ser observadas também em medidas de fluorescência.

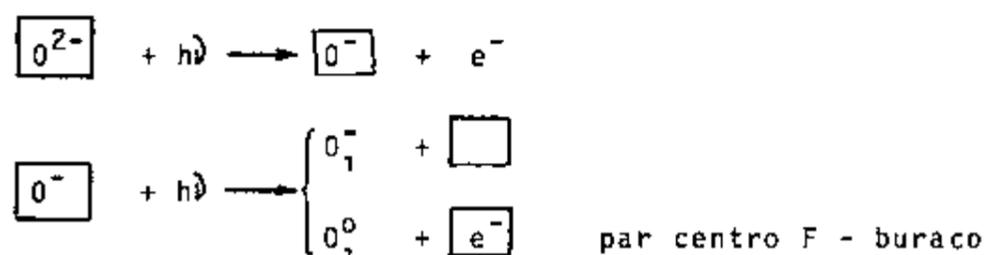
Embora as regras que caracterizam o efeito luminescente (absorção e emissão) nos vidros, não sejam de todo rígidas, sabe-se que o valor do comprimento de onda de absorção e emissão, como também a intensidade das respectivas bandas, podem mudar por efeito da assimetria da matriz vítrea, das intensidades das forças internas, dos tipos de centros luminescentes formados durante a solidificação ou ainda pelo estado de oxidação desses centros. Por isso a transparência no VIS, em vidros com diferentes composições, varia, mantendo-se no entanto dentro de 5 a 10%, os valores dos comprimentos de onda, onde surjam bandas de absorção e de emissão, para os íons de terras raras considerados como impurezas adicionais. Estas transições não são influenciadas pela rede de uma forma muito intensa por causa do efeito de blindagem eletrostática existente causada pelos subníveis 5s, 5p e 6s no caso do  $Tm^{3+}$ .

As amostras de  $Li_2B_4O_7$  puro e com Tm, irradiadas com raios gama com doses gradativamente mais altas apresentaram densidades ópticas maiores e proporcionais àquelas doses.

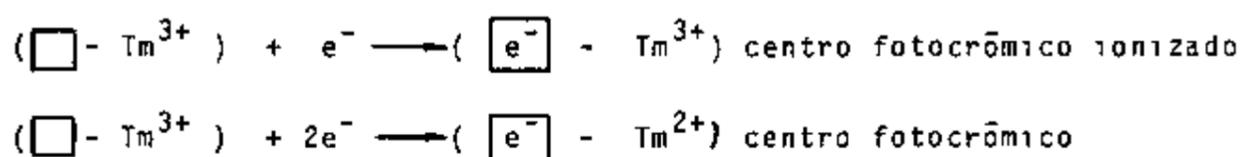
No espectro de absorção óptica do  $Li_2B_4O_7$  puro a irradiação provoca uma diminuição geral da transparência deslocando a absorção do UV para o VIS e uma banda de absorção larga na região dos 570 nm. A fluorescência por sua vez, não apresenta bandas de emissão tendo-se observado a supressão da emissão na região de 500 a 600 nm. O efeito da coloração (aumento da densidade óptica ou absorção óptica) no  $Li_2B_4O_7$  puro é praticamente contínuo (exceto em 570 nm). Essa continuidade é fruto de uma sobreposição de bandas de absorção individuais e bastante largas pela própria natureza do arranjo atômico do vidro. Atribuiu-se essa absorção a uma superposição de centros eletrônicos tipo F (elétrons associados a vacâncias aniônicas) e seus agregados e/ou de centros fotocromicos com transições do tipo 5d, que são similares às transições dos centros eletrônicos como o centro F, e que

possuem interações fortes com a rede ( a largura das bandas confirma o fato)

Na amostra de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm também é observado esse aumento de densidade óptica com a irradiação, acrescido do efeito de mudança de valência do íon de Tm de 3+ para 2+. Conclui-se tentativamente que a absorção óptica do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm, após a irradiação seja resultante do efeito combinado da formação de centros F e/ou agregados e de centros de buracos acrescida do processo de redução da valência do íon de terra rara e da formação de centros fotocromicos resultantes da associação de centros F com os íons de Tm reduzidos, ocorrendo a semelhança do que acontece numa rede cristalina, situações como



A associação da vacância aniônica com o  $\text{Tm}^{3+}$  próximo, quebra a neutralidade local de carga podendo ser uma armadilha de elétrons. Se este centro vacância- $\text{Tm}^{3+}$  capturar elétrons ter-se-ã as situações como



Na segunda situação, observa-se o aumento da densidade óptica na região mais próxima do UV pela formação de centros F e a diminuição da intensidade das bandas referentes às transições 4f do íon de terra rara no estado trivalente pela diminuição do número de íons trivalentes que permite assim observar o efeito da redução de valência

A confirmação da existência dos centros fotocromicos foi observada através da mudança reversível de cor por iluminação das amostras irradiadas com luz UV

A coloração das amostras de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  puro ou com

impureza de Tm, não é estável à temperatura ambiente. Observou-se um decréscimo da coloração de cerca de 2% em 18 horas pela diminuição no valor da densidade óptica. À medida que se aumenta a temperatura acelera-se o processo de descoloração. Desta maneira, após a irradiação tanto à temperatura ambiente (processo longo) como em temperaturas mais elevadas (processo rápido) ocorre a reversão das situações acima com a aniquilação de centros fotocromicos pela captura de átomos e íons de oxigênio intersticiais que migram pela matriz.

Todos estes efeitos causados pela radiação são reversíveis com probabilidade menor (temperatura ambiente) ou maior (temperatura acima de 250°C) como foi constatado através das medidas de espectroscopia óptica.

As medidas de fluorescência não abrangem a detecção de centros isolados ou de conjuntos de centros porque a excitação é fixa, observando-se apenas aquelas transições radiativas características de um centro em particular. No vidro de tetraborato de lítio puro não irradiado, como já foi citado, observou-se uma emissão no intervalo de 500 a 600 nm para a excitação em 400 nm, cuja origem ainda é desconhecida. Nenhuma outra emissão para a excitação em comprimentos de onda entre 200 e 800 nm foi observada. Na mesma amostra irradiada ocorre o mesmo efeito, sendo isso uma indicação de que a existência dos centros citados não provoca a emissão fluorescente por serem provavelmente transições de eficiência quântica baixa. Deve-se lembrar que nos vidros de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  onde não se tenha introduzido o óxido de terra rara, a probabilidade de se ter ligações mais estáveis B-O e Li-O é maior diminuindo muito a produção de centros fotocromicos e fotocromicos ionizados que só ocorrerão com a associação de íons de impurezas intrínsecas ao material produzido, como por exemplo  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  etc.

Vidros de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$   $\text{Tm}^{3+}$  não irradiados mostraram emissões luminescentes, para diferentes comprimentos de onda de excitação, características das transições da terra rara trivalente. Como se esperava, as bandas de emissão do vidro irradiado tornaram-se proporcionalmente menos intensas com a dose de radiação incidente na amostra, confirmando a redução de valência do Tm. Os centros produzidos, centro F, centro fotocromico, centro fotocromico ionizado e centro de buraco, com absorção de energia em comprimento de onda preferencial, não causam transições com eficiência

quântica suficiente (são transições do tipo 5d) para serem observadas à temperatura ambiente. As transições do tipo  $4f^n \rightarrow 4f^n$ , do íon de  $Tm^{2+}$ , não são observáveis e suas transições do tipo  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ , nas matrizes vítreas, têm eficiência quântica muito baixa para serem detectadas.

Dos espectros de fluorescência, observou-se as transições relativas à excitação dos níveis  $^3P_0$ ,  $^1I_6$ ,  $^1D_2$  e  $^1G_4$  do  $Tm^{3+}$ . A transição entre os níveis  $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$  não foi observada porque para uma quantidade maior que 80% em massa de  $B_2O_3$  na composição do  $Li_2B_4O_7$ , essa transição passa a ser não radiativa provavelmente por causa da auto-absorção e da menor transparência do vidro para o respectivo comprimento de onda de emissão.

A análise de todas as transições do  $Tm^{3+}$ , possíveis de serem observadas nas condições do presente trabalho, no  $Li_2B_4O_7$  permitiu que se construísse, de forma aproximada, o diagrama dos níveis de energia dos elétrons da camada eletrônica 4f. O diagrama pode ser visto na figura 3.22.

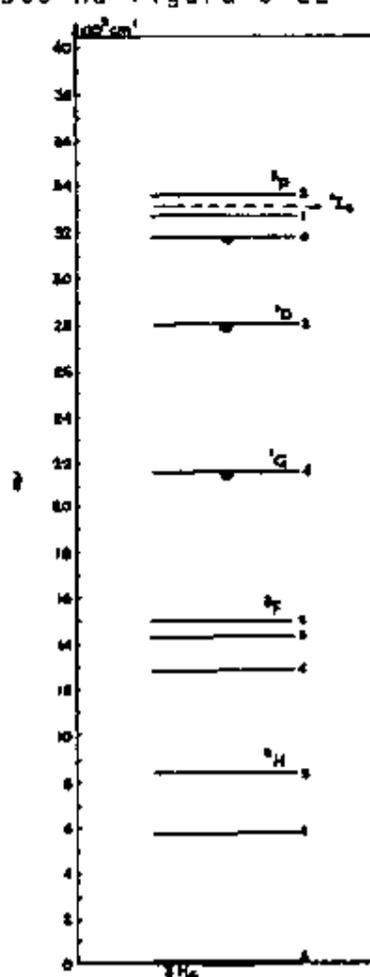


Fig. 3.22 - Diagrama dos níveis de energia das transições do íon de  $Tm^{3+}$  na matriz vítrea de  $Li_2B_4O_7$ .

### 3.5 - MEDIDAS DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA DE ELÉTRONS

A absorção de energia e o seu armazenamento podem ser observados pela ressonância paramagnética, e pela termoluminescência como será visto no próximo capítulo, a qual é usada para o estudo de elétrons ou buracos aprisionados em defeitos ou impurezas, na rede cristalina ou ainda em complexos gerados por esses dois últimos casos. Pode-se correlacionar medidas de RPE com medidas de TL por causa da natureza paramagnética desses defeitos. A espectrometria por ressonância paramagnética pode determinar inclusive a estrutura configuracional dos centros que agem como armadilhas.

A literatura (08,84) mostra que a técnica RPE pode fornecer informações sobre os defeitos paramagnéticos através da absorção característica para cada defeito. Pode-se portanto, entre outras coisas, estudar o efeito da incorporação de uma impureza ou de um determinado íon ou radical no material que esteja sendo ensaiado e além disso, estudar o chaveamento paramagnético-não paramagnético induzido por radiações.

No presente trabalho observaram-se os efeitos da impurificação do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  com íons de terras raras e o comportamento do material quando submetido a diferentes doses de radiação gama e de tratamentos térmicos posteriores à radiação.

Apesar das leituras terem sido efetuadas em temperatura ambiente, as espécies paramagnéticas mostraram suficiente intensidade de sinal para serem observadas sem que para tanto fosse necessário trabalhar nos limites extremos de sensibilidade do espectrometro de RPE.

A figura 3.23 mostra os espectros RPE de amostras de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  vítreo e cristalino, com e sem impureza de  $\text{Tm}^{3+}$  e do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  policristalino impurificado com outras terras raras (Dy, Lu, Gd e Tb), irradiadas com raios gama com dose em cerca de  $4 \times 10^4$  Gy em temperatura ambiente. Os parâmetros usados para a obtenção dos espectros foram campo magnético aplicado =  $(3360 \pm 100)$  G, tempo de resposta = 0,3 s, modulação de campo = variável, frequência de microonda = 9,5 a 9,55 GHz e potência = 0,2 mW. As amostras citadas não irradiadas, não apresentaram linhas detectáveis no espectro de RPE, por isso não foram apresentadas na figura 3.23.

Como se observa da figura 3 23, o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  puro, nos estados policristalino e vítreo, apresentou um espectro semelhante, ao contrário do observado com  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm, no estado policristalino e vítreo. Nesse último caso a presença da terra rara afeta sensivelmente a absorção de energia.

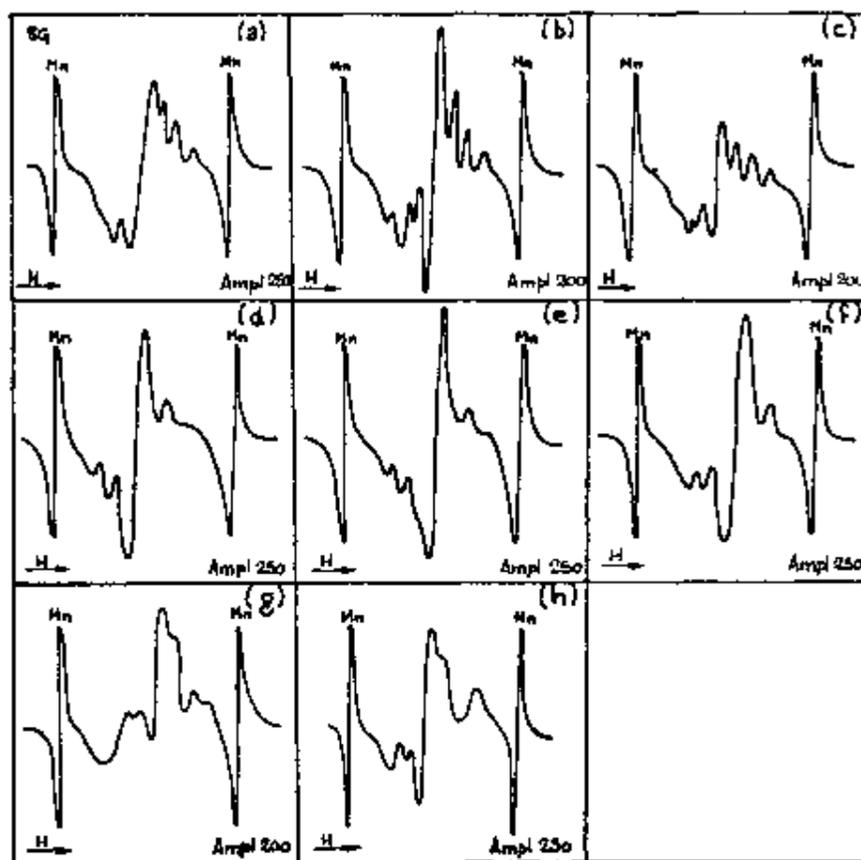


Fig 3 23 - Espectros RPE do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , em pó, irradiado com raios gama e dose de cerca de  $4 \times 10^4$  Gy (a) policristalino puro, (b) policristalino com Tm, (c) policristalino com Dy, (d) policristalino com Lu, (e) policristalino com Gd, (f) policristalino com Tb, (g) vítreo com Tm e (h) vítreo puro

Na espectrometria RPE o efeito de mudança de valência da terra rara, causada pela irradiação, só é detectável à

baixa temperatura porque a interação do íon de terra rara com a rede, seja policristalina ou vítrea, é mais fraca que a interação de elétrons, pertencentes a centros de cor, com a rede. Desta forma a observação por RPE de efeitos no material irradiado, causado pela presença da terra rara na matriz, é feita por via indireta.

Tendo sido observada uma forte similaridade entre os espectros do material policristalino puro e impurificado e vítreo, puro e impurificado, que apresentaram o mesmo número de linhas para as mesmas posições do campo magnético aplicado e atribuiu-se o espectro resultante aos centros de buracos criados pela irradiação do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  em ligações boro-oxigênio. Espectro semelhante foi observado por Taylor (77) no  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  policristalino. A análise do espectro é complexa por que a natureza da interação não é totalmente definida. Esta estrutura foi estudada, tendo sido atribuída, mais favoravelmente, a centros de buracos denominados por Griscom (27)(28) como centros BOHC (boron oxygen hole centers) do que às impurezas paramagnéticas, localizadas na região de  $g = 2,013$ .

A interpretação inicial é a de que a radiação gama tenha arrancado elétrons das camadas externas de oxigênios fracamente ligados com os átomos de boro na coordenação do tipo  $\text{BO}_4$ . O mesmo tipo de espectro foi observado no composto  $\text{SrB}_4\text{O}_7$  (77), onde cada um dos boros é ligado a quatro oxigênios. No caso do tetraborato de lítio, como foi visto no Capítulo 2, a estrutura cristalina apresenta anéis onde se interligam conjuntos do tipo  $\text{BO}_3$  e  $\text{BO}_4$ . O mesmo comportamento das ligações B-O é associado ao estado policristalino e vítreo por que o estado vítreo dos materiais boratos, em particular, apresenta cadeias de B-O às quais se associam o íon alcalino e outras impurezas inerentes e/ou introduzidas. O número de centros de buracos pode aumentar ou diminuir de acordo com outros efeitos gerados por impurezas existentes na matriz.

A hamiltoniana para o espectro observado na figura 3 24, onde se ve as linhas resultantes da leitura do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  policristalino e vítreo, é dada por (28)

$$\mathcal{H} = \beta(g_1 S_1 H_1 + g_2 S_2 H_2 + g_3 S_3 H_3) + A_1 S_1 I_1 + A_2 S_2 I_2 + A_3 S_3 I_3$$

onde Griscom define que  $g_1$  e  $g_2$  são valores discretos e  $g_3$  é uma função de distribuição determinada por ensaio e erro na tentativa de produzir um espectro simulado por computador que melhor se aproxime dos resultados experimentais. Os valores de  $g_1$ ,  $g_2$ ,  $A_1$  e  $A_2$  correspondem às quantidades  $g_{\perp}$ ,  $g_{\parallel}$ ,  $A_{\perp}$  e  $A_{\parallel}$  onde  $g_{\perp}$  e  $g_{\parallel}$  são os valores principais do tensor de estrutura fina  $g$  na presença de simetria axial e  $A_{\perp}$  e  $A_{\parallel}$  são os valores principais do tensor de interação hiperfina na presença de simetria axial. O núcleo  $^{11}\text{B}$  tem o spin nuclear  $I = 3/2$  e o spin eletrônico  $S = 1/2$ .

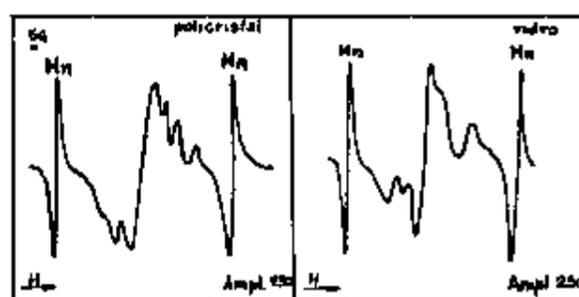


Fig 3 24 - Espectro RPE do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  vítreo e policristalino

Supondo-se que as unidades estruturais do vidro e do policristal sejam as mesmas, as espécies paramagnéticas deveriam ser as mesmas e os sinais RPE deveriam resultar em espectros exatamente iguais. Isto porém não ocorre para as medidas feitas para o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  vítreo e policristalino, contendo ou não impureza de terra rara. Como se vê da figura 3 24, o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  vítreo apresenta cinco linhas de RPE e o material no estado policristalino no sete linhas. A explicação dessa diferença seria de que no estado policristalino as unidades estruturais estão melhor orientadas favorecendo uma qualidade de ressonância mais fina. Além disso no policristal provavelmente as impurezas adicionadas estejam agindo na estrutura de forma diferente, como também podem existir complexos paramagnéticos não identificados presentes no material policristalino que favorecem a maior quantidade de sinais RPE.

Os valores de  $g$  calculados para o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  vítreo são 1,998 , 1,991 , 2,0024 , 2,0085 , 2,014 , 2,021 e no  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  policristalino 1,986 , 1,991 , 1,996 , 2,001 , 2,004 , 2,009 , 2,015 , 2,021 . Aqueles valores de  $g$ , menores que 2,023, associou-se os centros de elétrons - centro F

### 3 5 1 - Dependência dos sinais RPE com a dose de radiação gama

A intensidade do sinal RPE em função da dose de radiação gama para o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  policristalino pode ser observada na figura 3 25

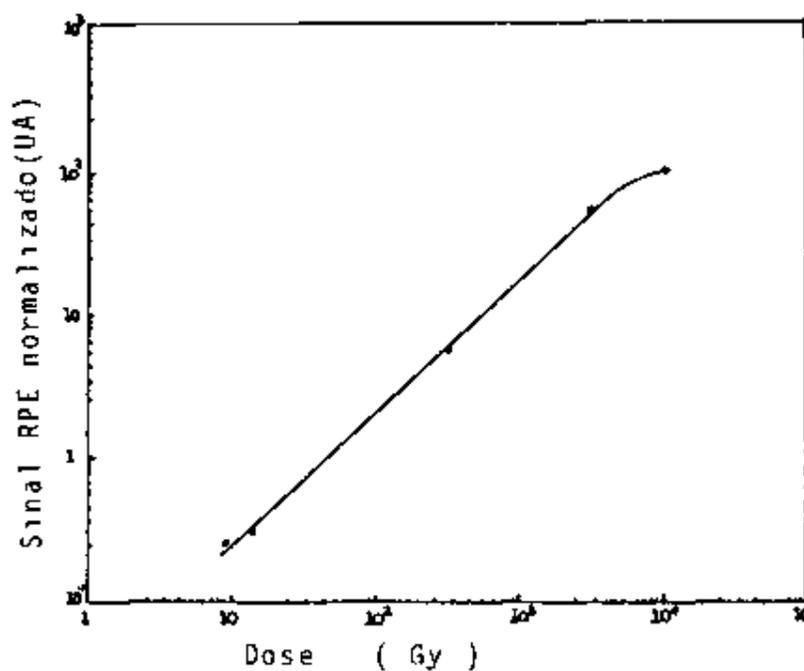


Fig 3 25 - Curva de dependência da intensidade dos sinais de RPE com a dose de radiação gama, no  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  policristalino

Não se pode afirmar que a saturação do sinal de RPE ocorra para a dose de  $1 \times 10^4$  Gy por que não foram efetuadas irradiações com doses acima deste valor. Pode-se afirmar no entanto que a estrutura se extingue à medida que a amostra recebe irradiações com doses mais baixas. Este último fato foi comprovado, tendo-se utilizado uma modulação de campo magnético em

cerca de 1/5 da largura de pico a pico

A leitura do sinal de RPE só pode ser feita para um valor mínimo referente à dose de  $1,3 \times 10^2$  Gy, abaixo da qual o sinal de RPE se mistura com o ruído

### 3 5 2 - Dependência dos sinais de RPE com o tratamento térmico

Uma certa quantidade de tetraborato de lítio,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , purificada com  $\text{Tm}^{3+}$ , foi irradiada com raios gama com dose  $1 \times 10^4$  Gy. As amostras, após a leitura de RPE passaram por sucessivos tratamentos térmicos, de 30 minutos cada um, em temperaturas de 110 °C, 150 °C, 260 °C, 320 °C e 400 °C.

Os resultados observados na figura 3 26 foram coletados das leituras de RPE referentes à linha central, mais intensa, que se relaciona com centro de buraco da ligação B-O. Os sinais foram normalizados a 100% para a temperatura ambiente.

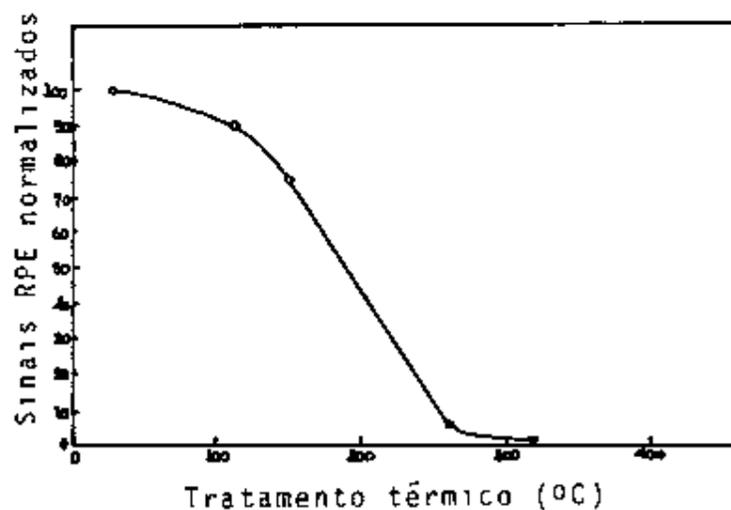


Fig 3 26 - Intensidade do sinal de RPE do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$   $\text{Tm}^{3+}$  irradiado com raios gama e dose de  $1 \times 10^4$  Gy após sucessivos tratamentos térmicos

O comportamento da curva traçada não é uniforme. A intensidade do sinal de RPE cai em cerca de 25% desde a temperatura ambiente até os 150 °C, tem um decaimento linear entre 150 °C

e 320°C e acima de 320°C a intensidade do sinal cai quase a zero. Os espectros obtidos antes e após os tratamentos térmicos podem ser vistos na figura 3 27.

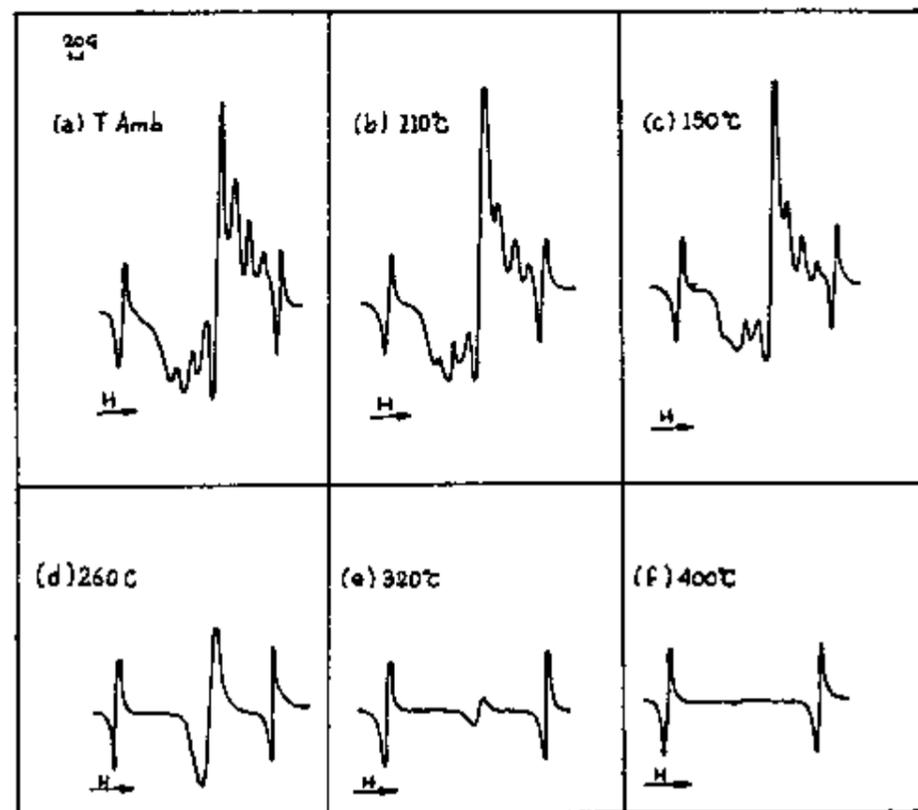


Fig 3 27 - Espectros de RPE do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm, policristalino, irradiado com raios gama e dose de  $1 \times 10^4$  Gy (a) temperatura ambiente, (b) 110°C, (c) 150°C (d) 260°C, (e) 320°C e (f) 400°C

O decaimento térmico do centro de buraco da ligação B-O possui espectros semelhantes, perdendo gradativamente a estrutura múltipla lateral.

### 3 5 3 - Discussão dos resultados de RPE

De todos os resultados obtidos no presente estudo, pode-se inicialmente afirmar que a introdução da terra rara na matriz policristalina ou vítrea de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  causou uma mudança

na intensidade das linhas de RPE obtidas durante a coleta dos espectros gerados pela distribuição e natureza dos centros de buracos nas ligações B-O (BOHC). A terra rara não influencia a estrutura do espectro de RPE, causando apenas a intensificação do sinal. Sendo assim, a natureza das armadilhas no  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  é basicamente a mesma, podendo ser acompanhada de outro tipo de armadilhas em menor número, porém, a quantidade dos centros paramagnéticos, tanto para um como para outro tipo de armadilha, é incrementada com a introdução da terra rara.

O espectro RPE do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm vítreo, em pó, compõe-se de cinco picos cuja estrutura é menos resolvida que para o material no estado policristalino, onde aparecem sete picos característicos.

Supõe-se que a semelhança dos espectros seja resultante da existência de outra entidade paramagnética que possa estar favorecendo o aparecimento de algumas linhas adjacentes à linha central no lado de menor valor de campo magnético aplicado. Não se sabe ao certo, mas da mesma forma como ocorre no  $\text{CaSO}_4$  ou no  $\text{BaSO}_4$  (57), no  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  pode haver formação de radicais do tipo  $\text{B}_4\text{O}_7^-$ ,  $\text{O}^-$ , etc, que estejam contribuindo nos sinais de RPE. A identificação individual de cada um desses radicais e a associação de cada linha com os mesmos ou com o efeito físico que estejam causando, é complexa e difícil, não tendo sido este o objetivo deste estudo, uma vez que pretendia-se, com a técnica de RPE, observar fenomenologicamente a criação de buracos e correlacioná-los com o efeito TL e sua reversibilidade.

Observa-se que a dependência dos sinais de RPE com a dose da radiação incidente é linear no intervalo de  $1,3 \times 10^2$  Gy a  $1 \times 10^4$  Gy. O tratamento térmico, por sua vez, quando ocorre a reversão do efeito da radiação, provoca a diminuição da intensidade do sinal de RPE. À medida que a temperatura aumenta, a intensidade do sinal BOHC diminui, da mesma forma como a dos picos adjacentes, até que após  $400^\circ\text{C}$ , a leitura não apresente linhas de RPE mensuráveis. A redução da intensidade dos sinais de RPE assim como a redução da intensidade dos sinais TL, como será visto no próximo capítulo, apresentam o mesmo comportamento entre  $150^\circ\text{C}$  e  $260^\circ\text{C}$ . Na curva da figura 3.26 pode-se observar mais de uma componente de decaimento provavelmente por causa da presença de diferentes espécies paramagnéticas.

Basicamente, as leituras de RPE mostraram o aparecimento de centros paramagnéticos após a irradiação principalmente a do centro BOHC e a reversão do processo após o tratamento térmico. Pode-se propor a representação deste efeito como a recombinação das entidades formadas durante a irradiação, intensificada pela presença da terra rara que sofre uma redução de valência metaestável, aprisionando o elétron criado pela radiação, seguida de reoxidação após o aquecimento.

Durante o processo de irradiação, além dos centros F, fotocromicos, fotocromicos ionizados e centros de buracos pode estar ocorrendo a formação de radicais paramagnéticos que aprisionam os buracos. Estes radicais seriam formados por íons de boro de diversas configurações, como por íons de oxigênio. A liberação dos buracos destas armadilhas dependeria de diferentes energias de ativação térmica de cada espécie. Dependendo da terra rara e da temperatura do tratamento térmico a qual se submete a amostra, após a irradiação, os radicais liberariam os buracos que ao se mover no cristal, reabsorveriam os elétrons aprisionados na terra rara deixando-a em estado excitado, a seguir a terra rara se desexcita emitindo uma luminescência factível de ser detectada. Porém estas espécies paramagnéticas distintas dos centros BOHC, provavelmente possuem energias de ativação térmica alta para permitir a recombinação elétron-buraco até os 320°C. Por este motivo, é difícil determinar com exatidão e separar os tipos de centros que estejam contribuindo no espectro de RPE.

Outra observação importante é a rápida extinção do sinal de RPE do borato de lítio no estado vítreo. Uma amostra vítrea e outra policristalina, irradiadas com a mesma dose e contendo a mesma massa de pó, apresentam intensidade de sinal de RPE diferentes. O sinal de uma amostra vítrea é da ordem de duas vezes menor que o sinal da amostra policristalina. Como será estudado no próximo capítulo, o pó de borato de lítio impurificado e no estado vítreo, apresenta picos de emissão TL em 100°C, 156°C e 288°C (muito tênue). O decaimento desses picos à temperatura ambiente é rápido tendo-se constatado que o pico de 156°C decai em cerca de 80% durante 30 dias. O tratamento térmico da amostra em 200°C por 10 minutos provocou o desaparecimento do sinal de RPE após o terceiro aquecimento da amostra, ao passo que uma amostra policristalina só deixa de emitir um sinal de RPE acima dos 400°C.

para 30 minutos de tratamento térmico

A estabilidade do sinal de RPE no material cristalino irradiado é bem maior que aquela apresentada pelo material no estado vítreo, pela própria natureza do arranjo atômico que possibilita a criação de diferentes espécies de defeitos bem como sua difusão ao longo da estrutura periódica com uma cinética de criação e extinção própria e abrangente, o que não ocorre no vidro por causa da falta de continuidade de sua estrutura

## CAPÍTULO 4

## 4- LUMINESCÊNCIA ESTIMULADA TERMICAMENTE

## 4.1 - FINALIDADE

O efeito termoluminescente é relativamente complexo apesar de exaustivamente estudado. De certa forma, é em geral pouco compreendido por fornecer um extenso número de interpretações sob os mais diferentes aspectos e materiais analisados. A maior parte dos materiais luminescentes, que possuem alguma anomalia, tipo defeito ou impureza, na rede, quando atingidos pela radiação têm a propriedade de capturar um dos dois tipos de portadores de carga (elêtron ou buraco) criados pela radiação, não havendo portanto recombinação total imediata entre esses portadores. Pequenas quantidades de átomos de impurezas (terras raras por exemplo) introduzidos no material estudado, são também chamadas de "centros luminescentes". Supondo que a amostra seja irradiada a uma temperatura baixa, o suficiente para permitir que os elêtrons excitados sejam arrancados dos "centros luminescentes" e a seguir aprisionados em armadilhas não voltando imediatamente à sua origem, a elevação da temperatura, após a irradiação, pode estimular o processo de retorno, que vem acompanhado de emissão de luz. Isto quer dizer que, a agitação térmica pode provocar a liberação dos elêtrons das armadilhas e ao retornarem se desexcitam dando origem a uma luminescência cuja intensidade e duração depende dos parâmetros quânticos dos níveis energéticos das impurezas.

As amostras de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  impurificadas com terras raras produzem picos TL em aproximadamente 288°C e que não decaem à temperatura ambiente. A temperatura desses picos diminui para aproximadamente 210°C se o mesmo  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  é impurificado com Mn(69), com Cu ou Ag(76).

Neste capítulo vão ser mostrados estudos de TL do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  impurificado com Tm por ter sido esta, a terra rara que apresentou características mais favoráveis para a utilização do composto como dosímetro TL. No início do presente trabalho foram determinados os espectros de emissão TL do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  impurificado individualmente com óxidos de terras raras, assim como o efeito da

concentração para cada uma das terras raras na resposta TL

#### 4 2 - EFEITO DAS IMPUREZAS NAS CURVAS DE EMISSÃO TL E NOS ESPECTROS DE EMISSÃO TL

##### 4 2 1 - Curvas de emissão TL

Quando se procede a estudos das propriedades TL de um determinado material a melhor forma de caracterizar este material é obter a curva de emissão, registrandó-se a intensidade da luz emitida em função da temperatura ou do tempo durante o qual a amostra é aquecida sôbre a prancheta

A forma da curva de emissão depende da taxa de aquecimento, condutividade tērmica da amostra, tipo de aparelho leitor de TL usado, tipo de radiação, efeitos outros como triboluminescência, filtros usados no sistema leitor, preparação da amostra, além dos fatores intrínsecos à própria amostra (tipo de cristal, impurezas inerentes, impurezas introduzidas, defeitos pontuais inerentes, defeitos causados por radiação, etc )

A menos do tipo de impureza introduzida, os demais parâmetros foram mantidos constantes durante o decorrer do trabalho, de modo que as curvas de emissão TL aqui apresentadas são características do tetraborato de lítio impurificado com terras raras

As curvas de emissão TL das amostras, após a irradiação com raios X ou gama, à temperatura ambiente, foram obtidas utilizando-se o aparelho leitor da Harshaw mod 2000 A-B. Foram depositadas 13 mg de pó de tetraborato de lítio de cada vez, para cada tipo de amostra, na depressão da prancheta que foi aquecida desde 200C até 4000C com uma taxa de aquecimento linear de 7,50C/s. As curvas foram analisadas tanto para taxas de exposição altas como baixas. Não houve diferenças acentuadas na forma das curvas e, as posições dos máximos da curva de emissão, não apresentaram grandes variações para exposições entre  $10^{-7}$  C/kg até aproximadamente  $2,58 \times 10^2$  C/kg

A figura 4 1 mostra as curvas de emissão TL do tetraborato de lítio impurificado com Tm, no estado policristalino, em pó, e no estado vítreo, em pó, obtidas após a irradiação com ra-

raios gama do  $^{60}\text{Co}$  com uma exposição de cerca de  $0,151 \text{ C/kg}$  ( $5,58 \times 10^2 \text{ R}$ ) Notou-se um pequeno deslocamento de cerca de  $60^\circ\text{C}$  no pico III, para um valor de temperatura mais alto quando a taxa de exposição aumenta. O fato pode ser explicado por um aumento na probabilidade de captura de elétrons em armadilhas mais profundas. O

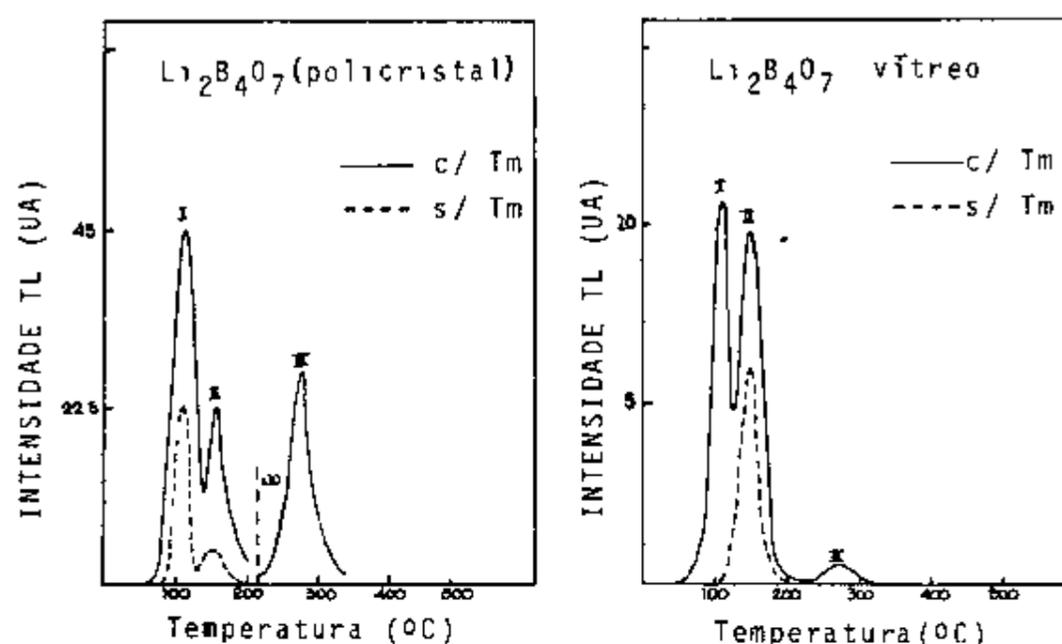


Fig. 4.1 - Forma da curva de emissão TL do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  impurificado ou não com Tm, no estado policristalino ou vítreo, após a irradiação com raios gama ( $0,151 \text{ C/kg}$ )

mesmo fato pode ser observado quando a amostra foi irradiada com diferentes intensidades de exposição aos raios gama do  $^{60}\text{Co}$ , figura 4.2. A amostra no estado vítreo com impureza de Tm apresenta um pico mais intenso na região de cerca de  $160^\circ\text{C}$  e outros dois picos em  $100^\circ\text{C}$ , pouco estável, e em  $288^\circ\text{C}$  mal definido e adjacente ao pico em  $160^\circ\text{C}$ . O  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  vítreo sem impureza de terra rara por sua vez, apresenta um pico único na região de cerca de  $156^\circ\text{C}$ .

A altura de um pico indica em princípio a concentração relativa dos elétrons capturados nas armadilhas existentes. A área sob a curva de emissão TL é proporcional a intensidade de luz emitida pela amostra e que por sua vez depende da dose total recebida. Quando se irradia a amostra com uma taxa de dose mais baixa a probabilidade de se obter uma grande concentração de elétrons capturados em armadilhas de profundidades menores, é

maior. Por este motivo pode-se observar que os picos em 110°C e 150°C apresentam uma pequena variação na intensidade de luz emitida.

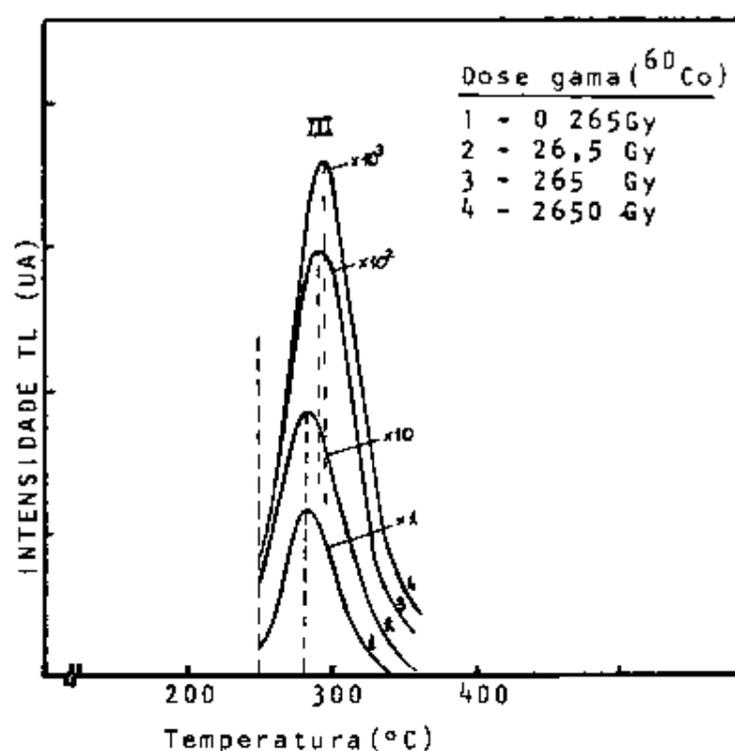


Fig 4.2 - Deslocamento do pico TL III do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm para temperaturas mais altas à medida que a dose é aumentada.

A oscilação dos picos TL em torno das temperaturas características para cada tipo de cristal irradiado, já foi observada por Karzmark (37) no fluoreto de lítio.

Portanto variações na posição do pico ou de sua intensidade podem ocorrer tanto para diferentes doses ou taxas de doses. O deslocamento do pico III para temperaturas mais altas à medida que a dose é mais intensa, é de cerca de 10°C.

Para certas terras raras tais como o Gd, Tb, Dy e Tm, as curvas TL obtidas após uma mesma exposição aos raios X

com 50 kVp - 30 mA, apresentaram picos TL mais intensos do que aqueles resultantes da leitura TL do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  impurificado com outras terras raras como o Ce, Eu, Sm etc, como pode ser visto na figura 4.3. A forma da curva de emissão TL para as terras raras Gd, Tb, Dy e Tm permaneceu a mesma, mudando apenas a intensidade de seus máximos nas temperaturas características de 110°C, 150°C e 288°C. Este fato pode ser explicado levando-se em conta a resposta espectral das fotomultiplicadoras e a transmitância do filtro usado entre a amostra e a fotomultiplicadora, uma vez que os comprimentos de onda da luz TL emitida pela amostra nem sempre coincidem com a região mais sensível de um aparelho comercial. As leitoras comerciais têm uma sensibilidade que depende da combinação filtro com fotomultiplicadora. Comumente são usadas fotomultiplicadoras que apresentam eficiência quântica do tipo S-11 ou S-20, com máximos na região de 400 nm. As do tipo S-11 fornecem respostas na região de 300 a 600 nm e as do tipo S-20 entre 300 e 800 nm. Por este motivo, em leituras comparativas entre diversos fósforos TL, o tetraborato de lítio com Mn comercial mostra uma resposta TL oito vezes menor daquela do  $\text{LiF:Mg,Ti}$  quando medido com a fotomultiplicadora do tipo S-11 e, metade se medido com a fotomultiplicadora do tipo S-20. Isto é explicado da maneira seguinte: os aparelhos TL de rotina estão ajustados às amostras de  $\text{LiF:Mg,Ti}$  (TLD-100 da Harshaw) que emitem em regiões de cerca de 400 nm enquanto que o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Mn emite na região próxima de 600 nm.

Por sua vez, as terras raras da série dos lan-tanídeos, emitem numa extensa região espectral. Para o aparelho leitor comercial se a emissão característica de uma amostra (que depende da particular terra rara contida nela) está mais concentrada em torno dos 600 nm, por exemplo, a intensidade dos picos TL será baixa. Quanto mais próximo dos 400 nm estiver a emissão das terras raras, mais alta será a intensidade TL. Logo, na escolha do material que se quer ensaiar deve-se levar em conta a existência de um sistema de leitura apropriado.

O filtro usado no sistema, entre a amostra e a entrada da fotomultiplicadora, também pode influenciar a determinação da curva de emissão TL. Todos os filtros atenuam o sinal TL, mas o principal papel do filtro é o de eliminar em grande parte a emissão térmica (na região infravermelha) da amostra e/ou

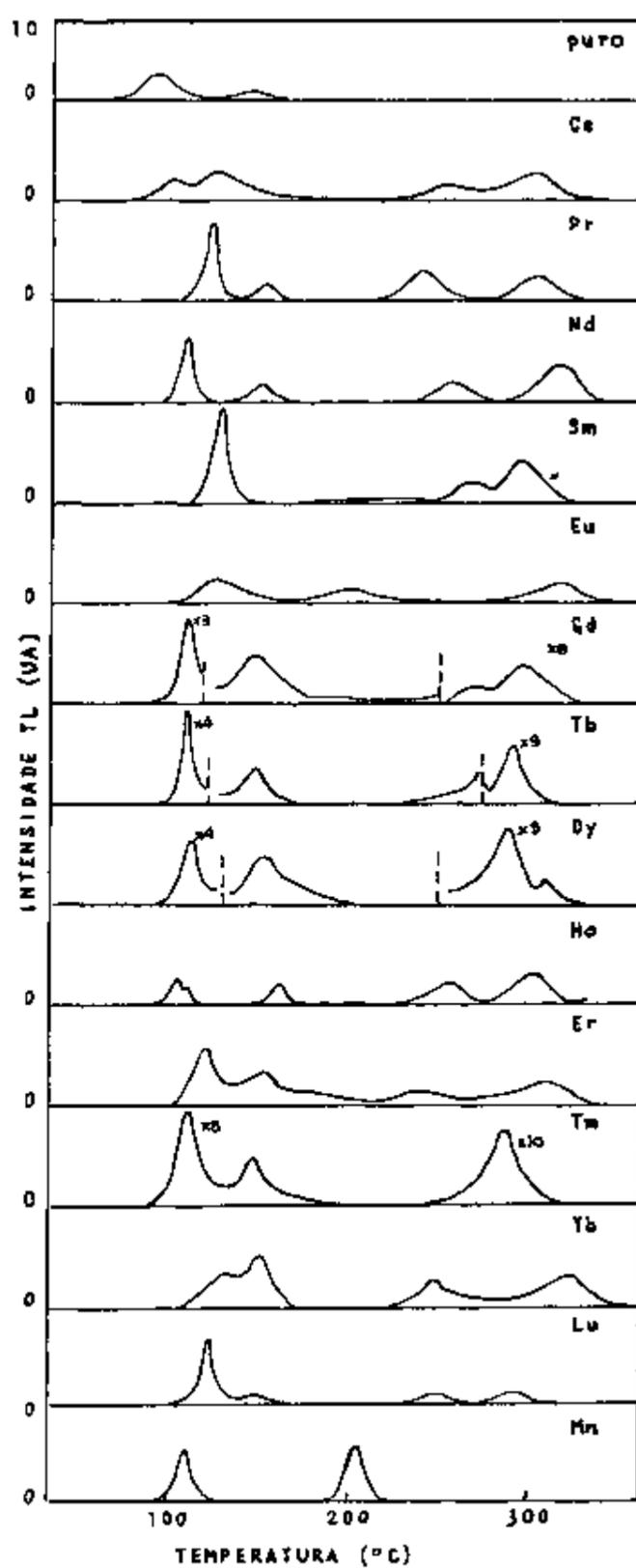


Fig 4 3 - Curvas de emissão TL do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  policristalino puro (sem terra rara) e com impureza de terra rara, após a irradiação com raios X, comparadas com a curva de emissão do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Mn (69)

apresentam baixa eficiência TL para o sistema leitor empregado. O Sm em particular poderia ser um ativador sensível, porém o intervalo onde sua emissão é mais intensa está entre 550 e 720nm e, nesta faixa seria necessário retirar o filtro e operar o instrumento com uma fotomultiplicadora com sensibilidade tipo S-20. Sem o filtro comprometer-se-ia o sistema coletor de luz que receberia a emissão infravermelha da prancheta que poderia danificá-lo a longo prazo.

Em função destas limitações observadas, concentrou-se o estudo no  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  com Tm e em algumas experiências com Tb, Dy e Gd.

#### 4.2.2 - Espectros de emissão TL

O equipamento analisador dos espectros de emissão TL foi descrito anteriormente. As amostras foram irradiadas com raios gama (com dose da ordem de  $10^4$  Gy) do  $^{60}\text{Co}$  para que as respostas fossem suficientemente intensas. Para cada leitura foram usados 13 mg de pó de tetraborato de lítio policristalino sujeitos ao aquecimento a uma taxa de  $100^\circ\text{C}/\text{s}$  até se atingir uma temperatura de 30 a  $40^\circ\text{C}$  inferior àquela em que ocorrem os picos TL dos quais se pretendia determinar o espectro de emissão dentro da resolução de  $425 \text{ \AA} / \text{nm}$ . Escolheu-se uma temperatura de 30 a  $40^\circ\text{C}$  inferior àquela onde ocorre o pico TL, para que se pudesse coletar por mais de uma vez o espectro de emissão TL de cada um dos picos da amostra. De outra forma, se a temperatura fosse aquela correspondente ao pico TL, o decaimento da intensidade TL não permitiria mais do que um registro ou até mesmo um registro completo (o tempo de coleta do espectro de emissão TL é de cerca de seis minutos).

Após a irradiação foi registrado automaticamente o espectro de emissão das amostras, não tendo sido constatado um sinal fosforescente à temperatura ambiente, acima do sinal de ruído da fotomultiplicadora. Esse registro foi feito individualmente para o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  impurificado com cada uma das terras raras, tendo sido coletados os sinais sucessivamente para cada um dos três picos característicos da curva de emissão TL do tetraborato de lítio estudado.

da prancheta e, assim reproduzir uma curva TL sem a interferência destes sinais

Na figura 4.4 pode-se visualizar a sensibilidade do sistema leitor onde se vê uma comparação entre as curvas de transmissão do filtro infravermelho, da eficiência quântica da fotomultiplicadora e do espectro de emissão TL do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm. O comprimento da luz emitida pela amostra foi determinado medindo-se o espectro de emissão TL. Da combinação entre a sensibilidade da fotomultiplicadora, filtro que corte a emissão na região infravermelha do espectro e a amostra usada, pode-se otimizar o sistema cristal e instrumento de leitura.

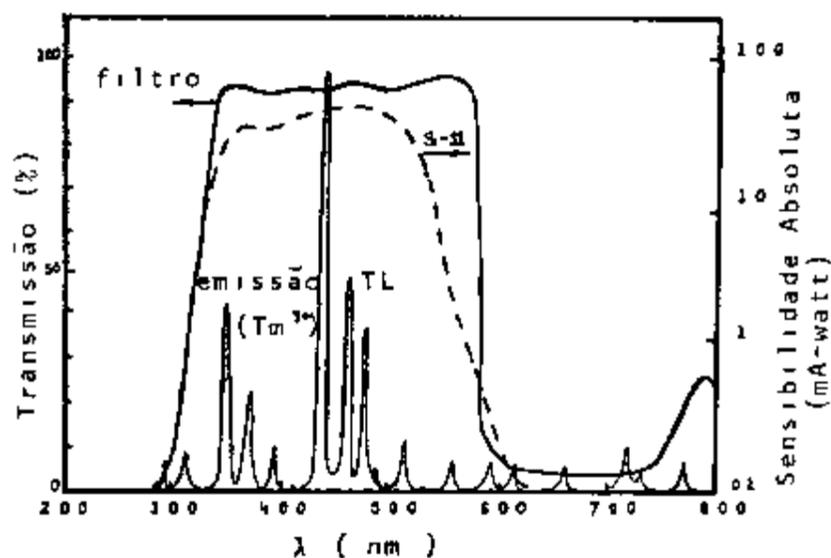


Fig. 4.4 - Sensibilidade do sistema leitor usado para estudos das propriedades TL do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  policristalino e vítreo

Levando-se em conta estes três fatores constata-se que, entre toda a série de terras raras usadas para impurificar o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  o Dy, Tb, Tm e Gd são os mais convenientes para a dosimetria TL utilizando-se os aparelhos de rotina existentes. O Ce, Pr, Nd e Er por sua vez são medianamente eficientes (para estes, a concentração na amostra provavelmente precisaria ser maior o que nem sempre implica numa resposta TL mais sensível como será visto mais adiante) e, finalmente os demais La, Ho, Lu, Yb e Sm

Durante os registros, antes que fossem coletados os dados referentes às emissões máximas que ocorrem em 150°C e em 288°C por exemplo no  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm, foram tomados os cuidados devidos para que os picos de temperaturas mais baixas tivessem sido eliminados por completo. Para tanto a amostra foi aquecida até a temperatura onde ocorre o mínimo imediatamente inferior ao próximo pico, esfriado até a temperatura ambiente, e finalmente aquecida, quando se repetiu o processo já descrito anteriormente.

A finalidade de se determinar, individualmente para cada terra rara o espectro de emissão TL do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  é a de se conhecer as diversas linhas de emissão, com a finalidade de caracterizar a presença da terra rara na rede, bem como de se realizar a escolha da terra rara adequada à dosimetria. A figura 4.5 mostra os espectros obtidos com o instrumental descrito na sec. 2.3.5.

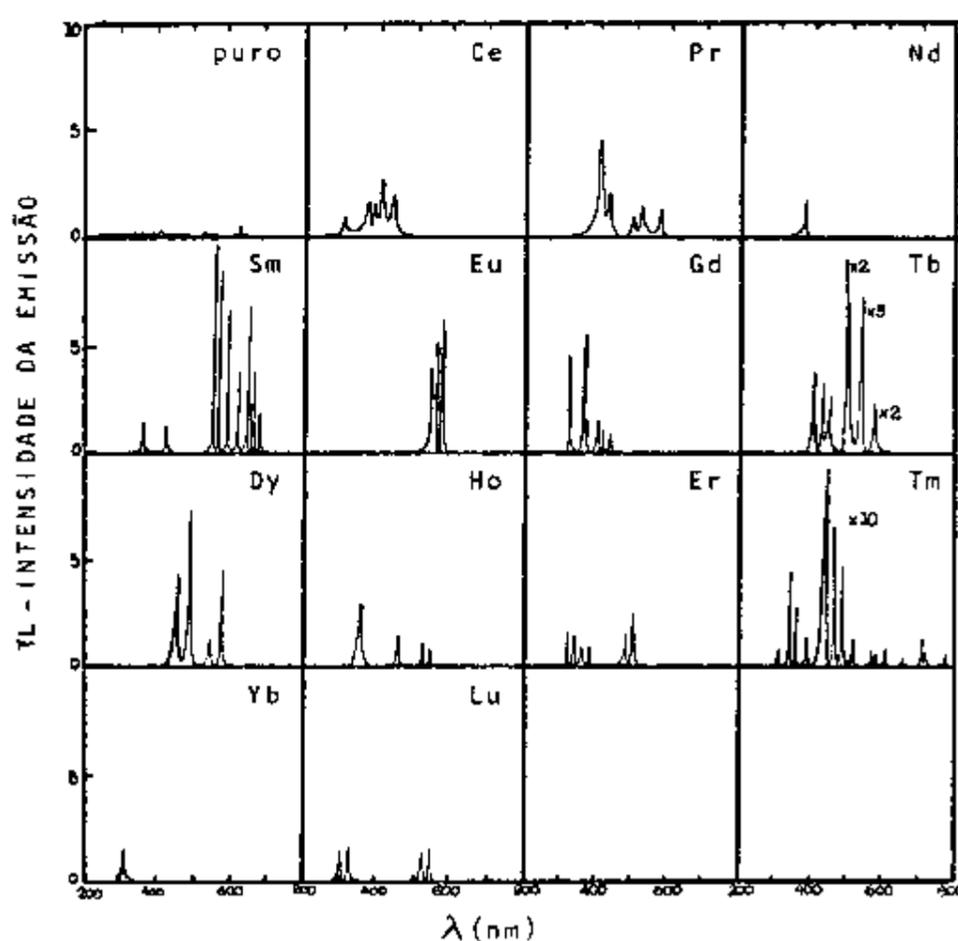


Fig. 4.5 - Espectros de emissão TL do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  policristalino puro e impurificado individualmente com terras raras da série dos lantanídeos.

Verificou-se que as linhas das respectivas emissões ocorrem em comprimentos de onda característicos da terra rara na matriz de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  e por vezes coincidindo com as linhas já obtidas para as mesmas terras raras em outros materiais hospedeiros, tais como o  $\text{LaCl}_3$  (21),  $\text{CaSO}_4$  (57) e  $\text{CaF}_2$  (46,47), como pode ser visto na tabela IX

Tabela IX - Emissões TL (mais intensas) das terras raras da série dos lantanídeos no  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  e outros materiais

Terra rara Íon emissor	Transição ( $\Delta J$ )	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\text{LaCl}_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\text{CaSO}_4$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\text{CaF}_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{Ce}^{3+}$	$2F_{L/2}$	31250	-	30769	-
		27145	-	-	-
$\text{Pr}^{3+}$	$3F_0 \rightarrow 3H_4$	20218	20276	20202	20325
	$3F_1 \rightarrow 3H_5$	19147	19274	19418	-
	$3F_2 \rightarrow 3H_6$	17181	17005	17021	-
$\text{Nd}^{3+}$	$4D_2 \rightarrow 4I_{9/2}$	27973	27973	28571	-
$\text{Sm}^{3+}$	$3F_{3/2} \rightarrow 6H_{7/2}$	17699	17684	17699	17800
	$4G_{5/2} \rightarrow 3H_{7/2}$	16891	16745	16736	16500
		16528	16549	16600	16000
	$1G_{5/2} \rightarrow 6H_{9/2}$	15432	15494	15300	15500
$\text{Eu}^{3+}$	$5D_2 \rightarrow 7F_6$	17241	17267	-	-
	"	16898	16892	16807	-
$\text{Gd}^{3+}$	$6F_{7/2} \rightarrow 8S_{7/2}$	32258	32132	32258	32051
$\text{Tb}^{3+}$	$5D_2 \rightarrow 7F_5$	26315	26425	26667	-
	$5D_3 \rightarrow 7F_5$	23923	24267	23952	24096
	$5D_3 \rightarrow 7F_4$	22988	22830	22847	22831
	$5D_3 \rightarrow 7F_1$	20833	20992	21053	-
	$5D_4 \rightarrow 7F_6$	20449	20521	20619	-
			20406	20408	20500

Tabela IX - Continuação

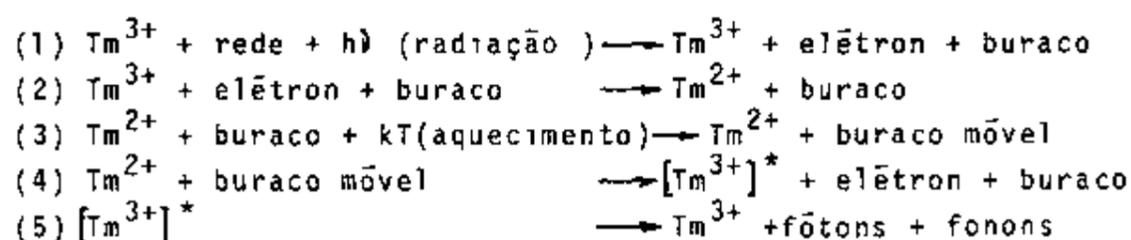
Tb <sup>3+</sup>	$5D_4 \rightarrow 7F_5$	18587	18350	18349	-
		18348			
	$5D_4 \rightarrow 7F_4$	17094	17025	17021	-
Dy <sup>3+</sup>	$L_2 \rightarrow 6H_{15/2}$	22123	24000	22346	
	$4F_{9/2} \rightarrow 6H_{15/2}$	20920	21056	21053	20572
			20848	20725	
	$L_3 \rightarrow 6H_{15/2}$	18587	18560	18519	
	$I_4 \rightarrow 6H_{15/2}$	17391	17408	16460	
Ho <sup>3+</sup>	$5G_5 \rightarrow 5I_8$	27393	27393	27397	
	$5G_6 \rightarrow 5I_8$	21186	21974	21978	
	$5F_3 \rightarrow 5I_8$	19230	20380	20000	
	$5G_2 \rightarrow 5I_8$	18450	18346	18849	18639
Er <sup>3+</sup>	(?)	28818	-	28777	
	$2G_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$	27732	27397	27645	-
	$4G_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$	26178	26317	26316	
Tm <sup>3+</sup>	$1D_2 \rightarrow 3H_6$	27324	27407	27397	
	(?)	26881		25974	
	$1D_2 \rightarrow 3H_4$	21978	21858	21848	
	$1I_6 \rightarrow 3F_3$	21053			
	$1G_4 \rightarrow 3H_6$	20833	20938	20943	20472
	$1I_6 \rightarrow 3F_3$	20202			
	$1D_2 \rightarrow 3F_3$	13605			
Yb <sup>3+</sup>	$2F_{7/2} \rightarrow 2F_{7/2}$	30769		28777	

Quando os íons de terras raras no estado fundamental, são introduzidos numa matriz cristalina qualquer, pode ocorrer o desdobramento dos níveis característicos de uma mesma configuração, por causa do efeito Stark causado pelo campo cristalino do material hospedeiro. A distribuição dos níveis foi obtida empiricamente por Dieke(21) no  $LaCl_3$  observando-se que para dife-

rentes materiais cristalinos o valor do comprimento de onda de emissão pode variar para uma mesma transição. As terras raras podem também serem incorporadas no estado divalente(24) como por exemplo o Sm ou o Eu. Esses íons não requerem a compensação de carga quando possuem a mesma valência do íon normal da rede (como no  $\text{CaF}_2$  onde o  $\text{Ca}^{2+}$  pode ser substituído por  $\text{Eu}^{2+}$ ). Esses mesmos íons ao entrarem na rede hospedeira no estado trivalente, podem ser reduzidos ao estado divalente sob o efeito da radiação ionizante.

O estudo feito por Merz(46,47) no  $\text{CaF}_2$ , mostra que, as temperaturas em que se tem uma emissão mais intensa de fótons (que correspondem às energias de ativação dos elétrons ou buracos), são pouco dependentes do particular íon de terra rara associado ao processo TL. As emissões TL do  $\text{CaF}_2$  impurificado, irradiado e lido em temperaturas abaixo da ambiente, estão ligadas a um modelo aonde anticentros (buracos) são liberados recombinando-se com os elétrons localizados nos íons de terras raras divalentes e, a energia liberada é cedida ao íon de terra rara oxidado ao estado trivalente, deixando-o excitado. Este íon, a seguir, se desexcita emitindo luz com energia característica das transições eletrônicas do particular íon de terra rara. Para temperaturas acima da ambiente, onde nem todos os picos das diferentes curvas de emissão coincidem em temperatura, no caso do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , figura 4.3, pode ocorrer (após a irradiação da amostra) uma ionização térmica direta do íon de terra rara, como foi proposto por Fong(24) para o  $\text{CaF}_2$  Dy.

Na realidade, uma visão fenomenológica geral do que acontece com a rede com a impureza durante todo o ciclo de irradiação e leitura pode ser descrita, para uma determinada impureza, da forma seguinte:



No ciclo descrito a reação (2) cria uma situação térmica metaestável. A mobilidade do buraco na rede é causada pela ativação térmica seguindo-se pela aniquilação do buraco e a recon

stituição da rede (4) e, finalmente a emissão luminescente característica da impureza, (5)

Desta forma um dos mecanismos que dão origem à emissão TL no  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  impurificado com terras raras é proveniente na sua maior parte, das transições de desexcitação dos íons de terra rara deixados no estado trivalente excitado para o estado fundamental

O número de bandas e os respectivos valores do comprimento de onda que correspondem às intensidades máximas é menor para o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  em relação aquele observado para a mesma terra rara em outros cristais (46,47,58). Os motivos destas diferenças podem ser físicos e instrumentais como por exemplo diferença de sítio onde está localizada a terra rara, diferença da sensibilidade e resolução dos aparelhos usados, diferenças no preparo e nas temperaturas em que foram lidas as amostras

A figura 4.6 mostra o espectro de emissão do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \text{ Tm}^{3+}$  comparando-o com o espectro obtido por Nambi (57) para o  $\text{CaSO}_4 \text{ Tm}^{3+}$ . Nessas duas medidas foi usada a temperatura de 150°C para a determinação do espectro de emissão TL. Como foi visto no capítulo anterior, com medidas de fluorescência, observa-se praticamente os mesmos grupos de emissão do  $\text{Tm}^{3+}$  no  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  e no  $\text{LaCl}_3$

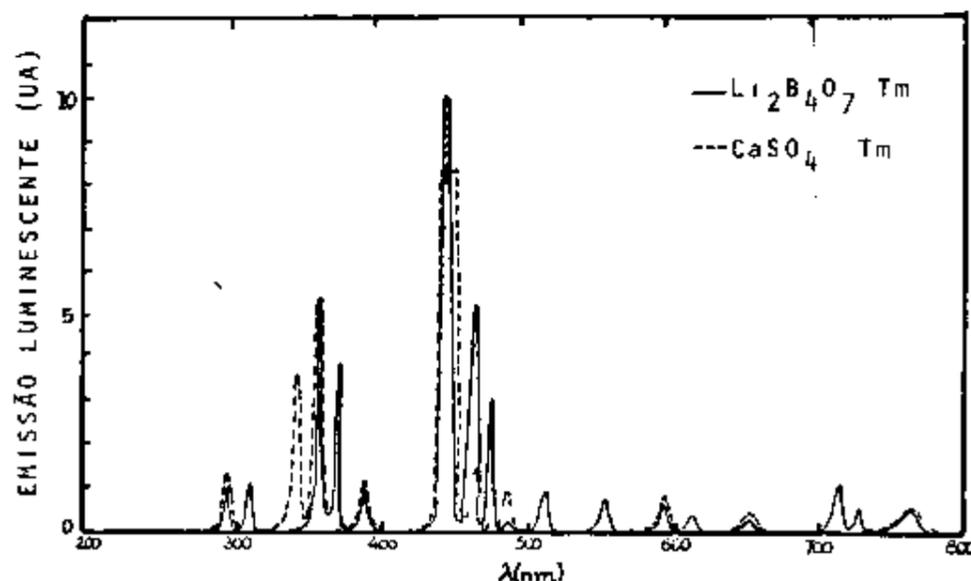


Fig 4.6 - Espectros de emissão do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \text{ Tm}$  policristalino e do  $\text{CaSO}_4 \text{ Tm}$  no pico de 150°C

A figura 4.7 mostra o espectro de emissão TL do tetraborato de lítio vítreo impurificado com Tm (na forma de pó). Este espectro pode ser comparado com aquele da figura 4.6 constatando-se praticamente o mesmo número de linhas para cada grupo. A medida termoluminescente do vidro apresentou uma intensidade cerca de quatro vezes e meia mais baixa que aquela obtida no material policristalino para uma mesma dose de irradiação.

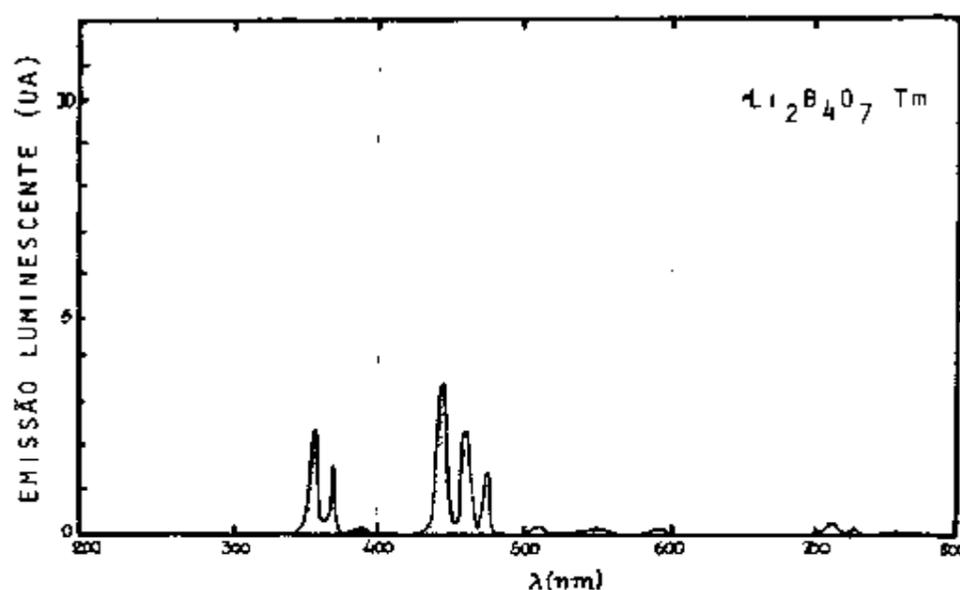


Fig. 4.7 - Espectro de emissão TL do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ :Tm vítreo na forma de pó no pico de 1600°C

Conclui-se a partir destas observações que apesar de algumas diferenças de material para material o efeito TL resulta efetivamente da presença de íons de terras raras trivalentes. O espectro obtido para o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  nominalmente puro, nas condições de leitura utilizadas, não apresenta bandas de emissão características, causadas por impurezas genéricas contidas no policristal, bem como de possíveis impurezas de terras raras que tenham sido introduzidas por contaminação durante a produção. As terras raras favorecem efetivamente a formação de centros de emissão termoluminescente no  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  e os elementos Gd, Tb, Dy e Tm são os ativadores mais apropriados para a manifestação do efeito TL com fins dosimétricos ou seja, para o equipamento leitor TL de rotina.

Os tipos de centros luminescentes em vidros são

basicamente quatro: (1) átomos ou moléculas que podem ser considerados energeticamente isolados, por sofrerem forças consideradas fracas em seu redor, (2) íons que formam parte da estrutura vítrea, (3) fases cristalinas que contenham o centro luminescente e que estejam de alguma forma distribuídas no volume do vidro, (4) fases cristalinas que se formam durante o esfriamento do vidro para a fase sólida, retirando naquele instante os íons de impureza para seu interior. Como se vê, a exata caracterização do que possa estar provocando a emissão luminescente no  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  não é simples por que tanto pode se ter uma situação isolada como uma composição das quatro situações propostas. De qualquer forma pode-se afirmar de uma maneira geral que no vidro a eficiência luminescente está sendo prejudicada por espalhamento ou pela dificuldade de formação de um centro luminescente ligado à terra rara introduzida.

#### 4.3 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE IMPUREZA DE TERRA RARA E DO TRATAMENTO TÉRMICO NA EMISSÃO TL

##### 4.3.1 - Efeito da concentração da terra rara

Qualquer impureza que se misture a um determinado composto pode resultar num material TL mais ou menos sensível à radiação ionizante. Do ponto de vista dosimétrico, a impureza é considerada sensibilizadora quando aumenta a intensidade do efeito luminescente já existente. Será inibidora, quando suprimir parcial ou totalmente a luminescência já existente. Será ativadora quando o composto que não era originalmente luminescente, passa a apresentar esta característica. Esses três tipos de impurezas, associam-se a determinados defeitos criados por radiação ou seja, os ativadores correlacionam-se com os centros de emissão luminescente, os inibidores podem dificultar a transferência de energia a esses centros e diminuir (ou até extinguir) a eficiência quântica de emissão luminescente e, os sensibilizadores favorecem a absorção de energia convertendo-a em emissão luminescente. Como exemplos, o  $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$  pode ser sensibilizado pelo Ce e ativado, ao mesmo tempo, pelo Mn(II) e o  $\text{CaSO}_4$  Ce tem a sua sensibilidade melhorada com a adição do Mn(II).

Como foi visto anteriormente, a curva de emissão TL do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  puro, mesmo irradiado com doses gama bastante elevadas apresenta, em temperaturas de aproximadamente  $100^\circ\text{C}$ , picos cuja intensidade é de várias ordens de grandeza menor que os do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  impurificado com terras raras. Em temperaturas mais elevadas,  $200^\circ\text{C}$  a  $350^\circ\text{C}$ , esses picos não aparecem, do que se conclui que, a terra rara favorece o aparecimento de emissões luminescentes quando o composto é aquecido naquele intervalo de temperaturas. A terra rara age como elemento sensibilizador em temperaturas abaixo de  $200^\circ\text{C}$  e como ativador em temperaturas acima de  $200^\circ\text{C}$ . Este fato porém, será generalizado chamando-se a impureza de terra rara no  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , como agente ativador.

À medida que se acrescenta quantidades mais altas de terra rara, a resposta TL torna-se mais elevada. Quando a concentração do ativador atinge um valor acima do crítico, a distância entre os íons ativadores vai se tornando cada vez menor, possibilitando a transferência de energia entre os mesmos. Por outro lado, a energia de excitação ao atravessar um meio policristalino poderá encontrar locais onde dissipar esta energia de forma não radiativa. Estes locais podem ser os defeitos, as impurezas, locais da superfície etc., (20)(34). Este efeito é comumente chamado de "inibição por concentração" (concentration quenching). No entanto, a eficiência luminescente, como função da concentração do ativador, pode depender também do tipo de excitação sofrida pela amostra.

Johnson(34) estudou o efeito da inibição por concentração, baseando-se na hipótese de que os átomos de impureza, que resultam em centros luminescentes na rede hospedeira, entram num certo arranjo dentro da rede. Deste modo, a eficiência luminescente que chamou de  $\eta$ , pode ser calculada levando-se em conta uma constante  $Z$  que representa o número de locais vizinhos próximos que são ocupados por cátions que rodeiam o ativador e a constante  $\gamma$  que envolve as seções de choque de captura dos centros luminescentes e dos íons hospedeiros pela equação

$$\eta = [c(1 - c)^Z] / [c + \gamma(1 - c)]$$

onde  $c$  é a fração molar total do ativador e  $Z$  que também pode ser considerado como o número de posições da rede (substitucionais, intersticiais ou ambas) que cercam o ativador.

O grau de inibição depende da rede hospedeira e dos átomos de impureza introduzidos. A concentração ótima  $c$ , varia

- de ativador para ativador no mesmo composto hospedeiro. Para que se possa alcançar uma emissão TL máxima, para a mesma terra rara é necessário determinar essa concentração ótima.

O  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  foi impurificado com as diversas terras raras em concentrações por massa de tetraborato de 0,01, 0,1, 0,5, 1, 1,3, 1,6, 2, 2,5 e 3%. As curvas de emissão TL para cada uma das amostras foram obtidas após a irradiação das mesmas com raios X ou raios gama. Os resultados para três terras raras estão na figura 4.8 e especificamente para o Tm na figura 4.9.

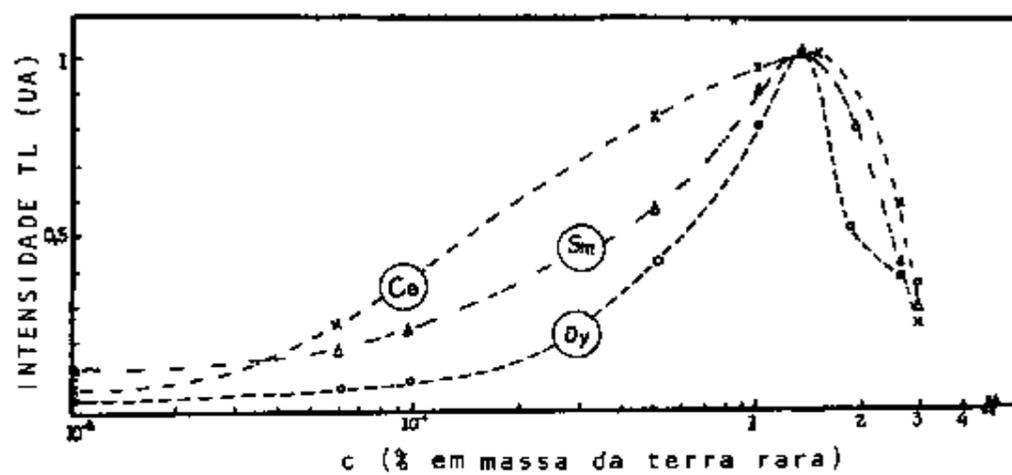


Fig. 4.8 - Eficiência TL em função da concentração da terra rara no  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  policristalino

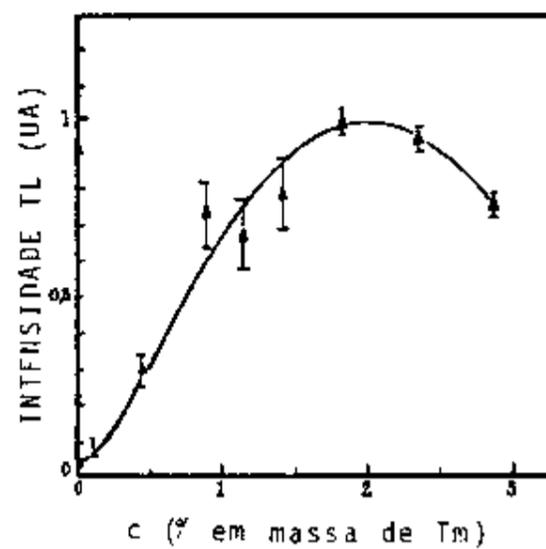


Fig. 4.9 - Efeito da concentração de  $\text{Tm}^{3+}$  no  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  policristalino

O mesmo efeito de inibição por concentração foi estudado por vários pesquisadores (22,23,34,79,88) em outros materiais TL, dos quais seleccionou-se alguns exemplos, que podem ser vistos na figura 4 10 comparando-os com o resultado obtido para o presente trabalho

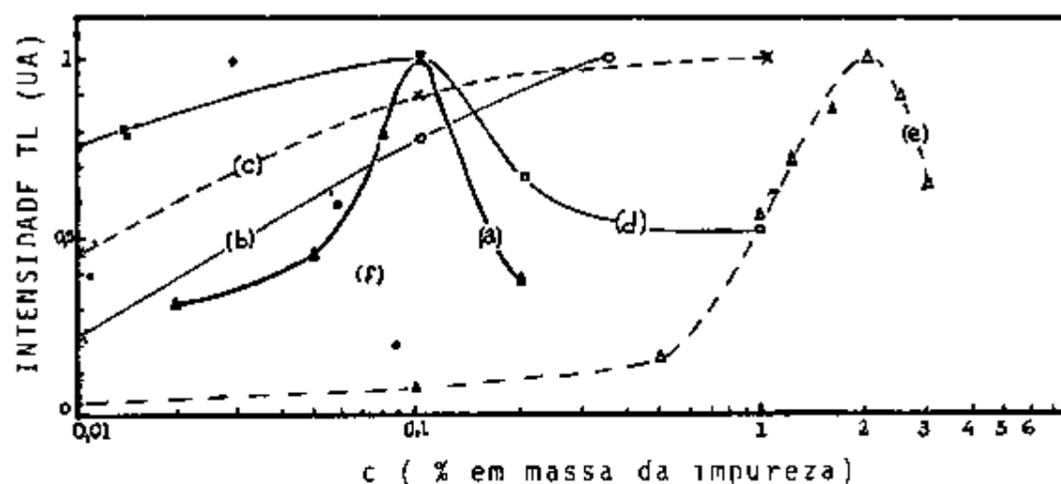


Fig 4 10 - Efeito da concentração de impurezas em diversos materiais (a)  $\text{CaSO}_4 \text{ Dy}^{(23)}$ , (b)  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \text{ Mn}^{(88)}$ , (c)  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \text{ Mn}^{(79)}$ , (d)  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \text{ Ag}^{(79)}$ , (e)  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \text{ Tm}$ (pres Trab), (f)  $\text{ZnF}_2 \text{ Mn}^{(34)}$

Da figura 4 10 conclui-se que na rede de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  um ativador como o  $\text{Mn}^{2+}$  ou o  $\text{Ag}^{2+}$  entra com uma concentração entre 0,01 e 1%, para resultar numa eficiência ótima, ao passo que para um ativador como as terras raras, as concentrações estão no entorno de 2%

A fórmula proposta por Johnson foi modificada por Ewles (22) que considerou os centros luminescentes da amostra como centros que podem favorecer ou inibir a emissão TL. A eficiência luminescente passa a ser calculada por

$$\eta = \frac{k}{1 + (\alpha/c) \exp(nc)}$$

onde  $k$  é uma constante de normalização, tomada igual a 10 para o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\alpha$  é uma constante que envolve os coeficientes de absorção do ativador e dos centros luminescentes ( $n = 1/c$  para uma con

centração ótima) Os resultados obtidos para o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  estão apresentados na figura 4 11

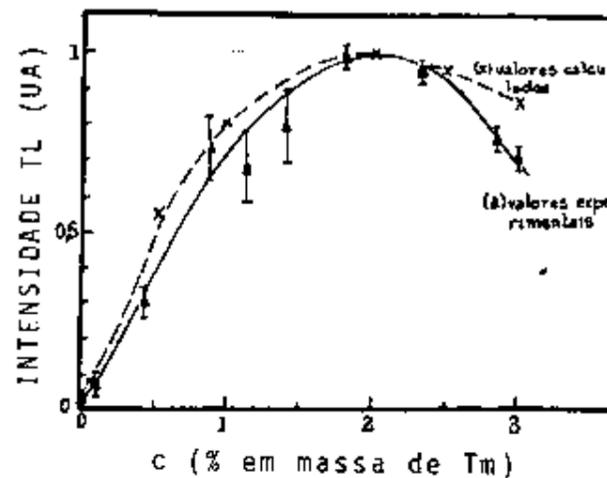


Fig 4 11 - Efeito da concentração de  $\text{Tm}^{3+}$  no  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  policristalino na resposta TL

Os resultados mostram que a concentração ótima é a de 2% de  $\text{Tm}^{3+}$ , onde as curvas experimental e a dos valores calculados coincidem, tendo-se estabelecido este valor para o presente trabalho

#### 4 3 2 - Efeito do tratamento térmico, prévio à irradiação, na resposta TL

Um material termoluminescente pode apresentar um comportamento que depende do tratamento térmico a que foi submetido antes ou após a irradiação. Dependendo da temperatura e do tempo do tratamento, pode-se diminuir ou eliminar o sinal TL, como também reduzir as tensões internas deste material. Se forem usadas altas temperaturas, alguns compostos poderão apresentar, ao final do tratamento, um número maior de defeitos termodinâmicos que serão retidos ou não, dependendo da taxa de esfriamento. Por este motivo, deve-se procurar uma temperatura e um tempo de tratamento adequados, para que o material TL possa oferecer resulta-

dos eficientes e reprodutíveis

Para determinar um tratamento padrão ideal, a ser dado antes da irradiação, tomou-se uma certa quantidade de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm policristalino em pó, dividiu-se em dois lotes, cada um com seis partes iguais. No primeiro lote, cada uma dessas quantidades, foi tratada termicamente, durante 30 minutos em temperaturas de 250°, 300°, 320°, 400°, 500° e 600°C em forno a atmosfera ambiente. O esfriamento foi feito tirando-se o conjunto amostra e cadinho do forno, colocando-se sobre uma chapa de alumínio, mantida à temperatura ambiente, deixando-se esfriar o conjunto. Em seguida, essas amostras foram irradiadas com raios gama totalizando uma exposição de  $2,58 \times 10^{-2}$  C/kg.

A figura 4.12 mostra a curva que relaciona a intensidade TL com a temperatura do tratamento térmico prévio à irradiação, a que foi submetido o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm para uma escolha arbitrária de tempo 30 minutos.

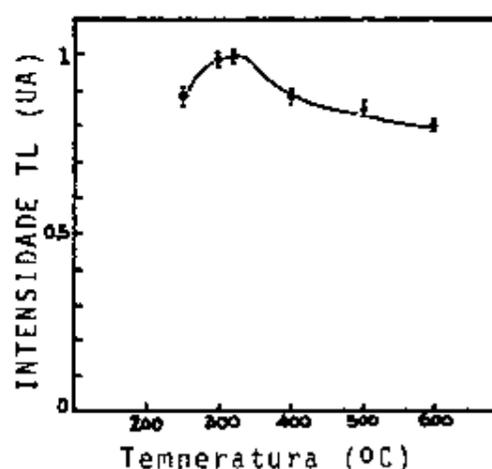


Fig. 4.12 - Influência do tratamento térmico na intensidade da resposta TL do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm policristalino

Pelos resultados obtidos, a temperatura ótima está entre 300 e 320°C. O passo seguinte foi o de manter a temperatura fixa, tendo-se escolhido 320°C, variando o tempo de tratamento. Nesta experiência foi usado o segundo lote, para tempos

que variaram de cinco a 120 minutos. Após o tratamento, as amostras foram irradiadas com raios gama, totalizando uma exposição de  $2,58 \times 10^{-2}$  C/kg. Os resultados podem ser vistos na figura 4.13.

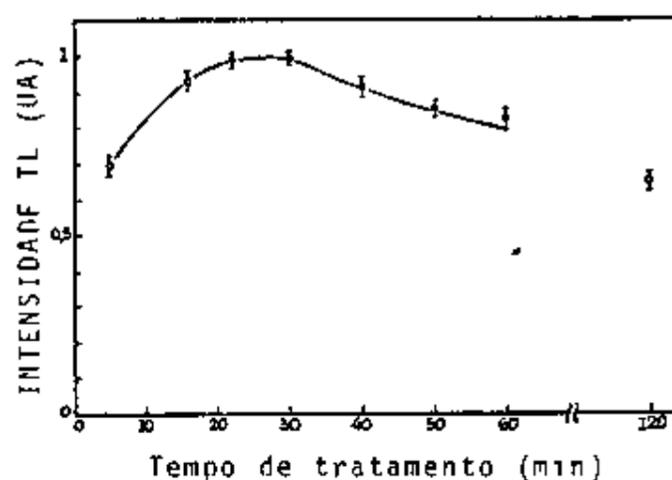


Fig. 4.13 - Resposta TL do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Tm}$  após o tratamento térmico em  $320^\circ\text{C}$  em tempos variados.

O tempo adequado para o tratamento térmico está entre 20 e 30 minutos onde a curva apresenta um máximo. Optou-se pelo tempo de 30 minutos.

Dos resultados obtidos conclui-se que a intensidade da resposta TL do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Tm}$  muda para diferentes temperaturas e diferentes tempos de tratamento térmico. Num material cristalino, quanto mais alta é a temperatura do tratamento térmico maior é a concentração de vacâncias que, dependendo da velocidade de esfriamento, podem produzir deslocamentos (stress) ou anular o efeito da radiação por causa de sua alta mobilidade. O efeito de auto-difusão de átomos de impureza dentro de uma rede hospedeira já foi observado por Murthy(54) no composto KCl-NaCl impurificado com estanho (Sn), quando o material é tratado termicamente.

Os íons de  $\text{Tm}^{3+}$ , introduzidos no  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  durante a fusão, irão eventualmente ocupar novas posições na rede, distintas daquelas posições anteriores a um tratamento térmico ideal. Podem ocorrer várias situações, entre elas, dispersão dos átomos

de  $T_m$  caso se tenham agrupado entre si durante um tratamento térmico em temperaturas abaixo da ideal, ou ainda, nos tratamentos em temperaturas mais elevadas, esses átomos podem se agrupar com outros defeitos ou imperfeições. Estas situações associadas com outras ocorrências tais como a dissociação de alguns complexos tipo impureza-vacância que formam armadilhas, são responsáveis por mudanças na emissão TL característica e conseqüentemente da sensibilidade do material estudado.

O efeito da superpopulação de átomos de impureza, aglomerados, em determinadas regiões da rede provocam a inibição da eficiência de emissão luminescente. Este efeito chama-se "inibição por tratamento térmico" (26) e, para este caso o comportamento da resposta TL passa a ser semelhante ao da inibição por concentração de impureza.

Dos resultados e observações anteriores pode-se concluir que 1 - o tratamento térmico feito antes da irradiação causa uma redução na altura dos picos da curva de emissão TL quanto maior for o tempo do tratamento térmico, isto é, acima de 30 minutos, 2- os mecanismos responsáveis pela redução da eficiência TL, quando se trata previamente a amostra em temperaturas acima de 320°C, como o caso onde também é conclusivo o tempo do tratamento, podem ser causados pela mudança na concentração de armadilhas (aniquilação de defeitos de Frenkel ou Schottky) 3 - a altura do pico dosimétrico do  $Li_2B_4O_7$   $T_m$  não varia de forma apreciável se o tempo do tratamento é pouco menor ou maior que 30 minutos. Alguns autores propõem 300°C por 15 minutos (79) outros 400°C por uma hora (19), seguidos de 78°C por 24 horas (82). De qualquer forma o tratamento escolhido para o tetraborato de lítio usado no presente trabalho, além de eliminar a TL triboluminescente que pode ser criada durante o processo de trituração e peneiração, elimina também a TL residual proveniente das leituras de amostras que são reutilizadas. 4- deste estudo verificou-se que o tetraborato de lítio para o tratamento de 320°C por 30 minutos, não apresentou a) variação da sensibilidade TL do composto, b) mudança na forma da curva de emissão TL.

#### 4.4 - ANÁLISE DA CURVA DE EMISSÃO TL

##### 4.4.1 - Forma da curva de emissão TL entre 250°C e 400°C

A curva de emissão TL do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm foi registrada desde a temperatura de 250°C até 400°C, após a irradiação com raios gama e dose de 26,5 Gy. A quantidade de pó usada foi de 13 mg e a taxa de aquecimento de 7,5°C/s. A figura 4.14 mostra a curva com os picos em 110°C, 150°C e 288°C.

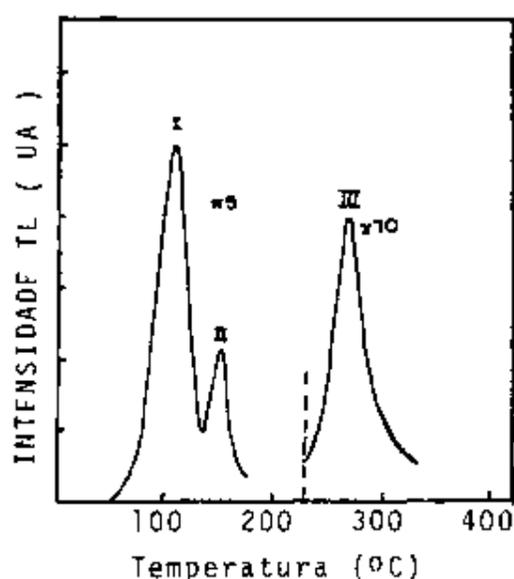


Fig. 4.14 - Curva de emissão TL do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm

##### 4.4.2 - Efeito da dose de radiação X ou gama

Existe um efeito da dose de radiação X ou gama na forma da curva de emissão TL como pode ser visto na figura 4.15. Para doses baixas, a resolução dos picos I e II não é tão boa, mas pode-se distinguir o pico dosimétrico com facilidade. Para doses mais altas, a intensidade dos picos I e III é maior, permitindo uma resolução melhor. O pico II, adjacente ao pico I, é pouco intenso e por isso não muito bem definido.

Ainda na figura 4.15 pode-se ver que a diferença entre as posições e as intensidades dos picos da curva de emissão TL...

são TL é pequena. A temperatura correspondente a cada pico permanece praticamente a mesma, apenas muda a intensidade TL relativa com que cada um deles se manifesta à medida que a dose é modificada.

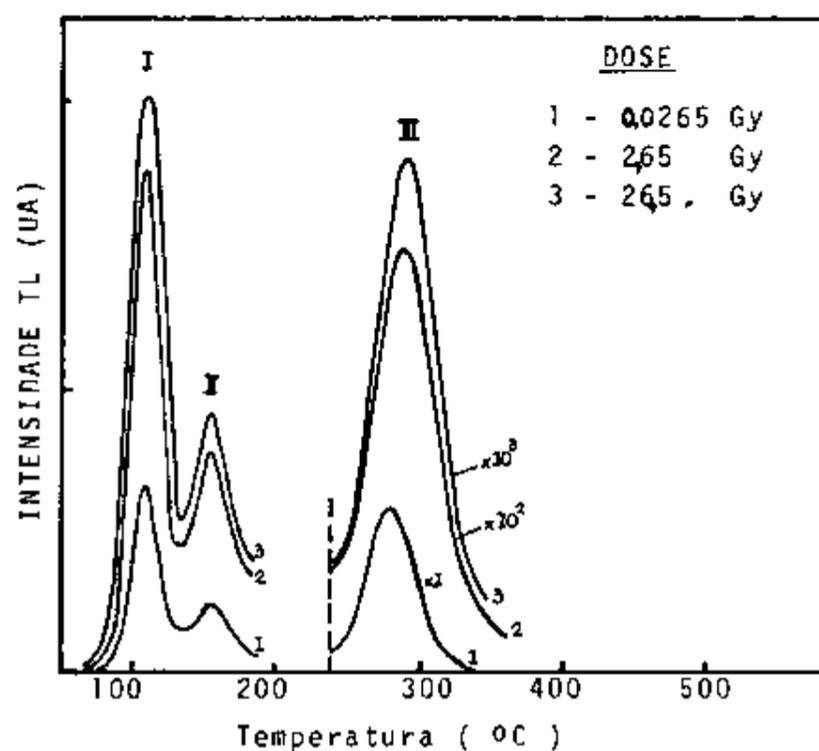


Fig 4 15 - Curvas de emissão TL do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \text{ Tm}$  irradiado com raios gama do  $^{60}\text{Co}$   
1-  $2,6 \times 10^{-2}$  Gy, 2- 2,65 Gy, 3-  $2,65 \times 10$  Gy

#### 4 4 3 - Intensidade TL em função da dose de radiação

A figura 4 16 apresenta a intensidade do pico de emissão TL (III) do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \text{ Tm}$  para diferentes doses de raios gama do  $^{60}\text{Co}$ . Como pode-se ver, a intensidade TL varia linearmente com a dose até cerca de  $10^3$  Gy para o material policristalino e  $10^4$  Gy para o material vítreo. A linearidade da resposta de qualquer material TL é um requisito essencial para fins dosimétricos. O  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \text{ Tm}$  policristalino, apresenta-se linear entre  $10^{-4}$  Gy e

$10^3$  Gy supralinear entre  $10^3$  Gy e  $10^4$  Gy e sublinear acima de  $1,1 \times 10^4$  Gy. Junto com as amostras de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm foram irradiadas amostras deste mesmo material impurificado com Mn da Harshaw Co para que se pudesse comparar os resultados. A intensidade TL do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Mn é duas vezes mais baixa que a intensidade do tetraborato de lítio do presente trabalho até 2,65 Gy. Acima de 2,65 Gy o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Mn apresenta resposta TL supralinear até  $10^4$  Gy e acima deste valor torna-se sublinear.

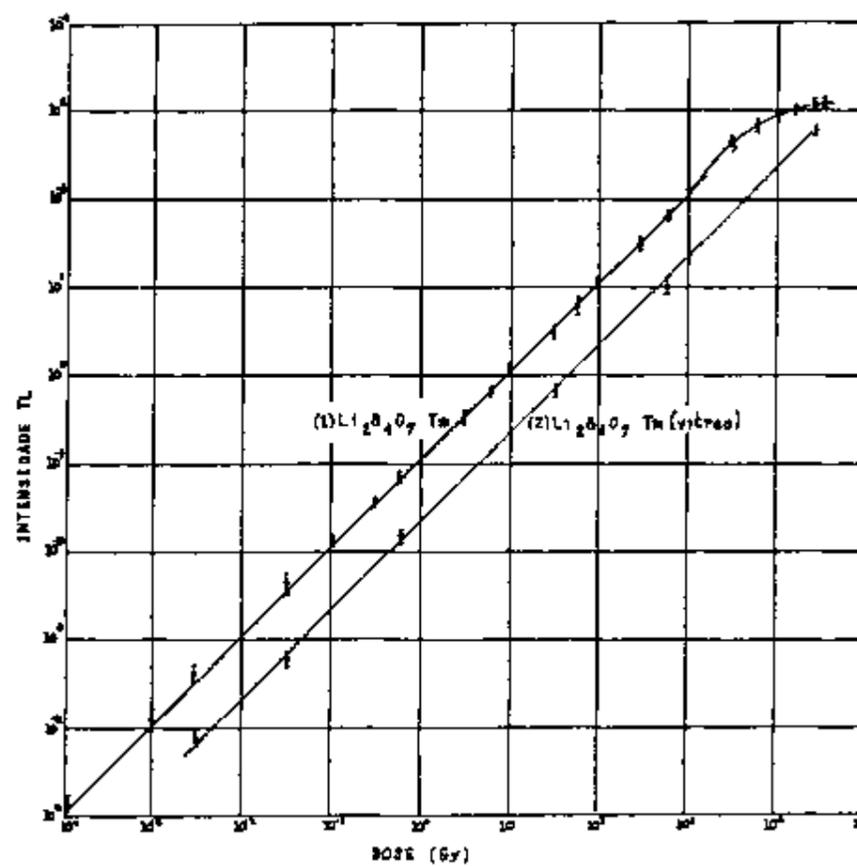


Fig 4 16 - Resposta TL do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm policristalino (1) e vítreo (2) em função da dose de radiação gama do  $^{60}\text{Co}$

A resposta TL do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm mostra que é possível se estender o alcance para doses mais elevadas ( $10^3$  Gy) conser

vando a linearidade o que não se consegue com um material produzido comercialmente

Quando um material TL é irradiado, parte das cargas liberadas é capturada pelas armadilhas mais rasas e a outra parte por armadilhas chamadas "armadilhas de competição" e que são mais profundas e estáveis à temperatura ambiente. Esta proposição foi feita por Cameron(14) quando estudou o LiF(TLD-100) e o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{Mn}$ . A medida que se aumenta a intensidade da radiação ocorre o maior preenchimento das armadilhas de competição cuja secção de choque de captura de cargas é maior em comparação com a secção de choque das armadilhas TL. Por outro lado, a quantidade de armadilhas de competição é menor do que a das armadilhas TL num material com rede cristalina mais perfeita. A competição de preenchimento de um e outro tipo diminui, havendo como consequência um número maior de cargas livres que podem ser capturadas pelas armadilhas mais rasas. Este último efeito causa a supralinearidade. Pode ocorrer também a criação de armadilhas rasas adicionais(15) pela irradiação, como também a liberação dos elétrons capturados em armadilhas profundas durante a irradiação, causando um aumento do número de cargas disponíveis para posterior captura pelas armadilhas rasas(56)

Na realidade os efeitos da supralinearidade e sensibilização são similares por que a irradiação ou o tratamento térmico podem sensibilizar ou tornar o material TL supralinear

Vários mecanismos têm sido propostos para explicar tais efeitos. Zimmerman(92) reuniu-os em dois grupos: aquele que prevê o aumento da sensibilidade por causa do aumento do número de cargas capturadas nas armadilhas TL e aquele que prevê que o aumento da sensibilidade é originário do aumento da eficiência da luminescência (os elétrons armadilhados têm maior probabilidade de emitir fótons quando liberados)

Como o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  é ativado com Tm e supondo-se que o Tm forme centros luminescentes tais como os centros fotocromicos, centros fotocromicos ionizados (vide sec 3.4), a supralinearidade pode ser explicada através da competição existente entre as armadilhas profundas e os centros luminescentes. Este fenômeno porém, tal como propôs Mayhugh(45) pode estar ocorrendo durante a leitura TL. As cargas das armadilhas rasas quando são liberadas e seguem para a banda de condução podem ser capt. adas pelas

- armadilhas profundas ( de competição ) ou pelos centros luminescentes. A probabilidade de captura vai depender da secção de choque desses dois tipos de armadilhas. A figura 4.17 mostra esquematicamente o processo proposto por Mayhugh(45)

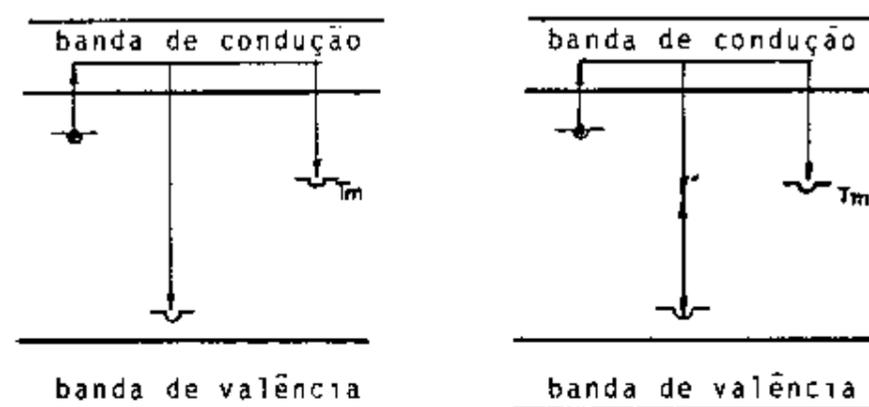


Fig 4.17 Modelo para o preenchimento de armadilhas proposto por Mayhugh

À medida que a dose aumenta, as armadilhas profundas são preenchidas e as cargas remanescentes são capturadas pelos centros do  $I_m$  (cujo número não diminui com o aumento da dose) dando origem à supralinearidade.

Na saturação que ocorre com doses mais elevadas tanto as armadilhas profundas como as armadilhas dos centros luminescentes são totalmente preenchidas e à medida que a dose aumenta a resposta permanece a mesma, ou começa a decair a partir de um valor máximo.

As considerações feitas, visam apenas encontrar uma explicação fenomenológica para os resultados obtidos. Para analisar melhor o fenômeno seria necessário estudar a cinética da produção de armadilhas e considerar as configurações dos defeitos tal que se pudesse propor um modelo exato para o mecanismo da resposta TL em função da dose.

#### 4.4.4 - Decaimento dos picos de emissão TL à temperatura ambiente

Um material termoluminescente irradiado e lido após diferentes intervalos de tempo, apresenta a sua intensidade TL diminuída com o passar do tempo. O efeito é chamado de decaimento (fading) e está diretamente ligado ao escape espontâneo das cargas aprisionadas nas armadilhas mais rasas. O decaimento pode se dar em diferentes temperaturas. Para um dosímetro TL é importante que o decaimento seja o menor possível para o material armazenado em condições comuns de temperatura ambiente (cerca de 22°C).

Após a irradiação do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm com raios gama e dose de 1,25 Gy, acompanhou-se o decaimento dos três picos I, II e III tendo sido observado um decaimento mais rápido para os picos I e II nos primeiros 240 minutos após a irradiação. O pico III neste mesmo período mostrou um decaimento bastante menor. A figura 4.18 mostra as curvas representativas deste efeito.

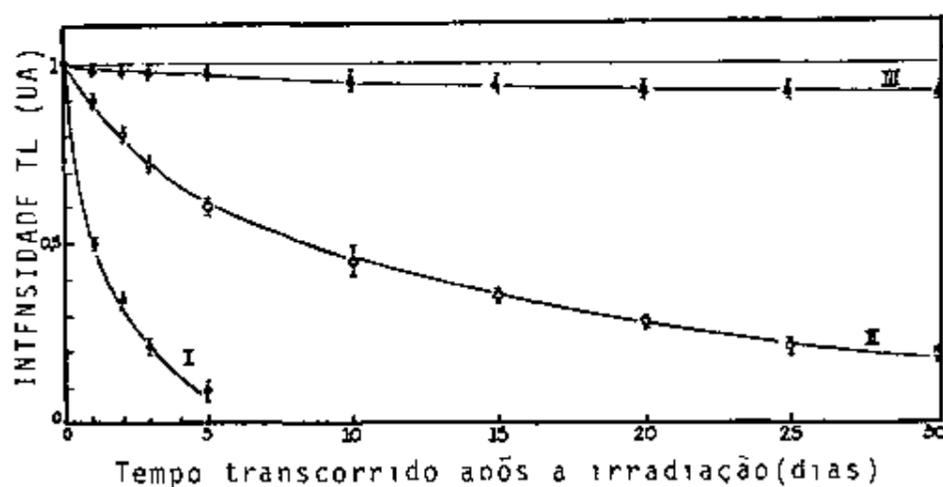


Fig. 4.18 - Decaimento dos picos de emissão TL do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm após a irradiação com raios gama e dose de 1,25 Gy

Dos resultados obtidos, observou-se que o decaimento do pico I é de aproximadamente 80% nos primeiros 240 minutos e de aproximadamente 92% entre o primeiro e o quinto dias após

a irradiação. O pico II decai cerca de 45% nos primeiros 240 minutos e cerca de 80% em um mês. O pico III mostrou-se mais estável nos 240 minutos iniciais, decaindo em cerca de 6,2% em 30 dias. Em condições de temperatura entre 25°C e 50°C o decaimento do pico III não chega a 10% em três meses.

A saída espontânea dos elétrons aprisionados em armadilhas mais profundas é dificultada pela maior barreira de energia e isto é constatado pela sensibilidade do pico III durante os 30 dias após a irradiação. Se a profundidade das armadilhas é relacionada com a energia necessária para fazer um elétron sair das mesmas, então conclui-se que as diferenças no decaimento dos picos I, II e III podem fornecer informações a respeito da cinética envolvida como será visto a seguir.

O decaimento do pico I é exponencial e pelo fato de não apresentar deslocamento para temperaturas mais altas, quando irradiado com diferentes taxas de doses, como foi visto anteriormente, permite-se supor que o pico é caracterizado por armadilhas únicas de pequena profundidade e conseqüentemente baixo valor de energia, como já observou Schulman(69) no  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{Mn}$  (cerca de 0,8 eV). Este fato foi confirmado pelo cálculo dos parâmetros da curva de emissão TL no presente trabalho. Esta mesma linha de raciocínio não pode ser aplicada ao comportamento do pico III, cujo decaimento é lento e por que existe um pequeno deslocamento desse pico quando a amostra é irradiada com diferentes taxas de doses. O pico II não será analisado.

#### 4.5 - AVALIAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO E ORDEM DE CINÉTICA

##### 4.5.1 - Determinação da energia de ativação para o pico dosimétrico

Existem muitos formalismos que possibilitam o cálculo da energia de ativação de um fósforo TL, entre eles aqueles propostos por Randall(63), Urbach(81) ou ainda os mais elaborados propostos por Luschnik(43), Halperin(29,30), Garlik(25) e por Chen(16,17) (vide apêndice A).

Supondo-se que a energia dos elétrons aprisionados obedeça uma distribuição Maxwelliana (Randall(63)), numa faix

xa de baixas energias, pode-se determinar a probabilidade  $P$ , com que um elétron seja liberado da armadilha por unidade de tempo, como

$$P = s \exp (-E/kT) \quad (1)$$

onde  $s$  é uma constante denominada de fator de frequência,  $E$  é a energia de ativação ou profundidade da armadilha (eV),  $k$  é a constante de Boltzman,  $T$  é a temperatura absoluta (°K) A constante  $s$  também pode ser considerada como uma frequência de choques do elétron com as paredes da armadilha (52)

A intensidade da emissão TL é proporcional ao número de armadilhas preenchidas,  $n_t$ , para um tempo  $t$ , pela probabilidade de escape do elétron

$$I_t \propto n_t P \quad (2)$$

Urbach inicialmente, estimou de forma empírica que a energia de ativação  $E$ , poderia ser calculada pela equação  $E = T_p/500$ , onde  $T_p$  é a temperatura do pico, no seu ponto máximo em °K

Os cálculos propostos por Randall baseiam-se em determinar a intensidade TL supondo uma cinética monomolecular, isto é, durante a desativação térmica não ocorre o reaprisionamento chamando-a de cinética de primeira ordem Por outro lado, Garlick propôs, além da cinética monomolecular, a existência de uma cinética bimolecular, onde se admite que a probabilidade de reaprisionamento seja igual à da recombinação

A figura 4 19 mostra as duas curvas de emissão TL de um único pico dosimétrico, para os mesmos valores de  $E$ , da secção de choque de captura da armadilha,  $S_c$ , e a taxa de aquecimento  $\beta = dT/dt$ , para o caso de cinética de primeira e segunda ordem Estas curvas genéricas foram propostas por Nicholas(60), que introduziu certas modificações nos formalismos propostos pelos outros autores já citados, para a determinação dos parâmetros de aprisionamento de elétrons num cristal de CdS Mais adiante, determinada a ordem de cinética envolvida no processo TL do  $Li_2B_4O_7 \cdot Tm$ , uma dessas curvas propostas por Nicholas, será comparada com a do  $Li_2B_4O_7 \cdot Tm$  estudado

Nas curvas 1 e 2 da figura 4 19, além da secção de choque de captura para a armadilha TL,  $S_c$ , considera-se a secção de choque do centro de recombinação  $S_r$  Podem ocorrer três

casos 1)  $S_c \ll S_r$  onde a recombinação monomolecular é associada à taxa de crescimento e de decaimento da resposta TL, 2)  $S_c = S_r$  associada à recombinação bimolecular e 3)  $S_c \gg S_r$  onde ocorre o reaprisionamento bimolecular também, mas com velocidade maior. Mais adiante vai-se identificar o caso ao qual se aplica o comportamento do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm.

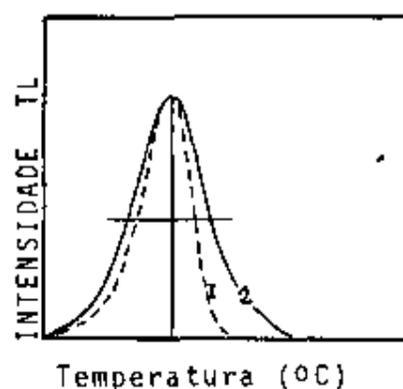


Fig 4.19 - Curva de emissão TL genérica como propôs Nicholas para a cinética monomolecular (1) e bimolecular (2)

Normalmente os modelos propostos adotam uma lei exponencial para o comportamento da intensidade TL com T. Caso o material apresente uma grande variedade de armadilhas, a curva de emissão TL será composta de vários picos, cada um correspondendo a armadilhas com energia de ativação própria ou em alguns casos comum a todos os picos.

As equações que são apresentadas no apêndice A, tornaram possível o cálculo da energia de ativação, do fator de frequência e da ordem de cinética do processo TL no  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm.

Para o cálculo da energia de ativação de um fósforo TL normalmente se usa a temperatura correspondente do pico,  $T_p$ , em seu ponto máximo e, as temperaturas da primeira metade,  $T_1$ , da intensidade máxima e, da segunda metade,  $T_2$ , da intensidade máxima. Nas equações comumente utilizadas, existem os fatores  $\zeta = (T_p - T_1)$  que é a meia largura na meia altura no lado do pico de menor temperatura e  $\delta = (T_2 - T_p)$  a meia largura na meia altura no lado do pico de maior temperatura ou ainda

$\omega = (T_2 - T_1)$  que é a largura total na meia altura do pico. Estes parâmetros podem ser vistos na curva de emissão TL, caracterizados no pico III, representados na figura 4.20

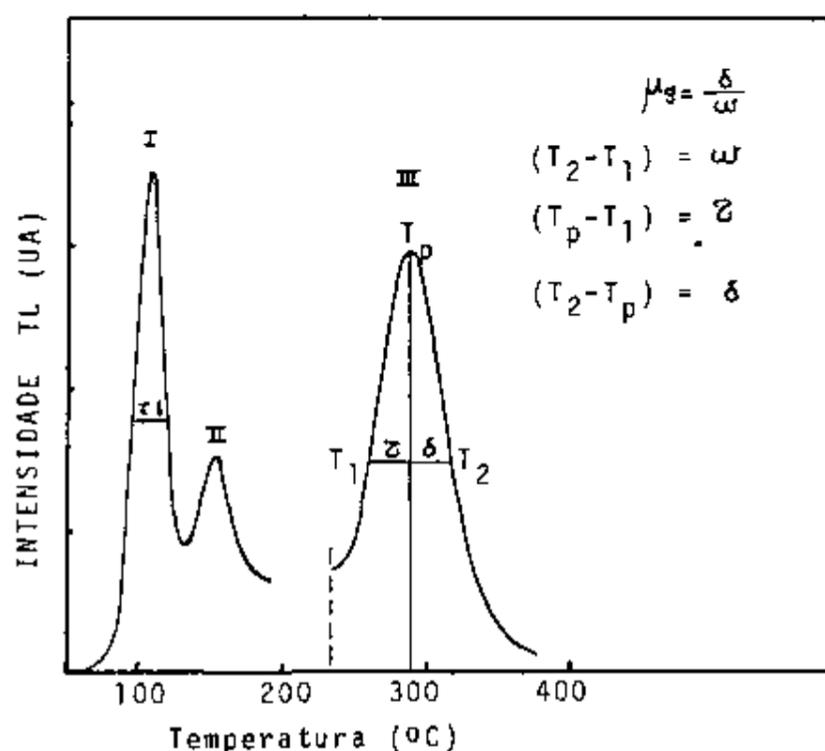


Fig. 4.20 - Localização dos parâmetros  $\zeta$ ,  $\delta$  e  $\omega$  para o pico III do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm

Os métodos propostos por vários pesquisadores e que estão descritos de forma sintetizada no apêndice A foram aplicados no presente trabalho para a obtenção dos dados referentes à energia de ativação no  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm cujos resultados serão discutidos a seguir.

#### 4.5.2 Resultados obtidos para o $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Tm em pó policristalino no cálculo dos parâmetros E, s e $\ell$

Justifica-se uma análise prévia dos métodos mais conhecidos para o cálculo dos parâmetros E, s e  $\ell$  propostos pelos

autores citados no apêndice A, por que os resultados obtidos podem ser intercomparados e por que é possível concluir que, a menos de uma oscilação no valor da energia de ativação para o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$   $\text{Tm}^{3+}$  que é relativamente pequena, os picos de emissão TL estão correlacionados com a ativação e sensibilização do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  pelo  $\text{Tm}^{3+}$ .

Inicialmente, foi determinada a ordem de cinética  $\beta$ , pelo método de May através do decaimento isotérmico do pico III. Como foi visto anteriormente o deslocamento do pico III com a taxa de exposição e o decaimento lento do pico após a irradiação são sinais de que as armadilhas são preenchidas durante a irradiação em profundidades diferentes porém próximas. O decaimento lento indica que estas armadilhas são mais profundas.

A amostra foi irradiada com raios gama com uma dose de 7,52 Gy, lida e em seguida colocada numa estufa para receber o tratamento térmico à temperatura fixa.

Pequenas quantidades de pó foram retiradas da estufa em intervalos de tempo iguais e foi feita a leitura da intensidade TL emitida pelas amostras. Com a razão  $I/t$  (onde  $I$  é a intensidade da TL e  $t$  o tempo decorrido após o início do tratamento térmico) e  $I$ , construiu-se um gráfico, em escala logarítmica, que pode ser visto na figura 4 21.

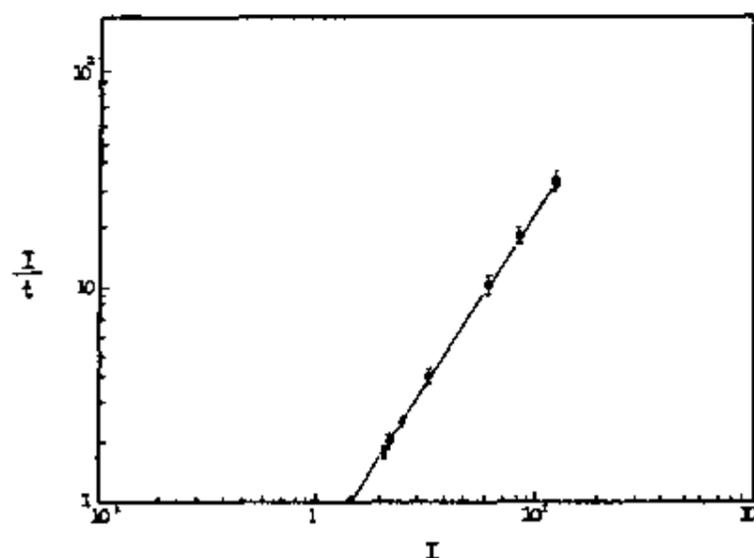


Fig 4 21 - Resultado obtido com o tratamento isotérmico a 260°C

A inclinação  $S$  da reta obtida na Fig 4 21 inserida na fórmula de May, onde  $L = 1/(2-S)$ , resultou no valor de  $L = 2,5$  para a ordem de cinética envolvida no processo

Por outro lado, pode-se determinar a ordem de cinética através do decaimento isotérmico usando o comportamento seguinte inicialmente traça-se curvas de decaimento para duas ou mais temperaturas de tratamento isotérmico como podemos ver na figura 4 22

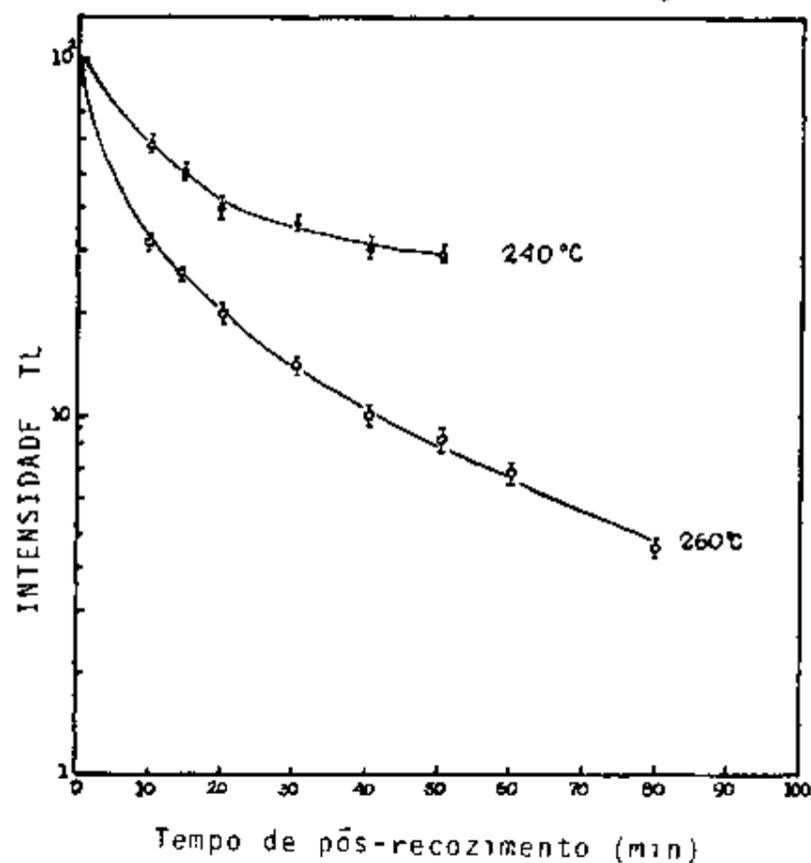


Fig 4 22 - Decaimento isotérmico da amostra de  $Li_2B_4O_7$  Tm tratada em 240°C e 260°C

Para uma temperatura  $T$  usada no tratamento isotérmico, a equação da intensidade TL para uma ordem geral de cinética,  $L$ , é dada por

$$I^{1/L} - 1 = A + Bt \quad (3)$$

onde A e B são constantes

O valor aproximado de  $\mu_g$ , ou seja  $\bar{\mu}_g$ , foi proposto por Halperin(29) e pode ser calculado diretamente da curva, como mostra a figura 4 23

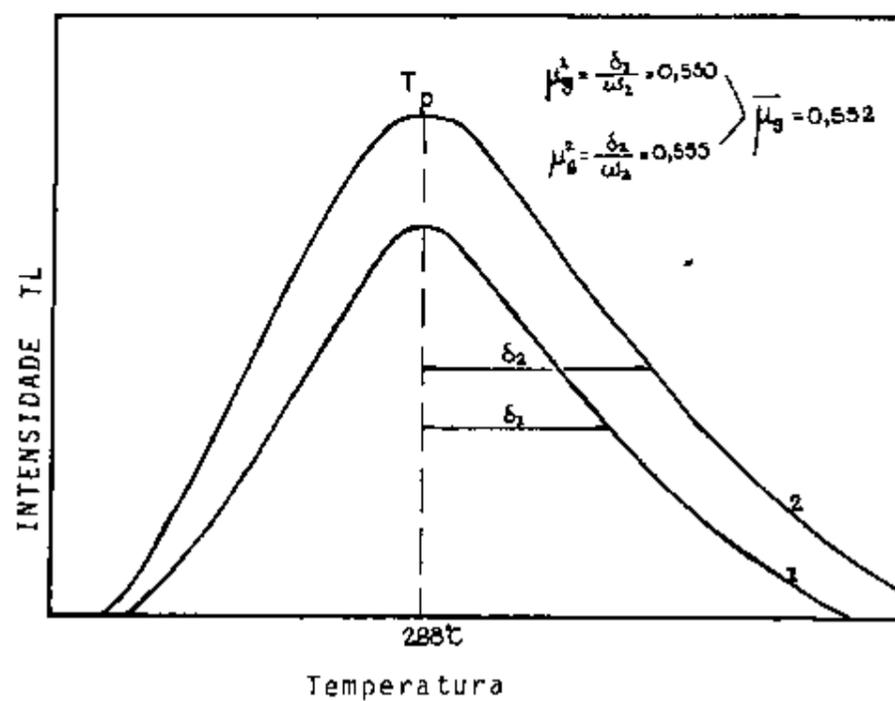


Fig 4 23 - Emissão TL do pico III do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm irradiado com (1)  $1,5 \times 10^2$  Gy e (2)  $1,5 \times 10^4$  Gy

A fim de se poder obter uma reta cuja equação seja satisfeita por (3), seria necessário obter uma família de retas para valores de  $l$  que variassem entre 1 e 3, em intervalos de 0,01 e determinar aquele valor onde os pontos experimentais melhor se ajustem. Chen simplificou este procedimento, construindo um gráfico para diferentes valores de  $l$  contra valores aproximados do fator de frequência  $\mu_g$ , figura 2 24, definido como a razão entre a concentração de cargas aprisionadas na temperatura onde ocorre o máximo da emissão TL (pico) e a concentração inicial (para  $\mu_g = n_{\text{máx}} / n_1$ )

O valor médio de  $\mu_g$  para o pico III é de 0,552. Este mesmo valor se levado ao gráfico da figura 4 24, pode fornecer uma estimativa do intervalo em que pode ser determinado o valor de  $l$  que está entre 2,2 e 2,54. Dentro desta faixa, para um determi-

nado valor de  $\bar{L}$  a energia poderá variar entre 0,1 e 1,6 eV

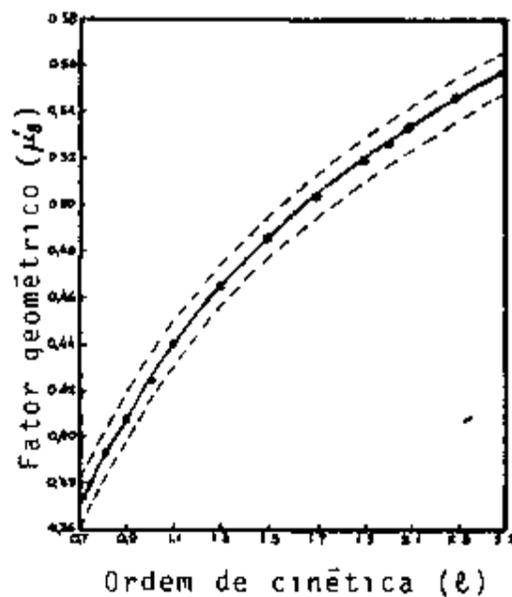


Fig 2 24 - Fator geométrico  $\mu_g$  em função da ordem de cinética  $\bar{L}$  onde a linha central dá o valor médio e as linhas pontilhadas as variações máximas (para vários valores de  $E$  e  $s$ ) para um determinado valor de  $\bar{L}$  de acordo com Chen (16)

Na figura 4 25 são mostradas apenas três retas para  $\bar{L} = 2,2$ ,  $\bar{L} = 2,5$  e  $\bar{L} = 3$  para maior clareza

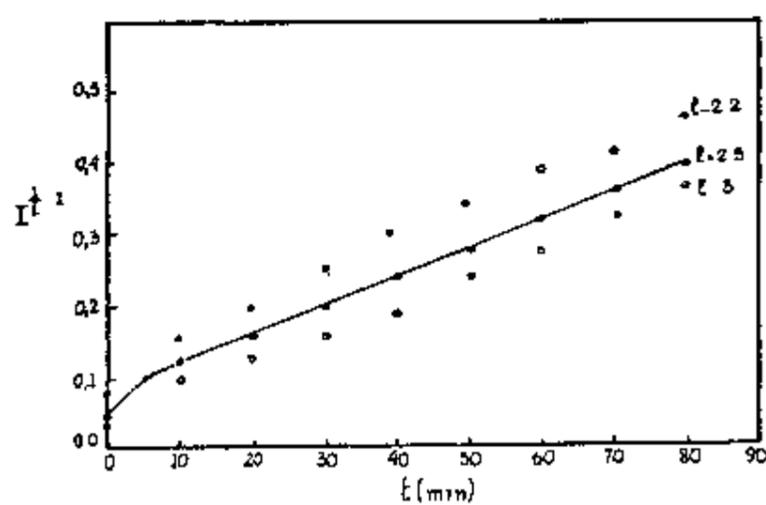


Fig 2 25 - Melhor ajuste dos pontos experimentais para a ordem de cinética envolvida no processo TL do pico III, para alguns valores de  $\bar{L}$

Como se vê da figura 4 25, variando o valor de  $\ell$ , a localização dos pontos obtidos experimentalmente, pode favorecer ou não a passagem de uma reta que contenha o maior número de pontos. A reta que melhor se ajustou, foi para  $\ell = 2,5$ . Esta reta, determinada pelos valores de  $I^{1/2,5} - 1$  contra o tempo, resultou em constantes  $A = 0,07644$  e  $B = 0,00426$ .

Se for considerado que o deslocamento das cargas causado pela estimulação térmica pode provocar o reaprisionamento ou a recombinação com os centros luminescentes, supõe-se que durante o processo TL, uma fração de cargas vão se recombinar com os centros luminescentes e a outra seja reaprisionada. Dependendo da cinética envolvida no processo, a fração das recombinações muda. O reaprisionamento vai depender da quantidade de vacâncias, portanto, o número de cargas reaprisionadas pode variar. Isto pode ser constatado na experiência onde se usa uma dose de radiação na região de saturação, como foi feito no presente trabalho, de aproximadamente  $1,54 \times 10^4$  Gy. Para esta dose, sabe-se que todas as armadilhas estarão preenchidas no início do decaimento e como consequência conclui-se que, as cargas excedentes produzidas não são aprisionadas pelos centros luminescentes. Pode-se ver da figura 4 26 que somente após um tempo de aproximadamente seis minutos de tratamento térmico, obtem-se uma reta para  $\ell = 2,5$  onde os pontos experimentais se ajustam perfeitamente. Após esses seis minutos, mais do que 60% das armadilhas serão esvaziadas podendo então ocorrer o reaprisionamento, de acordo com o raciocínio proposto por Kathuria (38). Isto permite propor uma estimativa da porcentagem de cargas que serão reaprisionadas e aquele restante de cargas que se recombinará com os centros luminescentes através do inverso do valor da ordem de cinética já determinada. Portanto se  $\ell = 2,5$ , tem-se 40% de cargas que vão aos centros luminescentes e os 60% restantes são reaprisionadas.

Entre 0 e 10 minutos são esvaziadas cerca de 70% das armadilhas e entre 10 e 80 minutos mais de 25%, restando cerca de 5% para um tempo que não foi determinado. Considerando o tempo decorrido entre o início do tratamento isotérmico e o fim da leitura, o decaimento da TL chega a quase 96%. Da figura 4 27 obtem-se os resultados de cinética de ordem 2 para o intervalo de dois a quatro minutos, de 2,3 para o intervalo de quatro a seis minutos e após os seis minutos  $\ell = 2,5$ .

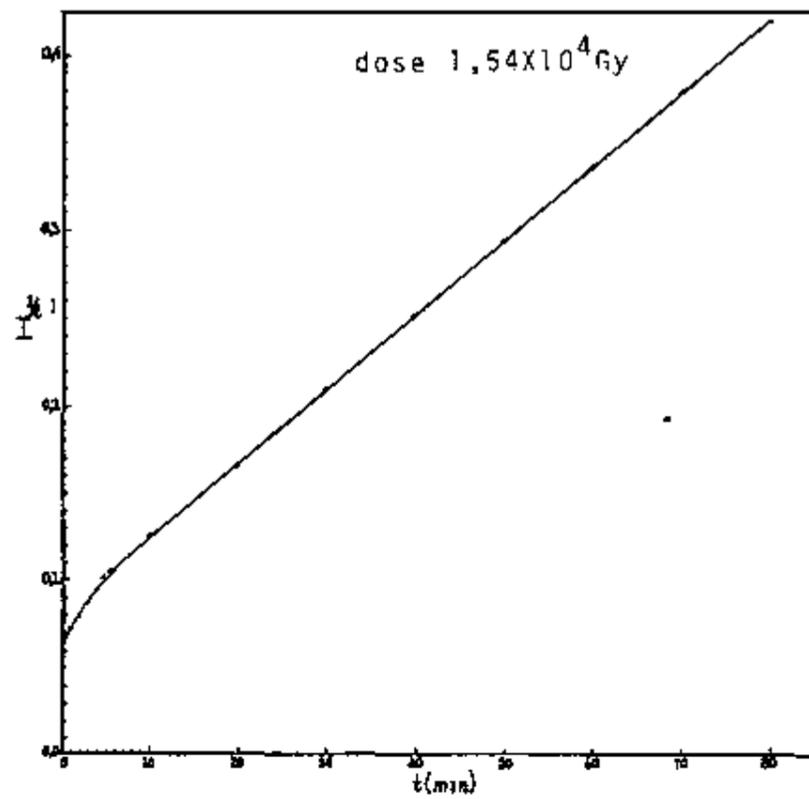


Fig 4 26 - Comportamento da intensidade TL do pico III para o tratamento isotérmico em  $260^{\circ}\text{C}$ , após a irradiação com dose de  $1,54 \times 10^4$  Gy

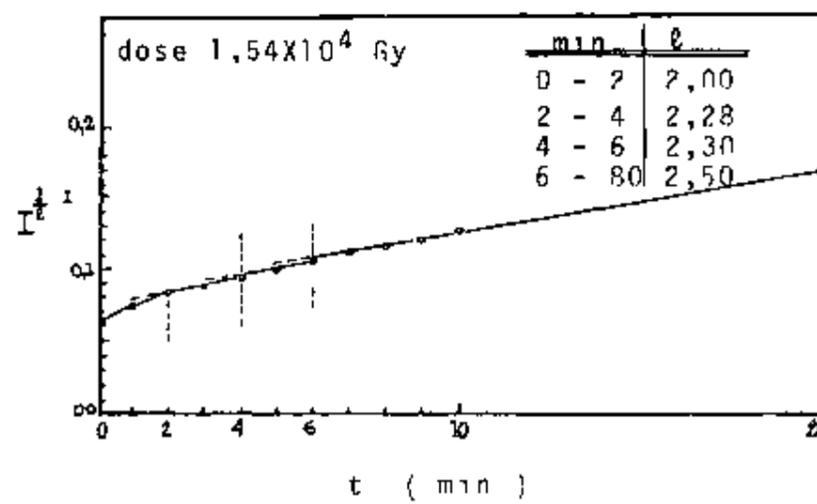


Fig 4 27 - Comportamento da intensidade TL do pico III nos primeiros minutos após o tratamento isotérmico em  $260^{\circ}\text{C}$

O efeito da variação do valor da ordem de cinética não foi observado para doses onde a resposta TL do material é linear. Para doses inferiores a  $10^3$  Gy, a ordem de cinética mantém o mesmo valor desde o início do decaimento por causa da disponibilidade de armadilhas vazias em número suficiente para que o reaprisionamento se estabilize. O mesmo valor de 2,5 foi encontrado para essas doses.

O método que usa os parâmetros do pico de emissão TL ( $w$  e  $\delta$ ), para determinar o valor da ordem de cinética não é suficientemente sensível para detectar mudanças nesse valor  $\delta$  em função da dose. Mas o valor de  $\mu_3$  pode apresentar uma pequena diferença, apesar da estrutura do pico se manter a mesma para doses diferentes.

Quanto à dependência da ordem de cinética com a temperatura de tratamento térmico, pode-se afirmar que ela não existe e que o decaimento do pico III, quando a amostra é tratada isotermicamente em temperatura mais elevada, é mais rápido por causa da velocidade de liberação das cargas das armadilhas. A taxa de reaprisionamento para as temperaturas de 240°C e 260°C é a mesma.

Para o cálculo da energia de ativação  $E$  foram usados os métodos do crescimento inicial (25) da curva de emissão TL para o valor de cinética igual a 2,5. O fator de frequência  $s$  pode ser calculado pela equação (17)

$$s = \frac{\phi E / k T_p^2}{\exp(-E/kT_p) [1 - (\delta - 1)\Delta]} \quad (4)$$

onde  $\Delta = 2kT_p/E$

O valor da energia, obtido pelo método do crescimento inicial, é dado pela inclinação da reta resultante da relação entre o logaritmo da intensidade de emissão TL e o inverso do valor da temperatura  $T$  ( $\log I$  vs  $1/T$ ). Os dados experimentais resultaram na reta da figura 4.28 cuja inclinação é de 1,376 sendo portanto a energia dada por este mesmo valor, em eV.

A parte inicial da curva de emissão TL obedece a relação  $I = c \exp(-E/kT)$  onde  $c$  é uma constante que envolve a eficiência luminescente do  $Li_2B_4O_7 Tm$ . O método proposto por Garlick (25) depende dessa constante ser invariável no que diz respeito à eficiência luminescente. Pode acontecer porém que esta ef

ciência seja dependente do tempo, como descreve Kroger(40), para alguns materiais TL. Nesta primeira parte da curva, ã medida que a temperatura cresce, aumenta o número de recombinações que não emitem luz provocando o decréscimo da eficiência luminescente que é chamado de desvanecimento térmico da luminescência. Como consequência, o método do crescimento inicial pode resultar em valores de energia mais baixos, como pode ser visto pelos dados obtidos, quando comparados com os valores resultantes da aplicação de outros métodos em que se usa outros parâmetros da curva de emissão TL. Esses valores estão apresentados na tabela X

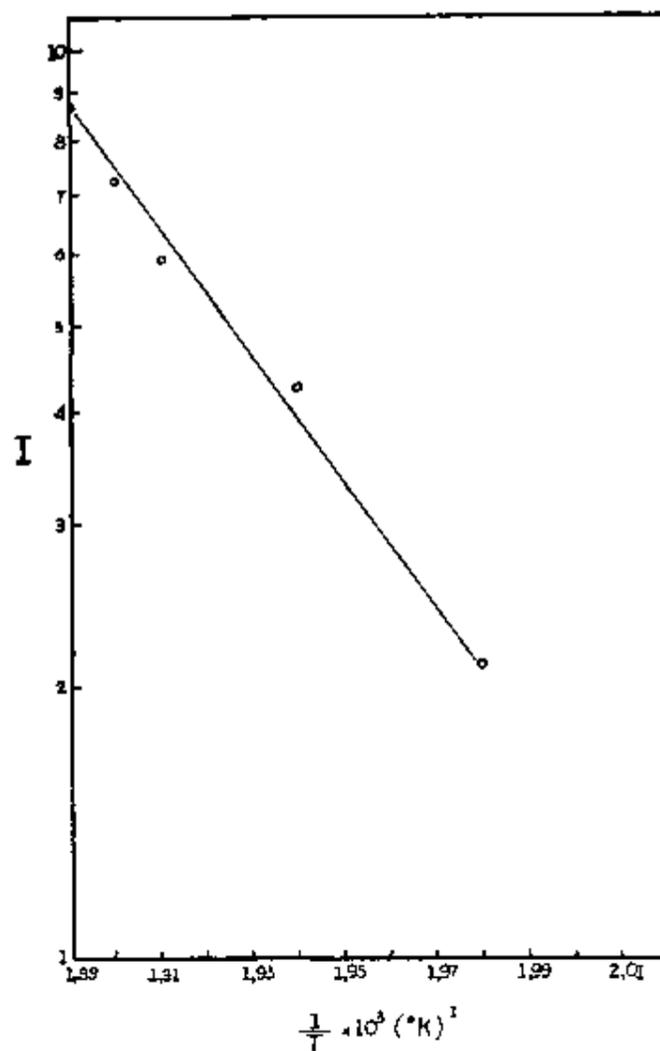


Fig 4 28 - Determinação do valor da energia de ativação no  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$   $T_m$  do pico III, pelo método do crescimento inicial(25)

Tabela X - Valores de  $E$  e  $s$  para o pico assimétrico III do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm

	Métodos					
	Garlick(25) cresc in	Halperin(29) (Z)	Luschik(43) (δ)	Interp (17) (δ)	Chen(17) (w)	Chen(17) (Z)
E(eV)	1,73	1,00 1,34*	1,50 1,40*	1,45	1,44	1,30 1,45
s(s <sup>-1</sup> )	-	-	-	1,7X10	1,2X10	6,3X10 5,9X10 <sup>13</sup>
* valor modificado por Chen						

Pode-se observar uma variação no valor da energia de ativação para os diferentes métodos aplicados por que foram utilizadas equações aproximadas. O valor de  $s$  está entre  $10^{12}$  e  $10^{14}$  s<sup>-1</sup> o que não foge muito ao intervalo de vibração dos fonos(52) que é da ordem de  $10^{12}$  a  $10^{13}$  s<sup>-1</sup>. Com o valor de  $E = 1,37\text{eV}$  e  $\lambda = 2,5$  determina-se  $s$  que é igual a  $3,24 \times 10^{13}\text{s}^{-1}$ .

#### 4.6 - DEPENDÊNCIA COM A ENERGIA DA RADIAÇÃO INCIDENTE

O efeito predominante de interação da radiação com o material TL para energias abaixo de 100 keV, é o efeito fotoelétrico e que depende do número atômico  $Z$  do material irradiado. Desta maneira, materiais com alto  $Z$  têm maior dependência com a energia da radiação incidente no intervalo de 20 keV<sub>ef</sub> a 150 keV<sub>ef</sub> de raios X do que a resposta relativa à radiação gama do  $^{60}\text{Co}$ (1,25MeV) tomada como referência e onde o processo fotoelétrico não contribui de forma apreciável.

Em termos de dosimetria pessoal é preferível que o fósforo TL usado para tal fim apresente pouca dependência em baixas energias para que o uso de filtros seja simplificado, ou mesmo eliminado. Outro fator que influencia na escolha do fósforo com baixo valor de  $Z$ , para fins dosimétricos, é que, se ele for utilizado em campos com uma certa porcentagem de radiação espalhada, o resultado não necessitará de correções representativas. Normalmente materiais com valores de  $Z$  próximos ao valor de  $Z$  do ar, apresentam uma dependência com a energia da radiação incidente baixa, como

- é o caso do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  sem impureza que é da ordem de 7,228(02,03,89) O número atômico efetivo do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  impurificado com Mn é de 8,02 e impurificado com Tm de 9,62 A tabela XI mostra os valores do  $Z_{ef}$  de alguns materiais TL mais comuns

Tabela XI - Número atômico efetivo de alguns materiais dosimétricos

Material	$Z_{ef}$	Referência
Tecido mole		
$\text{C}_5\text{H}_{40}\text{O}_{18}\text{N}$	7,22	(89)
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	7,228	(89)
Ar	7,64	(89)
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (0,1%Mn)	8,02	(*)
$\text{LiF}$ (0,1%Mg)	8,35	(*)
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (2%Tm)	9,62	(P Trab)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	11,24	(*)
$\text{SiO}_2$	12,84	(*)
$\text{CaSO}_4$ (0,1%Dy)	15,22	(42)
$\text{CaF}_2$ (0,1%Mn)	16,30	(43)

\*Calculado

As experiências para a determinação da dependência com a energia da radiação incidente, foram feitas usando-se os valores determinados experimentalmente e que se baseiam em diferentes energias efetivas de raios X e raios gama Para a irradiação das amostras em pó de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm policristalino e vítreo foram usadas as condições dadas na tabela VI do Capítulo 2

A figura 4 29 mostra os resultados obtidos para o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm em comparação com os dados fornecidos por diversos pesquisadores para outros materiais

O  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm possui uma dependência com a energia da radiação incidente na região entre 20 e 155  $\text{keV}_{ef}$ , que é mais acentuada em cerca de 70  $\text{keV}_{ef}$  por que entre os elementos

que compoem o material estudado, o Tm tem valor de coeficiente de absorção de energia igual a  $3,88 \text{ cm}^2/\text{g}$  para 70 keV contra os  $0,0147 \text{ cm}^2/\text{g}$ ,  $0,0169 \text{ cm}^2/\text{g}$  e  $0,0275 \text{ cm}^2/\text{g}$  do Li, B e O respectivamente

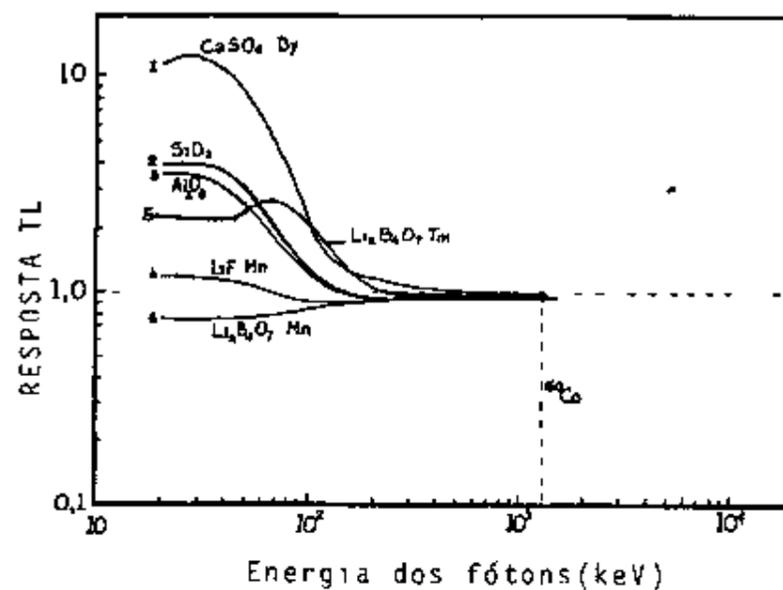


Fig 4 29 - Sensibilidade de alguns fósforos TL em função da energia da radiação incidente (13)

#### 4 7 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A proposição de se utilizar o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  como material com fins dosimétricos tornou necessária a análise de uma série de parâmetros que serão discutidos à seguir

1 - a diferença entre a emissão TL do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  puro e com impureza de terra rara está no aparecimento de um novo pico TL em temperaturas acima de  $200^\circ\text{C}$  e a intensificação dos picos de temperaturas mais baixas. A semelhança entre as curvas de emissão TL do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  impurificado individualmente com todas as terras raras da série dos lantanídeos pode ser explicada pela semelhança dos centros luminescentes e das armadilhas formadas, pela natureza genérica das terras raras trivalentes e por causa

da associação com os centros de buracos. Varia apenas a eficiência luminescente para cada terra rara em particular. O  $Tm^{3+}$  que mostrou ser a impureza mais adequada para as condições de medida utilizadas, é um dos principais responsáveis pela emissão TL causada pela desexcitação radiativa do íon de  $Tm^{3+}$  quando a amostra é ativada termicamente.

2 - de acordo com o tipo de disposição atômica na célula unitária do  $Li_2B_4O_7$  cristalino, a rede policristalina permite que se introduza 2% de óxido de Tm na matriz, resultando numa ótima eficiência de emissão TL. Quantidades menores implicam em intensidades mais baixas de emissão TL e maiores que 2% resultam em inibição da emissão TL, por concentração.

3 - a curva de emissão TL do  $Li_2B_4O_7$  Tm no estado policristalino possui picos de emissão que correspondem às temperaturas de 1100C, 1500C e 2880C tendo-se considerado a emissão em 2880C como o pico dosimétrico III por apresentar maior estabilidade, cerca de 10% em 90 dias, e possuir resposta linear entre  $10^{-4}$  e  $10^3$  Gy. A supralinearidade do pico III entre  $10^3$  e  $10^4$  Gy é causada pela competição entre as armadilhas profundas e os centros luminescentes, a qual desaparece dando origem à saturação ou sublinearidade, para doses mais elevadas.

4 - o tratamento térmico adequado ao  $Li_2B_4O_7$  Tm no estado policristalino é da ordem de 3200C por 30 minutos em forno e atmosfera ambiente. Não foi observada mudança de sensibilidade ou forma da curva de emissão TL, como também não ocorreu a extinção ou aumento da intensidade da resposta TL para medidas sucessivas da mesma amostra irradiada com a mesma dose de radiação. Isto confirma a manutenção dos parâmetros das armadilhas TL que podem causar este tipo de variações.

5 - para o pico dosimétrico III foi determinado o valor da energia de ativação, do fator de frequência  $s$  e o valor da ordem de cinética  $n$ . Usando-se as equações propostas pelos métodos descritos no apêndice A os valores da energia de ativação do fator  $s$  e da ordem de cinética foram de 1,35 eV,  $3,89 \times 10^{14} s^{-1}$  e 2,5 respectivamente. Os mesmos valores determinados de forma experimental gráfica foram de 1,37 eV,  $3,24 \times 10^{13} s^{-1}$  e 2,5 respectivamente. Como se vê dos resultados obtidos os valores divergem no fator de frequência. Para  $s$  calculado de forma experimental obteve-se um valor muito mais próximo do valor sugerido por Mott. A discrepância do valor de  $s$  calculado pelas equações propostas

pelos diferentes métodos é causada pela aproximação considerada para cada equação e para cada método. A curva de emissão TL representativa do pico dosimétrico III, assemelha-se à curva genérica 2 proposta por Nicholas

6 - o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm é cerca de três vezes e meia mais dependente em energia na região de 70 keV, que outros materiais dosimétricos mais comuns, vide fig 4 29, e que corresponde à região do efeito fotoelétrico, do que na região de 1,25MeV ( $^{60}\text{Co}$ ). Isto implica na necessidade de se utilizar filtros de material e espessura adequados, para eliminar tal efeito.

Estando de posse desses dados, e tendo-se analisado para uma série de parâmetros, tanto o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm no estado policristalino como no estado vítreo, pode-se concluir que a diferença entre um e outro material está no pico dosimétrico e na intensidade da resposta TL para uma mesma dose de radiação. Enquanto o pico considerado dosimétrico do vidro está em 160°C, desvanesce com maior facilidade à temperatura ambiente, responde cerca de quatro vezes e meia menos intensamente, para a mesma dose, mas conservando a linearidade até os  $10^4$  Gy, o policristal é mais apropriado para a dosimetria pessoal por que seu pico dosimétrico está em 288°C, possui um desvanecimento de cerca de 6% em 30 dias nas condições de temperatura ambiente e possui resposta TL mais intensa para uma mesma dose de radiação, mas perde somente no fator que implica na linearidade na região de  $10^3$  Gy. Como todos estes fatores e mais outros complementares descritos no decorrer do trabalho, foram colhidos para o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  tanto policristalino como vítreo na forma de pó, proceder-se-á no próximo capítulo a ensaios que possam finalizar com a apresentação de um elemento de dosímetro que possa ser utilizado em dosimetria pessoal.

## - CAPÍTULO 5

5 - O ELEMENTO DE DOSÍMETRO DE  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm

## 5.1 - INTRODUÇÃO

O  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  após ser fundido e transformado em pó pode ser prensado na forma de pastilhas. A utilização dessas pastilhas, em vez de pó, em rotina de dosimetria pessoal é muito mais conveniente. Existem, é claro, vantagens e desvantagens se for feita uma comparação com os resultados obtidos para o pó. Entre as vantagens do uso da pastilha pode-se citar a principal que é a não dispersão do material que compõe o dosímetro. A principal desvantagem é o limite inferior de detecção da radiação ser mais elevado para a pastilha que para o pó.

5.2 - GRANULOMETRIA DO PÓ DE  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm UTILIZADO

Ao se preparar o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  impurificado com túlio, após a fusão, a massa sólida resultante é triturada e seus grãos resultantes selecionados. Deste processo resulta um pó cuja granulometria pode ser classificada como grossa (grãos com diâmetro  $\geq 175 \mu\text{m}$ ), média (grãos com diâmetro entre  $74 \mu\text{m}$  e  $175 \mu\text{m}$ ) e fina (grãos com diâmetro  $\leq 74 \mu\text{m}$ ). Classificou-se os pós com diferentes granulações da forma seguinte,

$F_1$	=	pó fino, sem	impureza de terra rara, sem	$\text{SiO}_2$
$F_2$	=	"	, com	" " " " " " "
$F_3$	=	"	, sem	" " " " , com "
$F_4$	=	"	, com	" " " " , " "
$M_1$	=	pó médio, sem	"	" " " " , sem "
$M_2$	=	"	, com	" " " " , " "
$M_3$	=	"	, sem	" " " " , com "
$M_4$	=	"	, com	" " " " , " "
$G_1$	=	pó grosso, sem	"	" " " " , sem "
$G_2$	=	"	, com	" " " " , " "
$G_3$	=	"	, sem	" " " " , com "
$G_4$	=	"	, com	" " " " , " "

As misturas entre os diferentes tipos, foram feitas mecanicamente, e seguiram as combinações seguintes  $F_1, F_2, F_3, F_4, M_1, M_2, M_3, M_4, G_1, G_2, G_3, G_4, F_1M_1, F_1M_2, F_1M_3, F_1M_4, F_2M_1,$  e assim por diante, somando 24 tipos de amostras com misturas em 50% de cada granulometria

Outros 24 tipos de misturas de  $Li_2B_4O_7$  no estado vítreo também foram experimentados, seguindo a mesma disposição anterior, totalizando 48 tipos de misturas. Não se ensaiou misturas de  $Li_2B_4O_7$  policristalino com  $Li_2B_4O_7$  vítreo

### 5.3 -MÉTODO DE PRENSAGEM

A prensagem do pó de  $Li_2B_4O_7$  enclobando os diversos tipos de amostras foi feita num molde de aço com três pinos. Para produzir uma pastilha com seis milímetros de diâmetro por 0,8 milímetros de espessura foram usadas 40 mg de pó

A prensagem foi testada sob temperatura ambiente ou sob aquecimento a 100°C do conjunto molde e amostra. O teste efetuado sob aquecimento foi abandonado por que as pastilhas não apresentaram aparentemente rigidez mecânica melhor do que aquelas produzidas a temperatura ambiente. A pressão usada foi de seis toneladas distribuídas nos três pinos. Esta pressão foi escolhida após ter sido ensaiado um determinado tipo de mistura e terem sido produzidas várias pastilhas resultantes da pressão aplicada no molde e que variou de três a nove toneladas, em intervalos de uma tonelada, por vez. Foi feita uma comparação das pastilhas produzidas, notando-se que desde a pressão de seis toneladas até nove toneladas obtinha-se pastilhas com rigidez semelhante ( não foram feitos testes específicos de rigidez mecânica). O tempo de prensagem também foi estudado, tendo sido determinado empiricamente que três minutos é o tempo suficiente para a compactação em temperatura ambiente

As pastilhas produzidas com seis toneladas por três minutos por molde, utilizando-se os 24 tipos de misturas apresentadas para o tetraborato de lítio no estado policristalino e no estado vítreo, foram selecionadas levando-se em conta a rigidez resultante da compactação para fins de manuseio laboratorial

Observou-se que o pó policristalino grosso não serve para o preparo de pastilhas por que o diâmetro dos grãos por

vezes muito superior a  $175 \mu\text{m}$ , afeta a estabilidade da resposta TL para a mesma dose comparando-se as três unidades produzidas por molde

O pó, com qualquer granulometria, resultante do tetraborato de lítio vítreo, também não é próprio para o preparo de pastilhas porque não é possível obter, em sua totalidade pastilhas suficientemente rígidas para a manipulação em laboratório. Por outro lado, aquelas poucas pastilhas consideradas rígidas e estruturalmente aceitáveis após o processo de sinterização que afeta o vidro, como será visto a seguir, uma vez que dependendo da temperatura de sinterização pode ocorrer uma devitrificação e como consequência o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  inicialmente vítreo não pode ser estudado como tal. Foram considerados, para os próximos estudos, pastilhas compostas somente por pó policristalino fino, médio ou uma mistura de pó fino e médio, impurificado com Tm e com  $\text{SiO}_2$

#### 5.4 - SINTERIZAÇÃO

A prensagem do pó não é suficiente para permitir uma rigidez mecânica apropriada para a manipulação das pastilhas durante a dosimetria rotineira ou mesmo em laboratório. Por este motivo foi aplicado um tratamento térmico às mesmas temperaturas que variaram entre  $600^\circ\text{C}$  e  $850^\circ\text{C}$ , em intervalos de  $50^\circ\text{C}$ , durante 30 e 60 minutos, visando um processo de sinterização

A sinterização das pastilhas foi feita sobre uma placa de aço inoxidável. O conjunto, placa e pastilhas foi introduzido no forno na temperatura desejada e após a sinterização as pastilhas foram expostas a  $2,58 \times 10^{-4}$  C/kg de radiação gama. A tabela XII mostra os resultados das leituras de TL efetuadas

Thummler(80) cita que a sinterização na maioria dos casos ocorre para temperaturas no intervalo de  $2/3$  a  $3/4$  da temperatura absoluta de fusão do composto. No presente trabalho o objetivo deste estudo foi o de encontrar, no intervalo de temperaturas utilizado, aquela temperatura que proporcionasse melhor rigidez mecânica (diminuição da quantidade de poros) associada com a melhor resposta TL da pastilha quando submetida a uma determinada dose de radiação. Conforme a tabela XII o resultado da leitura TL correspondente à temperatura de sinterização de  $800^\circ\text{C}$  supera em  $6,6\%$  a leitura TL correspondente aos  $700^\circ\text{C}$ . Esta diferença não é tão sig-

significante se for considerado que o intervalo de 2/3 a 3/4 não é extremamente rígido

Tabela XII - Resultados obtidos em medidas de TL de pastilhas de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm expostas a  $2,58 \times 10^{-4}$  C/kg de raios gama (os valores estão em unidades relativas)

Tipo de pastilha	600°C		700°C		800°C		850°C	
	30 (min)	60	30 (min)	60	30 (min)	60	30 (min)	60
F <sub>3</sub>	1,47	1,47	1,68	1,57	1,90	1,80	1,78	1,00
M <sub>3</sub>	2,75	2,65	2,80	2,70	2,90	2,82	2,80	2,26
F <sub>3</sub> +M <sub>3</sub>	1,80	1,78	1,95	1,83	2,10	2,09	1,88	1,75
F <sub>4</sub>	16,80	16,20	17,89	17,89	20,00	20,00	18,10	14,50
M <sub>4</sub>	28,42	28,42	29,47	28,77	31,57	30,52	28,42	26,31
F <sub>4</sub> +M <sub>4</sub>	23,10	21,05	25,26	24,21	26,52	25,00	24,00	18,21

#### 5.5 - TRATAMENTO TÉRMICO

Para a reutilização das pastilhas, após uma irradiação com doses acima de  $2,58 \times 10^{-2}$  C/kg e da leitura, é necessário submetê-las a um tratamento térmico de 360°C por 15 minutos. A diferença entre o tratamento térmico utilizado para as amostras em pó (a 320°C) e as pastilhas é que estas últimas têm o pico do simétrico em 340°C enquanto que para o pó o pico situa-se nos 288°C.

#### 5.6 - CURVA DE EMISSÃO TL

A análise teórica feita para os parâmetros das curvas TL e valores de  $E$ ,  $s$  e  $\lambda$  bem como dos resultados experimentais do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  na forma de pó foram apresentados no Capítulo 4. Estes tópicos limitam-se a exposição dos dados obtidos para o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  na forma de pastilhas.

A curva de emissão TL de pastilhas de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  representada na figura 5.1 foi registrada desde a temperatura de 25°C até 450°C, após a irradiação com raios gama com dose de 1Gy. A taxa de aquecimento usada nas leituras foi de 7,5°C/s, tendo-se observado picos de emissão TL em 181°C, 240-260°C (difícil de ser definido por que é adjacente ao pico em 181°C) e 340°C.

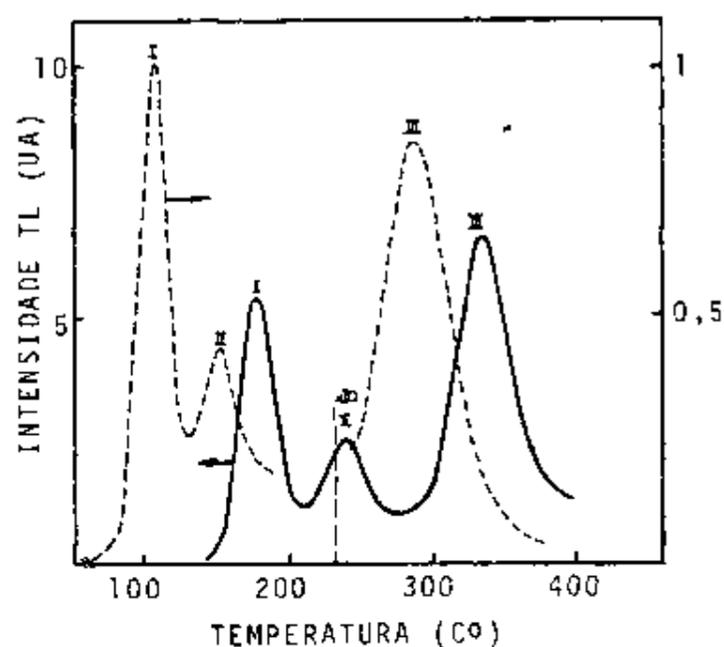


Fig. 5.1 - Curvas de emissão TL do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm na forma de pastilha (—) e de pó (---), após a irradiação com raios gama.

Na figura 5.1 constata-se um deslocamento em TL na curva apresentada para temperaturas mais elevadas na pastilha o que é explicado pela diferença da temperatura existente entre o pó e a prancheta e, entre a parte superior da pastilha e a prancheta. O deslocamento pode ser uma consequência do efeito do gradiente de temperatura entre a massa superior da pastilha e a prancheta.

## 5.7 - DEPENDÊNCIA COM A ENERGIA DA RADIAÇÃO INCIDENTE

As pastilhas de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \text{ Tm}$  foram submetidas à irradiação com raios X com energias de 20, 55, 70, 126 e 155 keV e com raios gama do  $^{60}\text{Co}$  com energia média de 1250 keV. A exposição foi de  $8,95 \times 10^{-3} \text{ C/kg}$ ,  $1,19 \times 10^{-2} \text{ C/kg}$ ,  $1,35 \times 10^{-2} \text{ C/kg}$ ,  $1,62 \times 10^{-2} \text{ C/kg}$  e  $1,3 \times 10^{-2} \text{ C/kg}$  respectivamente para a radiação X e de  $4,23 \times 10^{-2} \text{ C/kg}$  para a radiação gama. A radiação X ou gama, incidiu perpendicularmente à face da pastilha. Na figura 5.2 tem-se a curva da sensibilidade da pastilha em função da energia da radiação incidente, após terem sido feitas correções para as exposições em cada energia. A resposta representada na figura 5.2 é também corrigida para a energia do  $^{60}\text{Co}$ .

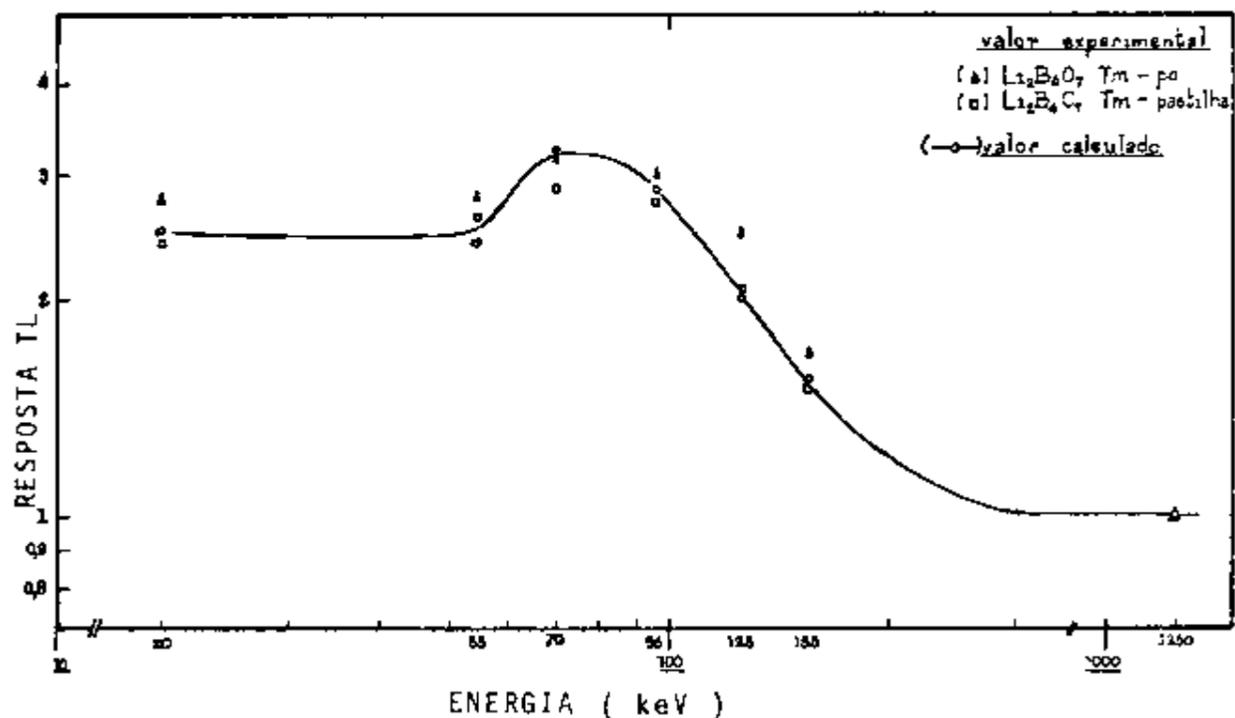


Fig. 5.2 - Sensibilidade do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \text{ Tm}$  na forma de pó (▲) e pastilha (■) em função da energia da radiação incidente

O cálculo da resposta relativa para um determinado composto para uma certa energia em relação à energia da radiação gama do  $^{60}\text{Co}$ , é feito através da fórmula (05)

$$\text{Resposta relativa} = \frac{\left[ \frac{(\mu/\rho)_{\text{composto}}}{(\mu/\rho)_{\text{ar}}} \right]_{x \text{ MeV}}}{\left[ \frac{(\mu/\rho)_{\text{composto}}}{(\mu/\rho)_{\text{ar}}} \right]_{1,25 \text{ MeV}}}$$

onde  $\mu/\rho$  é o coeficiente de absorção de energia por unidade de massa (mass absorption energy coefficient) e é expresso em  $\text{cm}^2/\text{g}$ , já tendo sido levados em conta os três efeitos de interação da radiação eletromagnética com a matéria. Os valores de  $\mu/\rho$  para o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  e o ar para as energias consideradas estão na tabela XIII comparadas aos dados para o tecido mole. No apêndice B encontram-se os valores dos coeficientes  $\mu/\rho$  por energia e por elemento que compõe o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm.

Os valores calculados e os experimentais, como pode ser visto na figura 5 2, são praticamente coincidentes o que vem confirmar a eficácia das medidas feitas com pastilhas. Nesta mesma figura podem ser vistos os resultados obtidos para o composto na forma de pó.

Tabela XIII - Coeficientes de absorção de energia para diferentes compostos

Energia (keV)	$(\mu/\rho)$ ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )		
	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Tm, Si	Ar (05)	Tecido mole (05)
20	1,28607	0,51100	0,53300
55	0,08725	0,03550	0,03790
70	0,09188	0,02340	0,02960
96	0,06183	0,02340	0,02576
126	0,04805	0,02420	0,02658
155	0,03630	0,02500	0,02769
1250	0,02628	0,02680	0,02905

Para atenuar a dependência da resposta TL do dosímetro com a energia da radiação incidente, que é mais intensa

na região de 70 keV, pode-se usar um filtro que seja interposto entre a pastilha e o feixe de radiação incidente. Em geral a maioria das áreas onde se procede à dosimetria pessoal ou ambiental está dentro de um intervalo de energias entre cerca de 20 keV e 300 keV. Na região de energias acima de 300 keV a maioria dos dosímetros possui resposta independente da energia. Para as regiões de baixa energia, a calibração e a interpretação do valor da dose resultante da irradiação do dosímetro, tornam-se muito críticas. A supressão da dependência com a energia pode ser obtida com filtros que reduzem a quantidade de radiação na região de maior sensibilidade do dosímetro, tornando possível o nivelamento da resposta para todo o intervalo de energias.

Na situação em que seja necessária a utilização de filtros, o dosímetro como um todo (dosímetro propriamente dito, filtro e porta-dosímetro) deve manter a condição de equilíbrio eletrônico(33). O equilíbrio eletrônico permite a compensação de carga dos elétrons absorvidos e produzidos entre a superfície externa do dosímetro e a parte útil do material TL. Desta forma, a dose registrada aproxima-se da dose recebida pelos órgãos críticos. Os porta-dosímetros utilizados nos testes realizados são de material plástico com cerca de 3mm de espessura de parede e servem, em caráter rotineiro, para portar filmes e dosímetros TL.

#### 5.8 - DEPENDÊNCIA COM O ÂNGULO DE INCIDÊNCIA DA RADIAÇÃO

Quando a forma geométrica de um sistema dosimétrico não é esférica, é necessário determinar a uniformidade ou não da resposta TL à radiação incidente para todas as direções. Para baixas energias, a intensidade TL resulta da absorção da energia dos elétrons secundários produzidos pelo feixe de radiação primária no material que envolve o dosímetro do que propriamente pela absorção primária no dosímetro. A figura 5.3 mostra o conjunto pastilha e porta-dosímetro.

Se for usado um material de alto número atômico (Z) envolvendo o dosímetro, a dependência direcional aumenta porque a espessura efetiva varia com a direção da radiação incidente. Por este motivo usa-se o plástico ou algum material de baixo Z.

As medidas foram feitas com um aparelho de raios X de feixe colimado para os ângulos de  $0^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $60^\circ$  e  $90^\circ$  com a normal (N) relativa à face da pastilha. Para cada conjunto de ângulos foram usadas energias de 20keV e 155keV de raios X e 1250 keV de raios gama do  $^{60}\text{Co}$  também colimados. Os resultados podem ser vistos na figura 5.4 (a), (b) e (c).

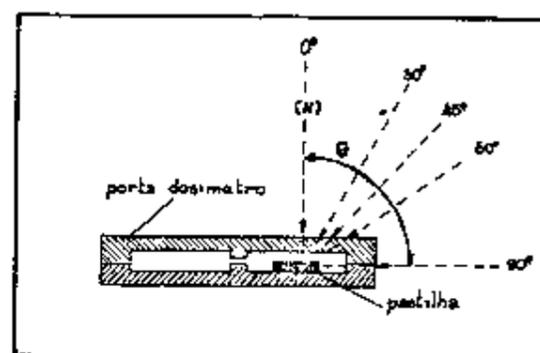


Fig 5.3 - Conjunto de pastilha e porta-dosímetro irradiados sob ângulo  $\theta$  com a normal N da face plana

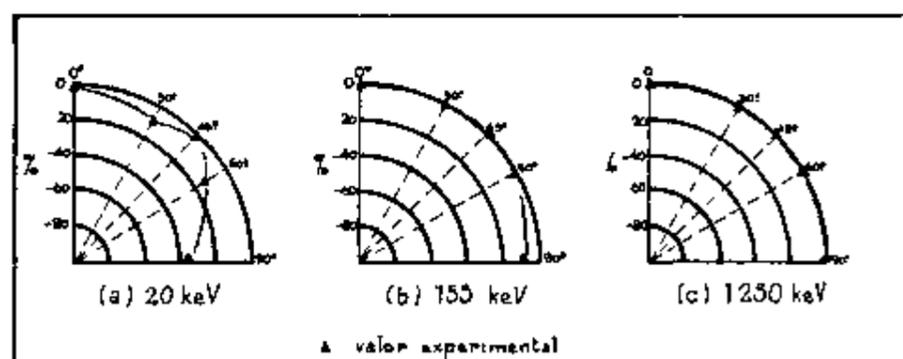


Fig 5.4 - Variação percentual da intensidade TL com o ângulo da radiação incidente na pastilha de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \text{ Tm}$

O pó foi acondicionado em cilindros de polietileno e por esta razão não foi observada dependência com o ângulo de incidência da radiação. Por outro lado, a variação percentual da resposta TL, com o ângulo da incidência da radiação, para a pastilha é mais acentuada para energias mais baixas. A variação percentual da resposta TL à medida que o ângulo de incidência se aproxima dos 90°, torna-se menor à medida que a energia aumenta. Um ponto a ser observado nos gráficos da figura 5.4 (a) e (b) é a anomalia observada para o ângulo de 45° que é explicado pela utilização de um porta-dosímetro inadequado para as dimensões da pastilha.

#### 5.9 - DEPENDÊNCIA COM A DOSE DE RADIAÇÃO INCIDENTE

A intensidade da resposta TL das pastilhas varia linearmente com a dose até cerca de  $10^3$  Gy. Acima deste valor começa a apresentar o efeito de saturação. A figura 5.5 mostra os resultados obtidos.

A dose mínima detectável é de  $3 \times 10^{-4}$  Gy e a máxima de cerca de  $7 \times 10^2$  Gy dentro do intervalo linear. O valor da dose mínima detectável poderá ser diminuído se, em vez de ser usada uma superfície de seis milímetros de diâmetro for usada a de nove ou dez milímetros, mantendo a mesma massa do composto.

As observações feitas no Capítulo 4 à respeito da saturação de um material TL em altas doses de radiação, para o pó aplicam-se também para a pastilha.

Nota-se porém que os valores mínimo e máximo de detecção são diferentes daqueles observados para o pó. Isto é resultante dos efeitos mecânicos e térmicos. Diminuir a sensibilidade do material em detrimento das outras conveniências de ordem prática. Em dosimetria pessoal o valor mínimo é mais importante. Para aprimorar os resultados pode-se, como já foi mencionado, aumentar a superfície da pastilha e melhorar uma série de outros parâmetros durante a confecção da pastilha tais como pressão, tempo de prensagem, temperatura e tempo de síntese, forma e tempo de esfriamento das pastilhas, tratamento térmico, etc.

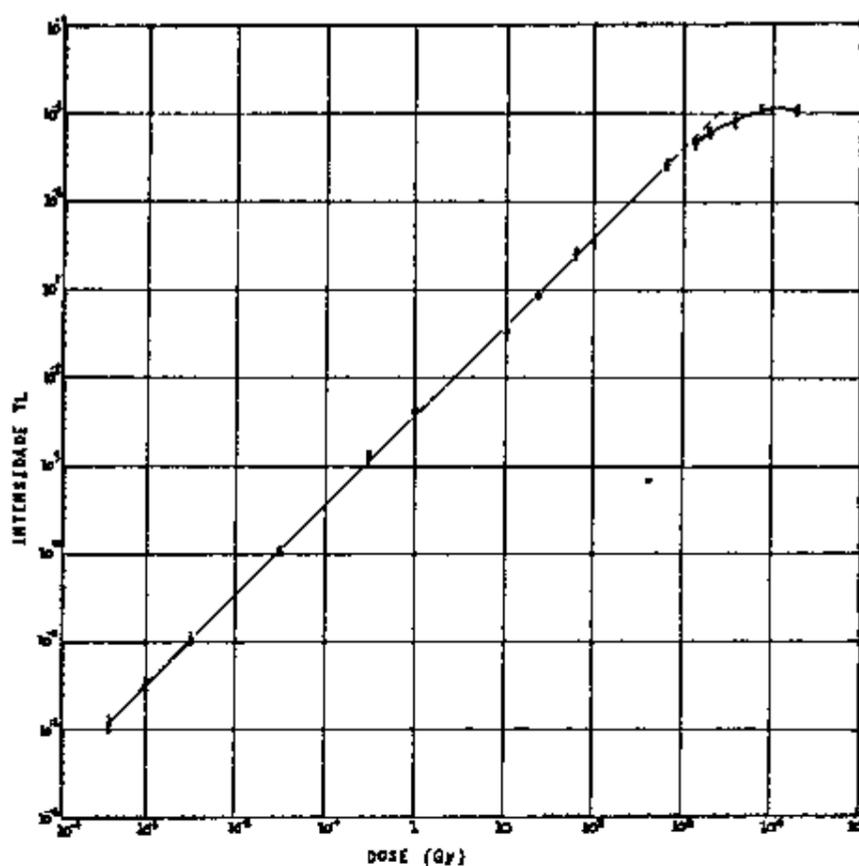


Fig 5.5 - Dependência da resposta TL das pastilhas de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \text{Tm}$  com a dose de radiação incidente (raios gama do  $^{60}\text{Co}$ )

#### 5.10 - OBSERVAÇÕES DE CARÁTER GERAL

##### 5.10.1 - Desvanecimento da resposta TL

O desvanecimento da resposta TL dos picos I, II e III da pastilha de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \text{Tm}$  é mostrado na figura 5.6 para um período de 30 dias após a irradiação com uma dose de 0,05Gy

Para doses mais elevadas foi observado um desvanecimento de cerca de 5% por um período de três meses, sendo mais estável que o desvanecimento do pó neste mesmo intervalo de tempo

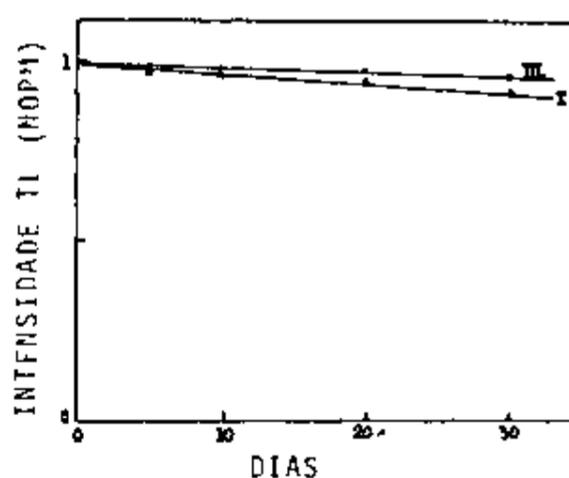


Fig 5 6 - Desvanecimento da intensidade TL dos picos I e III após a irradiação de pastilhas de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm com raios gama e dose de 0,05 Gy

#### 5 10 2 - Higroscopicidade

A utilização de dosímetros TL na forma de pastilha é caracterizada pelo acondicionamento de uma ou mais unidades, em um ou mais espaços livres do porta-dosímetro, entre duas folhas de plástico que por sua vez é preso a uma cartolina que identifica o portador. Além de ser uma forma de fixar as pastilhas, pode ser uma maneira conveniente de isolar o material do meio ambiente, diminuindo o risco da influência da umidade sobre o material TL, caso ele seja higroscópico.

A pastilha de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm tem a vantagem de possuir Si e de ser sinterizada (o que minimiza a área de exposição ao ambiente), fatores que reduzem o grau de higroscopicidade observados na pastilha de  $\text{CaSO}_4$  Dy-NaCl(49) por exemplo.

As folhas de plástico mencionadas vão servir, neste caso, somente para acondicionar as pastilhas e não para isolá-las do ambiente.

### 5 10 3 - Coloração

Não foi observado qualquer efeito de oxidação por motivos de decomposição do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  durante a prensagem ou sinterização. As pastilhas não são transparentes. São brancas, leitosas e não mudam de cor sob o efeito da radiação X ou gama durante a reutilização.

### 5 10 4 - Resistência mecânica

A resistência mecânica pode ser dimensionada através de diversos testes entre eles o teste de dureza. Este teste determina a relação entre a força aplicada sobre o material pela área onde se aplica esta força. Se a força estiver no intervalo de 0 a 200 gramas força, o teste será de microdureza determinado pela unidade chamada Dureza de Vickers. Acima de 200 gramas força, poderá ser medida a dureza por meio de força aplicada sobre a amostra até que ela se rompa.

Medidas comparativas indicaram que pastilhas de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  situam-se com dureza entre pastilhas de  $\text{CaSO}_4$  e o  $\text{LiF}$  (TLD 600), aproximando-se mais do  $\text{LiF}$  que é compactado a quente resultando em um material uniformemente sólido.

### 5 10 5 - Reutilização

A produção do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  em laboratório é muito simples e pouco onerosa. Por este motivo o dosímetro pode ser usado uma só vez e descartado. Apesar disso, foram feitas experiências reutilizando-se o material em pó e pastilhas. O tratamento térmico antes da irradiação e a dose de radiação foram mantidos rigorosamente iguais. Após 55 reutilizações do pó e 50 da pastilha, a resposta TL manteve-se em média dentro de 6,8% para uma dose fixa de 0,05 Gy de raios gama. Não foi experimentado um número maior de reutilizações mas desde que a pastilha seja manipulada convenientemente pode ser usada uma centena de vezes, tal como as pastilhas comerciais de  $\text{LiF}$  (TLD-100) e  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Mn por exemplo.

## 5.11 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Todos os ensaios efetuados neste Capítulo tiveram como objetivo estudar a viabilidade de aplicação de pastilhas de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{Tm}$  em dosimetria. As experiências de compactação e de sinterização do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{Tm}$  mostraram que é mais conveniente utilizar grãos de tamanho médio ( $75 \mu\text{m} \leq \phi \leq 175 \mu\text{m}$ ) e uma temperatura de sinterização de 800°C por 30 minutos.

As curvas de emissão TL do tetraborato de lítio na forma de pó e de pastilhas se assemelham. A pastilha apresenta uma curva de emissão com picos TL deslocados para temperaturas mais elevadas que aquelas observadas para as amostras em pó. Um dos motivos do deslocamento é o gradiente de temperatura existente entre a superfície de contacto da pastilha com a prancheta e da parte superior da pastilha.

A dependência da resposta TL do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{Tm}$  com a energia da radiação incidente é mais acentuada no entorno de 70 keV por causa da presença do Tm cujo coeficiente de absorção de energia é alto, em comparação com os coeficientes relativos aos outros elementos que compõem a pastilha. Esta dependência é maior que para o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{Mn}$  que possui resposta praticamente plana no intervalo de 20 a 1250 keV. Porém, comparando-se os resultados obtidos para outros materiais (13) tais como o  $\text{CaSO}_4\text{Dy}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e outros, verifica-se que neste aspecto o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{Tm}$  é mais favorecido em possuir uma menor dependência com a energia.

Pelos gráficos da figura 5.4 pode-se observar que a dependência da resposta TL com o ângulo de incidência da radiação, é menos distorcida para energias acima de 155 keV. A utilização de porta-dosímetros não ajustados ao tamanho exato das pastilhas de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , acarretou distorções na resposta TL para energias inferiores a 155 keV.

Quanto à dependência da resposta TL com a dose de radiação incidente sobre as pastilhas de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , pode-se observar que a mínima dose detectável para a área de cerca de  $0,282 \text{ mm}^2$  ( $\phi = 0,6 \text{ cm}$ ) é de cerca de  $3 \times 10^{-4} \text{ Gy}$ . Este valor pode ser diminuído, aumentando-se a área da superfície da pastilha. O problema de saturação, já observado no  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{Tm}$  em pó, ocorre na

pastilha, porém para doses mais baixas. Aparentemente o processo de sinterização acarreta um efeito de linearidade para doses acima de  $2 \times 10^2$  Gy.

O desvanecimento involuntário que é a perda da informação latente do dosímetro causado pelo, decorrer do tempo, da temperatura e pela luz incidente é pequeno e está dentro dos padrões necessários para um dosímetro TL.

Outro fator importante, a despeito da facilidade e baixo custo de produção, é a reutilização. Como foi observado, para doses baixas, a resposta TL manteve-se, em média, dentro de 6,8%. Por outro lado, como ocorre com outros materiais dosimétricos, a irradiação com doses elevadas implica na diminuição do número de reutilizações por causa da perda da sensibilidade. Estas mesmas conveniências e inconvenientes são observados nos dosímetros comerciais.

Vistos todos os parâmetros ensaiados neste Capítulo é interessante compará-los com aqueles observados em outros dosímetros TL. A tabela XIV mostra as diferenças existentes entre dosímetros TL comerciais e o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm.

Tabela XIV - Comparação de algumas características de dosímetros termoluminescentes

Característica	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Tm (IPEN)	$\text{CaSO}_4 \cdot \text{Dy-NaCl}$ (IPEN)	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Mn (Åtudsvik)	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Mn (Harshaw)	$\text{LiF Mg,Tl}$ (Harshaw)	Filme Dosimétrico (Agfa Gevaertz)
Forma de compactação	pastilha	pastilha	pastilha	pó	pastilha	Chapa plana
Sinterização	sim	não	não	não	não	—
Nº atômico efetivo para absorção fotoelétrica	9,62	15,22	7,4	8	8,3	—
Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	2	2,96	-	2,3	2,6	—
Dependência com a energia incidente 20keV/1MeV	3,2 70keV/1MeV	13	correção de 10% 20keV/8MeV	praticamente independente		2
Temperatura do pico dosimétrico ( $^{\circ}\text{C}$ )	340	180	220	220	230	—
Espectro de emissão máximo (Å)	4200	4500-6000	6050	6050	4000	—
Intervalo de doses (Gy)	$10^{-4}$ - $10^3$	$10^{-5}$ - $10^3$	$5 \times 10^{-4}$ -10	$10^{-4}$ -10	$10^{-4}$ -10	$10^{-4}$ - $10^4$
Radiação detectável	$\gamma$ , X, n, $\beta$	$\gamma$ , X, n, $\beta$	$\beta$ , $\gamma$ , X, n	$\gamma$ , X	$\gamma$ , X	$\gamma$ , X, n
Dependência direcional	40%-20keV	não	não	não	não	não
Dose residual (Gy)	$10^{-4}$	não	$2-3 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	não
Desvanecimento (25 $^{\circ}\text{C}$ , 30 dias)	1%	2%	10%/80d	5%	5%/ano	anos

Tabela XIV - Continuação

Característica	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Tm (IPEN)	$\text{CaSO}_4$ Dy-NaCl (IPEN)	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Mn (Studsvik)	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Mn (Harshaw)	$\text{LiF}$ Mg,Ti (Harshaw)	Filme Dosimétrico (Agfa Gevaert)
Efeito da umidade	não afeta	afeta	afeta	afeta	não afeta	não afeta
Dimensões (mm)	$\phi = 6$ esp = 0,8	$\phi = 6$ esp = 1	$\phi = 4,6$ esp = 0,8	p $\bar{o}$	3 X 3 esp = 1	30 X 40
Massa média (mg)	40	25 $\text{CaSO}_4$ 50 NaCl	25	-	23	-
Ponto de fusão (°C)	980	1450	930	930	840	deforma-se-50°C
Dureza (kg <sup>*</sup> /mm <sup>2</sup> )	200	0 - 200	-	-	200	-
Transparência à emissão TL	sim	não	sim	-	sim	sim (à transmissão de luz)

## CAPÍTULO 6

## CONCLUSÕES

Como foi visto no presente trabalho, a análise por difração de raios X que caracterizou o preparo correto do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  em laboratório, possibilita a produção do material em larga escala. Os principais resultados referentes às medidas de espectroscopia óptica e RPE visando a caracterização do material mostraram que

1 - O mapeamento da presença da terra rara na matriz vítrea do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  permitiu observar a incorporação do íon de  $\text{Tm}^{3+}$  não alterando as transições eletrônicas características dessa terra rara na matriz quando comparado com outras matrizes, tendo sido observada a maioria dessas transições possíveis, por absorção. Isto levou a demonstrar que os íons de terra rara não sofreram ação do campo cristalino nas suas camadas eletrônicas por causa do efeito de blindagem presente também nesta matriz. Este resultado é importante no sentido de se poder contar com a terra rara como uma impureza capaz de atuar como uma eficaz armadilha de elétrons. Este mesmo efeito foi observado no vidro e no material policristalino, pelas técnicas de medidas utilizadas no decorrer do trabalho.

2 - A ativação TL do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  com  $\text{Tm}^{3+}$  mostrou ser mais eficiente que para as demais terras raras da série dos lantanídeos por que a emissão luminescente apresentou um maior número de linhas na região do espectro compreendida entre 300 e 600 nm, o que coincide com a região útil de medida dos aparelhos usados em rotina aplicada à técnica de termoluminescência.

3 - A absorção e a fluorescência, técnicas usadas para observar a forma pela qual é absorvida a luz monocromática incidente na matriz vítrea do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  puro e com impureza de  $\text{Tm}^{3+}$ , mostraram que a radiação ionizante provoca o aparecimento de elétrons e buracos, dano de radiação tipicamente observado em matrizes cristalinas. Os elétrons no material puro, são arrancados das camadas externas dos oxigênios não intermediários das ligações

B-O e podem ser capturados em defeitos da estrutura, fixar-se em átomos vizinhos ou podem se recombinar com os buracos na "banda de valência". No material impurificado, além das situações citadas, podem esses elétrons, associar-se à terra rara reduzindo a sua valência. Os buracos localizados nos íons em ligações com alta eletroafinidade, como é o caso das ligações B-O, migram através da "banda de valência" até encontrar armadilhas livres de elétrons. Dá-se maior ênfase à localização desses buracos nas orbitas eletrônicas externas dos oxigênios por que a eletroafinidade de todos os íons componentes dos vidros em geral são menores que a do oxigênio.

4 - As medidas de absorção óptica do vidro de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  puro apresentam um espectro contínuo de absorção ao longo da região do espectro visível. A irradiação do material com raios gama provocou o aumento da densidade óptica em todo o intervalo espectral (IV, VIS e UV) com o aparecimento de uma banda composta, entre 500 e 600 nm à qual se atribuiu a existência de centros fotocromico e fotocromico ionizado. Outros centros, tais como centro F e/ou seus agregados, não são distinguíveis por que a absorção causada pela presença dos mesmos está numa região do espectro que se torna "mascarada" pela densidade óptica local do vidro.

5 - As mesmas medidas de absorção óptica do vidro impurificado com  $\text{Tm}^{3+}$  mostraram bandas em razão de transições eletrônicas do tipo  $4f^n \rightarrow 4f^n$  antes da irradiação. Após a irradiação o efeito da mudança de valência do  $\text{Tm}^{3+}$  para  $\text{Tm}^{2+}$  por associação com um elétron criado durante a irradiação, diminui a intensidade da banda de absorção no comprimento de onda característico.

6 - A coloração, pela radiação, das amostras de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  vítreo, puro ou impurificado com  $\text{Tm}^{3+}$ , não é perfeitamente estável à temperatura ambiente por que o deslocamento de elétrons e átomos de oxigênio não é estável a esta temperatura. Observou-se um decréscimo de 2% em 18 horas após o término da irradiação.

7 - Vidros de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm não irradiados, apresentaram emissões luminescentes, para diferentes comprimentos de onda de excitação, características das transições do  $\text{Tm}^{3+}$ . Essas bandas de emissão tornaram-se proporcionalmente menos intensas com a dose de radiação incidente. Esta queda da intensidade

de emissão fluorescente confirma o mecanismo de redução de valência da terra rara por que as transições eletrônicas do  $Tm^{2+}$  que são do tipo  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ , nas matrizes vítreas, têm baixa eficiência quântica somando-se a este fato o baixo poder de resolução experimental para efetuar a medida da luminescência. Foi possível construir um diagrama aproximado dos níveis de energia das transições eletrônicas do  $Tm^{3+}$  destacando-se as transições relativas aos níveis  $^3P_0$ ,  $^1I_6$ ,  $^1D_2$ ,  $^1G_4$  e  $^3F_2$ .

8 - Medidas de RPE no  $Li_2B_4O_7$  puro e do  $Li_2B_4O_7$  impurificado com  $Tm^{3+}$ , no estado vítreo e policristalino, confirmaram a produção de centros de buracos (BOHC) e centros de elétrons os quais produzem linhas de RPE características do  $Li_2B_4O_7$  estudado. A diferença entre um e outro espectros está no número de linhas de RPE. O  $Li_2B_4O_7$  em pó, no estado vítreo, apresenta cinco linhas e o policristalino sete linhas. Esta diferença é tentativamente explicada pelo fato de uma rede cristalina poder apresentar maiores possibilidades para a criação de centros de elétrons (tipo centro F).

9 - A intensidade do sinal de RPE para centros de buracos aumenta à medida que a dose da radiação torna-se maior. A resposta é linear entre uma dose mínima detectável em cerca de  $10^2$  Gy até cerca de  $10^4$  Gy como mostra a figura 6.1. Comparando-se as medidas de RPE com as medidas de TL, conclui-se que estes efeitos estão linearmente correlacionados indicando uma relação direta do efeito de criação do centro de buraco com o da desexcitação da terra rara.

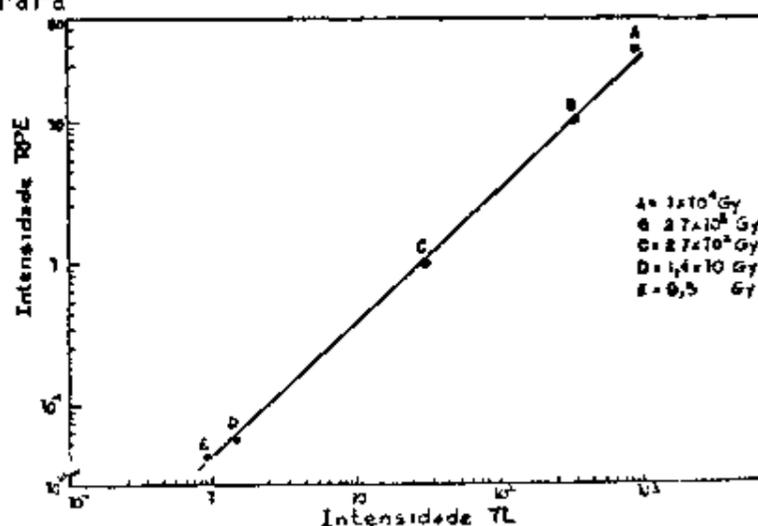


Fig. 6.1 - Dependência da intensidade dos sinais RPE e TL com a dose de radiação gama

10 - O tratamento térmico das amostras, torna reversível o efeito da radiação. Essas amostras foram tratadas em temperaturas de 110°C, 150°C, 260°C, 320°C e 400°C com a finalidade de se eliminar parcial ou totalmente os picos de emissão TL fazendo-se ao término desses tratamentos leituras de RPE e TL. Os resultados que são apresentados na figura 6.2, mostram que além dos centros BOHC formam-se centros que têm energias de ativação térmica alta para permitir a recombinação elétron-buraco até cerca de 320°C sendo muito difícil separar a contribuição dos vários tipos de centros. Todo este procedimento é referente à amostra no estado policristalino onde as interações podem ser de longo alcance. Nas amostras vítreas o tratamento de 150° e 260°C extinguem o sinal de RPE e de TL, mostrando ser o vidro menos estável que o policristal, por que as interações, em razão da irradiação, são do tipo curto alcance e portanto mais localizadas, permitindo uma reversão mais rápida ao estado anterior à irradiação.

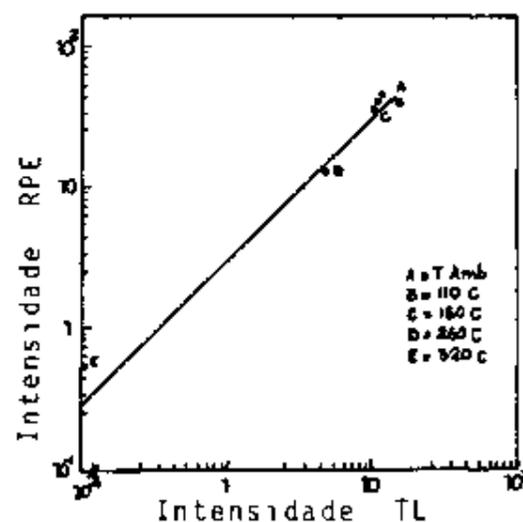


Fig. 6.2 - Dependência da intensidade dos sinais de RPE e TL com a dose de radiação gama.

Visando o desenvolvimento de um elemento de dosímetro TL, estudos aplicados do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{Tm}$  resultaram em

11 - O estudo do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{Tm}$  pela técnica TL mostrou ser o  $\text{Tm}^{3+}$  a impureza mais apropriada para as condições de trabalho utilizadas, por fornecer uma resposta TL mais intensa, para uma quantidade de impureza igual a 2% em massa do composto. O pico dosimétrico do  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{Tm}$ , em pó, está na região de 288°C e a emissão TL resultante, provém da desexcitação radiativa do íon de

$Tm^{3+}$  quando a amostra é irradiada e ativada termicamente

12 - A intensidade da emissão TL é linearmente dependente da dose de radiação incidente da amostra, entre  $10^{-4}$  e  $10^3$  Gy. A energia de ativação térmica do  $Li_2B_4O_7 Tm$  é de 1,37 eV e a ordem de cinética envolvida no processo TL é igual a 2,5.

13 - A produção do elemento de dosímetro com pó de  $Li_2B_4O_7 Tm$  no estado policristalino, na forma de pastilhas é viável. O limite mínimo de dose observada foi de  $3 \times 10^{-4}$  Gy para os parâmetros seguintes:

- a) 0,8 mm de espessura por 6mm de diâmetro,
- b) pó com diâmetro de grão entre  $75 \mu m$  e  $175 \mu m$ ,
- c) massa de pó de 40 mg,
- d) pressão de 6ton/3min para o molde de três pinos,
- e) sinterização em 800°C por 30 minutos,
- f) tratamento térmico em 360°C por 15 min,

sendo que a pastilha obtida tem o pico dosimétrico, para as condições de leitura pré-estabelecidas (leitor comercial) na região de 340°C. O desvanecimento deste pico após o término da irradiação é de cerca de 1% em 30 dias.

14 - O intervalo de dose detectável é de  $3 \times 10^{-4}$  Gy a  $10^3$  Gy. O limite inferior pode ser levado para doses mais baixas aumentando-se a superfície da pastilha.

15 - A dependência direcional com a radiação incidente só é observada para uma energia de 20 keV e um ângulo de 45° com a normal à superfície da pastilha. A pastilha é transparente à radiação, isto é, não importa a superfície que esteja sendo encostada à prancheta do aparelho leitor de TL. A pastilha não sofre influências da umidade ambiental e apresenta a possibilidade de ser reutilizada por pelo menos 50 vezes mantendo a sua resposta dentro de 7% para uma dose fixa de 0,05 Gy.

Finalmente pode-se concluir que para as condições do presente trabalho a dose mínima detectável poderá ser minimizada podendo-se utilizar o  $Li_2B_4O_7 Tm$  desenvolvido na forma de pastilha sinterizada em dosimetria pessoal e ambiental. Na presente forma, pode ser utilizado no campo das aplicações médicas onde serviria como controle das doses de radioterapia cujo nível é certamente mais elevado.

Além deste aspecto tecnológico, deve-se salientar os aspectos da facilidade de preparo e do baixo custo de produção que tornam o dosímetro de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Tm um candidato potencial para substituir os atuais dosímetros importados em utilização

## APÊNDICE A

## MÉTODOS PARA O CÁLCULO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO

## 1) - Método do crescimento inicial (Garlick (25))

O método propõe que a integral  $\int_0^T I dt \exp(-E/kT)$  independa da temperatura na fase inicial do esvaziamento das armadilhas de elétrons durante a leitura da emissão TL da amostra. A intensidade TL na primeira parte da curva vem dada pela equação

$$I = F \exp(-E/kT) \quad (1)$$

onde F é um fator que envolve o fator de frequência e a concentração das armadilhas preenchidas (supondo-se em número constante). Se for considerado o caso em que um elétron tenha a mesma probabilidade de se recombinar com os centros luminescentes ou de retornar à mesma armadilha à qual pertenceu (reaprisionamento) e se N for o número total de armadilhas das quais n estão ocupadas no tempo t, a probabilidade que esse elétron liberado vá ao centro de recombinação é  $n/((N-n)+n) = n/N$ . Então a intensidade da emissão luminescente I poderá ser escrita da forma seguinte

$$I = c \frac{dn}{dt} \frac{n}{N}$$

onde c é uma constante

Se for feito um gráfico de  $\log(I)$  contra  $1/T$  (Arrhenius), para temperaturas abaixo da temperatura do pico  $T_p$ , vai se encontrar uma reta com inclinação dada por  $E/k$ , obtendo-se desta razão o valor da energia de ativação E.

Este método não leva em conta o tipo de armadilhas, a cinética envolvida no processo ou a probabilidade de transição. Se o pico estudado estiver sobreposto ou competindo com outros picos cujas temperaturas sejam muito próximas é necessário isolá-lo. Uma das técnicas usadas foi proposta por HOGGENSTRAELEN (31), eliminando todos os picos de temperaturas inferiores à temperatura  $T_p$  onde ocorre o valor máximo da emissão TL.

- 2) - Método em que se usa o lado da temperatura inferior  $\tilde{T}_p$   
(Halperin(29,30) )

Os cálculos, neste método, usam o parâmetro  $\tilde{\epsilon} = (T_p - T_1)$  e os valores são passíveis de erros da ordem de 7%. Para a cinética monomolecular, tem-se

$$E = \frac{1,72 k (T_p)^2}{\tilde{\epsilon}} (1 - 1,58 \Delta) \quad (2)$$

onde  $\Delta = 2kT_p/E$  que é um fator de correção normalmente próximo do valor 0,1. O valor 1,72 na equação (2) é o resultado do quociente de  $q/\tilde{\epsilon}$ , onde  $q$  depende da ordem de cinética cujo valor mais aproximado vem dado por

$$q = 1,72 \mu_0 \left( \frac{1 - 1,58}{1 - \mu_0} \right)$$

onde  $\mu_0$  é definido como a razão entre o número de cargas aprisionadas na temperatura  $T_p$  e o número inicial de cargas aprisionadas, ou seja  $n_p/n_0$ . Caso o valor de  $\mu_0$  seja próximo do valor da razão  $(1 + \Delta)/e$  ( $e=2,718$ ) tem-se uma cinética de primeira ordem e se está próximo do valor de  $(1 + \Delta)/2$  tem-se uma cinética de segunda ordem. Para simplificar os cálculos, o valor aproximado de  $\mu_0$  é dado por  $\mu_0 = \tilde{\epsilon}/\omega$ . Supondo-se que  $\mu_0 = \mu_0'$ , a energia para a cinética monomolecular é representada pela equação (2), supondo-se que não ocorram excitações na banda

Para a cinética bimolecular a energia é dada por

$$E = \frac{2 k (T_p)^2}{\tilde{\epsilon}} - (1 - 3 \Delta) \quad (3)$$

Chen(17) modificou as equações (2) e (3) reescrevendo-as da forma seguinte

$$E = \frac{1,52 k (T_p)^2}{\tilde{\epsilon}} - 3,16 k T_p \quad (4)$$

para a cinética de primeira ordem e,

$$E = \frac{1,813 k (T_p)^2}{\tilde{\epsilon}} - 4 k T_p \quad (5)$$

para a cinética de segunda ordem

- 3) - Método que usa o lado da temperatura superior a  $T_p$  (Luschik (43))

Neste método observa-se a simetria do pico de emissão TL que depende da probabilidade de transição e do número de armadilhas comparados com os centros luminescentes. Supõe-se que a área da metade do pico no lado onde a intensidade TL cai, o aumento da temperatura seja igual à área de um triângulo que tenha a mesma altura e a meia largura. Desta forma Luschik deduziu que

$$E = \frac{k (T_p)^2}{\delta} \quad (6)$$

para a cinética de primeira ordem e,

$$E = \frac{2 k (T_p)^2}{\delta} \quad (7)$$

para a cinética de segunda ordem

Chen propõe uma correção empírica de 0,976 e 0,853 respectivamente, no valor das equações (6) e (7) reescrevendo

$$E = 0,976 \frac{k (T_p)^2}{\delta} \quad (8)$$

para a cinética de primeira ordem e,

$$E = 0,853 \frac{2 k (T_p)^2}{\delta} \quad (9)$$

para a cinética de segunda ordem

- 4) - Método que usa a largura total na meia altura do pico de emissão TL (Chen(17))

Chen propõe as equações

$$E = 2,29 \frac{k (T_p)^2}{\omega^2} \quad (10)$$

para a cinética de primeira ordem e,

$$E = 3,52 \frac{k (T_p)^2}{\omega^2} - 2 k T_p \quad (11)$$

para a cinética de segunda ordem

O fator de frequência,  $s$ , é dado por

$$s = 2,67 \frac{\beta}{w} 10^{T_p/w} \quad (12)$$

onde  $\beta = dT/dt$  é a taxa de aquecimento da amostra

Além dessas equações para o cálculo da energia e do fator de frequência, Chen propôs a interpolação e a extrapolação das constantes que aparecem nas equações, tanto para a cinética de primeira ordem como para a de segunda ordem. Esta interpolação vai depender do valor da ordem de cinética  $l$ , embora  $l$  não seja encontrado diretamente dos resultados experimentais. Para isso fez uso do fator geométrico  $\mu'_g$  que pode ser calculado diretamente dos parâmetros  $\delta$  e  $w$  já mencionados. O valor de  $\mu'_g$  depende praticamente só de  $l$  e de forma menos intensa de  $E$  e  $s$ . Desta maneira, coletando uma série de resultados obtidos por May (44,61) Chen montou uma tabela com os parâmetros da curva de emissão TL ( $E, s, l, T_p, \delta, \sigma, w, \mu'_g$ ) tendo proposto equações gerais, para a cinética de primeira ordem se  $\mu'_g = 0,42$  e, para a cinética de segunda ordem se  $\mu'_g = 0,52$ , cujos coeficientes foram calculados a partir daqueles valores tabelados. A equação geral para  $E$  é dada por

$$E = c_\alpha (k T_p^2 / \alpha) - b_\alpha (2 k T_p) \quad (13)$$

onde  $\alpha$  é um dos parâmetros  $\sigma, \delta$  ou  $w$ , e onde os valores de  $c_\alpha$  e  $b_\alpha$  podem ser calculados através das equações

$$c_\sigma = 1,51 + 3 (\mu'_g - 0,42) \quad (14.1)$$

$$b_\sigma = 1,58 + 4,2 (\mu'_g - 0,42)$$

$$c_\delta = 0,976 + 7,3 (\mu'_g - 0,42) \quad (14.2)$$

$$b_\delta = 0$$

$$c_w = 2,52 + 10,2 (\mu'_g - 0,42) \quad (14.3)$$

$$b_w = 1$$

para a cinética de primeira ordem, e

$$c_\sigma = 1,81 + 3 (\mu'_g - 0,52) \quad (15.1)$$

$$b_\sigma = 2 + 4,2 (\mu'_g - 0,52)$$

$$c_s = 1,71 + 7,3 (\gamma_1 - 0,52) \quad (15.2)$$

$$b_s = 0$$

$$c_w = 3,54 + 10,2 (\gamma_1 - 0,52) \quad (15.3)$$

$$b_w = 1$$

para a cinética de segunda ordem

##### 5) - Método do decaimento isotérmico (May(44))

Este é um método alternativo para se calcular a ordem de cinética e conseqüentemente determinar a energia de ativação e o fator de frequência e que consiste em se traçar um gráfico de  $\log(I/t)$  contra  $\log(I)$ . Determina-se a intensidade da emissão TL após a irradiação e em seguida as intensidades TL resultantes quando a amostra passa por um tratamento isotérmico em tempos diversos ou até que o pico estudado decaia por completo. Da reta traçada, pode-se determinar a inclinação  $S$  que se relaciona com a ordem de cinética  $\ell$ , através da equação

$$\ell = \frac{1}{2 - S} \quad (16)$$

A intensidade da emissão TL,  $I$ , para uma ordem geral de cinética  $\ell$ , segundo May, pode ser escrita da forma seguinte  $I = c(dn/dt)$  onde  $n$  é o número de armadilhas existentes num tempo  $t$  e  $c$  é uma constante. Essa equação pode ser escrita como

$$I = -c s n^\ell \exp(-E/kT) \quad (a)$$

cuja solução é

$$I = c s' n_0^\ell \exp(-E/kT) \left[ \frac{(\ell-1)}{\beta} s' n_0^{(\ell-1)} \int_0^T e^{-E/kT'} dT' + 1 \right]^{-1/(\ell-1)} \quad (b)$$

onde  $s' = s/N(\text{cm}^3 \text{s}^{-1})$ . Para  $\ell=1$  esta equação não é válida mas para  $\ell \rightarrow 1$  ela é reduzida para uma equação de primeira ordem

$$I = \frac{n_0^2 c s' \exp(-E/kT)}{\left[ 1 + s' n_0 / \beta \int_0^T \exp(-E/kT') dT' \right]^2} \quad (c)$$

Para uma temperatura fixa T, a intensidade I é

$$I = \frac{I_0}{(1 + A' n_0 t)^2}$$

onde  $A' = c s' \exp(-E/kT)$

Diferenciando-se a equação (b) tem-se

$$(1/l - 1) I^{1/l - 2} \frac{dI}{dt} = \beta$$

$$\frac{dI}{dt} = \frac{\beta}{(1/l - 1)} I^{2-1/l}$$

$$\frac{dI}{dt} = K I^{2-1/l}$$

aplicando logaritmo,

$$\log\left(\frac{dI}{dt}\right) = \log(K) + (2-1/l) \log(I)$$

onde  $K = \beta / (1/l - 1)$ . Desta maneira o gráfico de  $\log(dI/dt)$  contra  $\log(I)$  resultará numa reta com inclinação  $S = 2 - 1/l$  ou finalmente  $l = 1/(2-S)$

6) - Forma prática para determinar a ordem de cinética (Halperin (29))

A ordem de cinética envolvida no processo TL po de ser calculada através da razão da meia largura na meia altura do lado de maior temperatura do pico TL, pela largura total da meia altura como foi sugerido por Halperin

$$\frac{\delta}{w} \leq \frac{1 + \Delta}{e} \quad \text{primeira ordem}$$

$$\frac{\delta}{w} > \frac{1 + \Delta}{e} \quad \text{segunda ordem}$$



## Apêndice B

## CÁLCULO DO COEFICIENTE DE ABSORÇÃO DE ENERGIA

O coeficiente de absorção de energia\*,  $\mu/\rho$  de um composto obedece a equação(05)

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{composto}} = \sum_1 \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_1 w_1$$

onde,  $w_1$  é a fração em massa do elemento no composto que envolve 1 elementos. Os coeficientes de absorção de energia para alguns elementos químicos estão tabelados a seguir

Energia ( keV)	$\mu/\rho$ (cm <sup>2</sup> /g)					
	Ar	Li	B	O	Tm	Si
20	0,5110	0,0174	0,1025	0,5947	16,84050	3,9878
55	0,0355	0,0128	0,0167	0,0365	3,2854	0,1844
70	0,0274	0,0147	0,0169	0,0275	3,9553	0,0986
96	0,0234	0,0172	0,0189	0,0233	2,3509	0,0493
126	0,0242	0,0185	0,0209	0,0241	1,47787	0,0369
155	0,0250	0,0213	0,0228	0,0249	0,82961	0,0300
1250	0,0268	0,0232	0,0247	0,0268	0,02815	0,0263

\* mass energy-absorption coefficient

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (01) ABE, T Borosilicate glass, J Am Ceram Soc, 35(11) 284-299, 1952
- (02) ALMOND, R P & McCRAY, K The energy response of LiF, CaF<sub>2</sub>, and Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> Mn to high energy radiation, Phys Med Biol, 15(2) 335-342, 1970
- (03) ALMOND, R P, McCRAY, K, ESPEJO, D, WATANABE, S The energy response of LiF, CaF<sub>2</sub> and Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> Mn from 26 KeV to 22 MeV In AUXIER, J A, BECKER, K, ROBINSON, E M eds Luminescence dosimetry, proceed of second int conf on , H held in Gatlinburg, Tn ,September 23-26, 1968, p 410
- (04) ARCHUNDIA, C, MORENO, A, NAVARRETE, M, ALVA, S Optimización del método de obtención del borato de litio activado con manganeso para su uso en la dosimetria termoluminescente, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY Dosimetry in agriculture, industry, biology and medicine, proceed of a Symp, held in Vienna, 17-21, April, 1972, 1973, p 187-198
- (05) ATTIX, F H & ROESCH, W C Radiation dosimetry, V I, New York Academic Press, 1968
- (06) BAPAT, V N Energy transfer phenomenon in Thermoluminescence of calcium sulphate doped with lanthanide rare earths and manganese, Health Phys, Div, Bhabha Atom Res C, Bombay, India, 1977, (Tese de Doutoramento)
- (07) BEQUEREL, A E Apud Encyclopaedia Britannica, 14 484-485, 1961
- (08) BEEKENKAMP, P Colour centers in borate, phosphate and borophosphate glasses, Philips Res Rep Suppl, (4) 1-117, 1966
- (09) BHASIN, B D et al, Health Physics, 30 139, 1976 Apud BAPAT, V N Energy transfer phenomenon in thermoluminescence of calcium sulphate doped with lanthanide rare earths and manganese, Health Phys Div, Bhabha Atom Res C, Bombay, India, 1977 (Tese de Doutoramento)
- (10) BISHAY, A Radiation induced colour centers in multicomponent glasses, J Non-Cryst Solids, 3(1) 54-114, 1970 535 < 12/6/66
- (11) BOTDEN, P J & KRÖGER, F A Energy transfer in sensitized Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Ce, Mn and CaSiO<sub>3</sub> Pb, Mn, Physica, 14(8) 553-566, 1948
- (12) BOYLE, R & LEVERENZ, H W in Vol 14 of Encyclopaedia Britannica Apud NAMBI, K S V Thermoluminescence of rare-earth

- doped calcium sulphate phosphors, Health Phys Div , Bhabha Atom Res C , Bombay, India, 1974, (Tese de Doutorado)
- (13) CAMERON, J R , SUNTHARALINGAM, N , KENNEY, G N Thermoluminescent Dosimetry, Madison, The University of Wisconsin Press, 1968
- (14) CAMERON, J R , SUNTHARALINGAM, N , WILSON, C R , WATANABE, S ' Supralinearity of thermoluminescence phosphors In AUXIER, J A , BECKER, K , ROBINSON, E M eds Luminescence dosimetry, proceed of second int conf on , held in Gatlinburg, Tn September 23-26, p 332
- (15) CAMERON, J R , ZIMMERMAN, D W , BLAND, R W ' Thermoluminescence vs roentgen in lithium fluoride A proposed material model In AUXIER, F H ed Luminescence dosimetry, proceed of the first int conf on , held in Stanford, Calif , June 21-23, 1965, 1967, p 47
- (16) CHEN, R Glow curves with general order of kinetics, J Electrochem Soc , 116 1254-1257, 1969
- (17) CHEN, R On the calculation of activation energies and frequency factors from glow curves, J Appl Phys, 40(2) 570 - 585, 1969
- (18) COOPER, A R Zachariansen's rules, Madelung constant and network topology, Phys Chem Glasses, 19(4) 60-68, 1978
- (19) DE WERD, L A , KIM, T H , STOEBE, J G Thermoluminescence behavior of crystalline and glassy lithium borate, Mater Res Bull , 11 1413-1418, 1976
- (20) DEXTER, D L & SCHULMAN, J H Theory of concentration quenching in inorganic phosphors, J Chem Phys , 22 1063, 1954
- (21) DIEKE, G H Spectra and energy levels of rare-earth ions in crystals, New York, Interscience Publ , 1968
- (22) EWLES, J & LEE, N Studies on the concept of large activator centers in crystal phosphors, J Electrochem Soc , 100 393, 1953
- (23) FERREIRA, M M CaSO<sub>4</sub> Dy e/ou Tm Estudo de suas propriedades para aplicação em dosimetria, Inst Energ Atom , São Paulo 1979, (Dissertação de Mestrado)
- (24) FONG, F K Progress in Solid State Chemistry, 3 135, Pergamon Press, 1967 Apud PRADO, L Dano de radiação em CaF<sub>2</sub> Gd , Inst Energ Atom , São Paulo, 1978, (Dissertação de Mestrado)

- (25) GARLICK, G F J & GIBSON, A F The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors, Proc Phys Soc, 60 574-590, 1948
- (26) GOBRICS, S G, NASH, A E, ATTIX, F H Thermal quenching of luminescence in six thermoluminescent dosimetry phosphors II Int J Appl Radiat Isot, 20 843-852, 1969
- (27) GRISCOM, D L & TAYLOR, P C Reply to structure of trapped - hole centers in gamma-irradiated borate glasses, J Chem Phys, 53 469-471, 1970
- (28) GRISCOM, D L, TAYLOR, P C, WARE, D A, BRAY, P J ESR studies of lithium glasses and compounds gamma-irradiated at 77°K evidence for a new interpretation of the trapped-hole centers associated with boron, J Chem Phys, 48(11) 5158 - 5173, 1968
- (29) HALPERIN, A & BRANER, A A Evaluation of thermal activation energies from glow curves, Phys Rev, 117(2) 408-415, 1960
- (30) HALPERIN, A, BRANER, A A, BEN-ZVI, A, KRISTIANPOLER, N Thermal activation energies in NaCl and KCl crystals, Phys Rev 117(2) 416-422, 1960
- (31) HOOGENSTRAATEN, W Electron traps in ZnS phosphors, Philips Res Rep, 13 520, 1971
- (32) HUBBELL, J H Photon mass attenuation and mass energy absorption coefficients for H, C, N, O, Air and seven mixtures from 0.1 keV to 20 MeV, Radiat Res, 70 58-81, 1977
- (33) JOHNS, H E & CUNNINGHAM, J R The physics of radiology, III Charles C Thomas Publ, 1961
- (34) JOHNSON, P D & WILLIAMS, F E The interpretation of the dependence of luminescence efficiency on activator concentration, J Chem Phys, 18(11) 1477-1483, 1950
- (35) KARAPETYAN, V O Luminescence of glasses with rare-earth activators, Izv Akad Nauk SSSR Ser Fiz, 27(6) 799-802, 1963
- (36) KARAPETYAN, V O & REISHAKHRIT, A L Inorganic materials, Izv Akad Nauk SSSR, 3(2) 190-230, 1967
- (37) KARZMARK, C J Lithium fluoride thermoluminescence dosimetry Phys Med Biol, 9(3) 273-286, 1964
- (38) KATHURIA, S P Gamma rays induced thermoluminescence, its kinetics and photo-transferred thermoluminescence in lithium fluoride, Health Phys Div, Bhabha Atom Res C, Bombay, India, 1978, (Tese de Doutorado)

- (39) KIRK, R D , SCHULMAN, J H , WEST, E J , NASH, A E Studies of TL  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  for dosimetry In INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Solid State and Chemical Radiation Dosimetry in Medicine and Biology, proceed of a Symp , held in Vienna , October 3-7, 1966,1967,p 91
- (40) KROGER, F A Some aspects of luminescence of solids Apud BAPAT, V N Energy transfer phenomenon in thermoluminescence of calcium sulphate doped with lanthanide rare-earths and manganese, Health Phys Div , Bhabha Atom Res C , Bombay, India, 1977, (Tese de Doutorado)
- (41) KROGH-MOE, J The crystal structure of lithium diborate  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ , Acta Crystallogr , 15 190-193, 1962
- (42) KROGH-MOE, J Refinement of the crystal structure of lithium diborate  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ , Acta Crystallogr , B24 179-181, 1968
- (43) LUSCHIK, Ch B Dokl Akad Nauk SSSR, 101 641, 1955-
- (44) MAY, C E & PARTRIDGE, J A Thermoluminescent kinetics, J Chem Phys , 40 1401-1409, 1964
- (45) MAYHUGH, MR , CHRISTY, R W , JOHNSON, N M Colour centers and the thermoluminescence progress in  $\text{LiF} \cdot \text{Mg}$  In AUXIER, J A BECKER, K , ROBINSON, E M eds , Luminescence dosimetry , proceed of second int conf on , held in Gatlinburg , Tn , September 23-26, 1968, p 294
- (46) MERZ, J L & PERSHAN, P S Charge conversion of irradiated rare-earth ions in  $\text{CaF}_2$  - I, Phys Rev , 162(2) 162-167, 1967
- (47) MERZ, J L & PERSHAN, P S Charge conversion of irradiated rare-earth ions in  $\text{CaF}_2$  - II, Phys Rev , 162(2) 235 , 1967
- (48) MONARDES, N Apud Encyclopaedia Britannica, 14 484-485, London, William Benton Publ , 1961
- (49) MORATO, S P , GORDON, A M P L , SANTOS, E N , GOMES, L , CAMPOS L L , PRADO, L , FERREIRA, M M , BAPAT, V N Development of a solid state dosimetry based on the thermoluminescent properties of  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Dy}$  crystals, Inst Pesq Energ Nucl , São Paulo, 1981 ( a ser publicado)
- (50) MORENO Y MORENO, A , ARCHUNDIA, C , SALSBERG, L A study of silver, iron, cobalt and molybdenum as lithium borate activators for its use in TL dosimetry In MEDAHL, V ed Luminescence dosimetry, proceed of the third int conf on held at Danish Atomic Energy Comm , October 11-14, 1971, P 305

- (51) MORENO Y MORENO, A , NAVARRETE, M , ALVA, S , ARCHUNDIA, C Propriedades TL del  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Mn en la dosimetria de la radiación, Rev Mex Fís , 20 FA35, 1971
- (52) MOTT, N F & GURNEY, R W Electronic processes in ionic crystals, New York, Dover Publ , 1940
- (53) MOTT, N F Electrons in glass, Science, 201(4359) 871-875 , 1978
- (54) MURTHY, Y V G S , SAMUEL, K G , SIVARAMAN, S Symp Nucl Sol St Phys , p 571, BARC, Bombay, 1972 Apud NAMBI, K S V Thermoluminescence of rare-earth doped calcium sulphate phosphors, Health Phys Div , Bhabha Atom Res C , Bombay , India, 1974, (Tese de Doutorado)
- (55) NAGEL, S R , HERRON, L W , BERGERON, C G Crystal growth of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  , J Am Ceram Soc , 60(3-4) 172-173, 1976
- (56) NAKAJIMA, T On the causes of changes in sensitivity due to re-use of LiF thermoluminescence dosimeters, Health Phys 16 509-514, 1969
- (57) NAMBI, K S V Thermoluminescence of rare-earth doped calcium sulphate phosphors, Health Phys Div , Bhabha Atom Res C Bombay, India, 1974, (Tese de Doutorado)
- (58) NAMBI, K S V Influence of rare-earth impurities on thermoluminescent characteristics, Bombay, Bhabha Atom Res C , 1978 (INIS-mf-5206)
- (59) NATARAJAN, M , FAGGIANI, R , BROWN, I D Dilithium tetraborate,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , Cryst Struct Comm , 8 367-380, 1979
- (60) NICHOLAS, K H & WOODS, J The evaluation of electron trapping parameters from conductivity glow curves in cadmium sulphide, Brit J Appl Phys , 15 783-790, 1964
- (61) PARTRIDGE, J, A & MAY, C E Anomalous TL kinetics of irradiated alkali halides, J Chem Phys , 42 797-798, 1965
- (62) PONTUSCHKA, W M Ressonância paramagnética eletrônica de centros de hidrogênio em vidros alumino-boratos de bário, Inst Fís da Universidade de São Paulo, 1979, (Tese de Doutorado)
- (63) RANDALL, J T & WILKINS, M H F The study of trap distribution Proc Roy Soc London, A 189 366, 1941
- (64) REISCHLE, A C Zeit Anorg Chem 54 45, 1907 Apud MELLOR, J W A comprehensive treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, 5 65-83, 1952

- (65) REISFELD, R Radiative and non-radiative transition of rare-earth ions in glasses, Struct Bonding, 22 123-175, 1975
- (66) REISFELD, R & ECKSTEIN, Y Absorption and Emission Spectra of Thulium and Erbium in Borate and Phosphate Glasses, J Sol St Chem, 5 174-185, 1972
- (67) RIBAUD, G Courbes de fusion des borates de lithium Apud MELLOR, J W A comprehensive treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, 5 65-83, 1952
- (68) SASTRY, B S R & HUMMEL, F A Studies in lithium oxide systems I,  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ , J Am Ceram Soc, 41(1) 7-17, 1957
- (69) SCHULMAN, J H, KIRK, R, D, WEST, E J Use of lithium borate for thermoluminescence dosimetry In ATTIX, F H ed Luminescence dosimetry, proceed of int conf on , Stanford Calif, June 21-23, 1965, 1967, p 113
- (70) SIEGEL Jr, G H Optical absorption in glasses In TOMOZAWA M T & DOREMUS, R H eds, Treatise on materials science and technology, V 12, Glass I, Interaction with electromagnetic radiation, New York, Academic Press, 1977, p 5-89
- (71) STEVELS, J M Apud SIEGEL Jr, G H Optical absorption of glasses, In TOMOZAWA, M T & DOREMUS, R H eds, Treatise on materials science technology, V 12, Glass I, Interaction with electromagnetic radiation, New York, Academic Press 1977, p 5-89
- (72) STOKES, G G Apud Encyclopaedia Britannica, 14 484-485, London, William Benton Publ, 1961
- (73) STOLZ, W, WALTER, R, HEIDAN, A, MUND, H Thermolumineszenzdosimetrie mit manganaktivierten Lithiumborat (Dohna-lum  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \text{ Mn}$ ), Isotopenpraxis, 12(9) 335-338, 1976
- (74) SUN, K H Fundamental conditions of glass formation, Amer Ceram Soc, 30 277-281, 1947
- (75) SUNTA, C M, WATANABE, S, CRUZ, M T Aparelho leitor de termoluminescência com espectrômetro de varredura, proceed 26ª reunião da Soc Bras Progr Ciência (SBPC), Recife, Julho 1974, R-199B
- (76) TAKENAKA, M, YAMAMOTO, O, YAMASHITA, T A new TLD phosphor based on  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  In SHARMANN, A ed, Luminescence dosimetry, proceed of the fifth int conf on , held in São Paulo, February 14-17, 1977

- (77) TAYLOR, P C Resonance effects in glasses In TOMOZAWA, M & DOREMUS, R H Treatise on materials science and technology V 12, Glass I, Interaction with electromagnetic radiation, New York, Academic Press, 1977, p 5-89
- (78) TAYLOR, P C & ZIEMER, P L Energy response of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  thermo luminescent dosimeters, Health Phys, 22 399-401, 1972
- (79) THOMPSON, J J & ZIEMER, P L The effect of various activators on the thermoluminescence of lithium borate, Health Phys, 23 436, 1972
- (80) THUMMLER, F Powder metallurgy and sintered materials, Inst Pesq Energ Nucl, São Paulo, 1978, (Comunicação Interna)
- (81) URBACH, F Zur lumineszenz der alkalihalogenide, Acad. Wiss. Wien Ber, 139(IIa), 20 354-363, 1930
- (82) WALLACE, R H & ZIEMER, P L Studies of thermoluminescence of manganese activated lithium borate In AUXIER, J A, BECKER K, ROBINSON, E M eds, Luminescence dosimetry, proceed of second int conf on , Gatlinburg, Tn, September 23-26, 1968, p 140
- (83) WARREN, B E X-ray determination of the structure of liquids and glass, J Appl Phys, 8 645-654, 1939
- (84) WERTZ, J E & BOLTON, J R Electron spin resonance elementary theory and practical applications, New York, McGraw Hill 1972
- (85) WEYL, W A The general theory of fluorescence in glasses In WEYL, W A Coloured glasses, London, Society of Glass Technology, 1978, p 339
- (86) WIEDERMAN, E Apud Encyclopaedia Britannica, 14 484-485, London, William Benton Publ, 1961
- (87) WILSON, C R & CAMERON J R Dosimetric properties of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  Mn (Harshaw) In AUXIER, J A, BECKER, K, ROBINSON, E M eds Luminescence dosimetry, proceed of the second int conf on , held in Gatlinburg, Tn, September 23-26, 1968, p 118
- (88) YAYACHANDRAN, C A The response of thermoluminescence dosimetric lithium borates equivalent to air, water and soft tissue and of  $\text{LiF}$  TLD-100 to low energy X rays, Phys Med Biol 15(2) 325-334, 1970
- (89) YAYACHANDRAN, C A Calculated effective atomic number and kerma values for tissue equivalent and dosimetry materials, Phys Med Biol, 16(4) 617-623, 1971

- 
- (90) YAYACHANDRAN, C A , WEST, M , SHUTTLEWORTH, E The properties of Lithium Borate powder as a solid state dosimeter, In AUXIER, J A , BECKER, K , ROBINSON, E M eds Luminescence Dosimetry, proceed of second int conf on , held in Gatlinburg, Tn , September 23-26, 1968, p 118
- (91) ZACHARIASEN, W H The atomic arrangement in glass, J Am Chem Soc , 54 3841, 1932
- (92) ZIMMERMAN, J The radiation induced increase of thermoluminescence sensitivity of the dosimetry phosphor LiF(TLD-100), J Phys C St Sol Phys , 4 3277, 1971
- (93) ZUCCHI, N Apud Encyclopaedia Britannica , 14 484-485, London, William Benton Publ , 1961