

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS
ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ALUMINA PARA
DOSIMETRIA TERMOLUMINESCENTE**

VINÍCIUS SAITO MONTEIRO DE BARROS

RECIFE – PERNAMBUCO - BRASIL

Julho - 2008

VINÍCIUS SAITO MONTEIRO DE BARROS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ALUMINA PARA
DOSIMETRIA TERMOLUMINESCENTE**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, do Departamento de Energia Nuclear, da Universidade Federal de Pernambuco, para obtenção do título de Doutor em Ciências Nucleares, Área de concentração Dosimetria e Instrumentação.

Orientador: Prof. Dr. Walter M. de Azevedo

Co-orientadora: Profa. Dra. Helen J. Khoury

RECIFE – PERNAMBUCO – BRASIL

Julho - 2008

B277s

Barros, Vinicius Saito Monteiro de.

Síntese e caracterização da alumina para dosimetria termoluminescente / Vinicius Saito Monteiro de Barros. - Recife: O Autor, 2008.

112 folhas, il : figs., tabs.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2008.

Inclui bibliografia.

1. Energia Nuclear. 2. Óxido de Alumínio. 3. Dosimetria Termoluminescente. 4. Eletroquímica. I. Título.

UFPE

612.01448

CDD (22. ed.)

BCTG/2008-151

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ALUMINA PARA DOSIMETRIA TERMOLUMINESCENTE

Vinicius Saito Monteiro de Barros

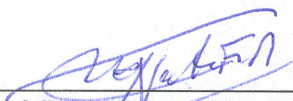
APROVADO EM: 14.07.2008

ORIENTADOR: Prof. Dr. Walter Mendes de Azevedo
CO-ORIENTADORA: Profa. Dra. Helen Jamil Khoury

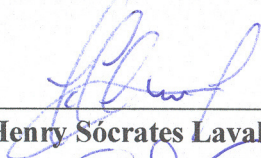
COMISSÃO EXAMINADORA:



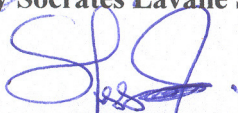
Prof. Dra. Linda Viola Ehlin Caldas – IPEN/CNEN



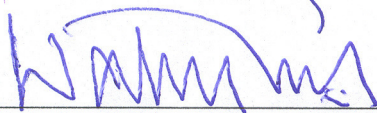
Prof. Dr. Walter Elias Faria Ayta – IF/USP



Prof. Dr. Henry Sócrates Lavalle Sullasi – DEN/UFPE

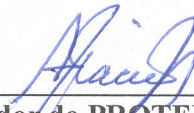


Prof. Dr. Pedro Luiz Guzzo – DEM/UFPE



Prof. Dr. Walter Mendes de Azevedo – DQF/UFPE

Visto e permitida a impressão



Coordenador do PROTEN/DEN/UFPE

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela dádiva da vida, por iluminar meu caminho e dar coragem para percorrê-lo.

À minha família e namorada pelo apoio, carinho, compreensão e incentivo constante.

Ao Professor Walter M. de Azevedo e à professora Helen J. Khoury por aceitar realizar o trabalho de orientação desta tese e pela amizade sincera e dedicada.

Aos amigos, funcionários do DEN pela simpatia e amizade, discussões, incentivos, ajuda e força indispensáveis à realização deste trabalho.

Ao LMRI/DEN, pela utilização de suas dependências e equipamentos.

Ao Laboratório de Análises Clínicas do DQF, pela utilização de suas instalações para a produção das amostras.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Aos Professores Nelson Medeiros e José Albino, pela utilização dos fornos de alta temperatura.

RESUMO

O óxido de alumínio dopado com carbono (α -Al₂O₃:C) é um importante material para dosimetria das radiações ionizantes por leitura termoluminescente (TL). Esse material apresenta sensibilidade à radiação que é cerca de 50 vezes mais sensível que o LiF:Mg,Ti. No entanto, a sua fabricação normalmente requer técnicas de crescimento de cristais que utilizam infra-estrutura de laboratórios com fornos de altas temperaturas e sob condições atmosféricas redutoras. Tendo isto em vista, o objetivo deste trabalho é o estudo e a caracterização de duas rotas alternativas para a síntese do α -Al₂O₃:C: os métodos Eletroquímico e da Combustão.

No método Eletroquímico, as amostras foram produzidas pela oxidação de uma placa de alumínio (99,99%), em ácido oxálico, sob uma diferença de potencial constante. Já no método da Combustão, as amostras são fabricadas misturando-se quantidades adequadas de nitrato de alumínio, uréia e um material dopante (Mg, Si, Eu, Eu-Mg, Eu-Si, Tb, Tb-Mg). Os reagentes foram aquecidos até 500 °C até obter a combustão e, em seguida as amostras foram tratadas termicamente a temperaturas entre 600 e 1500 °C.

Para o método Eletroquímico, os resultados mostraram uma relação linear entre a intensidade TL linear e a dose absorvida no ar, para feixes de radiação gama do Co-60, no intervalo entre 0,5 a 4,5 Gy. Os parâmetros que resultaram na maior resposta TL foram: concentração de ácido oxálico igual a 0,10 M e tensão e tempo de anodização iguais 130 V e 300 min, respectivamente. As imagens produzidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostraram que as pastilhas produzidas nessas condições apresentam poros com diâmetros que variam entre 40 e 80 nm e que a área correspondente aos poros representa cerca de 10 % da área superficial da amostra.

Para o método da Combustão, as amostras apresentaram resposta TL linear com a dose absorvida no ar de radiação gama do Co-60, entre 0,05 e 5 Gy. As maiores sensibilidades à radiação foram obtidas para as amostras dopadas com Tb e Tb-Mg, tratadas a 1500 °C por 4 h. Essas amostras apresentaram curva característica de emissão TL com dois picos em cerca de 190 e 350 °C.

Pode-se concluir pelos resultados que a rota de síntese por Combustão produz amostras mais sensíveis à radiação que a síntese por anodização. Os materiais obtidos abrem novas perspectivas no campo de desenvolvimento de dosímetros para aplicações em dosimetria termoluminescente.

Palavras-chave: óxido de alumínio, dosimetria termoluminescente, síntese por combustão, eletroquímica.

ABSTRACT

Carbon-doped aluminum oxide (α -Al₂O₃:C) is an important material for the dosimetry of ionizing radiation using a thermoluminescent readout. This material presents a sensibility to radiation that is 50 times more sensitive than LiF:Mg,Ti. However, its fabrication usually employs crystal growing methods and high temperature laboratory infra-structure and highly reducing atmospheres. Therefore, the aim of this work is to study and characterize two alternative routes to the synthesis of α -Al₂O₃:C: the Electrochemical and Combustion methods.

In the Electrochemical method, samples were obtained by oxidation of an aluminum sheet (99,99%), in oxalic acid, with a constant voltage applied. In the Combustion method, samples were fabricated by mixing adequate amounts of aluminum nitrate, urea and a dopant material (Mg, Si, Eu, Eu-Mg, Eu-Si, Tb, Tb-Mg). The reactants were heated to 500 °C until the reaction occurred, and then the samples were annealed at temperatures between 600 and 1500 °C.

For the Electrochemical method, results showed a linear relationship between the TL intensity and absorbed dose in air for Co-60 gamma radiation, between 0,5 and 4,5 Gy. The fabrication parameters that resulted in the highest TL sensitivity were: 0,10 M oxalic acid concentration, 130 V applied voltage and 300 min anodization time. Scanning Electronic Microscopy (SEM) showed that the pellets produced with these parameters had pores with 40 to 80 nm in diameter and that the pores corresponded to 10% of the surface area of the samples.

For the Combustion method, samples presented a linear TL relationship with absorbed dose in air for Co-60 gamma radiation, between 0,5 and 5 Gy. The highest TL sensitivities were found for the Tb and Tb-Mg doped samples, annealed at 1500 °C for 4 h. These samples presented a characteristic TL emission curves with two peaks, at 190 and 350 °C.

From the results, it was possible to conclude that the Combustion synthesis route produced more sensitive samples than the anodization method. The materials obtained from these methods open new perspectives in the development of dosimeters for thermoluminescent dosimetry applications.

Keywords: aluminum oxide, thermoluminescent dosimetry, combustion synthesis, electrochemistry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de bandas de energia mostrando alguns tipos de transição: (a) ionização; (b) aprisionamento do elétron; (c) liberação do elétron; (d) e (g) recombinação indireta; (e) aprisionamento do buraco; (f) liberação do buraco; (h) recombinação direta. Adaptado de McKeever (1985).....	18
Figura 2: Esquema de uma armadilha para elétrons mostrando a energia de ativação E e o fator de frequência s	19
Figura 3: Esquema do modelo de bandas para um sistema com uma armadilha e um centro de recombinação. m , n e n_c representam as concentrações de elétrons no centro de recombinação (R), na armadilha (A) e na banda de condução, respectivamente. E_F é a Energia de Fermi.	20
Figura 4: Gráficos relacionando a intensidade de emissão termoluminescente com a concentração de buracos nos centros de recombinação, a medida que a temperatura aumenta a uma taxa constante β . Fonte: McKeever (1985).	21
Figura 5: Curvas mostrando as Equações de 1ª Ordem de Randall-Wilkins (A, B e C) e de 2ª Ordem de Garlick-Gibson (D, E e F) obtidas para diferentes taxas de aquecimento (A e D), diferentes valores de n_0 (B e E) e diferentes valores de energia de ativação (C e F). Curvas geradas usando o Software Mathcad 2000 (MathSoft Inc.).....	25
Figura 6: Gráfico de três curvas TL contendo uma armadilha com distribuição uniforme de energia. Valores obtidos com $s = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $\beta = 10 \text{ K/s}$, $E_m = (E_b - E_a)/2 = 0,7 \text{ eV}$ e $\Delta E = (E_b - E_a) = 0,01, 0,05 \text{ e } 0,1 \text{ eV}$	28
Figura 7: Sequência de transições de fase do Al_2O_3 a partir dos hidratos de alumínio em função da temperatura de tratamento térmico. Fonte: 29	29
Figura 8: Estrutura do óxido de alumínio. Fonte: CHIANG et al. (1996).....	30
Figura 9: Gráfico das curvas de emissão termoluminescente do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ para os três tipos de amostras: 1: “estreito”; 2: “largo”; 3: “duplo”. Fonte: Akselrod e Akselrod (2002).	31
Figura 10: Gráfico mostrando a perda de sinal TL, para o óxido de alumínio ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$), com diferentes taxas de aquecimento: 0,6, 1,5, 2, 5, 6, 8, 15, 30, 40 K.s^{-1} . Fonte: Kitis et al. (1994).	33
Figura 11: Gráfico da resposta TL da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ exposto a 150 e 300 lx de luz visível após serem irradiados. Fonte: Akselrod et al. (1990).	34
Figura 12: (a) Curvas de resposta a dose. (b) Variação da sensibilidade das amostras sensibilizadas através da radiação. Fonte: Yukihiro et al. (2003).	35
Figura 13: Esquemas dos níveis eletrônicos associados aos Centros F e F^+ . Fonte: Larsen (1999).	37

Figura 14: Esquema do modelo termoluminescente do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, segundo Yukihiro et al. (2003).....	40
Figura 15: Esquema do modelo de bandas contendo o pico dosimétrico principal (N), uma armadilha profunda de elétrons (M_e), um centro de recombinação representando os Centros F e F^+ (F/F^+) e uma armadilha profunda e buracos (M_h). Fonte: Pagonis et al. (2007).....	42
Figura 16: Comparação entre os valores experimentais de Yukihiro et al. (2003) e o modelo teórico de Pagonis et al. (2007) para a concentração de buracos na armadilha N (m_l) e da intensidade TL em função da dose, para a amostra denominada Chip 101.	46
Figura 17: Esquema de crescimento de cristais pelo (a) método de Bridgman (estático) e (b) método de Czochralsky.	48
Figura 18: Gráfico de corrente versus tempo para uma oxidação do alumínio, a tensão constante e em solução ácida, nas três fases de formação dos poros. Fonte: Thamida e Chang (2002).	49
Figura 19: Esquema da estrutura hexagonal da alumina porosa.	49
Figura 20: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de um material onde metade (B) foi marcada por uma prensa de pontos convexos, enquanto a outra metade não foi utilizada prensa (A). Fonte: Masuda et al. (1997b).	52
Figura 21: Esquema das principais etapas do processo de fabricação da alumina porosa: A) pré-oxidação; B) remoção da primeira camada de óxido; C) segunda oxidação anódica; D) deposição de uma camada protetora; E) remoção do alumínio residual; F) remoção da camada barreira; G) remoção da camada protetora.	53
Figura 22: Temperatura máxima da combustão em função da razão C/O para a combustão do nitrato férrico em glicina. Fonte: MUKASYAN et al. (2007).	55
Figura 23: Perfil da temperatura em função do tempo para uma reação de combustão do nitrato férrico em glicina. A reação de combustão tem início quando a temperatura atinge os 130 °C e duração de cerca de 3 s. Fonte: MUKASYAN et al. (2007).	57
Figura 24: (a) Célula de anodização utilizada para a confecção das amostras. (b) Esquema do mecanismo de rosca utilizado para prender a amostra.....	59
Figura 25: Foto de três amostras típicas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ obtida pelo método eletroquímico.	60
Figura 26: Fotos das três etapas de combustão após transferir a solução para o forno pré-aquecido a 500°C: (a) evaporação do excesso de água, (b) reação de combustão e (c) pó resultante.	62
Figura 27: Foto de duas amostras de Al_2O_3 dopadas com Tb produzidas pelo método da combustão.	62

Figura 28: Curva de eficiência do tubo fotomultiplicador Hamamatsu modelo R6094. Fonte: HAMAMATSU (1996).	63
Figura 29: Curvas TL para as amostras obtidas através do método da anodização (0,15 M, 40 V e 2 h), medidas com taxa de aquecimento de 10 °C/s.....	72
Figura 30: (a) Curvas características de emissão TL normalizadas para 100, para amostras de Al ₂ O ₃ :C comercial e obtido pelo método eletroquímico. (b) Gráfico das equações de cinética de primeira ordem de um sistema contendo uma armadilha com distribuição uniforme de energia e três larguras de Energia: $\Delta E = 0,01$ (Curva 1), 0,05 (Curva 2) e 0,1 (Curva 1) eV (ver Figura 6).....	73
Figura 31: (a) Curvas características de emissão TL de três leituras com diferentes taxa de aquecimento, de uma amostra anodizada (120 V, 0,15 M e 300 min) irradiadas com mesma dose de Co-60. (b) Gráfico mostrando a perda de sinal TL, para o óxido de alumínio (α -Al ₂ O ₃ :C), com taxas de aquecimento entre 0,6 e 10 K.s ⁻¹ 1. Fonte: Kitis et al. (1994).	74
Figura 32: Gráfico de $\ln(T_m^{-2}/\beta)$ versus $1/T_m$ para a amostra obtida pelo método eletroquímico com parâmetros de anodização: 120 V, 0,15 M e 300 min.	75
Figura 33: Curvas de resposta TL para as amostras fabricadas com três concentrações de ácido oxálico, mantendo fixos os demais parâmetros.....	76
Figura 34: Gráfico da Sensibilidade Relativa das amostras fabricadas com diferentes concentrações molares de ácido oxálico, mantendo os demais parâmetros fixos. As barras de erros correspondem a um desvio padrão.....	77
Figura 35: Esquema mostrando as reações químicas que ocorrem na formação (em verde) e na dissolução do óxido alumínio (em vermelho). Adaptado a partir de Thamida e Chang (2002).	78
Figura 36: Curvas de resposta TL para as amostras fabricadas com quatro tensões de anodização: 30, 50, 80 e 130 V. Os demais parâmetros foram mantidos fixos em 0,10 M e 200 min.....	79
Figura 37: Variação da Sensibilidade TL Relativa em função da tensão de anodização.	80
Figura 38: Variação da resposta TL em função da dose para as amostras fabricadas com quatro tempos de anodização: 10, 30, 60 e 180 min.....	81
Figura 39: Variação da sensibilidade TL relativa em função do tempo de anodização, entre 0 e 300 min.	82
Figura 40: Foto das amostras produzidas por anodização com diferentes tempos: 10, 60, 240 e 300 min, respectivamente, da esquerda para a direita.	82
Figura 41: Variação da espessura da camada de óxido em função do tempo de anodização para ligas comerciais de alumínio anodizadas em H ₂ SO ₄ , entre 0 e 120 min. Fonte: Associação Brasileira do Alumínio (1996).	83

Figura 42: (a) Gráfico do valor corrente de anodização relativa em função do tempo de anodização. Anodização com 30 V, 0,15 M, entre 0 e 300 min. (b) Gráfico da corrente em função do tempo de anodização, indicando as três fases de formação dos poros. Fonte: Thamida e Chang (2002).	84
Figura 43: Variação da carga elétrica acumulada, $Q(t)$, entre 0 e t , em função do tempo de anodização. A curva é proporcional à espessura da camada de óxido obtida com tempo de anodização t .	85
Figura 44: Imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma amostra obtida pelo método da anodização com ampliação igual a 75.000x.	86
Figura 45: Curvas de emissão características das amostras produzidas com: (a) Mg, Eu, Eu-Mg; (b) Si, Eu-Si; e (c) Tb e Tb-Mg. Amostras tratadas a 1000 °C, irradiadas com 5 Gy de Co-60 e medida com 5 °C/s.	88
Figura 46: Curvas de emissão para amostras dopadas com Eu, submetidas às temperaturas de tratamento térmico de 600, 800 e 1000 °C por 4 h e irradiadas com mesmo kerma de Co-60. (b) Equações de cinética para um sistema contendo uma armadilha com distribuição uniforme de energia com três larguras de Energia ΔE : 0,01 (1), 0,05 (2) e 0,1 (3) eV.	89
Figura 47: Curvas de resposta TL de amostras dopadas com Tb: sem tratamento térmico (TT) e submetidas a 1000 e a 1500 °C por 4h. Amostras foram irradiadas com o mesma dose de 4 Gy.	90
Figura 48: Curvas características de emissão TL para amostras produzidas por combustão com tratamento térmico a 1500 °C por 4 h. As leituras TL foram efetuadas com taxa de 5°C/s.	91
Figura 49: Curvas de emissão TL de (a) $Al_2O_3:Mg$ produzidas por Papin et al. (1999); (b) $Al_2O_3:Eu$ produzida por Azorín et al. (2002); (c) $Al_2O_3:Si,Ti$ produzidas por Rao et al. (2008); (d) amostras dopadas com Mg, Si, Eu obtidas por combustão, neste trabalho.	93
Figura 50: Resultados da difração de raios-X das amostras dopadas com Mg (“a” e “b”), Tb (“c” e “d”) e Tb-Mg (“e” e “f”), feitas antes e após o tratamento térmico feito a temperatura de 1300 °C por 15 h.	95
Figura 51: Curvas características de emissão TL para amostras irradiadas com mesma dose, porém medidas com diferentes taxas de aquecimento: (a) $Al_2O_3:Mg$ irradiado com 4 Gy; (b) $Al_2O_3:Tb,Mg$ irradiado com 4 Gy; (c) $Al_2O_3:C$ comercial (ALSELROD et al., 1990).	96
Figura 52: Gráfico da Intensidade TL Relativa de amostras dopadas com Mg e Tb-Mg, medidas com três valores de taxa de aquecimento da leitura TL.	97
Figura 53: Curvas características de emissão TL das amostras dopadas com (a) Tb, (b) Tb-Mg, (c) Mg e (d) Si.	98

Figura 54: Curvas de emissão para diferentes doses de radiação gama do Co-60 das amostras dopadas com (a) Eu, (b) Eu-Mg e (c) Eu-Si.....	99
Figura 55: Curvas de resposta TL em função da dose de Co-60 para as amostras produzidas por combustão.....	99
Figura 56: Espectro de emissão TL de amostras de MgO:Tb^{3+} , irradiado com 475 Gy, emitido durante o aquecimento da amostra entre 100 e 500 °C. Fonte: Bos et al. (2006).	101
Figura 57: Variação da Intensidade TL das amostras produzidas com diferentes concentrações de (a) Eu (irradiado com 1,5 Gy) e (b) Tb (irradiado com 5 Gy). As barras de erros correspondem a um desvio padrão de três leituras com mesma dose de Co-60.	102
Figura 58: Curvas de emissão TL de: (a) duas amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}$; e (b) duas amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Tb}$, irradiadas com a mesma dose de Co-60 de 3 Gy, uma pré-irradiada com 50 kGy de radiação gama de Co-60.	103
Figura 59: Imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma amostra obtida pelo método da combustão (Tb-Mg) com ampliação igual 23.000x.....	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resumo dos procedimentos de preparação inicial das amostras, polimento e tratamento térmico encontrados na literatura.....	51
Tabela 2: Resumo dos protocolos de anodização encontrados na literatura.	52
Tabela 3: Alguns materiais produzidos pelo método de combustão (MERZHANOV; BOROVINSKAYA, 1972; MOORE; FENG, 1995; MINAMI, 2000; PATIL et al., 2002; HIRATA et al., 2005).....	54
Tabela 4: Composição e concentração percentual dos materiais dopantes em relação ao número de moles de alumínio.....	61
Tabela 5: Valores de energia de ativação e fator de frequência de uma amostra produzida pela anodização (120 V, 0,10 M, 300 min) e do $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ comercial.	75
Tabela 6: Valores da Sensibilidade, Sensibilidade Relativa e coeficiente de correlação (R^2) das retas de ajuste linear das amostras produzidas com diferentes concentrações molares de ácido oxálico.....	76
Tabela 7: Valores da Sensibilidade, Sensibilidade Relativa e coeficiente de correlação (R^2) das retas de ajuste linear das amostras produzidas com diferentes tensões de anodização.....	79
Tabela 8: Valores da Sensibilidade, Sensibilidade Relativa e coeficiente de correlação (R^2) das retas de ajuste linear das amostras produzidas com diferentes tempos de anodização.....	81
Tabela 9: Tipos de materiais dopantes, concentração e temperatura de sinterização utilizados para a obtenção das amostras produzidas por Combustão.....	87
Tabela 10: Temperaturas dos principais picos TL para as amostras obtidas neste trabalho (amostras produzidas por combustão foram tratadas a 1500 °C por 4 h) e da literatura. Em negrito: temperatura do pico associado ao Centro F.	92
Tabela 11: Valores de Energia de Ativação e fator de frequência das amostras dopadas com Mg e Tb-Mg produzidas por combustão, de uma amostra anodizada (120 V, 0,10 M, 300 min) e do $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ comercial.	97
Tabela 12: Valores da Sensibilidade Relativa e do coeficiente de correlação (R^2) das retas de ajuste linear das amostras produzidas pelos métodos da anodização e da combustão.....	100
Tabela 13: Valores obtidos para o Coeficiente de Sensibilização das amostras produzidas por combustão.....	103

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1	FUNDAMENTOS DA TEORIA TERMOLUMINESCENTE	17
2.1.1	<i>Modelo simplificado para a termoluminescência</i>	<i>19</i>
2.1.2	<i>Cinéticas de primeira e segunda ordem</i>	<i>23</i>
2.1.3	<i>Sistemas amorfos</i>	<i>26</i>
2.2	ÓXIDO DE ALUMÍNIO.....	28
2.2.1	<i>Características dosimétricas do $Al_2O_3:C$.....</i>	<i>30</i>
2.2.2	<i>Modelos termoluminescentes do $\alpha-Al_2O_3:C$.....</i>	<i>36</i>
2.3	MÉTODOS PARA A FABRICAÇÃO DO ÓXIDO DE ALUMÍNIO.....	47
2.3.1	<i>Métodos de crescimento de cristais.....</i>	<i>47</i>
2.3.2	<i>Síntese eletroquímica.....</i>	<i>48</i>
2.3.3	<i>Síntese por combustão</i>	<i>53</i>
3	METODOLOGIA	58
3.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	58
3.1.1	<i>Método Eletroquímico</i>	<i>58</i>
3.1.2	<i>Método de Combustão</i>	<i>60</i>
3.2	IRRADIAÇÃO E LEITURA TERMOLUMINESCENTE	63
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS POR ANODIZAÇÃO	64
3.3.1	<i>Curva característica de emissão TL (glow curve).....</i>	<i>64</i>
3.3.2	<i>Efeito da taxa de aquecimento na resposta TL</i>	<i>64</i>
3.3.3	<i>Resposta TL em função dos parâmetros de fabricação.....</i>	<i>65</i>
3.3.4	<i>Morfologia das amostras anodizadas</i>	<i>67</i>
3.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS POR COMBUSTÃO	67
3.4.1	<i>Curva característica de emissão TL.....</i>	<i>67</i>

3.4.2	<i>Resposta TL em função da dose</i>	69
3.4.3	<i>Efeito da sensibilização utilizando altas doses</i>	70
3.4.4	<i>Morfologia das amostras produzidas por combustão</i>	71
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS POR ANODIZAÇÃO	72
4.1.1	<i>Curva característica de emissão TL (glow curve)</i>	72
4.1.2	<i>Efeito da taxa de aquecimento na resposta TL</i>	73
4.1.3	<i>Resposta TL em função dos parâmetros de fabricação</i>	75
4.1.4	<i>Morfologia das amostras anodizadas</i>	85
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS POR COMBUSTÃO	86
4.2.1	<i>Curva característica de emissão TL</i>	87
4.2.2	<i>Resposta TL em função da dose</i>	98
4.2.3	<i>Efeito da sensibilização utilizando altas doses</i>	103
4.2.4	<i>Morfologia das amostras produzidas por Combustão</i>	104
5	CONCLUSÃO	105
6	PERSPECTIVAS FUTURAS	106
	REFERÊNCIAS	107

1 INTRODUÇÃO

Desde os anos de 1950, vários materiais com propriedades termoluminescentes (TL) têm sido empregados em dosimetria das radiações ionizantes, tais como LiF:Mg,Ti , CaF_2 , CaSO_4 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, MgB_4O_7 , etc. O óxido de alumínio (Al_2O_3), embora tenha sido um dos primeiros a serem usados em dosimetria, foi esquecido após a década de 1960, com a descoberta do LiF:Mg,Ti – com maior sensibilidade à radiação. Somente nos anos 1990 retomou-se o interesse pelo óxido de alumínio quando Akselrod et al. (1990; 1993) do *Urals Polytechnical Institute* (Rússia) desenvolveram um dosímetro de óxido de alumínio na forma de monocristal dopado com carbono ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$) cerca de 50 vezes mais sensível que o LiF:Mg,Ti , para radiação gama. Este dosímetro, no entanto, oferece algumas desvantagens como o seu alto custo de fabricação e a necessidade de técnicas de crescimento de cristais que utilizam infra-estrutura de laboratórios sofisticados, a altas pressões e altas temperaturas e sob condições atmosféricas redutoras. Tendo isto em vista, o estudo de rotas alternativas para a fabricação do óxido de alumínio tornou-se estratégico para o desenvolvimento tecnológico do país, na medida em que permitirá a produção nacional de dosímetros termoluminescentes de baixo custo de produção e de investimento em infra-estrutura de laboratórios. Duas destas possíveis rotas alternativas de síntese são o método Eletroquímico e a Síntese por Combustão.

O método eletroquímico é uma das técnicas usadas para a produção de matrizes de óxido de alumínio com poros com dimensões nanométricas (MASUDA; FUKUDA, 1995), usadas para a confecção de nanotubos de carbono (LYSENKOV et al., 2007), dispositivos de gravação magnética de alta densidade (NIELSCH et al., 2005), dispositivos optoeletrônicos ou micromecânicos (PIAO et al., 2005).

Paralelamente, outro método de fabricação de materiais, denominado síntese por Combustão, foi desenvolvido no início da década de 1970 (MERZHANOV; BOROVINSKAYA, 1972). A Síntese por Combustão consiste na utilização do calor produzido pela reação de oxi-redução, que pode atingir temperaturas entre 1500 e 3500 °C, para a obtenção de diversos tipos de materiais, entre os quais o óxido de alumínio.

Tendo em vista que os métodos da anodização eletroquímica e por combustão são capazes de produzir o óxido de alumínio, de modo alternativo, sem a necessidade de infra-estrutura de crescimento de cristais, o objetivo deste trabalho foi o preparo do óxido de alumínio através dessas técnicas e caracterização da influência dos principais parâmetros de fabricação na resposta dosimétrica de radiações ionizantes, por leitura termoluminescente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para uma melhor compreensão a respeito do uso do óxido de alumínio para a aplicação em dosimetria termoluminescente (TL) de radiações ionizantes, neste capítulo serão discutidos: (a) os fundamentos da teoria TL, incluindo uma breve discussão do modelo de bandas para um cristal iônico e dos modelos para a termoluminescência; (b) as características do óxido de alumínio como um dosímetro TL; e (c) os diferentes métodos utilizados para a sua fabricação, entre os quais o método eletroquímico e a síntese por combustão.

2.1 Fundamentos da teoria termoluminescente

A luminescência é a emissão de luz por um material após ter absorvido energia eletromagnética (radiação ionizante ou luz UV). Dependendo do tempo decorrido entre a excitação e a emissão da luz, a luminescência pode ser classificada em *fluorescência* ou *fosforescência*. Um processo no qual o tempo é menor que 10^{-8} s é classificado como fluorescência, enquanto que processos com valores de tempo da ordem de alguns segundos são classificados como fosforescência (CHEN; MCKEEVER, 1997).

Fatores que retardam a emissão da luz, aumentando o tempo característico de emissão como, por exemplo, a presença de impurezas ou defeitos, formam armadilhas onde os portadores de carga podem ser aprisionados, impedindo determinadas transições entre níveis de energia. A formação das armadilhas em um cristal pode ser mais bem compreendida através do modelo de bandas.

A solução da equação de Schrödinger para elétrons submetidos a um potencial periódico ideal mostra que os elétrons de um cristal podem ocupar determinados níveis de energia denominados de *bandas*, separadas por regiões proibidas chamadas *gaps*. Elétrons da banda de valência poderão ser excitados para a banda de condução pela absorção de energia maior que a correspondente ao *gap* de separação (KITTEL, 1995).

No entanto, sempre que há imperfeições na estrutura do cristal, níveis discretos de energia são criados dentro da faixa proibida, os quais poderão ser preenchidos por elétrons livres. Destacam-se, entre os vários tipos de defeitos de uma rede cristalina periódica, dois importantes tipos de imperfeições: a) defeitos tipo Schottky, ou seja, lacunas catiônicas ou aniônicas criadas pela difusão de íons para a superfície do cristal; e b) defeitos tipo Frenkel,

i.e., vacâncias com átomos intersticiais (MCKEEVER, 1985). Estes defeitos formam armadilhas para elétrons ou para lacunas. A vacância de um íon negativo na rede de um cristal, por exemplo, cria uma região capaz de aprisionar elétrons livres, através da força de atração coulombiana. Nesta região, a energia necessária para libertar o elétron desta armadilha é menor que a energia necessária para ionizar um átomo, portanto a vacância do íon negativo está associada a um nível de energia discreto localizado entre as bandas de valência e condução. De forma análoga, a vacância de um íon positivo cria uma região onde a energia necessária para liberar os elétrons dos ânions vizinhos é menor que o *gap*. Assim, este tipo de armadilha também cria um nível de energia discreto dentro do *gap*. No entanto, para vacâncias de cátions, os níveis de energia criados estão abaixo da *Energia de Fermi*¹ e, portanto, estas armadilhas já preenchidas com elétrons serão armadilhas para lacunas (CHEN; MCKEEVER, 1997).

A absorção de energia da radiação ionizante ou ultra-violeta (UV) por um cristal resulta na ionização dos seus átomos constituintes. Uma vez excitados à banda de condução, os elétrons podem percorrer o cristal. A Figura 1 mostra um esquema com os principais tipos de transição entre os níveis de energia. Nesta Figura, a transição (a) representa a absorção da radiação ionizante; nela o elétron é excitado da banda de valência à banda de condução. Ao encontrar *centros de defeitos*, elétrons (ou buracos) podem ser “aprisionados”, como mostra o esquema da Figura 1, nos itens “b” (ou “e”).

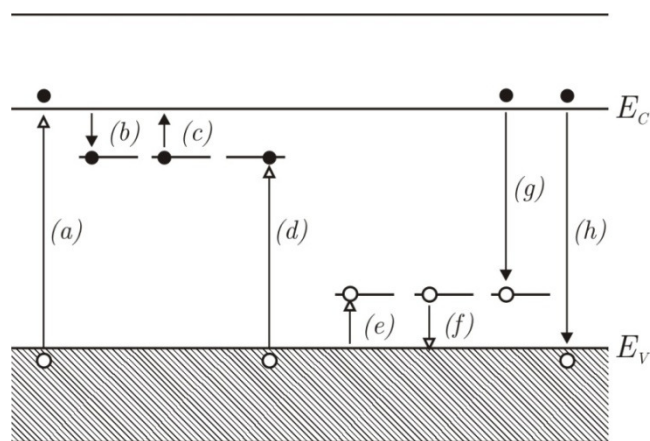


Figura 1: Esquema de bandas de energia mostrando alguns tipos de transição: (a) ionização; (b) aprisionamento do elétron; (c) liberação do elétron; (d) e (g) recombinação indireta; (e) aprisionamento do buraco; (f) liberação do buraco; (h) recombinação direta. Adaptado de McKeever (1985).

¹ Segundo a distribuição de Fermi-Dirac, em um sistema em equilíbrio termodinâmico (e a 0 K) os níveis de energia abaixo da Energia de Fermi estão completamente cheios de elétrons e acima desta energia estão vazios.

Uma excitação térmica ou óptica pode liberar os elétrons (*c*) ou os buracos (*f*) de suas armadilhas para novamente migrarem pelo cristal (MCKEEVER, 1985). Os elétrons livres podem então recombinar com buracos aprisionados, produzindo fótons. Quando a excitação é de natureza térmica, este processo é denominado de luminescência termicamente estimulada ou termoluminescência (TL), enquanto que quando a excitação é através de luz, é denominado de luminescência opticamente estimulada (LOE).

2.1.1 Modelo simplificado para a termoluminescência

O modelo mais simples para a termoluminescência, conhecido como modelo de Randall-Wilkins, é o constituído por um único tipo de armadilha com energia de ativação E e um tipo de centro de recombinação (CHEN; MCKEEVER, 1997). A probabilidade p por unidade de tempo de um elétron escapar da armadilha é descrita pela Equação de Arrhenius:

$$p = s \cdot e^{-E/k_B T} \quad (1)$$

onde E é a energia de ativação; s é o fator de frequência, cujo valor geralmente varia entre 10^{12} a 10^{14} s^{-1} e está relacionado com o número de vezes por segundo que o elétron interage com a rede cristalina; k_B é a constante de Boltzmann ($8,618 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$); e T é a temperatura. O esquema da Figura 2 ilustra o significado de E e de s no aprisionamento de um elétron em uma armadilha. Quando $E \gg k_B T$ então o tempo médio no qual elétron permanece aprisionado (p^{-1}) é bastante longo. Por exemplo, se $E = 1,5 \text{ eV}$ e $s = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, então, a 298 K, $p^{-1} = 7,3 \cdot 10^5$ anos (CHEN; MCKEEVER, 1997).

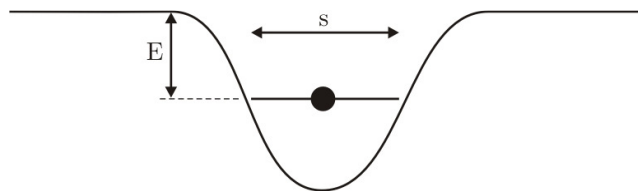


Figura 2: Esquema de uma armadilha para elétrons mostrando a energia de ativação E e o fator de frequência s .

Considerando que somente elétrons aprisionados são liberados durante a excitação térmica, o fluxo de carga passando pela banda de condução pode ser descrito através da seguinte equação:

$$\frac{dn_c}{dt} = n s e^{-E/k_B T} - n_c (N - n) a_n - n_c m a_{nm} \quad (2)$$

onde n é a concentração de elétrons aprisionados; n_c é o número de elétrons na banda de condução; N é a concentração de armadilhas (e $N - n$ é a concentração de armadilhas vazias); m é a concentração de buracos aprisionados, i.e. centros disponíveis para recombinação; a_n é a probabilidade de re-aprisionamento; a_{nm} é a probabilidade de recombinação; enquanto que os demais termos guardam suas definições anteriores. Como mostra o esquema da Figura 3, os três termos à direita na Equação (2) estão relacionados às três transições permitidas para este modelo: (a) da armadilha A para a banda de condução, (b) da banda de condução para a armadilha A e (c) da banda de condução para o centro de recombinação R .

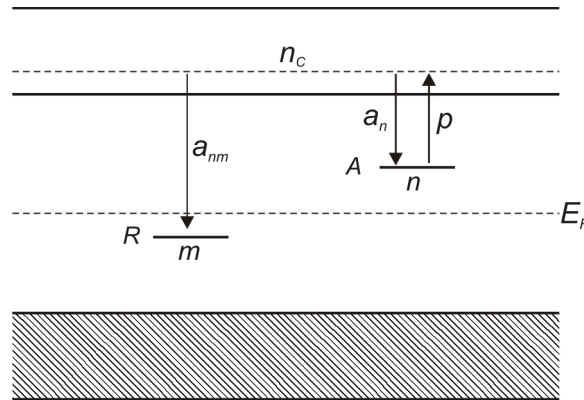


Figura 3: Esquema do modelo de bandas para um sistema com uma armadilha e um centro de recombinação. m , n e n_c representam as concentrações de elétrons no centro de recombinação (R), na armadilha (A) e na banda de condução, respectivamente. E_F é a Energia de Fermi.

A seguinte equação descreve o fluxo de elétrons sendo capturados e liberados da armadilha A :

$$\frac{dn}{dt} = -n s e^{-E/k_B T} + n_c (N - n) a_n \quad (3)$$

Da mesma forma, no centro de recombinação, o fluxo de carga será dado por:

$$\frac{dm}{dt} = -n_c m a_{mn} \quad (4)$$

Como a intensidade TL deve ser proporcional à recombinação na armadilha, pode-se escrever a seguinte equação para a intensidade I_{TL} :

$$I_{TL} = -\eta(T) \frac{dm}{dt} \quad (5)$$

onde $\eta(T)$ é a eficiência radiativa. A relação entre a intensidade emitida I_{TL} e a concentração de buracos nos centros de recombinação, à medida que a temperatura é aumentada, é demonstrada no esquema da Figura 4. A curva de intensidade TL, sendo proporcional à derivada $dm(t)/dt$, resulta em um pico termoluminescente centrado na temperatura T_m .

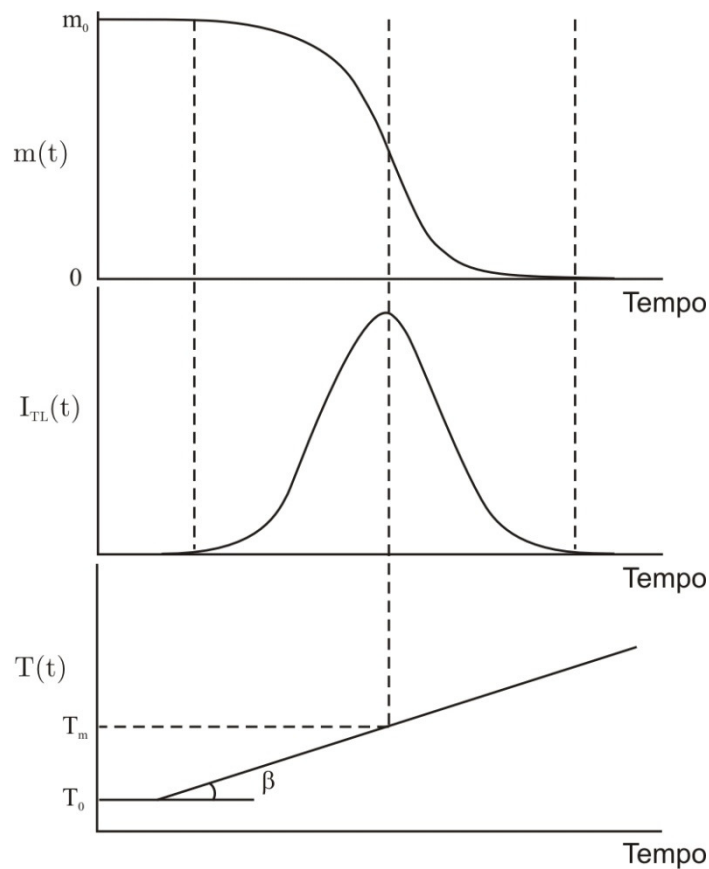


Figura 4: Gráficos relacionando a intensidade de emissão termoluminescente com a concentração de buracos nos centros de recombinação, a medida que a temperatura aumenta a uma taxa constante β . Fonte: McKeever (1985).

É importante observar que as Equações (2), (3) e (4) devem satisfazer a condição de conservação da carga e, portanto a concentração de buracos formados é igual à concentração de elétrons na banda de condução mais a concentração de elétrons aprisionados, ou seja:

$$n_c + n = m \quad (6)$$

Vale ressaltar ainda que as concentrações n_c , n e m dependem tanto do tempo como da temperatura de tal forma que as Equações (2), (3) e (4) formam um sistema de equações diferenciais não-lineares que não possui solução analítica. Para obter soluções analíticas para $I_{TL}(T)$ é necessário introduzir algumas simplificações e aproximações a estas equações. Entre estas, a simplificação mais importante é a de quase-equilíbrio (QE), que dá origem ao modelo Genérico de Armadilha Única (GOT²). Além desta, outras aproximações resultam nos modelos termoluminescentes de primeira ordem (Randall-Wilkins), segunda ordem (Garlick-Gibson) ou de ordem-n.

A simplificação de quase-equilíbrio é que o tempo de vida da concentração de elétrons na banda de condução é muito menor que o tempo de vida dos portadores aprisionados, ou seja, elétrons não acumulam na banda de condução durante a estimulação térmica, resultando em uma concentração de portadores livres quase-estacionária (MCKEEVER, 1985; MCKEEVER; CHEN, 1997). Matematicamente, podemos escrever:

$$\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right|, \left| \frac{dm}{dt} \right| \quad (7)$$

Aplicando a Equação (7) às Equações (2), (3), (4) e (5) (com $\eta=1$) segue que:

$$-\frac{dn}{dt} \simeq -\frac{dm}{dt} = I_{TL} \quad (8)$$

Através dessa simplificação, a seguinte equação para a emissão TL pode ser obtida:

$$I_{TL} = nse^{-E/k_B T} \left[1 - \frac{(N-n)\sigma_n}{(N-n)\sigma_n + m\sigma_{mn}} \right] \quad (9)$$

² Do termo em inglês, *General One-Trap*.

onde σ_n e σ_{mn} são as seções transversais de captura pela armadilha A e pelo centro de recombinação R , respectivamente, e os demais termos guardam seus significados anteriores (CHEN; MCKEEVER, 1997).

2.1.2 Cinéticas de primeira e segunda ordem

No modelo de primeira ordem, a premissa básica é que a probabilidade de reaprisionamento na armadilha durante a emissão térmica é pequena com relação à recombinação. Matematicamente, isso significa que $m\sigma_{mn} \gg (N-n)\sigma_n$ de tal forma que a seguinte equação simplificada pode ser obtida:

$$I_{TL} - \frac{dn}{dt} = nse^{-E/k_B T} \quad (10)$$

Considerando um aquecimento da amostra a uma taxa constante β , então $dT = \beta dt$, a partir de uma temperatura $T = T_0$. A Equação (10) pode então ser reescrita na forma:

$$\frac{dn}{n} = -\frac{s}{\beta} e^{-E/k_B T} dT \quad (11)$$

cuja solução é dada pela seguinte equação:

$$n = n_0 \exp \left\{ - \int_{T_0}^T \left(\frac{s}{\beta} \right) e^{-E/k_B \theta} d\theta \right\} \quad (12)$$

onde n_0 é concentração inicial de elétrons na armadilha A , θ é a temperatura e os demais termos guardam seus significados definidos anteriormente. A intensidade de emissão TL neste modelo, denominado modelo de primeira ordem (ou de Randall e Wilkins), é dada por:

$$I_{TL} = n_0 s e^{-E/k_B T} \exp \left\{ - \left(\frac{s}{\beta} \right) \int_{T_0}^T e^{-E/k_B \theta} d\theta \right\} \quad (13)$$

No modelo de segunda ordem, também denominado de modelo de Garlick-Gibson, a probabilidade de re-aprisionamento é maior que a probabilidade de recombinação e, portanto, $m\sigma_{mn} \ll (N-n)\sigma_n$. Como $N \gg n$ e $n = m$, a Equação (9) poderá ser reescrita na seguinte forma:

$$I_{TL} = -\frac{dn}{dt} = nse^{-E/k_B T} \left[\frac{m\sigma_{mn}}{(N-n)\sigma_n + m\sigma_{mn}} \right] = n^2 se^{-E/k_B T} \left[\frac{\sigma_{mn}}{N\sigma_n} \right] \quad (14)$$

cuja solução é dada por:

$$I_{TL} = n_0^2 s' e^{-E/k_B T} \left[1 + \frac{n_0}{\beta} s' \int_{T_0}^T e^{-E/k_B \theta} d\theta \right]^{-2} \quad (15)$$

onde $s' = s\sigma_{mn} / N\sigma_n$ e os demais termos mantêm seus significados definidos anteriormente (CHEN; MCKEEVER, 1997).

A Figura 5 apresenta as curvas TL em função da temperatura para as equações de primeira ordem (A, B e C) e de segunda ordem (D, E e F) obtidas com diferentes valores de taxa de aquecimento, número de elétrons nas armadilhas e energias de ativação. A partir destes gráficos podem ser observadas algumas características importantes desses modelos. Para o modelo de 1ª Ordem: (i) assimetria do pico, mais largo do lado de menor temperatura que do lado de maior temperatura, em relação ao pico; (ii) ocorre o aumento da altura do pico, acompanhado de seu deslocamento para temperaturas mais altas, com o aumento da taxa de aquecimento β , como pode ser observado no item “A” da Figura 5; (iii) a altura do pico aumenta sem deslocar-se (T_m permanece constante) ao aumentar a concentração inicial de elétrons na armadilha n_0 (item “B” na Figura 5); (iv) a temperatura do pico aumenta quanto maior for a energia de ativação E , acompanhado de uma diminuição da altura e aumento da largura, mostrado no item “C” na Figura 5 (CHEN; MCKEEVER, 1997).

Já para o modelo de 2ª Ordem: (i) o pico é mais simétrico que no caso de primeira ordem; (ii) a temperatura do pico diminui a medida que aumenta a taxa de aquecimento da bandeja (item “D” na Figura 5); (iii) a temperatura do pico aumenta com o aumento da concentração inicial de elétrons n_0 em T , mostrado no item “E” na Figura 5; (iv) uma maior energia de ativação desloca o pico para temperatura mais altas (item “F” na Figura 5).

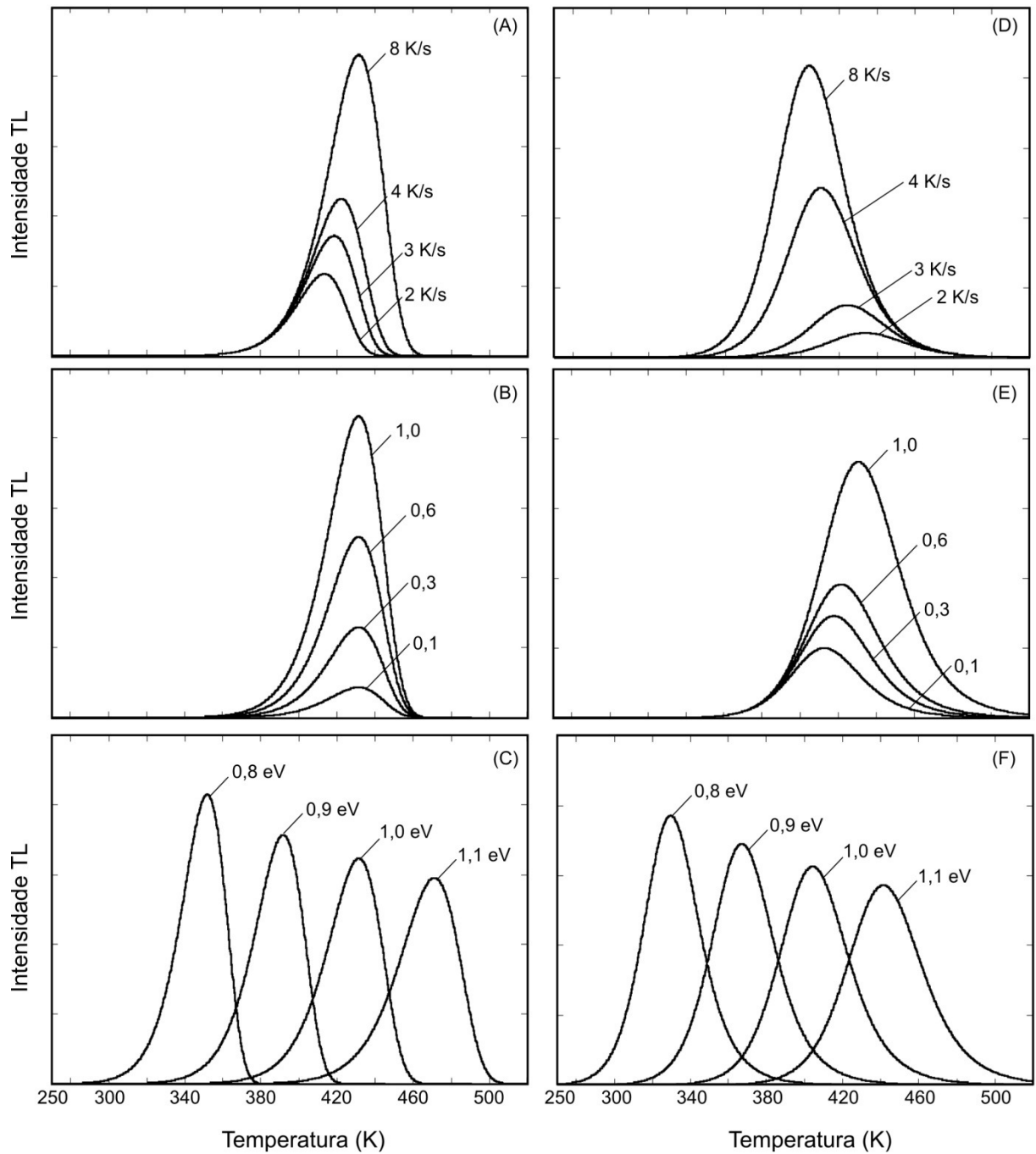


Figura 5: Curvas mostrando as Equações de 1ª Ordem de Randall-Wilkins (A, B e C) e de 2ª Ordem de Garlick-Gibson (D, E e F) obtidas para diferentes taxas de aquecimento (A e D), diferentes valores de n_0 (B e E) e diferentes valores de energia de ativação (C e F). Curvas geradas usando o Software Mathcad 2000 (MathSoft Inc.).

Vale ressaltar que o deslocamento da temperatura do pico para diferentes taxas de aquecimento pode ser utilizado para a determinação dos parâmetros energia E e fator de frequência s . Para isso, para o modelo de 1ª Ordem descrito pela Equação (13), calcula-se a condição em que a derivada dI_{TL}/dT é igual a zero, obtendo-se a seguinte relação:

$$\frac{\beta E}{T_m^2 s k_B} = e^{-E/k_B T_m} \quad (16)$$

onde T_m é a temperatura do pico. Desta forma, medindo experimentalmente T_m com diferentes taxas de aquecimento, pode-se traçar o gráfico de $\ln(T_m^2/\beta)$ versus $1/T_m$ que, de acordo com a Equação (16), resultará em uma reta cujo coeficiente angular é E/k_B . Uma vez obtido E , a extrapolação da reta para $1/T_m = 0$ fornece o valor de $\ln(sk_B/E)$, permitindo a obtenção do valor do fator de frequência s (CHEN; WINER, 1970; CHEN; MCKEEVER, 1997). Embora este método de obtenção de E e s foi desenvolvido para sistemas de 1ª Ordem, o seu uso pode ser estendido para sistemas de qualquer ordem com uma boa aproximação (CHEN; MCKEEVER, 1997).

2.1.3 Sistemas amorfos

Os modelos termoluminescentes em geral assumem que a energia da armadilha é discreta. No entanto, nos sistemas amorfos ou vítreos, espera-se antes uma distribuição de energias associadas a um determinado nível de energia do que um valor único discreto, o qual decorre do caráter aleatório das distâncias entre átomos na vizinhança dos sítios que formam as armadilhas. Diversos tipos de distribuição de energia $N(E)$ foram propostos, entre eles, as distribuições uniforme, linear, exponencial e gaussiana (CHEN; MCKEEVER, 1997).

Neste modelo, n , que é a concentração de elétrons na armadilha A em determinado instante de tempo t , será dado pela seguinte equação:

$$n = \int_0^{\infty} f(E_t) N(E_t) dE_t \quad (17)$$

onde $f(E_t)$ é uma função de preenchimento da distribuição $N(E_t)$.

A concentração de armadilhas disponíveis N será dada por:

$$N = \int_0^{\infty} N(E_t) dE_t \quad (18)$$

Procedendo de forma semelhante ao apresentado para o modelo de primeira ordem, Chen e McKeever (1997) descrevem a seguinte equação equivalente à Equação (13), do modelo de Randall-Wilkins:

$$I_{TL} = \int_0^{\infty} \left[f_0(E_t) N(E_t) s e^{-E_t/k_B T} \exp \left\{ - \left(\frac{s}{\beta} \right) \int_{T_0}^T e^{-E_t/k_B \theta} d\theta \right\} \right] dE_t \quad (19)$$

onde $f_0(E_t)$ é uma função de preenchimento da distribuição $N(E_t)$ no instante de tempo $t = 0$ e os demais termos conforme suas definições anteriores.

Para o caso de uma distribuição uniforme, por exemplo, $N(E_t)$ será dado pelo conjunto de funções:

$$\begin{aligned} N(E_t) &= 0 & \text{para } E < E_A \text{ e } E > E_B \\ N(E_t) &= N_t & \text{para } E_A \leq E \leq E_B \end{aligned} \quad (20)$$

onde E_A e E_B são as energias que definem o início e o fim do intervalo da distribuição uniforme $N(E_t)$. A curva de intensidade TL é obtida introduzindo a distribuição uniforme na Equação (19), obtendo-se a seguinte equação:

$$I_{TL} = \frac{n_0 s}{\Delta E} \int_{E_A}^{E_B} \left[e^{-E_t/k_B T} \exp \left\{ - \left(\frac{s}{\beta} \right) \int_{T_0}^T e^{-E_t/k_B \theta} d\theta \right\} \right] dE_t \quad (21)$$

onde $\Delta E = E_A - E_B$ e os demais termos mantêm suas definições anteriores. A Figura 6 mostra três curvas com diferentes valores de ΔE , obtidas através do Software Mathcad 2000 (MathSoft Inc.). Nesta figura, pode-se observar o alargamento da curva TL à medida que aumenta a largura ΔE .

Tendo visto os modelos básicos para um sistema com uma única armadilha e um centro de recombinação apresentados até agora, a seguir será feita uma revisão do óxido de alumínio como dosímetro termoluminescente, de alguns modelos teóricos para este material e dos procedimentos para a sua fabricação.

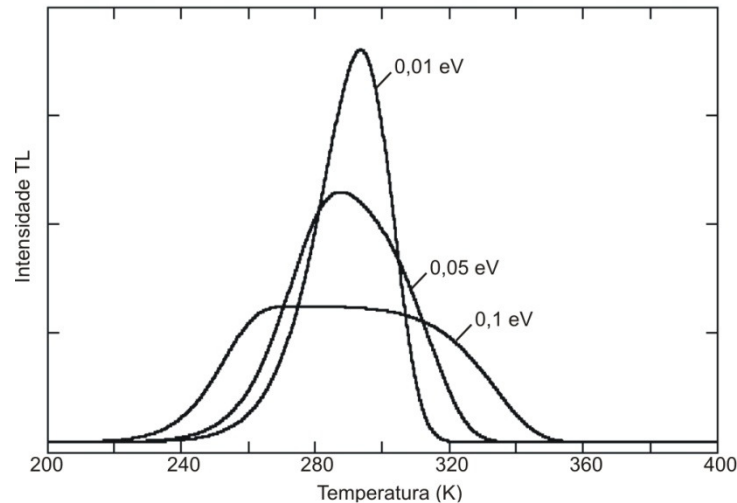


Figura 6: Gráfico de três curvas TL contendo uma armadilha com distribuição uniforme de energia. Valores obtidos com $s = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $\beta = 10 \text{ K/s}$, $E_m = (E_b - E_a)/2 = 0,7 \text{ eV}$ e $\Delta E = (E_b - E_a) = 0,01, 0,05 \text{ e } 0,1 \text{ eV}$.

2.2 Óxido de alumínio

O Óxido de Alumínio é uma cerâmica do tipo iônica cuja natureza se mostra dependente de fatores tais como a forma cristalina e a presença de impurezas. Conta com sete fases cristalográficas conhecidas: alfa, gama, delta, eta, teta, kappa e chi (STUMPF et al., 1950; CASTRO, 2005) entre as quais a mais comum e estável é a alfa. Dependendo do tipo de impureza associada, a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ou simplesmente alumina, é também conhecida como rubi (Cr^{3+}) ou safira (Fe^{2+} ou Ti^{4+}).

A alumina apresenta uma combinação de propriedades que incluem: (a) alto ponto de fusão (2310 K); (b) alta resistência estrutural a danos pela radiação; (c) elevada resistência elétrica em altas temperaturas; (d) boa condutividade térmica; (e) resistência mecânica à compressão, comparável ao aço; e (f) alta dureza (SUMMERS, 1984; EVANS; STAPELBROEK, 1978). Este conjunto de propriedades tem atraído o interesse científico por este material há muitos anos.

Atualmente, a principal matéria prima para a produção da alumina é a bauxita. Esse minério é formado, basicamente, pelos hidratos de alumínio, tais como a gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), a boemita ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$) e o diasporo ($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$), além de ferro e outras impurezas (CASTRO, 2005). A obtenção do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ através do beneficiamento da bauxita, em escala industrial, consiste basicamente em três etapas: (a) remoção das impurezas pela dissolução do alumínio em solução de hidróxido de sódio; (b) precipitação do alumínio através da passagem de CO_2 ; e (c) tratamento térmico a 1200°C . Durante o tratamento térmico, os hidratos de alumínio passam por uma desidratação e transições de fase, que depende do grau de hidratação, conforme o esquema da Figura 7, até a obtenção do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

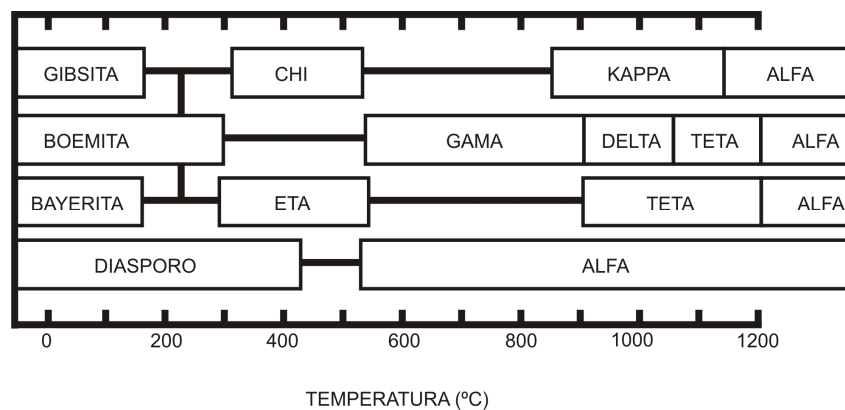


Figura 7: Seqüência de transições de fase do Al_2O_3 a partir dos hidratos de alumínio em função da temperatura de tratamento térmico. Fonte:

A fase α do Al_2O_3 é caracterizada por uma estrutura cristalina romboédrica, com grupo espacial $R\bar{3}c$ (D_{3d}^6), ligeiramente distorcida formada por íons O^{2-} acompanhados de íons de Al^{3+} ocupando dois de cada três interstícios do octaedro (SUMMERS, 1984), conforme mostra o esquema da Figura 8.

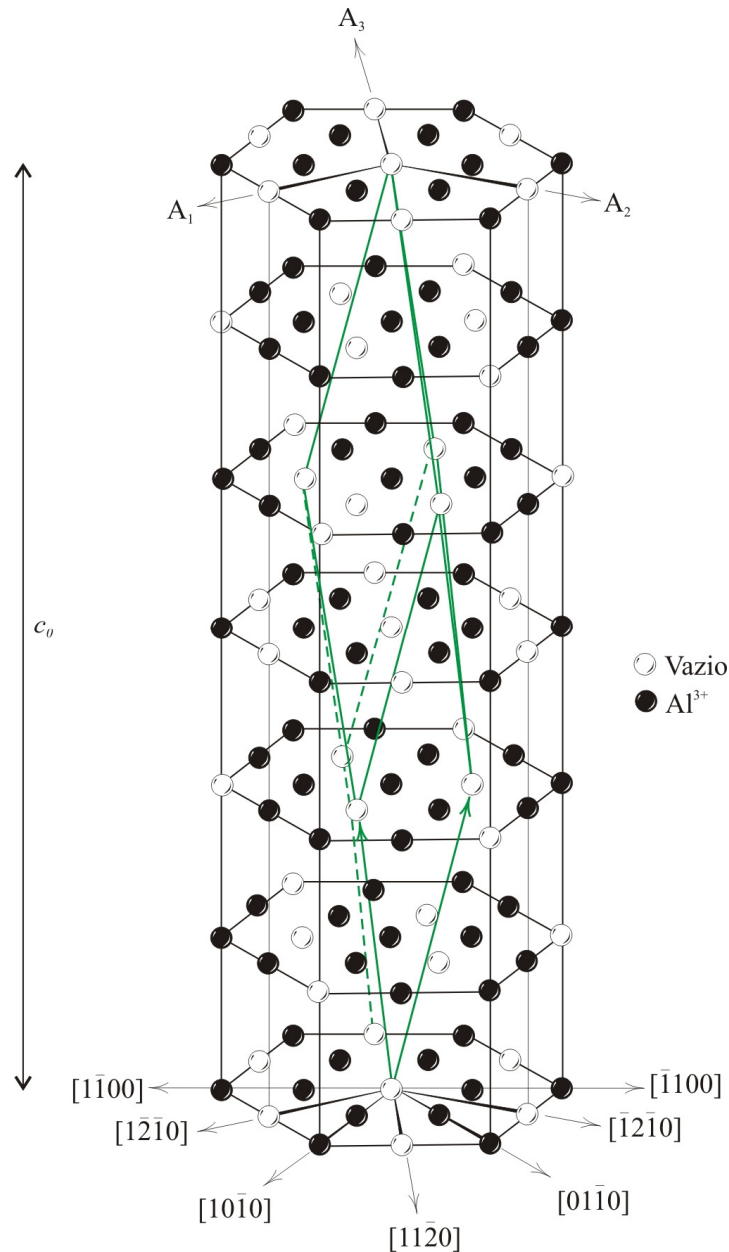


Figura 8: Estrutura do óxido de alumínio. Fonte: CHIANG et al. (1996).

2.2.1 Características dosimétricas do $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$

Como dosímetro para radiação ionizante, entre os vários materiais termoluminescentes disponíveis tais como, por exemplo, o LiF:Mg,Ti , CaF_2 , CaSO_4 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, MgB_4O_7 , o Al_2O_3 sem adição de dopantes possui uma baixa sensibilidade à radiação gama, cerca de 10 vezes menor que a sensibilidade do LiF:Mg,Ti (AKSELROD et al., 1990). O interesse pelo óxido de alumínio reacendeu quando Akselrod et al. (1990; 1993) do *Urals Polytechnical Institute* (Rússia) desenvolveram um dosímetro de óxido de alumínio (monocristal) com deficiência de

ânions por adição de carbono ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$) cerca de 40-60 vezes mais sensível que o LiF:Mg,Ti . Esta significativa melhora na resposta dosimétrica foi atribuída à alta concentração de vacâncias de oxigênio, catalisadas pela adição de impurezas bivalentes como o C^{2+} e Mg^{2+} na estrutura cristalina em substituição do íon trivalente Al^{3+} da estrutura do cristal (AKSELROD et al., 1990). Estas vacâncias são mais conhecidas como *Centros de Cor* ou *Centros F*.

Na estrutura do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, altas concentrações de Centros F são implementadas através dos processos de fabricação que utilizam técnicas de crescimento de cristais, que empregam altas temperaturas ($>2050\text{ }^\circ\text{C}$) e em atmosfera redutora. Estes dosímetros têm sido obtidos a partir de tarugos cristalinos crescidos pelos métodos de Czochralsky, Verneuil ou Stepanov, na presença de carbono (AKSELROD et al., 1990; BØTTER-JENSEN et al., 2003). Os diferentes métodos de obtenção da alumina serão descritos na Seção 2.3.

Akselrod e Akselrod (2002) descreveram três tipos de curva de emissão termoluminescente (TL) para o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, denominados de “estreito”, “largo” e “duplo”, conforme mostradas na Figura 9. As diferenças observadas sugerem uma sobreposição de vários picos TL ou até uma distribuição contínua de armadilhas, com diferentes energias de ativação e fatores de frequência (DALLAS et al., 2008).

Entre estes, o tipo conhecido e estudado é o “estreito”, caracterizado basicamente por dois picos dentro da faixa de leitura TL: (a) um pico principal (dosimétrico) isolado localizado na região correspondente a cerca de $190\text{ }^\circ\text{C}$ (a uma taxa de aquecimento de aproximadamente $4\text{ }^\circ\text{C/s}$); e (b) pico de baixa temperatura a $57\text{ }^\circ\text{C}$ (à mesma taxa de aquecimento de $4\text{ }^\circ\text{C/s}$) (AKSELROD et al., 1990).

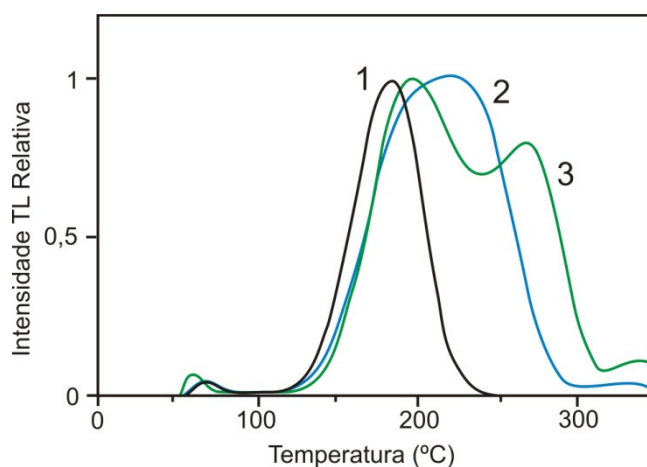


Figura 9: Gráfico das curvas de emissão termoluminescente do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ para os três tipos de amostras: 1: “estreito”; 2: “largo”; 3: “duplo”. Fonte: Akselrod e Akselrod (2002).

O pico em 57 °C possui pequena duração à temperatura ambiente, desaparecendo alguns minutos após a irradiação, portanto sem interesse para a dosimetria TL.

Por outro lado, o pico principal em 190 °C é bastante estável, possuindo perda de sinal (*fading*) no escuro menor que 5% ao ano (AKSELROD et al., 1993). Moscovitch et al. (1993a) estudaram a resposta a baixas doses absorvidas no ar³, entre 100 nGy e 100 µGy, tendo determinado que a menor leitura para este pico corresponde a cerca de 300 nGy. A energia de ativação associada a este pico é constituída de uma distribuição de energias centradas em 1,5 eV (EDMUND; ANDERSEN, 2007). Embora o defeito cristalino que dá origem a essa armadilha seja desconhecido, há evidências experimentais, através da irradiação com luz UV e de estudos de condutividade elétrica termicamente estimulada, de que é uma armadilha de elétrons e não de buracos (LARSEN, 1999; YUKIHARA et al., 2003; EDMUND; ANDERSEN, 2007).

Além dos picos de emissão mencionados, é conhecida a existência de outros picos a temperaturas maiores que as normalmente utilizadas para dosimetria termoluminescente do Al₂O₃ (até 300 °C). Estudos de condutividade termicamente estimulada (TSC), emissão exoeletrônica termicamente estimulada (TSEE), TL fototransferida (PTTL) mostraram a existência de armadilhas profundas que liberam portadores de carga em temperaturas por volta de 450, 600 e 850 °C (AKSELROD; KORTOV, 1990; AKSELROD; GORELOVA, 1993; MILMAN et al., 1998a; LARSEN, 1999; PELENYOV et al., 2001; YUKIHARA et al., 2003).

Durante a irradiação e leitura estas armadilhas profundas competiriam com a armadilha responsável pelo pico principal em 190 °C, resultando em variações de sensibilidade TL de acordo com o grau de preenchimento das armadilhas profundas. Através da monitoração dos espectros de absorção óptica do material, Yukiara et al. (2003) identificaram picos característicos de emissão TL nas temperaturas de 600 e 850 °C como armadilhas de buracos e de elétrons, respectivamente.

A presença das armadilhas profundas tem várias conseqüências sobre a forma da curva de emissão TL. Nos cristais de α -Al₂O₃:C observa-se que à medida que a taxa de aquecimento aumenta, o pico TL principal é deslocado para temperaturas mais altas, porém, com uma significativa diminuição na intensidade de luz emitida. Conforme aponta Akselrod et al. (1990), um aumento da taxa de aquecimento de 1 até 10 °C/s resulta numa diminuição da área

³ No decorrer desse trabalho, o termo “dose absorvida no ar” será substituído por “dose”.

TL em cerca 80%. O gráfico da Figura 10 mostra uma significativa diminuição de sinal TL com o aumento da taxa de aquecimento entre 0,6 e 40 °C/s (KITIS et al., 1994). Através de ajustes das curvas experimentais de eficiência TL com a taxa de aquecimento da alumina, Kitis et al. (1994) e Akselrod et al. (1999) relacionaram a redução de sinal TL com perdas de sinal por transições não-radiativas. Milman et al. (1998a) relacionaram as transições não-radiativas à presença das armadilhas profundas a 600 e 900 °C. Essa constitui uma das desvantagens desse material, o que tem desmotivado sua utilização em larga escala como dosímetro TL (CHEN; MCKEEVER, 1997).

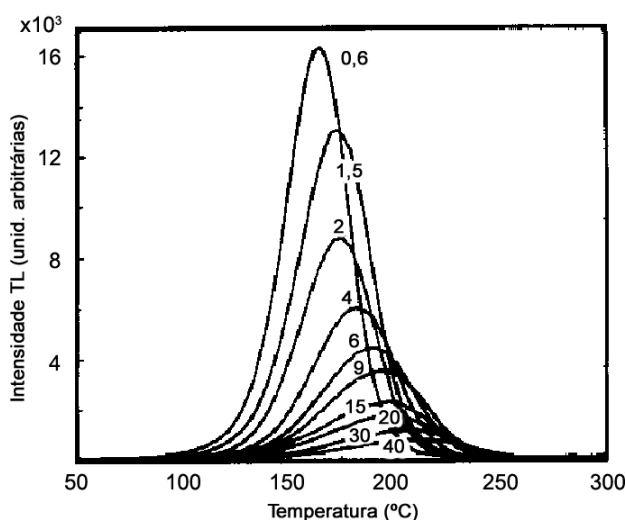


Figura 10: Gráfico mostrando a perda de sinal TL, para o óxido de alumínio (α -Al₂O₃:C), com diferentes taxas de aquecimento: 0,6, 1,5, 2, 5, 6, 8, 15, 30, 40 K.s⁻¹. Fonte: Kitis et al. (1994).

A sensibilidade à luz visível constitui uma segunda propriedade desfavorável para aplicações em dosimetria TL, porém promissora em dosimetria opticamente estimulada (OSL). Quando submetidos à luz visível, é observada uma diminuição da resposta TL devido à liberação de portadores de carga responsáveis pelo pico dosimétrico principal (*fading* opticamente estimulado), conforme mostrado na Figura 11 (AKSELROD et al., 1990; MOSCOVITCH et al., 1993b). A exposição a comprimentos de onda de luz na faixa do ultravioleta acumula carga no pico dosimétrico principal.

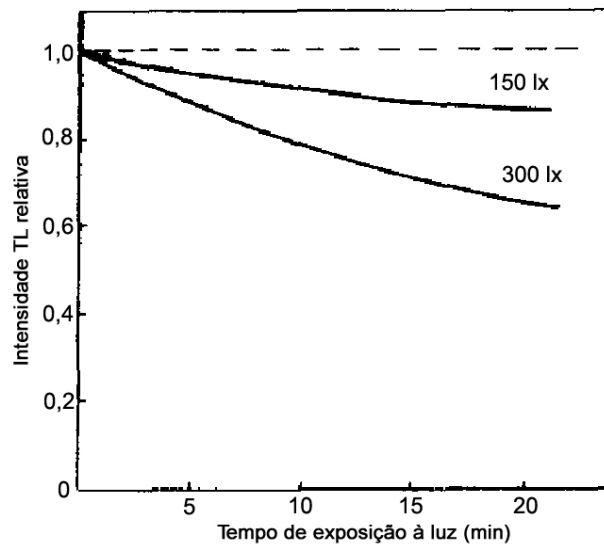
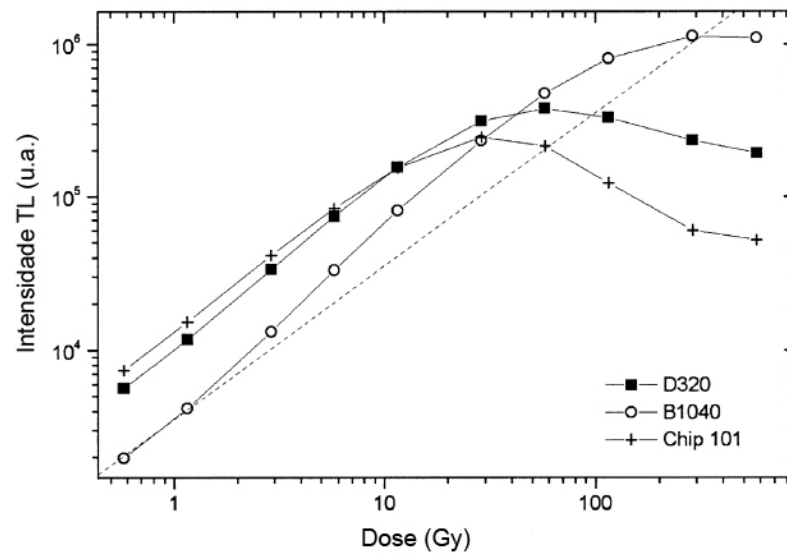
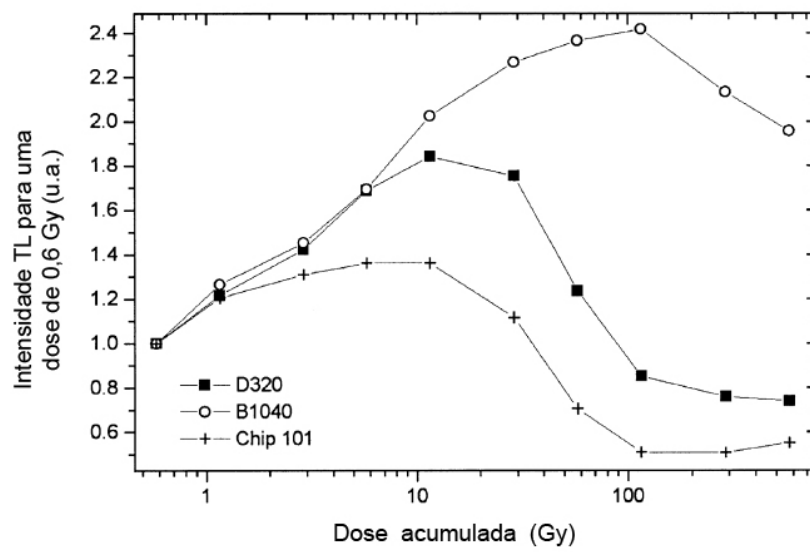


Figura 11: Gráfico da resposta TL da α - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ exposto a 150 e 300 lx de luz visível após serem irradiados. Fonte: Akselrod et al. (1990).

Por fim, quando as doses de radiação acumulada durante várias irradiações são maiores que cerca de 10 Gy, é observada a diminuição da sensibilidade do dosímetro, conforme mostra a Figura 13 (YUKIHARA et al., 2003). O efeito da sensibilidade pode ser desprezado quando a dose acumulada no material é menor que 0,1 Gy e as doses a serem medidas são maiores que 10 μGy . Quando a dose acumulada é maior que 0,1 Gy, Akselrod et al. (1990) sugerem tratar termicamente os dosímetros a 780 ± 30 °C por 10 a 15 min, acompanhado pelo resfriamento no ar, para não alterar a sensibilidade do lote.



(a)



(b)

Figura 12: (a) Curvas de resposta a dose. (b) Variação da sensibilidade das amostras sensibilizadas através da radiação. Fonte: Yukihiro et al. (2003).

Em resumo, as características importantes do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ são as seguintes:

- Alta sensibilidade TL, cerca de 40-60 vezes maior que o LiF:Mg, Ti;
- Curva de emissão TL simples e bem definida, com pico TL em cerca de 190 °C;
- Armadilhas profundas que liberam elétrons em temperaturas por volta de 450, 850 °C e liberam buracos em cerca de 600 °C;
- Faixa de dose grande, linear entre 10^{-7} e 1 Gy;
- Baixo *fading* no escuro, menos de 5% ao ano;
- Número atômico efetivo (10,2) maior que o tecido (7,4), resultando numa forte dependência energética a baixas energias;
- Temperatura do pico e intensidade TL dependem da taxa de aquecimento. O aumento da taxa de aquecimento resulta numa diminuição da sensibilidade;
- Sensível à luz visível, porém a perda de sinal sob luz com 150 lx de intensidade durante um minuto é menor que 3%;
- Sensível à luz ultravioleta (UV). A exposição a comprimentos de onda menores que 300 nm excita opticamente os centros de cor, produzindo efeito semelhante à irradiação com raios-X ou gama;
- Supralinearidade da emissão TL para doses absorvidas acima de 1 Gy.

2.2.2 Modelos termoluminescentes do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$

Apesar do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ ser um importante material dosimétrico, ele apresenta algumas características anômalas conforme descritas na seção anterior. Para esclarecer essas propriedades, vários trabalhos vêm sendo publicados propondo diferentes modelos teóricos, entre os quais se destacam os seguintes trabalhos: Milman et al. (1998a), Milman et al. (1998b), Kristianpoller et al. (1998), Larsen (1999), Nikiforov et al. (2001), Kortov et al. (2002), Vincellér et al. (2002), Yukihiro et al. (2003), Kortov et al. (2006a), Kortov et al. (2006b), Yukihiro et al. (2006), Chen et al. (2006), Pagonis et al. (2007) e Edmund e Andersen (2007). Entre estes, o modelo proposto qualitativamente por Yukihiro et al. (2003) e complementado quantitativamente por Chen et al. (2006) e Pagonis et al. (2007), se destacou por apresentar uma boa concordância entre os efeitos anômalos observados e as previsões teóricas. Esses modelos baseiam-se na existência de armadilhas profundas e de Centros F, conforme será discutido a seguir.

A. Centros F

No Al_2O_3 , os Centros F são formados através da remoção de um íon O^{2-} da rede cristalina. Para compensar a perda desse íon, dois elétrons são aprisionados, o que resulta no chamado Centro F. Uma vacância de oxigênio com somente um elétron aprisionado é denominado um Centro F^+ . No $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, a substituição de íons de Al^{3+} por C^{2+} favorece a criação de Centros F^+ (AKSELROD et al., 1990; LARSEN, 1999), que atuam como centros de recombinação TL.

Trabalhos de Lee e Crawford (1979) por absorção óptica mostraram que a estrutura eletrônica do Centro F pode ser tratada como a de um átomo com dois elétrons. A Figura 13 mostra os esquemas dos níveis de energia associados aos Centros F e F^+ . O estado fundamental do Centro F pode ser descrito por uma configuração $1s^2$ que corresponde ao termo 1S . Os estados excitados $[\text{F}]^*$ são obtidos ao promover um dos elétrons para o nível $2s$ ou $2p$. Nessas configurações, os níveis de energia possíveis são simbolizados por termos singletos 1P , e tripletos 3S e 3P (RICHARDS; SCOTT, 1976; LEE; CRAWFORD, 1979).

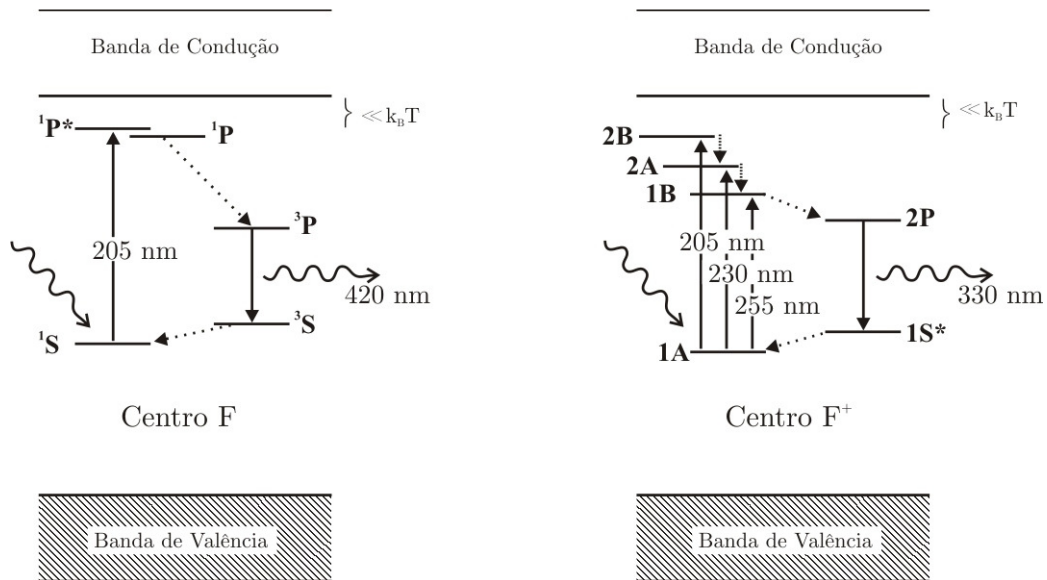


Figura 13: Esquemas dos níveis eletrônicos associados aos Centros F e F^+ . Fonte: Larsen (1999).

No espectro de absorção óptica, a transição $^1S \rightarrow ^1P$ foi relacionada à banda de absorção de 6,1 eV (205 nm), enquanto que a banda de emissão de 3 eV (420 nm) foi relacionada à transição $^3P \rightarrow ^3S$, conforme mostra a Figura 13 (LARSEN; 1999). Como a transição $^1P \rightarrow ^3P$ é uma transição entre singletos e tripletos, ela é, em princípio, proibida (RICHARDS; SCOTT, 1976). Na prática, no entanto, ela ocorre com um tempo de vida longo⁴, igual a 35 ms.

O Centro F é formado sempre que um Centro F^+ captura um elétron, conforme a seguinte equação:



onde $[F]^*$ representa o estado excitado do Centro F ($^1P^*$, na Figura 13), que retorna ao estado fundamental (1S) emitindo um fóton com 420 nm ($^3P \rightarrow ^3S$, na Figura 13).

No $Al_2O_3:C$, quando uma amostra irradiada é aquecida até 190 °C, a luz emitida possui comprimento de onda de 420 nm (AKSELROD et al., 1990) e com tempo de vida de 35 ms (MARKEY et al., 1995). Essas evidências indicaram que o mecanismo de emissão TL deve-se à emissão de luz após uma recombinação do Centro F^+ com um elétron, conforme descrito pela Equação (22).

Os Centros F^+ podem ser formados quando um Centro F captura um buraco, conforme a seguinte equação:



onde h^+ representa um buraco, $[F^+]*$ é um estado excitado do Centro F^+ e $h\nu_{325nm}$ representa um fóton emitido com comprimento de onda de 325 nm (LARSEN, 1999).

Nos Centros F^+ , os estados excitados $[F^+]*$ são descritos por uma configuração semelhante a uma configuração P , degenerada pelo campo do cristal em três energias, as quais foram denominadas $1B$, $2A$ e $2B$ (EVANS, 1995). Possui ainda as configurações denominadas $2P$, $1S^*$ e $1S$, conforme mostra a Figura 13.

⁴ O tempo de 35 ms é considerado longo comparado ao tempo de fluorescência, que é da ordem de 10^{-8} s.

Ao submeter uma amostra de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ à luz UV com comprimentos de onda de 205 (5,95 eV), 230 (5,4 eV) ou 255 nm (4,8 eV), são observados picos no espectro de absorção óptica, os quais foram associados às transições $1A \rightarrow 2B$, $1A \rightarrow 2A$ e $1A \rightarrow 1B$, respectivamente (SUMMERS, 1984; EVANS, 1995; AKSELROD et al., 1990).

Logo, a medida da absorção óptica à luz UV nesses comprimentos de onda pode ser usada para estimar a quantidade de Centros F^+ presentes na amostra. Como os Centros F^+ formam os centros de recombinação no óxido de alumínio, existe uma relação entre a sensibilidade das amostras à radiação e o coeficiente de absorção na banda do Centro F^+ . Através dessa ferramenta, Yukihiro et al. (2003) estudou a dinâmica da transferência de carga de três tipos de amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, definidas como D320, B1040 e Chip 101, após a irradiação com altas doses (>10 Gy), iluminação com luz UV ou *annealing* a diferentes temperaturas. A partir desse estudo, foi desenvolvido um modelo qualitativo para o $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ (YUKIHARA et al., 2003), que será descrito a seguir.

B. Modelo qualitativo do $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$

Yukihiro et al. (2003) propuseram o modelo para o $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, ilustrado na Figura 14, composto de cinco tipos de armadilhas: (a) pico dosimétrico principal (N), instável a cerca de 190 °C; (b) uma armadilha profunda de elétrons (M_e), instável à 900 °C; (c) uma armadilha profunda de buracos (M_h), instável à 600 °C; (d) o Centro F^+ , que atua como centro de recombinação; e (f) o Centro F, que atua como uma armadilha de buracos.

A exposição à radiação ionizante cria pares elétrons-lacuna representado pela Transição 1 na Figura 14. Elétrons liberados para a banda de condução podem: (a) ser capturados pela armadilha do pico dosimétrico principal N (Transição 2); (b) ser capturados pela armadilha profunda de elétrons M_e (Transição 3); (c) recombinar com um Centro F^+ (Transição 4) criando um Centro F excitado que emite um fóton com 420 nm ao retornar para o estado fundamental ($\text{F}^+ + e^- \rightarrow \text{F} + h\nu$); (d) recombinar com um buraco aprisionado nas armadilhas profundas de buracos M_h (Transição 7).

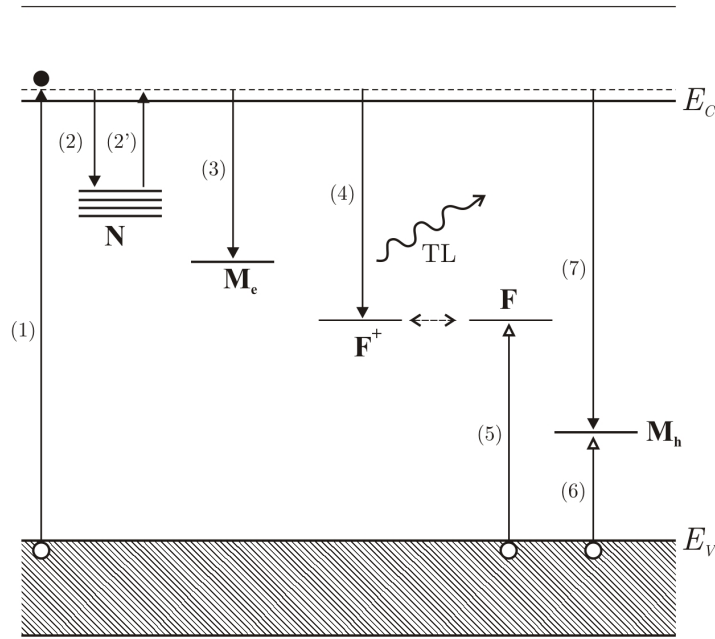


Figura 14: Esquema do modelo termoluminescente do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, segundo Yukihiro et al. (2003).

Portanto, ambas as armadilhas profundas M_e e M_h competem com as armadilhas do pico dosimétrico principal (N) durante a irradiação e a leitura TL do material. Quando M_e estão vazias, mais elétrons podem ser capturados, o que diminui a sensibilidade do material. Por outro lado, a sensibilidade do material aumenta quando M_e estão cheias, devido à diminuição da competição pelos elétrons.

As armadilhas para buracos M_h também contribuem para a diminuição da sensibilidade do material. Quando aumenta a quantidade de buracos aprisionados nos níveis M_h , mais elétrons recombinam (Figura 14 - Transição 7). Além disso, para cada buraco capturado em M_h , menos um Centro F deixa de ser convertido em Centro F^+ , através da reação $F + h^+ \rightarrow F^+$, o que diminui o número de centros de recombinação (YUKIHARA et al. 2003). Portanto, a diminuição da sensibilidade é uma consequência do aumento da ocupação das armadilhas profundas de buracos.

Quando as armadilhas profundas estão vazias e o material é irradiado, os elétrons na banda de condução são capturados pelas armadilhas em N, M_e e F^+ enquanto os buracos são capturados por M_h ou pelos Centros F. Neste caso, as reações $F^+ + e^- \rightarrow F$ e $F + h^+ \rightarrow F^+$ mantêm constante a concentração dos Centros F^+ . À medida que são preenchidas as armadilhas profundas, quando altas doses absorvidas são acumuladas, a diminuição da competição com as armadilhas do pico principal diminui, resultando em um pequeno aumento da sensibilidade do material observado experimentalmente (supralinearidade).

Para doses absorvidas maiores, as armadilhas de elétrons N e M_h começam a saturar enquanto as armadilhas de buracos continuam sendo preenchidas (YUKIHARA et al., 2003). As armadilhas em F^+ agora competem com as armadilhas em M_h pelos elétrons, produzindo uma diminuição da sensibilidade do material.

Ao aquecer o material a temperaturas de 900 °C observa-se experimentalmente um aumento da sensibilidade do material. Isso pode ser explicado pelo fato de que as armadilhas de buracos M_h tornam-se instáveis a 600 °C, liberando buracos que formam novos centros F^+ ($F + h^+ \rightarrow F^+$) e diminuindo a competição com os centros F^+ como mecanismo de recombinação dos elétrons. No entanto, quando ocorre aquecimento até 900-1000 °C, elétrons são liberados de M_e o que resulta num aumento da competição (M_e vazios) e diminuição da concentração de centros F^+ ($F^+ + e^- \rightarrow F$). Logo, a sensibilidade do material diminui.

C. Modelo quantitativo do $Al_2O_3:C$

Baseado nos trabalhos de Yukihiro et al. (2003), Chen et al. (2006) e Pagonis et al. (2007) apresentaram um modelo quantitativo para o óxido de alumínio que é representado na Figura 15. Este modelo, embora seja uma simplificação do modelo apresentado por Yukihiro et al. (2003), mantém suas principais características: (a) uma armadilha principal N, que dá origem a um pico TL na temperatura de 190 °C; (b) uma armadilha profunda de elétrons M_e ; (c) um centro de recombinação F/F^+ representando os Centros F e F^+ ; e (d) uma armadilha de buracos M_h .

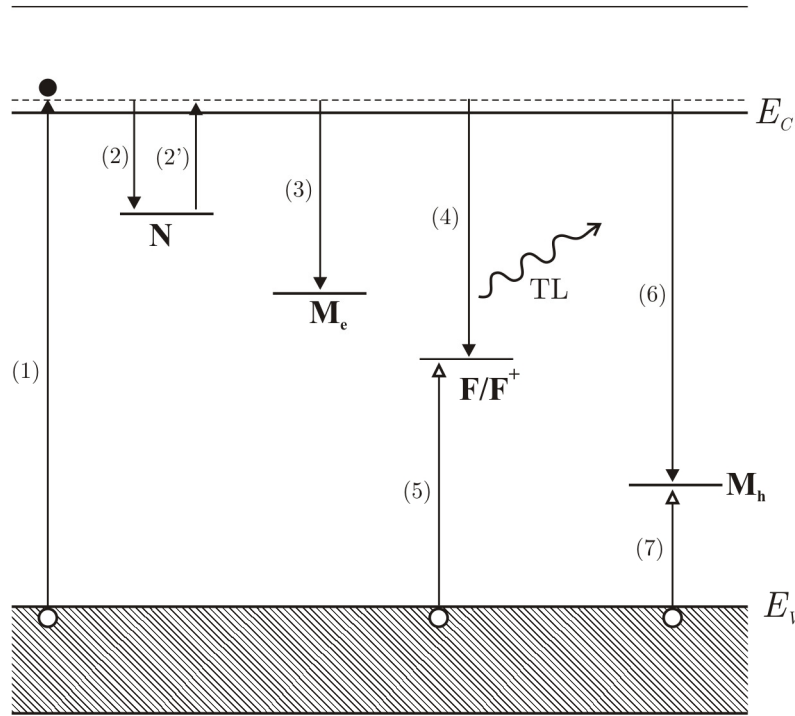


Figura 15: Esquema do modelo de bandas contendo o pico dosimétrico principal (N), uma armadilha profunda de elétrons (M_e), um centro de recombinação representando os Centros F e F^+ (F/F^+) e uma armadilha profunda e buracos (M_h). Fonte: Pagonis et al. (2007).

Neste modelo, há dois conjuntos de equações diferenciais que descrevem a cinética de transferência de carga entre as armadilhas e as bandas de condução e valência: o primeiro conjunto descreve a fase de irradiação da amostra enquanto que o segundo descreve a fase de leitura TL. As seguintes equações diferenciais descrevem o processo de transferência de portadores de carga nos níveis de energia do material durante o processo de irradiação:

a) Na armadilha N:

$$\frac{dn_1}{dt} = A_{n1}(N_1 - n_1)n_c \quad (24)$$

onde A_{n1} é o coeficiente de captura de elétrons na armadilha N; N_1 é a concentração de centros de buracos na mesma armadilha; n_1 é a concentração instantânea de elétrons em N; e n_c é a concentração de elétrons na banda de condução. O termo do lado direito da equação descreve o fluxo de elétrons associado à Transição 2 na Figura 15.

b) Na armadilha M_e :

$$\frac{dn_2}{dt} = A_{n2}(N_2 - n_2)n_c \quad (25)$$

onde A_{n2} é o coeficientes de captura de elétrons em M_e ; N_2 é a concentração de centros de elétrons nesta mesma armadilha; e n_2 é a concentração instantânea de elétrons em M_e . Neste caso, o termo do lado direito descreve o fluxo de elétrons entre a banda de condução e a armadilha profunda, associado à Transição 3 na Figura 15.

c) No Centro de recombinação F/F^+ :

$$\frac{dm_1}{dt} = -A_{m1}m_1n_c + B_1(M_1 - m_1)n_v \quad (26)$$

onde A_{m1} e B_1 são os coeficientes de captura de elétrons e buracos, respectivamente, das armadilhas F/F^+ ; m_1 é a concentração de buracos na armadilha F/F^+ em um dado instante de tempo; M_1 é a concentração de centros de buracos na armadilha F/F^+ ; e n_c e n_v são as concentrações de elétrons na banda de condução e de buracos na banda de valência, respectivamente. O primeiro termo do lado direito desta equação descreve o fluxo de elétrons associado à Transição 4 na Figura 15, enquanto o segundo termo do lado direito descreve o fluxo de buracos representado pela Transição 5 na Figura 15.

d) Na armadilha M_h :

$$\frac{dm_2}{dt} = -A_{m2}m_2n_c + B_2(M_2 - m_2)n_v \quad (27)$$

onde m_2 é a concentração instantânea de buracos em M_h ; M_2 é a concentração de centros de buracos na mesma armadilha; A_{m2} e B_2 são os coeficientes de captura de elétrons e buracos, respectivamente, em M_h . Neste caso, o primeiro termo do lado direito representa o fluxo de elétrons associados à Transição 6 na Figura 15, enquanto o segundo termo do lado direito descreve o fluxo de buracos associado à Transição 7 na mesma figura.

e) Na banda de condução:

$$\frac{dn_c}{dt} = X - A_{m1}m_1n_c - A_{m2}m_2n_c - A_{n1}(N - n_1)n_c - A_{n2}(N - n_2)n_c \quad (28)$$

onde X é a taxa de produção de pares elétron e buracos, durante a irradiação do material (Transição 1 na Figura 15).

f) Na banda de valência:

$$\frac{dn_v}{dt} = X - B_2(M_2 - m_2)n_v - B_1(M_1 - m_1)n_v \quad (29)$$

Durante a fase de leitura TL, as equações diferenciais que descrevem o fluxo de portadores de carga nas armadilhas N, M_e, F/F⁺ e M_h, respectivamente, são as seguintes:

$$\frac{dn_1}{dt} = -n_1se^{-E/k_BT} + A_{n1}(N_1 - n_1)n_c \quad (30)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = A_{n2}(N_2 - n_2)n_c \quad (31)$$

$$\frac{dm_1}{dt} = -A_{m1}m_1n_c \quad (32)$$

$$\frac{dm_2}{dt} = -A_{m2}m_2n_c \quad (33)$$

onde s é o fator de frequência; E é a energia de ativação da armadilha N; k_B é a constante de Boltzmann; T é a temperatura; e os demais termos mantêm suas definições anteriores. Neste caso, o fluxo de elétrons saindo da armadilha principal N é descrito pelo primeiro termo do lado direito da Equação (30), que é representado pela Transição 2' na Figura 15.

A intensidade TL é dada pela recombinação radiativa de elétrons no Centro F⁺ que pode ser descrito através da seguinte equação:

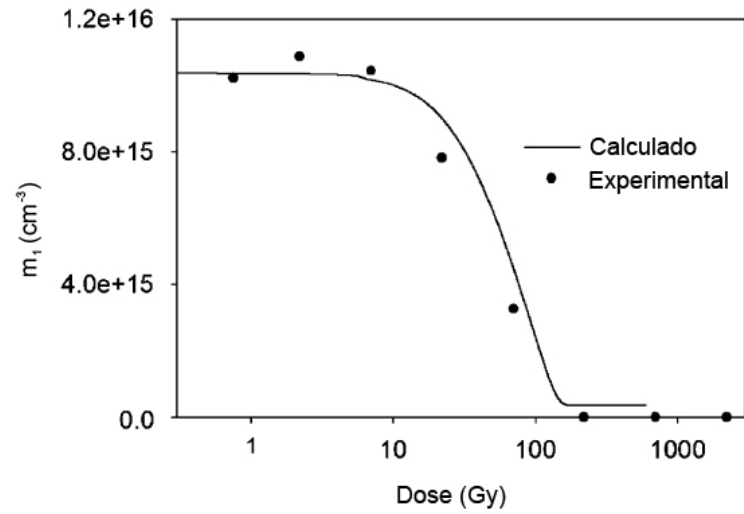
$$I_{TL}(T) = A_{m1}m_1n_c\eta(T) \quad (34)$$

onde $\eta(T)$ é a eficiência de emissão TL, que depende da temperatura e está relacionada com as probabilidades de transição radiativa P_t e não-radiativa P_{nr} através da seguinte equação:

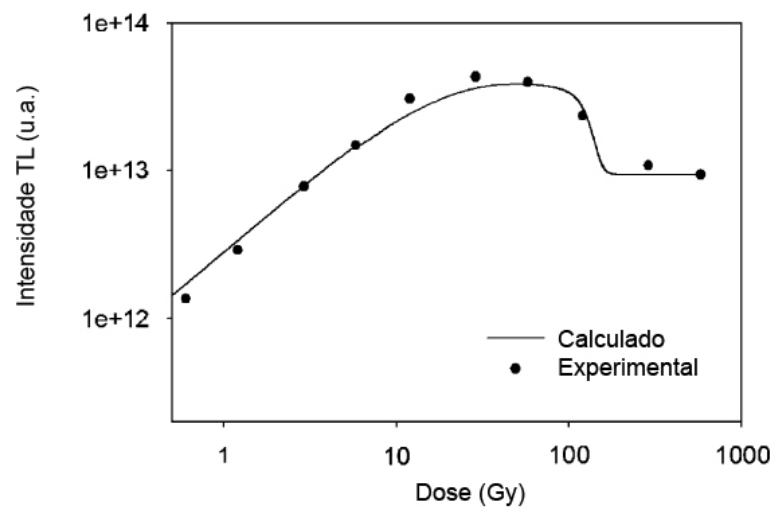
$$\eta(T) = \frac{P_t}{P_t + P_{nr}} \quad (35)$$

A partir das Equações (26) a (34), Pagonis et al. (2007) fizeram uma simulação da variação da resposta TL em função da dose de radiação. Os resultados encontrados para a intensidade TL em função da dose e para a concentração de buracos na armadilha m_I em função da dose são mostrados na Figura 16. Observa-se que para doses até cerca de 10 Gy, m_I permanece constante, o que resulta em uma relação linear entre a Intensidade TL e a dose. Entretanto, após 10 Gy, ocorre uma diminuição da concentração de buracos em m_I (Figura 16 - a) em decorrência do preenchimento de M_h . Isso significa que o número de Centros F^+ diminui e, conseqüentemente, é observada a sub-linearidade na curva de resposta TL em função da dose (Figura 16 - b).

Os autores então concluíram que o comportamento não-linear da curva de resposta TL em função da dose pode ser explicada através: (a) da competição entre o pico dosimétrico principal e as armadilhas profundas de elétrons e de buracos; e (b) das concentrações iniciais de portadores de carga nas armadilhas N , M_e , M_h e F/F^+ (PAGONIS et al., 2007).



(a)



(b)

Figura 16: Comparação entre os valores experimentais de Yukihiro et al. (2003) e o modelo teórico de Pagonis et al. (2007) para a concentração de buracos na armadilha N (m_i) e da intensidade TL em função da dose, para a amostra denominada Chip 101.

2.3 Métodos para a fabricação do óxido de alumínio

Conforme já mencionado, os cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ são produzidos pelos métodos de Czochralsky, Verneuil ou Stepanov, a partir do minério natural corundum ou corindo (Al_2O_3) liquefeito a altas temperaturas ($>2050\text{ }^\circ\text{C}$), sob uma atmosfera redutora e em alto vácuo (SUMMERS, 1984; AKSELROD et al., 1990). A principal desvantagem destas técnicas de crescimento de cristais está na necessidade da infra-estrutura de alta temperatura. A seguir serão descritos estes processos convencionais mais comuns de obtenção de óxido de alumínio para dosimetria ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$), assim como duas rotas de síntese alternativas: o processo anódico e a síntese por Combustão.

2.3.1 Métodos de crescimento de cristais

Um cristal é geralmente crescido a partir de uma solução contendo os elementos que formam a rede cristalina. Uma pequena amostra do cristal, chamada de semente, é colocada na solução. O cristal cresce à medida que os átomos da solução se agregam gradualmente à semente. Muitas vezes são necessárias altas temperaturas para liquefazer os compostos básicos do cristal. No caso do óxido de alumínio, os cristais são crescidos a uma temperatura de $2050\text{ }^\circ\text{C}$, a partir de sementes do mineral córidon (AKSELROD et al., 1993; BØTTER-JENSEN et al., 2003).

Dois métodos muito utilizados para o crescimento do óxido de alumínio são o de Bridgman e o de Czochralsky. No primeiro, uma semente é colocada na parte inferior de um recipiente contendo a solução derretida, conforme mostra a Figura 17-(a). O ponto principal desta técnica consiste em formar um gradiente de temperatura que solidifica a solução de baixo para cima. Monocristais de Al_2O_3 com até 30 cm podem ser obtidos por este método (SUMMERS, 1984).

No método de Czochralsky, ilustrado na Figura 17-(b), a semente é fixada na extremidade de uma haste em rotação. Esta haste é gradativamente puxada para cima, fazendo com o cristal solidifique em volta da semente. Através desta técnica geralmente são obtidos cristais de Al_2O_3 com 1 a 3 cm de diâmetro (SUMMERS, 1984).

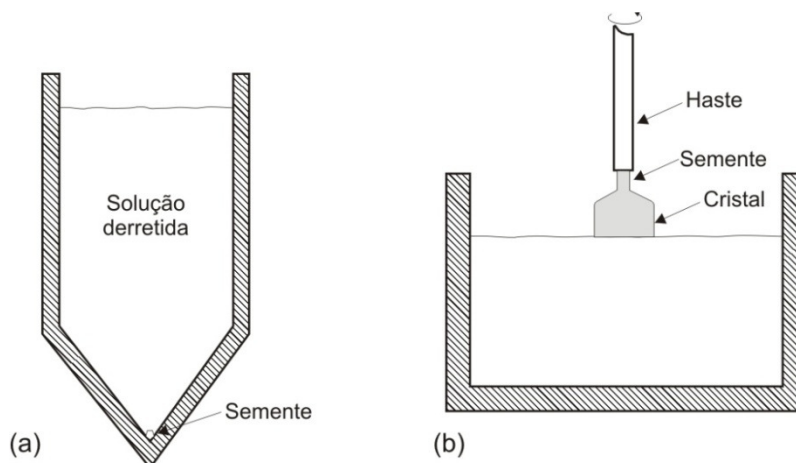


Figura 17: Esquema de crescimento de cristais pelo (a) método de Bridgman (estático) e (b) método de Czochralsky.

A produção de cristais de alta qualidade pelo método Czochralsky apresenta algumas dificuldades tais como, por exemplo, a necessidade de temperaturas acima de 2000 °C, em vácuo, a variação da estequiometria da solução ao longo do cristal e a correta determinação da velocidade de rotação e de suspensão da haste. Uma das principais limitações deste método é a falta de reprodutibilidade na fabricação dos dosímetros, uma vez que as propriedades dos cristais obtidos variam ao longo do seu comprimento, assim como de um cristal para outro (BRANDLE, 2004).

No caso dos cristais de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ para dosimetria TL, a falta de reprodutibilidade resulta as diferenças de sensibilidade e do número de picos TL. Akselrod e Akselrod (2002) atribuíram as diferenças de comportamento dos materiais denominados “estreito”, “largo” e “duplo”, às mudanças não-controláveis na quantidade de material dopante e às variações nas condições de crescimento dos cristais.

2.3.2 Síntese eletroquímica

A fabricação da alumina porosa, obtida pelo processo de oxidação eletroquímica do alumínio, sob uma diferença de potencial contínuo (processo anódico), é estudada há mais de 40 anos. Esta técnica apresenta como vantagem o seu baixo custo, uniformidade em grandes áreas e a possibilidade de obtenção de filmes finos com nanoporos profundos, muitas vezes utilizados como uma matriz para a fabricação de dispositivos com grande altura em relação à base, tais como, por exemplo, nano-tubos de carbono (KIM et al., 2003).

A anodização do alumínio é caracterizada, inicialmente, pela formação de uma camada de óxido sobre a superfície do alumínio conhecida como Camada Barreira, que diminui muito rapidamente a densidade de corrente elétrica para um dado valor de tensão de anodização. A formação desta fina camada de alumina, amorfa (AZEVEDO et al., 2006), contínua e compacta, constitui a primeira fase da anodização, conforme mostra o gráfico da Figura 18. Em seguida, pequenas ranhuras aparecem na superfície do óxido que aumentam gradativamente de tamanho, formando poros (fase II, no gráfico da Figura 18). Por fim, os poros atingem uma velocidade de crescimento constante, caracterizada por uma densidade de corrente em função do tempo aproximadamente constante (fase III, no gráfico da Figura 18). Nesta fase, a estrutura da alumina porosa é representada por um conjunto de células hexagonais, cada uma com um poro central perpendicular à base do substrato, conforme mostra a Figura 19 (THAMIDA; CHANG, 2002).

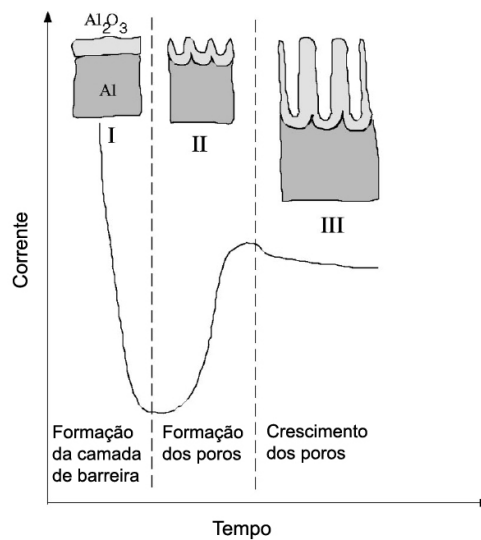


Figura 18: Gráfico de corrente versus tempo para uma oxidação do alumínio, a tensão constante e em solução ácida, nas três fases de formação dos poros. Fonte: Thamida e Chang (2002).

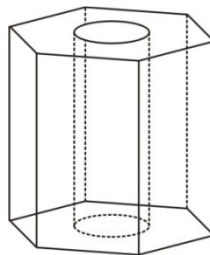


Figura 19: Esquema da estrutura hexagonal da alumina porosa.

Na prática, nem sempre são conseguidas estruturas hexagonais regulares em grandes áreas, ocasionando distorção dos tamanhos dos poros e posição aleatória. Masuda e Fukuda (1995) e Masuda et al. (1997a) obtiveram uma maior regularidade da estrutura celular da alumina porosa através da: (a) seleção de determinadas condições de fabricação (tensão, temperatura, eletrólito, pH); e (b) de um processo de oxidação feita em duas etapas. Este método tem-se tornado um procedimento padrão na fabricação da alumina porosa. Embora os protocolos de preparação da alumina porosa anodizada difiram bastante entre os autores, sua fabricação envolve geralmente a seguinte sequência de etapas:

- a) Limpeza superficial com desengraxante;
- b) Polimento mecânico ou eletroquímico;
- c) 1ª anodização da amostra (ou pré-oxidação);
- d) Remoção da camada de óxido formada;
- e) 2ª anodização da amostra;
- f) Proteção da camada superior de óxido com esmalte;
- g) Remoção do alumínio residual por oxidação;
- h) Abertura dos poros (perfuração da camada barreira);
- i) Remoção do esmalte de proteção.

A limpeza superficial com desengraxante das amostras de alumínio (99,99% de pureza ou 99,999%) são geralmente feitas em acetona (MASUDA et al., 1997a; YUAN et al., 2004; XU et al., 2003).

Após essa limpeza, alguns autores fazem o tratamento térmico das amostras a 500°C, sob uma atmosfera de nitrogênio, com o objetivo de uniformizar os grãos e obter condições mais homogêneas para crescimento dos poros (JESSENSKY et al., 1998).

Em seguida, realiza-se o polimento que pode ser mecânico (XU et al., 2003) ou eletroquímico (JESSENSKY et al., 1998; MASUDA et al., 1997a; YUAN et al., 2004; RAHMAN; YANG, 2003). A Tabela 1 resume as diferenças de metodologias encontradas na literatura para esta etapa inicial.

Tabela 1: Resumo dos procedimentos de preparação inicial das amostras, polimento e tratamento térmico encontrados na literatura.

Referência	Tratamento térmico	Limpeza inicial	Polimento eletroquímico
Rahman e Yang (2003)	Não	Acetona e etanol	Etanol e ácido perclórico 30:70 (v/v) por 4 min a 7 V
Jessensky et al. (1998)	500°C, em N ₂	Não	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ e H ₂ O, 4:4:2 (w/w)
Masuda et al. (1997a)	Não	Acetona	C ₂ H ₅ OH, 100 mA.cm ⁻² por 3 min
Yuan et al. (2004)	Não	Acetona por 12h + 3 min em ultra-som	NaOH, 3,0 M até formarem bolhas sobre a superfície
Xu et al. (2003)	Não	Acetona	Polimento mecânico com pasta de diamante

A primeira anodização é feita colocando-se a amostra em solução de ácido oxálico (H₂C₂O₄), sulfúrico (H₂SO₄) ou fosfórico (H₃PO₄) submetida a uma diferença de potencial constante (ou corrente constante). À tensão constante, dados experimentais mostram que a largura dos poros e a distância entre eles dependem linearmente do valor da tensão aplicada enquanto que a espessura da camada de óxido dependerá do tempo de duração do processo de anodização (THAMIDA; CHANG, 2002).

Na superfície, os poros estão distribuídos de forma aleatória e possuem tamanhos variados. Porém, em condições específicas, estruturas hexagonais compactas são formadas na parte inferior à camada de óxido, junto ao alumínio. Portanto, após uma *primeira anodização da amostra*, ao se retirar esta camada superficial de óxido, obtém-se sítios de nucleação hexagonais mais regulares e bem distribuídos, os quais servem de matriz para a segunda anodização. A camada de óxido formada na primeira anodização deve ser removida utilizando uma solução de ácido fosfórico e crômico (RAHMAN; YANG, 2003; YUAN et al., 2004; XU et al., 2003).

Uma metodologia alternativa antes da *primeira anodização da amostra*, introduzida por Masuda et al. (1997b), consiste em prensar uma matriz de pontos convexos sobre o alumínio para formar sítios para o crescimento dos poros. A matriz utilizada, feita de SiC, foi obtida por um processo convencional de litografia com feixe de elétrons. A Figura 20 mostra a estrutura celular da alumina anodizada obtida no mesmo material com e sem o tratamento da superfície do alumínio.

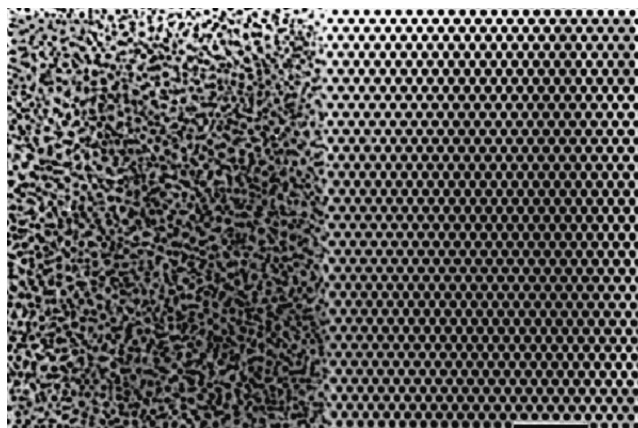


Figura 20: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de um material onde metade (B) foi marcada por uma prensa de pontos convexos, enquanto a outra metade não foi utilizada prensa (A). Fonte: Masuda et al. (1997b).

A segunda etapa de anodização da amostra é geralmente feita em solução de ácido oxálico sob uma diferença de potencial (ddp) que geralmente varia entre 20 e 80 V, como mostra a Tabela 2. Os parâmetros que favorecem uma maior regularidade das células hexagonais, como a mostrada na Figura 20 (lado B), são: (a) tensão de 40 V, (b) concentração de ácido oxálico 0,3 M, (c) tempos longos e (d) amostra resfriada e sob agitação magnética (JESSENSKY et al., 1998; MASUDA et al., 1997a).

Tabela 2: Resumo dos protocolos de anodização encontrados na literatura.

	Referência	Eletrólito / Concentração	Agitação	Tempo	Temperatura	Tensão
1	Rahman e Yang (2003)	H ₂ C ₂ O ₄ / 0,3M	n.i.	1,5 min	n.i.	55 V
2	Jessensky et al. (1998)	H ₂ C ₂ O ₄ / 0,3M	Sim	2 a 4 dias	1 °C	30, 40 e 60 V
3	Yuan et al. (2004)	H ₂ C ₂ O ₄ / 0,5M	Sim	4 h	15 °C	20-80 V
4	Xu et al. (2003)	H ₂ C ₂ O ₄ / n.i.	n.i.	12 h	15 °C	40 V

n.i.= não informado.

As etapas seguintes visam a remover o alumínio não-oxidado restante e perfurar a camada de óxido (camada barreira) na superfície inferior da membrana. Após a segunda anodização, o substrato restante de alumínio é removido com uma solução de HgCl₂ saturado. Para proteger a face oposta (alumina) Xu et al. (2003) usaram esmalte de unha. A perfuração da camada barreira é geralmente feita usando uma solução de ácido fosfórico (JESSENSKY et al., 1998; XU et al., 2003).

Uma alternativa às etapas de *remoção do alumínio restante e perfuração da camada barreira*, utilizada por Yuan et al. (2004), consiste em submeter a amostra a uma diferença de potencial 5V maior que a utilizada para a anodização, durante um intervalo de tempo curto (3s). As principais etapas da fabricação são resumidas na Figura 21.

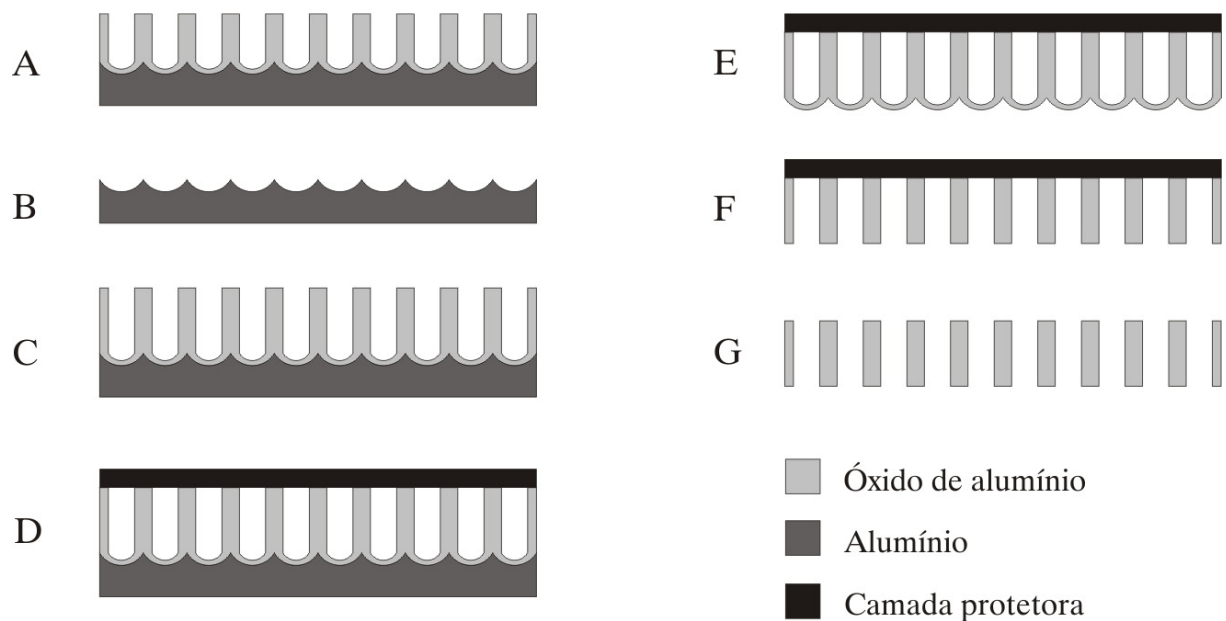


Figura 21: Esquema das principais etapas do processo de fabricação da alumina porosa: A) pré-oxidação; B) remoção da primeira camada de óxido; C) segunda oxidação anódica; D) deposição de uma camada protetora; E) remoção do alumínio residual; F) remoção da camada barreira; G) remoção da camada protetora.

2.3.3 Síntese por combustão

Outro importante método de fabricação de materiais, cujo estudo sistemático foi iniciado a partir do início da década de 1970, é a Síntese por Combustão (MERZHANOV; BOROVINSKAYA, 1972). A Síntese por Combustão refere-se a todas as reações que envolvem a fabricação de materiais através de reações auto-sustentáveis. Esta rota de síntese baseia-se na utilização do calor produzido pela reação exotérmica de oxi-redução para a obtenção de materiais cristalinos, homogêneos e multicomponentes, podendo ter dimensões de grãos com dimensões nanométricas. As temperaturas atingidas durante a combustão variam entre 1500 e 3500 °C, dependendo dos materiais envolvidos (MERZHANOV; BOROVINSKAYA, 1972), o que possibilita a fabricação de compostos e em fases cristalinas que só seriam obtidos com a utilização de fornos de altas temperaturas. Alguns dos materiais

sintetizados por esse método são mostrados na Tabela 3. Esses materiais têm sido utilizados como abrasivos, ferramentas de corte, semicondutores, pigmentos, materiais refratários, jóias sintéticas (rubi), sensores de oxigênio, lasers, fósforos azuis usados em monitores de televisão, eletrólitos para baterias, componentes de cimento, etc. (PATIL et al., 2002).

Tabela 3: Alguns materiais produzidos pelo método de combustão (MERZHANOV; BOROVINSKAYA, 1972; MOORE; FENG, 1995; MINAMI, 2000; PATIL et al., 2002; HIRATA et al., 2005).

Aluminas	Al_2O_3 ; M: Al_2O_3 (M = Pt^0 , Pd^0 , Au^0 , Ag^0 , Cr^{3+} , Co^{2+} , Eu^{3+}); Ni^{2+} : $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$
Alumiatos	M: Al_2O_4 (M = Mg, Zn, Co, Ca ou Ni)
Boretos	CrB ; HfB_2 ; NbB ; NbB_2 ; TaB_2 ; TiB ; TiB_2 ; LaB_6 ; MoB ; MoB_4 ; Mo_2B ; WB ; W_2B_5 ; WB_4 ; ZrB_2 ; VB ; V_3B_2 ; VB_2
Carbetos	TiC ; ZrC ; HfC ; NbC ; SiC ; Cr_3C_2 ; B_4C ; WC ; TaC ; Ta_2C ; VC ; Al_4C ; Mo_2C
Carbonitritos	TiC-TiN ; NbC-NbN ; TaC-TaN ; ZrC-ZrN
Carbetos cementados	TiC-Ni ; TiC-(Ni, Mo) ; WC-Co ; $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-(Ni, Mo)}$
<i>Chalcogenides</i>	MgS ; NbSe_2 ; TaSe_2 ; MoS_2 ; MoSe_2 ; WS_2 ; WSe_2
Compósitos	$\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\text{TiC-Al}_2\text{O}_3$; $\text{B}_4\text{C-Al}_2\text{O}_3$; $\text{TiN-Al}_2\text{O}_3$; TiC-TiB_2 ; $\text{MoSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\text{MoB-Al}_2\text{O}_3$; $\text{Cr}_2\text{C}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$; $6\text{VN-5Al}_2\text{O}_3$; $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-2Nb}$; $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$; $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$; Al_2TiO_5
Compostos Binários	$\text{TiB}_2\text{-MoB}_2$; $\text{TiB}_2\text{-CrB}_2$; $\text{ZrB}_2\text{-CrB}_2$; TiC-WC ; TiN-ZrN ; $\text{MoS}_2\text{-NbS}_2$; $\text{WS}_2\text{-NbS}_2$
<i>Garnets</i>	Cr^{3+} : $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ YAG laser; Nd^{3+} : $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$; Eu^{3+} : $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
Hexa-aluminatos	Eu^{2+} : $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$; $\text{Tb}^{3+}\text{Ce}^{3+}$: $\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$
Hidretos	TiH_2 ; ZrH_2 ; NbH_2 ; CsH_2 ; PrH_2 ; IH_2
Intermetálicos	NiAl ; FeAl ; NbGe ; NbGe_2 ; TiNi ; CoTi ; CuAl
Nitritos	Mg_3N_2 ; BN ; AlN ; SiN ; Si_3N_4 ; TiN ; ZrN ; HfN ; VN ; NbN ; Ta_2N ; TaN
Silicatos	TiSi_3 ; Ti_5Si_3 ; ZrSi ; Zr_5Si_3 ; MoSi_2 ; TaSi_2 ; Nb_5Si_3 ; NbSi_2 ; WSi_2 ; V_5Si_3

A partir do final da década de 1980, foram desenvolvidas técnicas de combustão para a preparação de óxidos que utilizavam soluções como reagentes iniciais (KINGSLEY; PATIL, 1998). Esse método utiliza metais na forma de nitrato como oxidante e um combustível como redutor, tais como a uréia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) ou hidrazina (N_2H_4). As vantagens desta rota de síntese incluem: (1) maior uniformidade dos produtos finais já que os reagentes iniciais são misturados em nível molecular; (2) alta pureza e cristalinidade devido às altas temperaturas envolvidas; (3) favorecimento da síntese de grãos com dimensões nanométricas devido ao tempo de duração curto aliado à formação de gases durante a combustão que inibem o crescimento das partículas (MUKASYAN et al., 2007).

A escolha do material utilizado como combustível tem-se mostrado ser específica para cada classe de óxidos. Por exemplo, uréia é mais indicado na obtenção da alumina e óxidos relacionados; carbohidrazina para zircônio e óxidos relacionados; glicina para cromo e óxidos relacionados; oxalil-dihidrazina para óxido de ferro e ferrita; e tetra-formal-tri-azina para TiO e óxidos relacionados (PATIL et al., 2002). Na síntese por combustão o combustível tem basicamente duas funções: (a) fornecer o carbono e o hidrogênio que formarão CO e OH na combustão, liberando calor; (b) formam complexos com os íons metálicos que facilitam a mistura homogênea dos cátions na solução (PATIL et al., 2002).

Escolhido o tipo de combustível, deve-se calcular a proporção entre a quantidade de material oxidante e combustível para haver uma máxima liberação de energia na reação. Esse cálculo é empiricamente estabelecido através do balanceamento das valências do material oxidante (O) e combustível (C). A Figura 22 mostra a temperatura máxima obtida para com diferentes valores de razão C/O em um sistema onde o combustível é a glicina e o material oxidante é o nitrato férrico. Conforme pode ser observado, a energia fornecida pela reação exotérmica será máxima quando a razão C/O for igual a 1. Uma razão $\text{C/O} < 1$ resultará ou na ausência de combustão ou na combustão incompleta devido à falta de combustível. Por outro lado, uma relação $\text{C/O} > 1$ significa que há um excesso de combustível que pode resultar na formação de resíduos de matéria orgânica na mistura final.

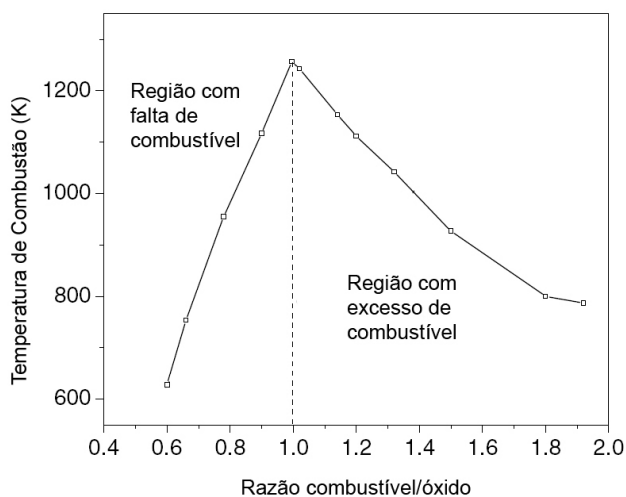
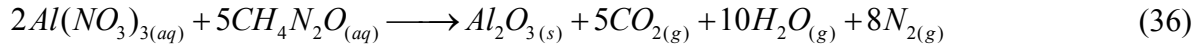


Figura 22: Temperatura máxima da combustão em função da razão C/O para a combustão do nitrato férrico em glicina. Fonte: MUKASYAN et al. (2007).

Por exemplo, para calcular as quantidades necessárias de material oxidante e combustível para a reação de combustão do nitrato de alumínio com uréia, calculam-se as valências dos reagentes envolvidos a partir da equação estequiométrica:



onde os cálculos das valências do nitrato de alumínio e da uréia serão dados por:

$$Al^{+3}(N^0O_3^{-2})_3 : \begin{cases} 1Al^{+3} = +3 \\ 3N^0 = 0 \\ 9O^{-2} = -18 \\ Total = -15 \end{cases} \quad (37)$$

$$C^{+4}H_4^{+1}N_2^0O^{-2} : \begin{cases} 1C^{+4} = +4 \\ 4H^{+1} = +4 \\ 2N^0 = 0 \\ 1O^{-2} = -2 \\ Total = +6 \end{cases}$$

Logo, a razão entre o número de moles de nitrato de alumínio para o número de moles de uréia será igual a $15/6 = 2,5$. Portanto, são necessários 2,5 moles de uréia para cada mol de nitrato de alumínio para obter uma relação C/O = 1, onde haverá uma máxima energia liberada na combustão (MINAMI, 2000).

Uma vez misturados os reagentes, deve ser feita uma ignição da reação. Para isso, geralmente os reagentes são colocados em um forno a baixa temperatura (<500°C) ou em um forno microondas, à pressão atmosférica ambiente (GEDEVANISHVILI et al., 1999). A reação de combustão pode também ser iniciada por incidência de radiação laser, fluxo radiante, resistência elétrica, faísca, entre outras (MOORE; FENG, 1995). A Figura 23 mostra um gráfico típico da temperatura em função do tempo para uma reação de combustão com ignição através do aquecimento em um forno a 400 K. Neste caso, é observado um primeiro estágio onde a temperatura permanece constante com duração de 2 a 5 min durante a qual ocorre a evaporação de água. Em seguida, é observado um aumento brusco da temperatura até um valor T_{max} (~1500 °C) atribuída à reação exotérmica entre o combustível e os produtos da

decomposição do nitrato (MUKASYAN et al., 2007). O resultado é um pó com volume que geralmente é muitas vezes maior que a solução inicial.

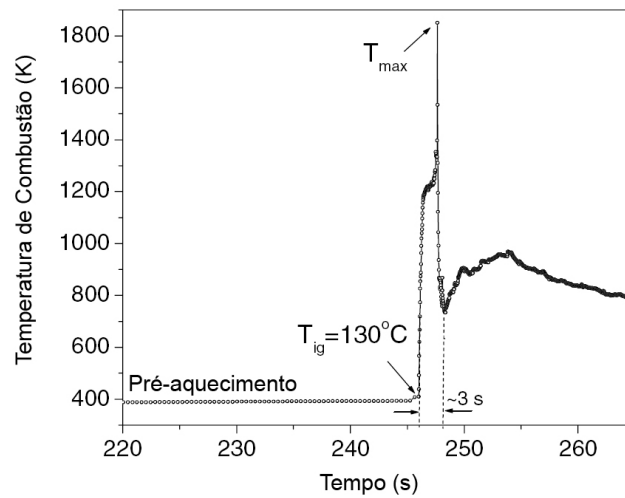


Figura 23: Perfil da temperatura em função do tempo para uma reação de combustão do nitrato férrico em glicina. A reação de combustão tem início quando a temperatura atinge os 130 °C e duração de cerca de 3 s. Fonte: MUKASYAN et al. (2007).

3 METODOLOGIA

As amostras de óxido de alumínio foram obtidas através de duas rotas de síntese: o método eletroquímico e o da combustão. Neste Capítulo, descreve-se os materiais e as metodologias utilizados, primeiro, para a fabricação pelo método eletroquímico e, segundo, pelo método da combustão (3.1). Em 3.2, são descritos os procedimentos para a irradiação e leitura termoluminescente e, em 3.3 e 3.4, os procedimentos para uma caracterização dos principais fatores de produção que interferem na resposta TL das amostras produzidas pela anodização (3.3) e combustão (3.4).

3.1 Preparação das amostras

3.1.1 Método Eletroquímico

No método eletroquímico, as amostras de óxido de alumínio foram fabricadas a partir de uma folha de alumínio com pureza de 99,99% e com 0,5 mm de espessura (MERCK). Após cortar a folha de Al em uma tira com dimensões de 20 x 10 mm, foram realizadas as seguintes etapas: (a) a preparação da superfície de alumínio; (b) a anodização em uma célula eletroquímica e (c) o tratamento térmico.

A preparação da superfície de Al foi efetuada em três etapas: (a) desengraxe da amostra de alumínio; (b) decapagem e neutralização; e (c) polimento eletroquímico. O desengraxe da superfície consiste na remoção de gordura ou outros resíduos da superfície do alumínio. Para isso, a folha de Al foi colocada em um béquer com acetona e agitada em ultrassom por cerca de 20 min e, em seguida, lavada com água destilada.

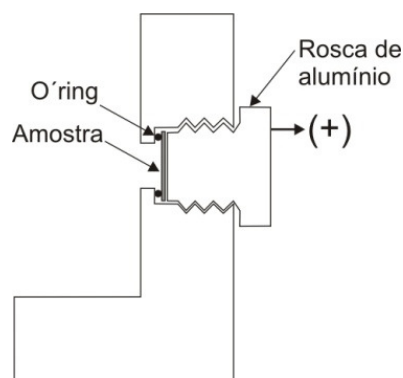
A decapagem é a remoção da camada de óxido de alumínio nativo formada na superfície do alumínio pelo contato da amostra com o ar. Para a sua realização, preparou-se primeiro uma solução com concentração de 5% de hidróxido de sódio que foi aquecida a 60°C. A folha de alumínio foi, então, mergulhada nesta solução por um intervalo de tempo de aproximadamente 3 min, e em seguida lavada em água destilada em abundância. Para neutralizar o hidróxido de sódio, a folha de Al foi mergulhada por mais alguns minutos em ácido nítrico e novamente lavada com água destilada.

A etapa seguinte consistiu em polir eletroquimicamente a superfície da amostra. Para tanto, a folha de alumínio foi conectada ao pólo positivo de uma fonte de tensão constante de 7V (DAWER, modelo FC-3005D) e colocada em um béquer contendo uma solução de etanol e ácido perclórico 30:70 (v/v). Uma barra de grafite foi colocada no centro do béquer, conectada ao pólo negativo da mesma fonte de tensão. Ao ligar esta fonte, inicia-se o polimento eletroquímico que durou cerca de 3 a 4 min. A solução foi mantida sob agitação utilizando um agitador magnético.

A anodização do alumínio polido foi efetuada em uma célula eletroquímica confeccionada em acrílico e aço inox, mostrada na Figura 24 (a). Esta célula consiste de um recipiente quadrado com quatro furos laterais, contendo uma solução de ácido no seu interior. As amostras foram posicionadas nos furos laterais e fixadas por meio de um parafuso de aço inox conforme indicado pelo esquema da Figura 24 (b), e conectado ao pólo positivo (anodo) de uma ou mais fontes de tensão constante ligadas em série (DAWER, modelo FC-3005D e MINIPA, modelo MPC-303DI). Um bastão de grafite, posicionado no centro da célula, foi conectado ao pólo negativo (catodo) da fonte de tensão. A célula eletroquímica foi então preenchida com ácido oxálico que, conforme mostraram estudos anteriores (Azevedo et al., 2006), é o ácido mais indicado para a obtenção de dosímetros para radiação ionizante. Todas as anodizações foram feitas à temperatura ambiente e sob agitação através de um agitador magnético.



(a)



(b)

Figura 24: (a) Célula de anodização utilizada para a confecção das amostras. (b) Esquema do mecanismo de rosca utilizado para prender a amostra.

Após a anodização, foram obtidas pequenas pastilhas com 6 mm de diâmetro, conforme mostra a Figura 25. Por fim, as amostras foram tratadas termicamente a uma temperatura de 600 °C por 4 h. Neste trabalho, só foi efetuada uma anodização uma vez que a finalidade das amostras era para dosimetria, sem necessidade, portanto, de poros bem definidos. Além disso, não foi retirado o alumínio remanescente na base inferior das amostras, pois dessa forma é maior a sua resistência mecânica, facilitando a manipulação.



Figura 25: Foto de três amostras típicas de Al₂O₃:C obtida pelo método eletroquímico.

3.1.2 Método de Combustão

O método anterior, da anodização, foi utilizado para obter amostras de óxido de alumínio que apresentaram resposta termoluminescente linear com a dose absorvida no ar⁵ de radiação gama. Este método, no entanto, apresenta algumas dificuldades tais como: (a) necessidade de etapas iniciais de limpeza que consomem tempo; (b) tempo de fabricação longo (cerca de 18 h por amostra); (c) o óxido de alumínio obtido é amorfo; e (d) as amostras têm espessura máxima da ordem de centenas de microns (ABAL, 1996).

Devido a estas limitações passou-se a utilizar o método da combustão para produzir amostras. Este método possibilita a obtenção de quantidades de material suficiente para várias pastilhas em um intervalo de tempo inferior a uma hora. Além disso, vários outros materiais dopantes, além do carbono, podem ser incorporados, tais como magnésio, térbio, európio, silício, etc., conforme pode ser constatado a seguir.

Através do método da Combustão foram fabricadas as amostras de Al₂O₃ a partir da mistura de nitrato de alumínio (Al(NO₃)₃.9H₂O), uréia e um material dopante conforme lista a Tabela 4. As quantidades de nitrato de alumínio e de uréia utilizadas foram, respectivamente,

⁵ Conforme já mencionado, por brevidade, neste trabalho o termo *dose absorvida no ar* será referido como *dose*.

2,0 e 0,8 g para todas as amostras. Nestas proporções, a razão entre o número de moles de nitrato de alumínio para o número de moles de uréia é igual a 2,5, obtendo-se, assim, uma relação C/O = 1 que resulta na máxima energia liberada na combustão.

Já a quantidade do material dopante foi calculada de forma a se obterem as concentrações indicadas na Tabela 4, calculadas com relação ao número de moles de alumínio no reagente.

Tabela 4: Composição e concentração percentual dos materiais dopantes em relação ao número de moles de alumínio.

Materiais utilizados como dopante	Concentração (mol %)
Nitrato de magnésio (Mg)	1,0%
Ácido silícico (Si)	0,5%
Nitrato de európio (Eu)	0,5%
Nitrato de európio-nitrato de magnésio (Eu-Mg)	0,5% - 1%
Nitrato de európio- ácido silícico (Eu-Si)	0,5% - 0,5%
Nitrato de térbio (Tb)	0,13%
Nitrato de térbio- nitrato de magnésio (Tb-Mg)	0,13% - 1%

Uma vez misturados os reagentes, o excesso de água foi evaporado em uma chapa de aquecimento por 10 a 20 min até obter-se uma solução pré-combustão na forma de gel. Esta solução foi transferida para um forno pré-aquecido a 500 °C, como mostra a Figura 26. Em poucos segundos, iniciou-se uma liberação de gases formando uma solução com muitas bolhas, mostrada na Figura 26 (item a). Após alguns minutos a solução entra em combustão (Figura 26, item b) produzindo um pó branco poroso com volume muito maior que a solução inicial (Figura 26, item c).

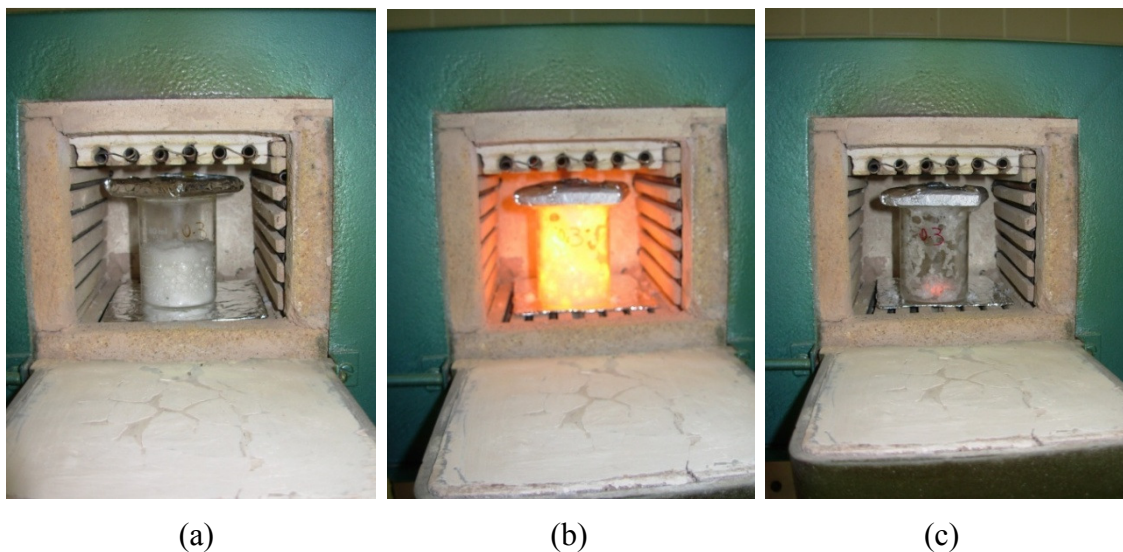


Figura 26: Fotos das três etapas de combustão após transferir a solução para o forno pré-aquecido a 500°C: (a) evaporação do excesso de água, (b) reação de combustão e (c) pó resultante.

Após a combustão, as amostras foram compactadas na forma de pastilhas de 6 mm de diâmetro e espessura entre 1,5 e 2 mm. A força de compressão utilizada foi de 2.000 kgf (aproximadamente 20.000 N). A Figura 27 mostra a foto de duas pastilhas após a compactação. Não foi observada nenhuma correlação entre a espessura de material e a sensibilidade TL, o que provavelmente se deve ao fato de que as amostras são opacas à luz e, portanto, apenas uma pequena profundidade além da superfície do material contribui para o sinal termoluminescente.

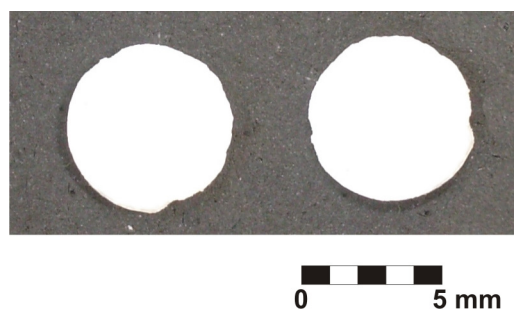


Figura 27: Foto de duas amostras de Al_2O_3 dopadas com Tb produzidas pelo método da combustão.

Após a compactação, as amostras foram colocadas sobre uma placa de alumina e tratadas termicamente a diferentes temperaturas de sinterização, entre 600 °C e 1500 °C, no ar.

3.2 Irradiação e leitura termoluminescente

As irradiações foram efetuadas no Laboratório GamaLab (DEN/UFPE) utilizando radiação gama do Co-60 do Irradiador nº II, que possui uma fonte de Co-60 com taxa de dose absorvida no ar igual a 5,8 Gy/h, em abril de 2008. Como a taxa de dose do Irradiador nº II é baixa, para obter valores de dose absorvida no ar maiores que 10 Gy, foi utilizado o Irradiador Gammacell 220 Excel, do Laboratório GamaLab, com taxa de dose igual a 8,7 kGy/h em abril de 2008. Em ambos os casos, as pastilhas foram encapsuladas em plástico opaco preto e posicionadas no irradiador imediatamente atrás de uma placa de acrílico com aproximadamente 5 mm de espessura para garantir a condição de equilíbrio eletrônico.

As leituras termoluminescentes foram feitas em uma leitora TL Harshaw-Bicron, modelo 3500, equipada com uma fotomultiplicadora Hamamatsu R6094, cuja eficiência é máxima nos comprimentos de onda em torno de 420 nm, conforme mostra o gráfico da Figura 28. O software de aquisição utilizado foi o NET-REMS, do mesmo fabricante da leitora TL, em conjunto com um software desenvolvido pelo Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes do Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco (LMRI - DEN/UFPE) para converter o arquivo obtido pelo NET-REMS para Microsoft Excel. As leituras TL foram todas feitas no escuro ou sob luz vermelha.

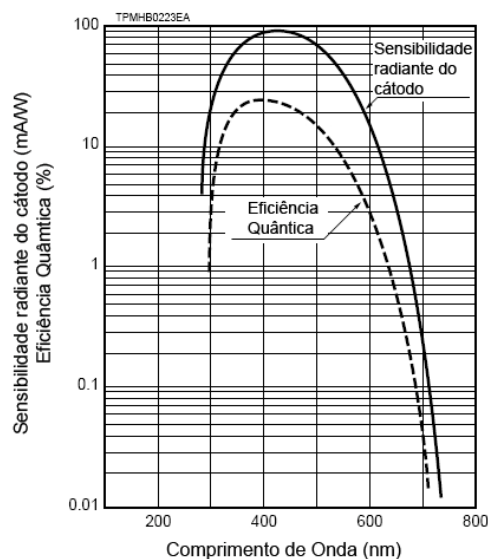


Figura 28: Curva de eficiência do tubo fotomultiplicador Hamamatsu modelo R6094. Fonte: HAMAMATSU (1996).

Entre as leituras TL, as amostras foram tratadas termicamente em um forno PTW, modelo TLDO, usado para o tratamento de dosímetros tipo TLD-100 (LiF:Mg,Ti), que possui um programa com dois patamares consecutivos, o primeiro a 400 °C durante 2 h e o segundo a 100 °C durante 2 h.

Os resultados das leituras TL foram analisados através da Sensibilidade Relativa, em relação à amostra mais sensível do conjunto em estudo, calculada a partir da Sensibilidade de cada amostra.

A Sensibilidade é definida como o coeficiente de inclinação da reta de ajuste linear aos pontos no gráfico da área do pico dosimétrico (em nanocoulombs) versus o valor da dose no ar (em grays). A partir desses valores é calculada a Sensibilidade Relativa, parâmetro adimensional, que é o valor normalizado de cada valor de Sensibilidade pelo maior valor da Sensibilidade obtido no conjunto sob estudo.

3.3 Caracterização das amostras produzidas por anodização

3.3.1 Curva característica de emissão TL (*glow curve*)

Para o estudo da curva característica de emissão TL em função da dose, foram produzidas amostras pelo método eletroquímico conforme a metodologia descrita na Seção 3.1.1, com os seguintes parâmetros de anodização: (a) concentração de ácido oxálico igual a 0,15 M; (b) tensão de anodização igual a 40 V; (c) tempo de anodização igual a 2 h; e (d) tratamento térmico a 600 °C por 4 h.

Cada amostra foi irradiada no Irradiador n° II com valores de dose entre 1 e 4 Gy. As leituras TL foram efetuadas no intervalo entre 120 e 320 °C, com taxa de aquecimento de 10°C/s.

3.3.2 Efeito da taxa de aquecimento na resposta TL

Para avaliar o efeito da taxa de aquecimento da leitura TL na área sob o pico principal, foi selecionada uma amostra fabricada com: (a) tensão de anodização de 120 V; (b) concentração de ácido igual a 0,10 M; (c) tempo de anodização de 300 min; e (d) tratamento térmico a 600 °C por 4 h.

A pastilha anodizada foi irradiada com radiação gama de Co-60 no Irradiador nº II com o valor de dose ar de 6 Gy. A leitura TL foi feita na leitora Harshaw-Bicron entre 50 e 400 °C, com taxa de aquecimento igual a 10 °C/s. As amostras foram então tratadas a 400 °C no forno PTW e o mesmo procedimento repetido para as taxas de aquecimento de 5 e 2 °C/s.

A partir destes dados, foram estimados os valores da energia de ativação associada ao pico TL principal (~190 °C) e do fator de frequência s . Para tanto, registrou-se os valores da temperatura do pico dosimétrico T_m obtidos com as taxas de aquecimento de 2, 5 e 10 °C/s. Em seguida, foi feito o gráfico de $\ln(T_m^2/\beta)$ versus $1/T_m$, de onde foi obtido o valor de E a partir do coeficiente angular da reta de ajuste linear aos pontos, multiplicado pela constante de Boltzmann. Uma vez obtido o valor da Energia de Ativação, foi calculado o valor do fator de frequência s , igualando o valor encontrado da extrapolação de $1/T_m = 0$ a $\ln(sk_B/E)$.

3.3.3 Resposta TL em função dos parâmetros de fabricação

A resposta TL em função da dose depende de vários parâmetros de fabricação, entre eles, a concentração de ácido oxálico, a tensão e o tempo de anodização. A seguir serão apresentados os métodos para avaliação da resposta TL em função destes parâmetros.

A. Efeito da concentração molar de ácido oxálico

A influência da concentração do ácido oxálico na sensibilidade TL foi estudada utilizando um conjunto de amostras produzidas com a mesma tensão de anodização, de 40 V, e mesmo tempo de anodização, igual a 4 h, porém com diferentes valores de concentração de ácido oxálico, iguais a: 0,05, 0,08, 0,10, 0,15, 0,30 e 0,60 M. Após a anodização, as amostras foram tratadas termicamente a uma temperatura de 600 °C por 2 h.

Cada amostra foi irradiada no Irradiador nº II com valor de dose igual a 0,4 Gy e feitas medidas na leitora de TLD Harshaw-Bicron com taxa de aquecimento igual a 5 °C/s. As amostras foram tratadas termicamente no forno PTW e procedimento repetido para outros valores de dose entre 1,5 e 4,5 Gy. Em seguida, foram calculados os valores de Sensibilidade Relativa para cada amostra a partir dos gráficos de resposta TL (área) em função da dose,

conforme definido na Seção 3.2. A análise dos resultados foi feita através do gráfico da Sensibilidade Relativa em função da concentração de ácido oxálico.

B. Efeito da tensão de anodização

Para avaliar a resposta dosimétrica em função da tensão de anodização, foram produzidos dosímetros de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ através da metodologia descrita na Seção 3.1.1, com valores fixos de concentração de ácido oxálico e tempo de anodização em 0,10 M e 4 h, respectivamente; e com diferentes valores de tensão de anodização, iguais a 30, 40, 50, 60, 80, 100, 110 e 130 V. Após a anodização, as amostras foram sinterizadas à temperatura de 600 °C durante um intervalo de tempo de 2 h.

Em seguida, cada amostra foi irradiada no Irradiador nº II com valores de dose entre 0,4 e 4,5 Gy e avaliados na leitora TL, conforme descrito na seção anterior. Os resultados foram avaliados através do gráfico da Sensibilidade TL Relativa, definida na Seção 3.2, em função da tensão de anodização.

C. Efeito do tempo de anodização

Para o estudo da influência do tempo de anodização na resposta TL, foram preparadas amostras com tempos de anodização iguais a 10, 30, 60, 100, 120, 180, 240, 260 e 300 min. A tensão de anodização foi fixada em 120 V e a concentração de ácido oxálico em 0,15 M. Após a anodização, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 600 °C por 2 h.

Em seguida foi efetuada a irradiação com Co-60 com valores de dose entre 0,4 e 4,5 Gy. As leituras TL foram feitas na leitora Harshaw e o resultado foi analisado através do gráfico da Sensibilidade TL Relativa de cada amostra em função do tempo de anodização.

3.3.4 Morfologia das amostras anodizadas

A morfologia das amostras obtidas pelos métodos de anodização foi analisada através de imagens obtidas com um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), JEOL JSM-6460, do Laboratório de Dispositivos e Nanoestruturas (LDN/UFPE). Antes da aquisição das imagens, a amostra foi coberta com carbono utilizando uma evaporadora CRESSINGTON, modelo 108. As microscopias foram realizadas com 30 kV de tensão de aceleração dos elétrons e com magnificação de 75.000x.

A imagem foi obtida de uma amostra fabricada pelo método eletroquímico, através do procedimento descrito na Seção 3.1.1, com tensão de anodização igual a 120 V, concentração de ácido oxálico igual a 0,15 M, tempo de anodização igual 120 min e sinterização a 600 °C durante 4h.

3.4 Caracterização das amostras produzidas por combustão

3.4.1 Curva característica de emissão TL

Para o estudo da curva característica de emissão TL, foram selecionadas pastilhas fabricadas pelo método da Combustão, conforme a metodologia descrita na Seção 3.1.2, que foram tratadas termicamente a 1000 °C por 4 h. Cada amostra foi irradiada com 5 Gy com Co-60 (Irradiador nº II). As leituras TL foram efetuadas na leitora Harshaw no intervalo entre 50 e 400 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/s.

A. Efeito do tratamento térmico

Para avaliar o efeito do tratamento térmico na curva de emissão TL, amostras dopadas com 0,5 % de európio foram submetidas a diferentes tipos de sinterização: às temperaturas de 600, 800 ou 1000 °C, durante 4 h. As amostras foram irradiadas (Irradiador nº II) com o mesmo valor de dose e medidas na leitora TL Harshaw.

A partir desses dados, evidenciou-se a necessidade de tratamentos térmicos a temperaturas mais altas para induzir a transformação para a fase cristalina α e ao mesmo tempo remover subprodutos orgânicos remanescentes da combustão. Portanto, as demais amostras, dopadas com Mg, Si, Eu, Eu-Mg, Eu-Si, Tb e Tb-Mg, foram submetidas à temperaturas de tratamento térmico de 1500 °C.

Essas amostras foram irradiadas com valores de dose entre 0,05 e 5 Gy no Irradiador nº II. As leituras foram efetuadas na leitora TL Harshaw-Bicron entre 50 e 400 °C, com taxa de aquecimento igual a 5 °C/s.

Procedeu-se à análise dos resultados através da comparação das curvas de emissão TL em função da temperatura de tratamento térmico, obtidas com diferentes valores de dose para selecionar amostras que apresentaram um pico TL bem definido dentro do intervalo de leitura.

B. Difração de Raios-X

A determinação da fase cristalina das amostras foi obtida utilizando o difratômetro de raios-X, da RIGAKU, modelo D/max 2200, com anodo de cobre, tensão de 40 kV, passo de 1 grau por minuto e intervalo de varredura entre 10 e 90° (2 θ).

Foram analisadas as amostras obtidas pelo método da combustão dopadas com Mg, Tb e Tb-Mg, antes e após uma sinterização a uma temperatura de 1300 °C por 15h. Para as amostras produzidas pelo método eletroquímico, não foi feita a difração de raios-X uma vez que resultados anteriores de Azevedo et al. (2006) determinaram que as amostras são amorfas.

C. Efeito da taxa de aquecimento da leitura TL

Para avaliar o efeito da taxa de aquecimento na intensidade da resposta TL, foram selecionadas amostras produzidas com Mg e Tb, que haviam sido submetidas a um tratamento térmico de 1500 °C durante 4 h. As pastilhas foram irradiadas com radiação gama de Co-60 no Irradiador nº II com o valor de dose de 4 Gy. As leituras TL foram feitas na leitora Harshaw-Bicron entre 50 e 400 °C, com taxa de aquecimento igual a 10 °C/s. As amostras

foram então tratadas a 400 °C no forno PTW e o mesmo procedimento repetido para as taxas de aquecimento de 5 e 2 °C/s.

A partir destes dados, os valores da energia de ativação associada ao pico dosimétrico principal E e o fator de frequência s foram estimados conforme já descrito para as amostras obtidas pelo método da anodização.

3.4.2 Resposta TL em função da dose

A resposta TL em função da dose das amostras produzidas pelo método da combustão foi estudada com relação ao tipo de material dopante e do efeito da concentração de Eu e Tb. Além disso, foi efetuada uma avaliação preliminar do efeito da irradiação com altas doses na sensibilidade TL e um estudo da morfologia de uma amostra obtida por combustão.

A. Efeito do material dopante

Para avaliar a resposta TL em função da dose de radiação gama do Co-60, foram produzidas amostras dopadas com Mg, Si, Eu, Eu-Mg, Eu-Si, Tb e Tb-Mg conforme detalhado na Seção 3.1.2. As pastilhas foram então submetidas a um tratamento térmico de 1500 °C durante 4 h.

A irradiação foi realizada no Irradiador nº II com valores de dose entre 0,05 e 5 Gy. As leituras TL foram efetuadas no intervalo entre 50 e 400 °C, com taxa de aquecimento igual a 5 °C/s. Procedeu-se à análise dos resultados através do gráfico da área sob o pico TL principal, situado em torno de 180-200 °C, em função do valor de kerma no ar.

B. Efeito da concentração de material dopante

A influência da concentração de material dopante na resposta termoluminescente foi estudada para as amostras dopadas com Eu e Tb. Para tanto, foram preparadas amostras contendo Eu nas concentrações de 0,017, 0,5, 1, 5 e 7 mol % e amostras contendo Tb nas concentrações 0,017, 0,13, 0,25, 0,5 e 1 mol %. Após a combustão, as amostras foram

prensadas em pastilhas com 6 mm de diâmetro e submetidas a um tratamento térmico de 1000°C por um intervalo de tempo de 4 h.

Em seguida, as amostras dopadas com diferentes concentrações de Eu foram irradiadas com dose de 1,5 Gy de Co-60 e efetuadas a leitura TL com taxa de aquecimento de 5 °C/s. As amostras foram tratadas termicamente no forno PTW e o procedimento repetido outras duas vezes, utilizando a mesma dose, e calculada a média aritmética das três leituras. O mesmo procedimento foi efetuado para as amostras dopadas com Tb, porém com valor de dose fixo em 5 Gy. Os resultados foram analisados através dos valores da intensidade TL em função da concentração.

3.4.3 Efeito da sensibilização utilizando altas doses

Um estudo foi realizado para verificar se a irradiação das amostras com valores de dose de 50 kGy de radiação gama de Co-60 altera a sensibilidade TL do material. As amostras dopadas com Mg, Si, Eu, Eu-Mg, Eu-Si, Tb e Tb-Mg foram irradiadas no Irradiador nº II com um valor de dose de 3 Gy e efetuada a leitura TL. Em seguida, as amostras foram irradiadas com 50 kGy de radiação gama de Co-60 no Irradiador GammaCell 220. Foi feito então um tratamento térmico a 400 °C no forno PTW, após o qual foi feita uma leitura TL entre 50 e 400 °C para comprovar a ausência de picos TL neste intervalo. Uma nova irradiação foi efetuada no Irradiador nº II com 3 Gy e feita a leitura TL. Os resultados foram avaliados a partir do Coeficiente de Sensibilização S definido como:

$$S = \frac{L_{50kGy}(3Gy)}{L_0(3Gy)} \quad (38)$$

onde L_{50kGy} é a leitura da dose-teste de 3 Gy após a pré-dose de 50 kGy e L_0 é a leitura da dose-teste de 3 Gy sem pré-dose. Todas as pastilhas foram mantidas encapsuladas em plástico opaco durante o processo e as leituras feitas no escuro.

3.4.4 Morfologia das amostras produzidas por combustão

A morfologia das amostras produzida pela rota da Combustão (3.1.2) foi analisada através de imagens obtidas com um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), JEOL JSM-6460, do Laboratório de Dispositivos e Nanoestruturas (LDN/UFPE). Os parâmetros de aquisição foram ajustados para 30 kV de tensão de aceleração dos elétrons e magnificação de 23.000x. Antes da aquisição das imagens, a amostra foi coberta com carbono utilizando um *coater de carbono*, CRESSINGTON, modelo 108. A imagem obtida foi de uma pastilha prensada, dopada com Tb-Mg (0,13% - 1%, respectivamente) e submetida a tratamento térmico de 1500 °C por 4 h.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das amostras produzidas por anodização

4.1.1 Curva característica de emissão TL (*glow curve*)

As curvas características de emissão TL para valores de dose entre 1 e 4 Gy para a amostra obtida pelo método da anodização, são mostradas na Figura 29. As curvas TL neste caso são caracterizadas por um único pico com valor máximo em torno de 180-190 °C e grande largura na base, que vai desde 120 °C até 300 °C.

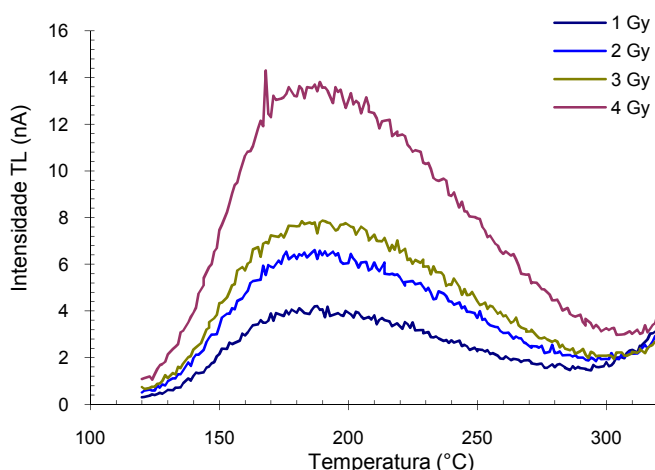


Figura 29: Curvas TL para as amostras obtidas através do método da anodização (0,15 M, 40 V e 2 h), medidas com taxa de aquecimento de 10 °C/s.

A comparação com as curvas de emissão do $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ comercial (monocristal) é mostrada na Figura 30 (a). Nesta figura, as duas curvas foram normalizadas para o valor 100, a fim de permitir a comparação. Observa-se que a largura do pico TL das amostras produzidas neste trabalho é maior que a do $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ comercial e que a diferença de largura é mais acentuada na região de maior temperatura. Isto pode ser explicado pela natureza amorfa (AZEVEDO et al., 2006) das amostras obtidas pelo método da anodização. A Figura 30 (b) mostra a variação do sinal TL com base nas equações de cinética de 1ª ordem aplicadas a uma

armadilha com distribuição uniforme de energia. Conforme pode ser observando pela figura, as Curvas 1 e 2 são semelhantes às curvas apresentadas na Figura 30 (a). Isso indica que nas amostras anodizadas, a armadilha associada ao pico TL principal ($\sim 190^\circ\text{C}$) é constituída de uma distribuição com maior largura que o $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ monocristal.

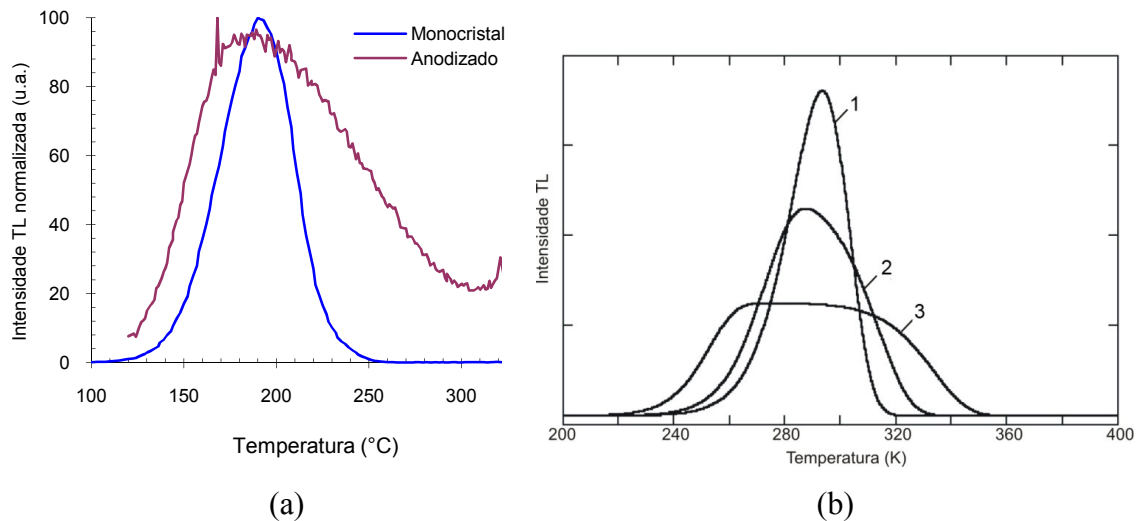


Figura 30: (a) Curvas características de emissão TL normalizadas para 100, para amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ comercial e obtido pelo método eletroquímico. (b) Gráfico das equações de cinética de primeira ordem de um sistema contendo uma armadilha com distribuição uniforme de energia e três larguras de Energia: $\Delta E = 0,01$ (Curva 1), $0,05$ (Curva 2) e $0,1$ (Curva 3) eV (ver Figura 6).

4.1.2 Efeito da taxa de aquecimento na resposta TL

A Figura 31 (a) mostra três leituras da curva característica de emissão TL de uma mesma amostra anodizada, irradiada com valor fixo de dose de Co-60 de 6 Gy e medidas com taxas de aquecimento iguais a 2, 5 e 10°C/s . A Figura 31 (b) apresenta as curvas características de uma amostra de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ comercial (monocristal) medida com diferentes taxas de aquecimento (KITIS et al., 1994). Observa-se que os materiais obtidos pela anodização apresentam uma dependência da resposta TL com a taxa de aquecimento significativamente menor que o $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ comercial. De fato, os valores da integral da área sob o pico TL principal apresentaram uma diminuição na intensidade de 13 % com o aumento da taxa de aquecimento de 2 para 10°C/s . No caso do $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ comercial, ocorre uma diminuição de 78 % na intensidade TL para uma variação da taxa de 1 para 10°C/s (AKSELROD et al., 1990).

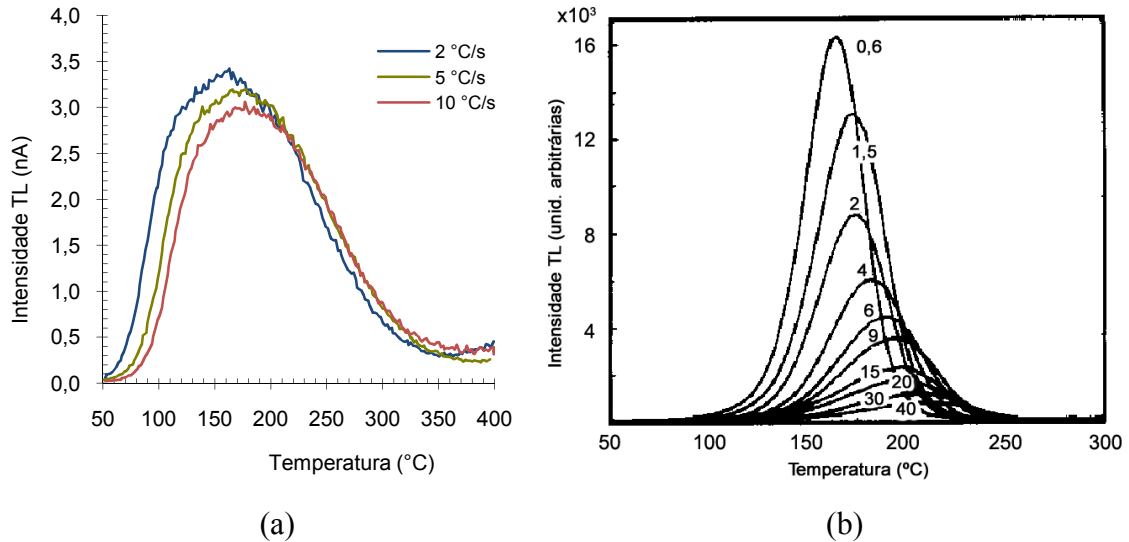


Figura 31: (a) Curvas características de emissão TL de três leituras com diferentes taxa de aquecimento, de uma amostra anodizada (120 V, 0,15 M e 300 min) irradiadas com mesma dose de Co-60. (b) Gráfico mostrando a perda de sinal TL, para o óxido de alumínio (α -Al₂O₃:C), com taxas de aquecimento entre 0,6 e 10 K.s⁻¹. Fonte: Kitis et al. (1994).

De acordo com Akselrod et al. (1999), o aumento da taxa de aquecimento favorece a ocorrência, no Centro F, de transições não-radiativas, o que reduz a intensidade do sinal TL. Esse fenômeno é chamado de *quenching* térmico. No óxido de alumínio comercial, observa-se que o *quenching* térmico aumenta significativamente com o aumento da taxa de aquecimento, resultando na diminuição da intensidade do pico TL, conforme se observa na Figura 31 (b). No caso das amostras produzidas por anodização, observa-se que este efeito é menor, provavelmente devido à sua natureza amorfa, o que confere a este material uma menor dependência com a taxa de aquecimento TL.

Os dados da temperatura do pico de emissão TL em função da taxa de aquecimento foram usados para estimar os valores da energia de ativação E e o fator de frequência s . Para tanto, foi feito o gráfico de $\ln(T_m^2/\beta)$ versus $1/T_m$, mostrado na Figura 32, e calculados a inclinação e a interseção da reta de ajuste linear com o eixo y . A partir destes dois valores, foram obtidos os valores de E e s . Os resultados são mostrados na Tabela 5. O valor da energia de ativação para o Al₂O₃:C anodizado foi de 0,94 eV, que é cerca de 20 % menor que o valor para o óxido de alumínio comercial. O valor encontrado para o fator de frequência da amostra anodizada foi de 10^{10} , duas ordens de grandeza menor que para o óxido de alumínio

comercial. Os dois valores encontrados refletem a maior contribuição dos picos TL de baixa temperatura no material obtido pelo método eletroquímico.

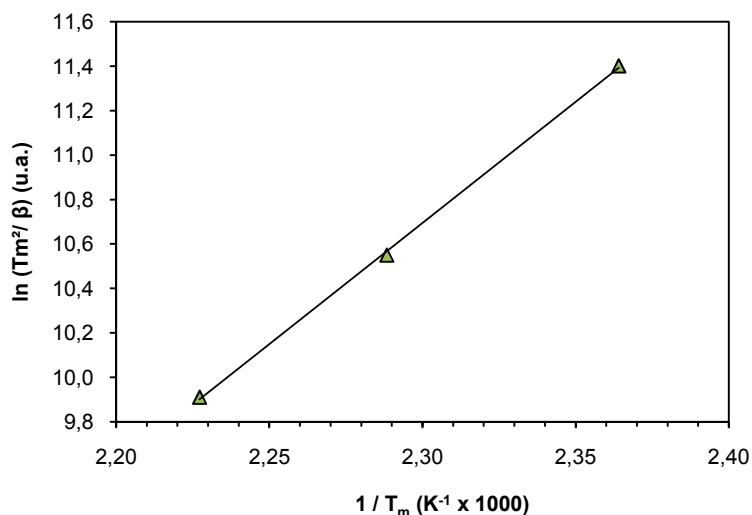


Figura 32: Gráfico de $\ln(T_m^2/\beta)$ versus $1/T_m$ para a amostra obtida pelo método eletroquímico com parâmetros de anodização: 120 V, 0,15 M e 300 min.

Tabela 5: Valores de energia de ativação e fator de frequência de uma amostra produzida pela anodização (120 V, 0,10 M, 300 min) e do $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ comercial.

Tipo de Amostra	Energia de ativação (eV)	Fator de frequência $s \text{ (s}^{-1}\text{)}$	Referência
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ anodizado	0,94	10^{10}	Este trabalho
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ monocristal	1,2	10^{12}	YUKIHARA et al. (2004)

4.1.3 Resposta TL em função dos parâmetros de fabricação

As respostas TL em função da dose das amostras obtidas pelo método eletroquímico foram estudadas variando-se os seguintes parâmetros de preparação das amostras: concentração molar de ácido oxálico, tensão de anodização e tempo de anodização. Os resultados são apresentados a seguir.

A. Efeito da concentração molar de ácido oxálico

A Figura 33 mostra o gráfico da intensidade TL em função da dose para amostras produzidas com três valores diferentes de concentração de ácido oxálico (0,10, 0,30 e 0,60 M). Neste caso, os valores da tensão e tempo de anodização foram mantidos fixos em 40 V e 240 min, respectivamente. Observa-se pelos dados uma resposta linear das três amostras em função da dose dentro do intervalo de 0,4 a 4,5 Gy. O mesmo comportamento linear foi observado para as amostras produzidas com concentrações variando entre 0,05 e 0,60 M. A Tabela 6 mostra os coeficientes de correlação do ajuste linear entre a resposta TL e a dose de Co-60.

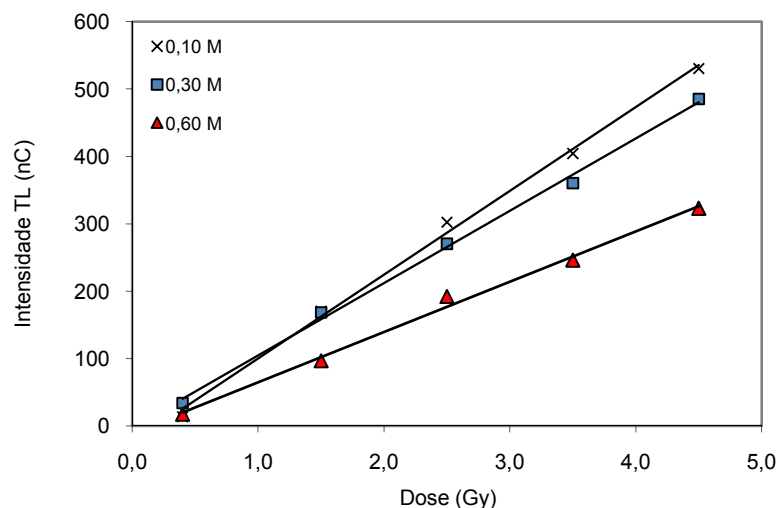


Figura 33: Curvas de resposta TL para as amostras fabricadas com três concentrações de ácido oxálico, mantendo fixos os demais parâmetros.

Tabela 6: Valores da Sensibilidade, Sensibilidade Relativa e coeficiente de correlação (R^2) das retas de ajuste linear das amostras produzidas com diferentes concentrações molares de ácido oxálico.

Concentração molar (M)	Sensibilidade (nC/Gy)	Sensibi. Relativa	R^2
0,05	93	0,75	0,995
0,08	119	0,96	0,997
0,10	124	1,00	0,997
0,15	118	0,95	0,996
0,30	107	0,86	0,997
0,60	75	0,60	0,995

A partir destes dados foi possível calcular a sensibilidade relativa das amostras, que corresponde ao valor do coeficiente angular da reta, normalizado para a curva de concentração 0,10 M, que apresentou maior inclinação. Os resultados são apresentados na Figura 34. Observa-se pelos dados que a sensibilidade TL aumenta com a concentração do ácido, atingindo um máximo para a concentração de 0,10 M. Acima deste valor, a sensibilidade decresce com o aumento da concentração. Isto se deve, provavelmente, à ação de dois fatores contrários: primeiro, concentrações menores são insuficientes para produzir a oxidação; e, segundo, concentrações maiores resultam na dissolução da camada de óxido formada por ação do próprio ácido oxálico. As reações de formação e de dissolução do óxido de alumínio são apresentadas na Figura 35. A espessura final da camada de óxido está relacionada ao equilíbrio entre a taxa de formação do óxido, que é dada pela reação $2Al^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow 2Al_2O_3 + 3H^{+}$, e a taxa de dissolução do óxido de alumínio, que é dada por $Al_2O_3 + 6H^{+} \rightarrow 2Al^{3+} + 3H_2O$. Uma maior concentração de ácido resulta, portanto, numa menor espessura da camada formada devido à maior eficiência da reação de dissolução, mantendo fixos a tensão e o tempo de anodização.

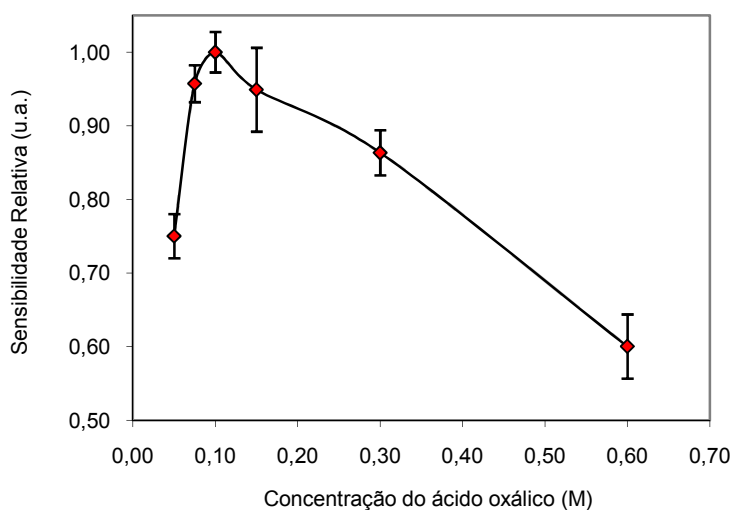


Figura 34: Gráfico da Sensibilidade Relativa das amostras fabricadas com diferentes concentrações molares de ácido oxálico, mantendo os demais parâmetros fixos. As barras de erros correspondem a um desvio padrão.

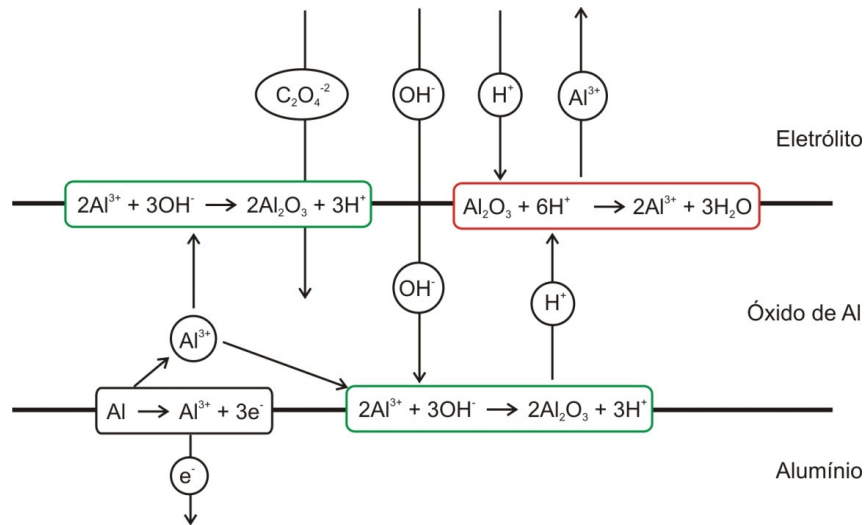


Figura 35: Esquema mostrando as reações químicas que ocorrem na formação (em verde) e na dissolução do óxido alumínio (em vermelho). Adaptado a partir de Thamida e Chang (2002).

B. Efeito da tensão de anodização

A Figura 36 mostra as curvas de resposta TL para quatro amostras produzidas com diferentes valores de tensão de anodização. Neste caso, a concentração foi mantida em 0,10 M e o tempo de anodização em 240 min. O resultado evidencia uma resposta TL linear com o valor da dose de radiação gama do Co-60, entre 0,4 e 4,5 Gy.

As demais amostras produzidas com tensões de anodização entre 30 e 130 V também apresentaram uma resposta linear da intensidade TL em função da dose. Os valores do coeficiente de correlação das retas, bem como a Sensibilidade e Sensibilidade Relativa, obtidas das inclinações das retas de ajuste linear, são apresentados na Tabela 7. Os dados evidenciam que a sensibilidade TL da amostra fabricada com 130 V é 12 vezes maior que a fabricada com 30 V.

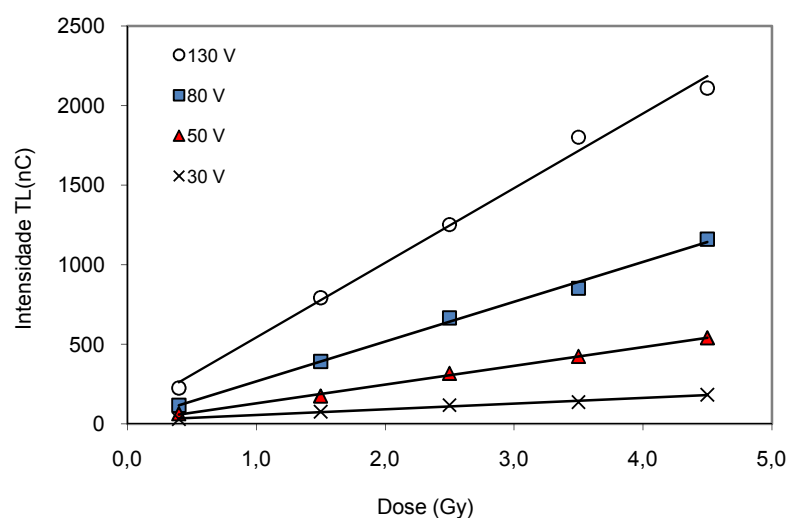


Figura 36: Curvas de resposta TL para as amostras fabricadas com quatro tensões de anodização: 30, 50, 80 e 130 V. Os demais parâmetros foram mantidos fixos em 0,10 M e 200 min.

Tabela 7: Valores da Sensibilidade, Sensibilidade Relativa e coeficiente de correlação (R^2) das retas de ajuste linear das amostras produzidas com diferentes tensões de anodização.

Tensão de Anodização (V)	Sensibilidade (nC/Gy)	Sensibi. Relativa	R^2
30	36	0,08	0,987
40	72	0,15	0,950
50	118	0,25	0,998
60	159	0,34	0,991
80	250	0,53	0,996
100	376	0,80	0,999
110	382	0,82	0,994
130	469	1,00	0,994

O gráfico da Figura 37 mostra a Sensibilidade Relativa em função da tensão de anodização. Observa-se uma dependência linear entre a Sensibilidade TL Relativa e a tensão de anodização até 130 V. Não foi possível obter amostras com tensões maiores que 130 V, pois ocorria a ruptura da camada de alumínio após alguns minutos de anodização.

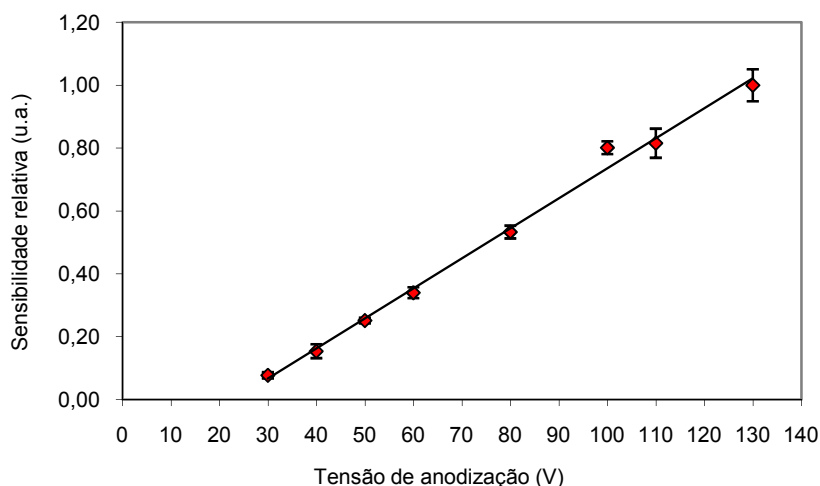


Figura 37: Variação da Sensibilidade TL Relativa em função da tensão de anodização.

O aumento da sensibilidade TL em função da tensão de anodização foi atribuído a dois fatores: primeiro, quanto maior o valor da tensão, maior é taxa de formação do óxido, que resulta em uma camada mais espessa. De fato, trabalhos de Jessensky et al. (1998) mostraram que, a variação da tensão entre 30 e 60 V aumentou de forma linear a espessura final da camada de óxido em 44 %. Segundo, com o aumento da diferença de potencial, há uma maior incorporação do íon carboxilato $C_2O_4^{2-}$ no óxido, portanto, que contém carbono, o que irá contribuir para aumentar o número de centros F e, conseqüentemente, a sensibilidade TL. Trabalhos de AZEVEDO et al. (2006) mostraram que há a incorporação do carbono na estrutura da alumina durante a anodização com o ácido oxálico, o que não ocorre em ácido sulfúrico, um ácido inorgânico. Por isso, é observada TL nas amostras produzidas com ácido oxálico enquanto que as produzidas em ácido sulfúrico não apresentam TL.

C. Efeito do tempo de anodização

A Figura 38 mostra a resposta TL em função da dose para amostras produzidas com diferentes tempos de anodização. A tensão de anodização foi mantida fixa em 120 V e a concentração de ácido oxálico em 0,15 M. Observa-se que a variação entre a intensidade TL e a dose de radiação gama do Co-60 é linear. As demais amostras produzidas com tempos de anodização variando entre 10 min e 300 min também apresentaram uma resposta linear com a dose, conforme evidenciam os coeficientes de correlação apresentados na Tabela 8. Os

valores de sensibilidade relativa mostram que a maior resposta TL foi obtida com o maior tempo de anodização que foi de 300 min.

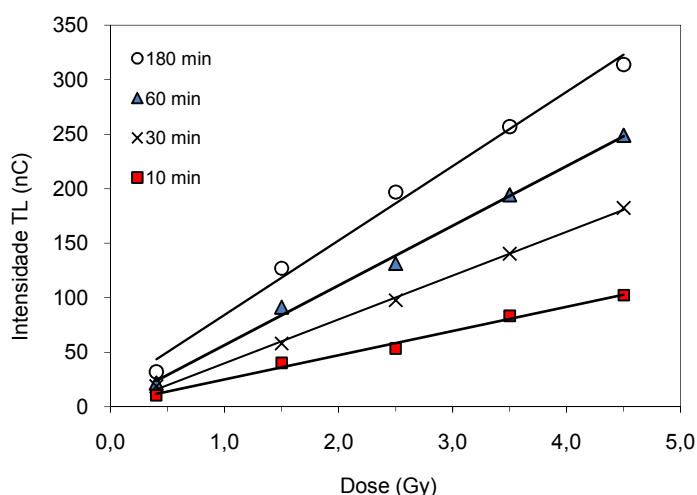


Figura 38: Variação da resposta TL em função da dose para as amostras fabricadas com quatro tempos de anodização: 10, 30, 60 e 180 min.

Tabela 8: Valores da Sensibilidade, Sensibilidade Relativa e coeficiente de correlação (R^2) das retas de ajuste linear das amostras produzidas com diferentes tempos de anodização.

Tempo de anodização (min)	Sensibilidade (nC/Gy)	Sensibilidade Relativa	R^2
10	22,2	0,16	0,9902
30	40,2	0,28	0,9987
60	54,7	0,39	0,9964
100	71,5	0,51	0,9873
120	81,0	0,57	0,9999
180	91,6	0,65	0,9987
300	141,2	1,00	0,9997

O gráfico da Sensibilidade TL Relativa em função do tempo de anodização é apresentado na Figura 39. O resultado é caracterizado por uma resposta aproximadamente linear a partir de tempos de anodização maiores que 50 min. Para a tensão de anodização utilizada neste estudo, igual a 120 V, o maior tempo de anodização conseguido foi de 300 min, uma vez que tempos maiores resultaram na oxidação de todo o alumínio da base, perfurando a folha de alumínio.

A Figura 40 mostra a foto das amostras obtidas com quatro tempos de anodização: 10, 60, 240 e 300 min. Nesta figura, o aumento da espessura da camada de óxido pode ser observado através da mudança na coloração das amostras, que são mais escuras quando são usados tempos de anodização maiores.

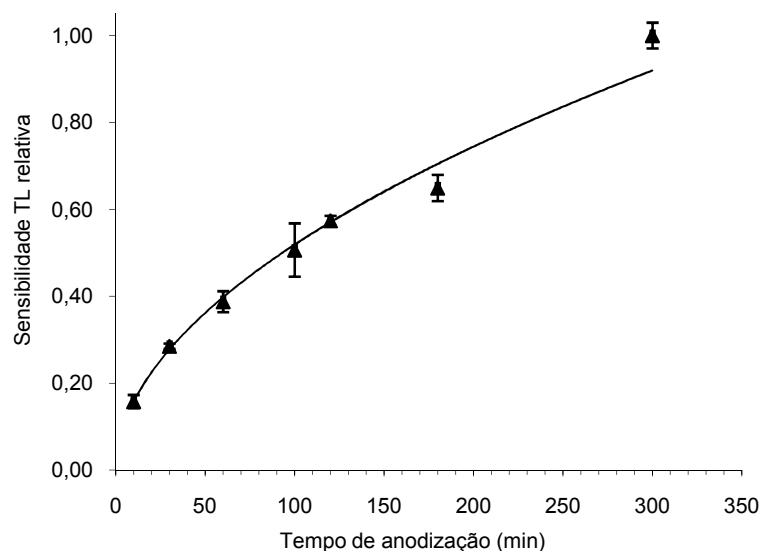


Figura 39: Variação da sensibilidade TL relativa em função do tempo de anodização, entre 0 e 300 min.



Figura 40: Foto das amostras produzidas por anodização com diferentes tempos: 10, 60, 240 e 300 min, respectivamente, da esquerda para a direita.

A Figura 41 apresenta o gráfico da espessura do óxido em função do tempo de anodização para algumas ligas comerciais de alumínio. Neste observa-se que as curvas de espessura em função do tempo são semelhantes à curva de sensibilidade TL da Figura 39. Pode-se concluir então que o comportamento da resposta TL com o tempo de anodização se deve ao aumento da espessura da camada de óxido formada.

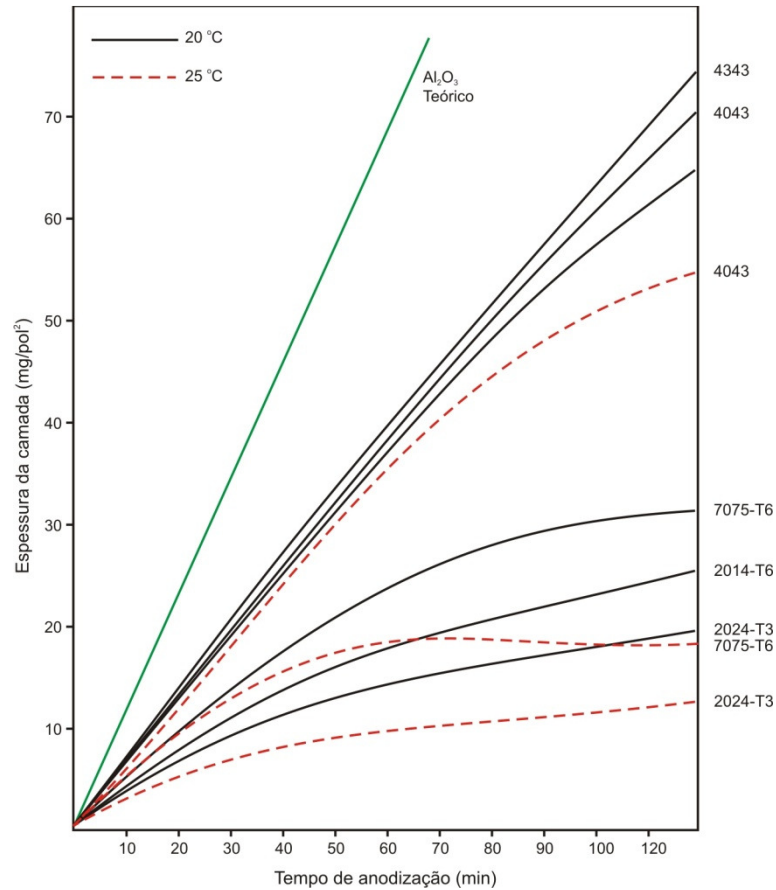


Figura 41: Variação da espessura da camada de óxido em função do tempo de anodização para ligas comerciais de alumínio anodizadas em H_2SO_4 , entre 0 e 120 min. Fonte: Associação Brasileira do Alumínio (1996).

Os princípios básicos de controle da espessura estabelecem que a espessura da camada de óxido deve ser proporcional à carga elétrica total que atravessa a célula de anodização (ABAL, 1996). Portanto, para um maior controle da espessura final e conseqüentemente, da sensibilidade TL, os valores da corrente que atravessam a célula eletroquímica durante a anodização foram monitorados. A corrente de anodização, em função do tempo, foi medida utilizando um multímetro digital conectado a um microcomputador. O resultado é mostrado na Figura 42 (a). Pelos dados observa-se uma boa concordância com os resultados da literatura, indicados na Figura 42 (b). A carga elétrica acumulada entre o instante inicial e um intervalo de tempo t é igual ao valor da integral da corrente de anodização segundo a seguinte equação:

$$Q(t) = \int_0^t i(t) dt \quad (39)$$

onde $Q(t)$ é a carga, $i(t)$ é a corrente de anodização e t é o tempo. Tomando $i(t)$ como a curva da Figura 42 (a), foi calculada o valor de $Q(t)$ integrando entre 0 e t . O resultado, que conforme os princípios básicos da eletroquímica, é proporcional à espessura, é mostrado na Figura 43. Observa-se pelos dados que o formato da curva apresentada é semelhante à curva da sensibilidade TL em função do tempo (Figura 39), o que indica que o comportamento da sensibilidade TL relativa deve-se à sua relação com a espessura da camada de óxido.

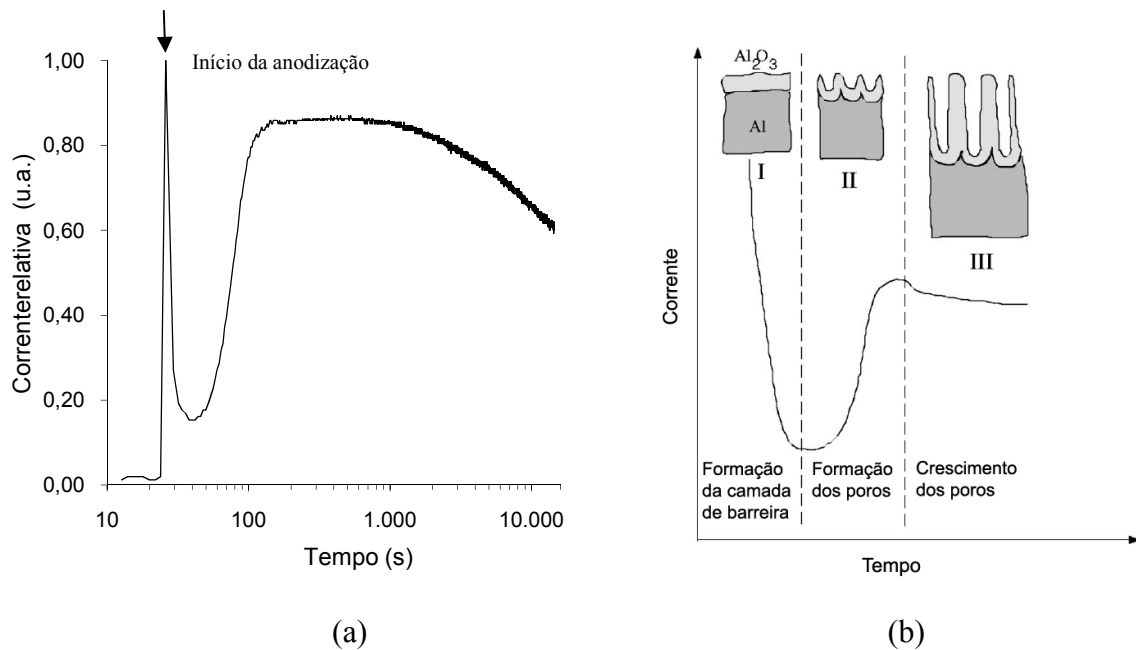


Figura 42: (a) Gráfico do valor corrente de anodização relativa em função do tempo de anodização. Anodização com 30 V, 0,15 M, entre 0 e 300 min. (b) Gráfico da corrente em função do tempo de anodização, indicando as três fases de formação dos poros. Fonte: Thamida e Chang (2002).

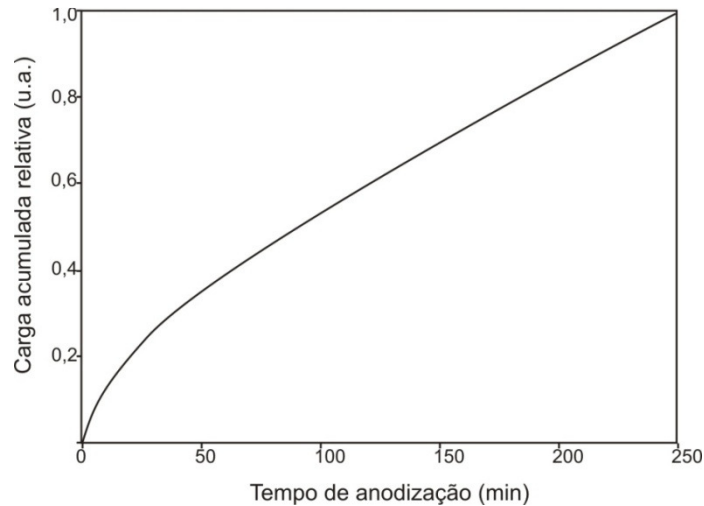


Figura 43: Variação da carga elétrica acumulada, $Q(t)$, entre 0 e t , em função do tempo de anodização. A curva é proporcional à espessura da camada de óxido obtida com tempo de anodização t .

4.1.4 Morfologia das amostras anodizadas

A morfologia das amostras foi analisada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 44 mostra a imagem obtida por MEV de uma amostra produzida pelo método da anodização com tensão de anodização igual a 120 V e concentração de ácido oxálico igual a 0,15 M. As áreas escuras representam os poros enquanto que a área mais clara representa o óxido de alumínio. Conforme esperado, não é observada uma distribuição regular das células hexagonais, uma vez que os parâmetros utilizados diferem dos parâmetros necessários para observar uma distribuição regular, que são tensão de anodização igual a 40V, com concentração de 0,30 M (MASUDA; FUKUDA, 1995; MASUDA et al., 1997a). A partir dessas imagens, constatou-se que os diâmetros dos poros variam entre cerca de 40 e 80 nm e que a soma das áreas correspondentes aos poros representam cerca de 10 % da área superficial da amostra.

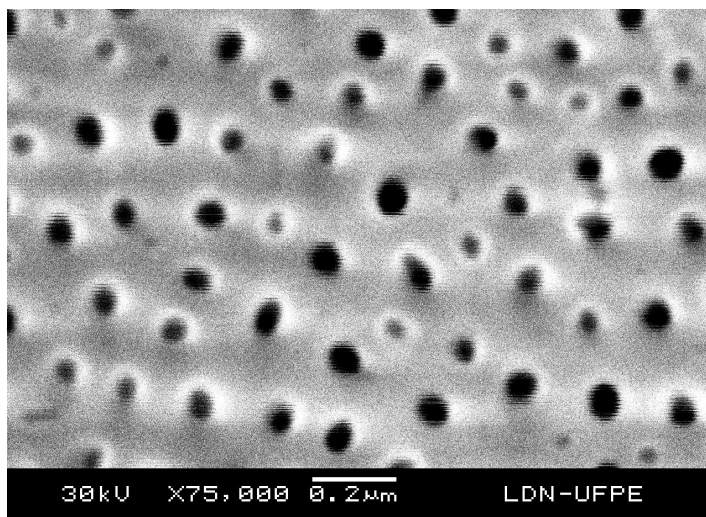


Figura 44: Imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma amostra obtida pelo método da anodização com ampliação igual a 75.000x.

Resumidamente, a partir dos dados apresentados, pode-se concluir que os melhores parâmetros de fabricação das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ obtidas pelo método eletroquímico são os seguintes: (a) anodização em ácido oxálico com concentração igual a 0,10 M, (b) tensão de anodização de 130 V, (c) tempo de anodização igual a 300 min.

4.2 Caracterização das amostras produzidas por combustão

Pelo método da Combustão foram produzidas amostras com dopantes de Mg, Si, Eu e Tb em concentrações variando entre 0,13 e 1,0 mol %, conforme mostra a Tabela 9. A resposta TL depende do tipo de dopante, da sua concentração e do tratamento térmico efetuado após a combustão. A seguir são apresentados os resultados em função destes parâmetros de fabricação.

Tabela 9: Tipos de materiais dopantes, concentração e temperatura de sinterização utilizados para a obtenção das amostras produzidas por Combustão.

Materiais utilizados como dopante	Concentração percentual (mol %)	Diferentes temperaturas de tratamento térmico utilizado* (°C)
Magnésio	1,0 %	1000 e 1500
Silício	0,5 %	1000 e 1500
Európio	0,5 %	600, 800, 1000 e 1500
Európio-Magnésio	0,5% - 1,0 %	1000 e 1500
Európio- Silício	0,5% - 0,5 %	1000 e 1500
Térbio	0,13 %	1000 e 1500
Térbio-Magnésio	0,13% - 1,0 %	1000 e 1500

*tempo de tratamento igual a 4 h para todas as amostras.

4.2.1 Curva característica de emissão TL

A Figura 45 mostra os resultados das curvas características de emissão TL obtidas das amostras produzidas com os diferentes materiais dopantes utilizados neste trabalho, apresentados na Tabela 9. Os resultados referem-se à resposta TL das amostras tratadas termicamente a 1000 °C por 4 h, irradiadas com 5 Gy de radiação gama do Co-60. As curvas de emissão TL foram obtidas com taxa de aquecimento de 5 °C/s.

Os dados mostram que os materiais apresentaram pelo menos um pico TL a uma temperatura entre 160 e 190 °C e outro entre 350 e 400 °C. As curvas de emissão TL dos materiais contendo Si (Figura 45 - b) apresentam um pico TL principal distorcido devido a um pico adicional na região de 110 °C. A amostra dopada com Tb-Mg não apresentou pico de emissão com 5 Gy de radiação gama de Co-60 (Figura 45 - c). A amostra dopada com Tb apresentou o maior número de picos TL sobrepostos, entre os quais se destacam os picos em ~110, 180, 280 °C. Apesar de apresentar uma sensibilidade maior que as demais, o grande número de picos sobrepostos dificulta a sua utilização como dosímetro uma vez que não é possível estabelecer um intervalo de integração dentro da faixa entre 100 e 400 °C. Tendo isso em vista, foi realizado um estudo da influência do tratamento térmico na curva de resposta TL destas amostras, o qual é apresentado a seguir.

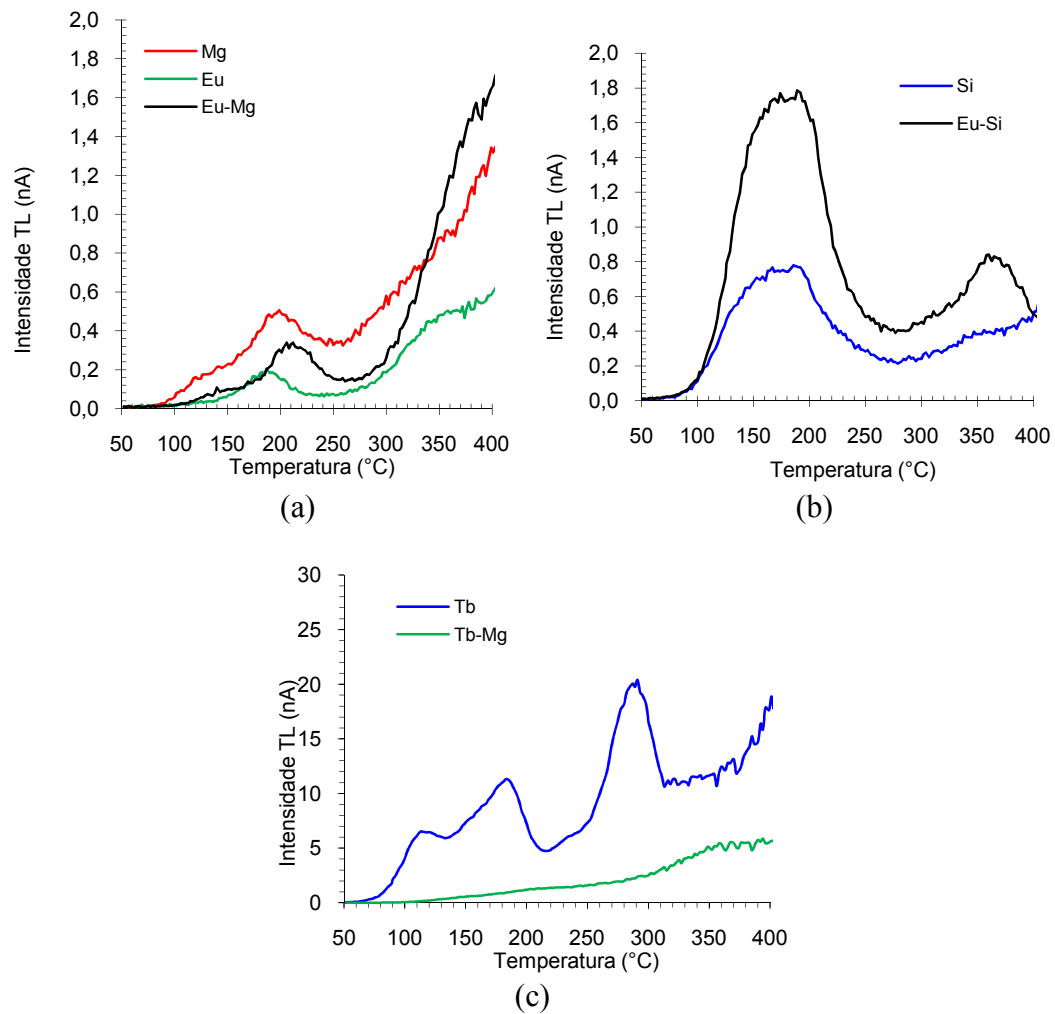


Figura 45: Curvas de emissão características das amostras produzidas com: (a) Mg, Eu, Eu-Mg; (b) Si, Eu-Si; e (c) Tb e Tb-Mg. Amostras tratadas a 1000 °C, irradiadas com 5 Gy de Co-60 e medida com 5 °C/s.

A. Efeito do tratamento térmico

Para avaliar o efeito do tratamento térmico após a combustão, foi selecionada a amostra dopada com Eu, uma vez que esta apresentou um pico TL isolado que é, portanto, mais adequado para a finalidade de dosimetria. A Figura 46 apresenta as curvas de resposta TL obtidas para amostras dopadas com 0,5 % de Eu e submetidas a três temperaturas de tratamento térmico, a 600, 800 ou 1000 °C, durante quatro horas. As amostras foram irradiadas com valor fixo de dose de Co-60 de 10 Gy e foram medidas com taxa de aquecimento de 5 °C/s. Observa-se que os materiais submetidos aos tratamentos à temperatura de 600 °C e 800 °C apresentam um pico TL mais largo que o obtido para 1000 °C. Comparando-se as curvas TL obtidas com as apresentadas pelos sistemas amorfs (Figura 46

- b), este comportamento pode ser explicado pela contribuição da alumina amorfa remanescente do processo de combustão. Em 1000 °C há uma menor contribuição da alumina amorfa devido à transformação para a fase γ , a uma temperatura em torno de 880 °C (CASTRO, 2005). Portanto, os dados mostram que tratamentos térmicos a temperaturas mais altas favorecem o estreitamento do pico TL principal do $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$.

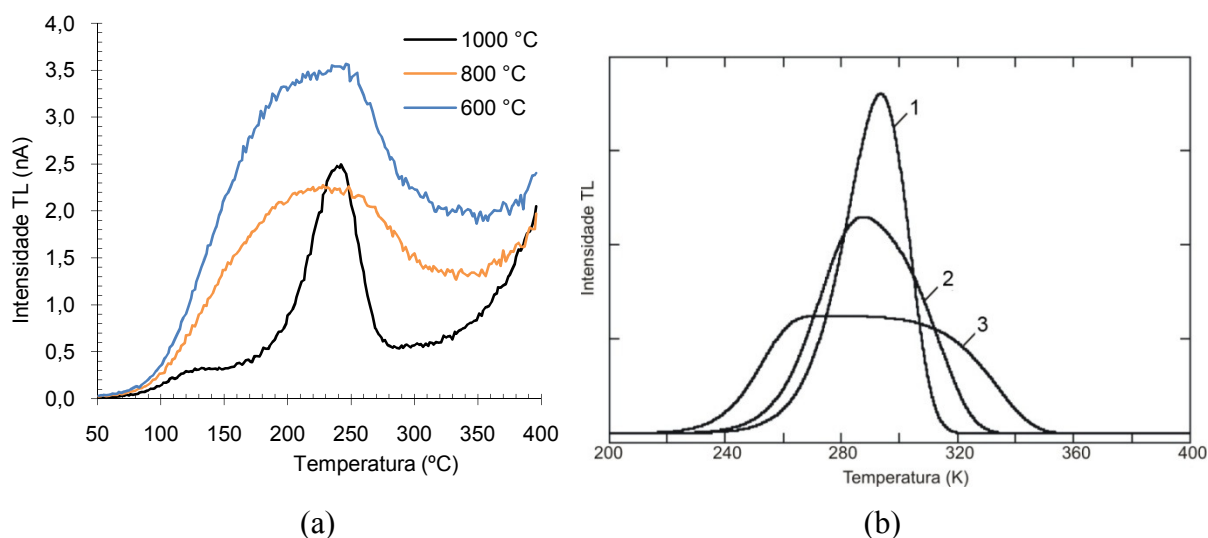


Figura 46: Curvas de emissão para amostras dopadas com Eu, submetidas às temperaturas de tratamento térmico de 600, 800 e 1000 °C por 4 h e irradiadas com mesmo kerma de Co-60. (b) Equações de cinética para um sistema contendo uma armadilha com distribuição uniforme de energia com três larguras de Energia ΔE : 0,01 (1), 0,05 (2) e 0,1 (3) eV.

Tendo isso em vista, foram então produzidas três amostras dopadas com 0,13% de Tb, onde as primeiras duas foram sinterizadas a 1000 °C e a 1500 °C, por 4 h, após a combustão, e a terceira não foi submetida a tratamento térmico. As amostras foram irradiadas com o valor de dose de 4 Gy e medidas com taxa de aquecimento de 5 °C/s. Os resultados são apresentados na Figura 47. Observa-se que a amostra submetida à temperatura de 1500 °C apresentou um pico bem definido em torno de 190 °C e outro em cerca de 350 °C. As duas outras amostras apresentaram uma maior quantidade de picos TL sobrepostos entre 50 e 400°C.

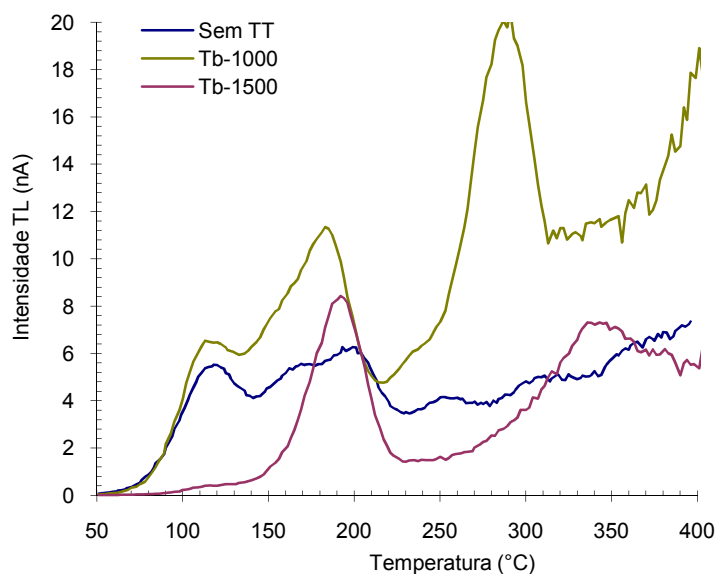


Figura 47: Curvas de resposta TL de amostras dopadas com Tb: sem tratamento térmico (TT) e submetidas a 1000 e a 1500 °C por 4h. Amostras foram irradiadas com o mesma dose de 4 Gy.

Tendo obtido uma curva de emissão TL com formato mais adequado, as demais amostras foram submetidas ao mesmo tratamento térmico, de 1500 °C por 4 h. Os resultados são mostrados na Figura 48. Pode-se observar que todas as amostras apresentaram um pico termoluminescente de maior intensidade à temperatura entre 180-190 °C e outro de menor intensidade em ~350 °C. Além destes dois picos, as amostras dopadas com Tb-Mg apresentaram pico em ~290 °C.

As amostras dopadas com Eu, Eu-Mg e Eu-Si (Figura 48 - a e b) apresentaram uma resposta TL com menor sensibilidade TL do que as dopadas com Tb (Figura 48 - c). Por outro lado, as amostras dopadas somente com Mg ou Si, ou seja, sem o uso de terras-raras, são mostradas na Figura 48 (a) e (b), respectivamente. A primeira é caracterizada por uma curva de emissão TL semelhante à curva do Eu-Si. A segunda, com Si, é caracterizada por um pico TL adicional em torno de ~110 °C.

As amostras que apresentaram maior sensibilidade à radiação foram as dopadas com Tb e Tb-Mg, conforme mostra a Figura 48 (c). A diferença principal entre estas duas amostras é um pico TL em torno de 280 °C nas amostras dopadas com Tb-Mg.

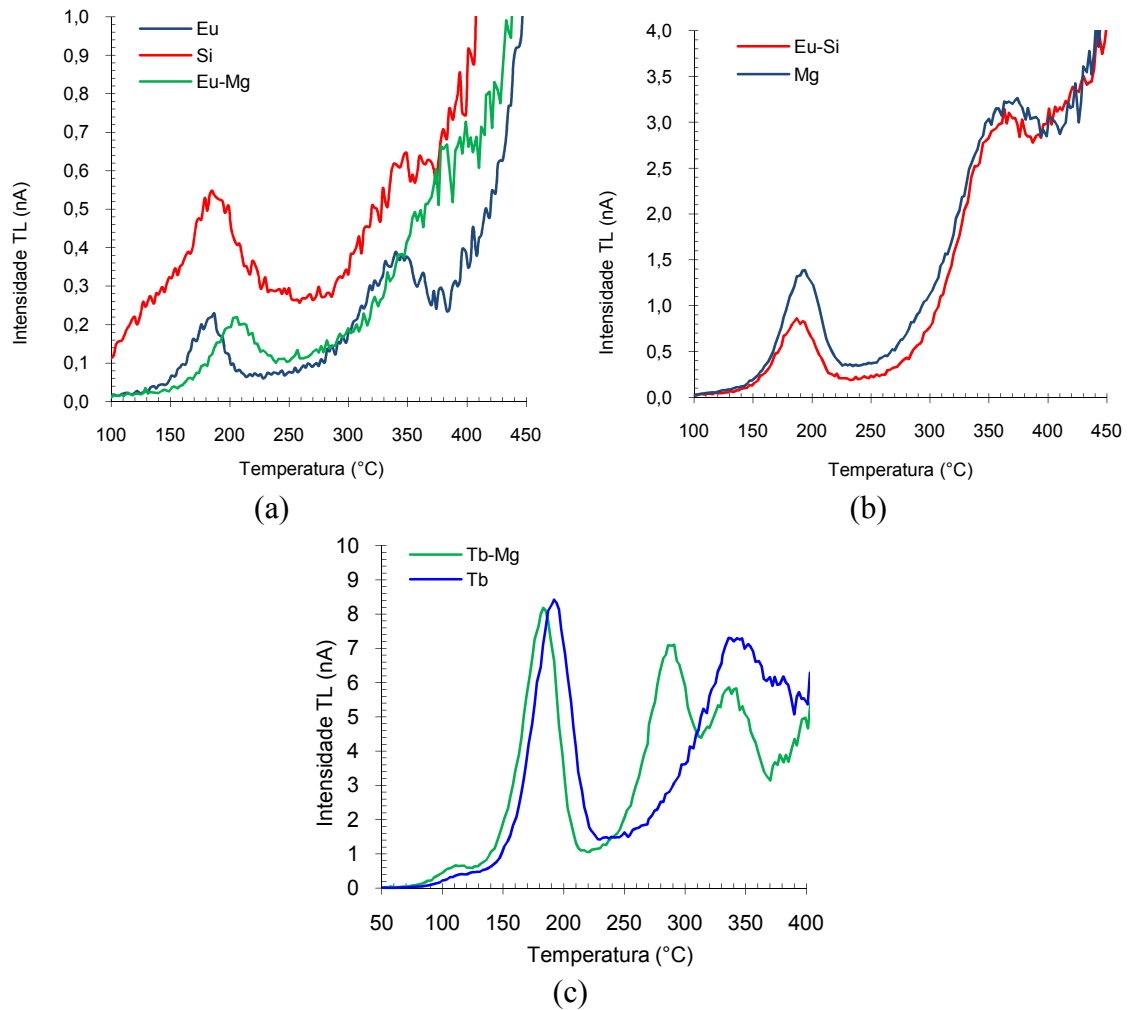


Figura 48: Curvas características de emissão TL para amostras produzidas por combustão com tratamento térmico a 1500 $^{\circ}\text{C}$ por 4 h. As leituras TL foram efetuadas com taxa de 5 $^{\circ}\text{C/s}$.

Na Tabela 10 são apresentados os diferentes materiais produzidos com óxido de alumínio encontrados na literatura e informações sobre as temperaturas dos principais picos de emissão TL. Observa-se que a maioria dos materiais possui um pico TL na região entre 160 e 200 $^{\circ}\text{C}$, que corresponde à temperatura associada às vacâncias de oxigênio na rede cristalina do Al_2O_3 produzidas pela adição dos dopantes.

Tabela 10: Temperaturas dos principais picos TL para as amostras obtidas neste trabalho (amostras produzidas por combustão foram tratadas a 1500 °C por 4 h) e da literatura. Em negrito: temperatura do pico associado ao Centro F.

Material	Temperatura dos picos (°C)	Referência
Al ₂ O ₃ :Mg	190 ; 365	Este trabalho
Al ₂ O ₃ :Si	110; 180	Este trabalho
Al ₂ O ₃ :Eu	180 ; 340	Este trabalho
Al ₂ O ₃ :Eu,Mg	200 ; 380	Este trabalho
Al ₂ O ₃ :Eu-Si	180 ; 340	Este trabalho
Al ₂ O ₃ :Tb	190 ; 340	Este trabalho
Al ₂ O ₃ :Tb,Mg	190 ; 286; 340	Este trabalho
anod.-Al ₂ O ₃ :C	190	Este trabalho
Al ₂ O ₃	112; 136; 147; 162 ; 221	Summers (1984); Cooke et al. (1978)
Al ₂ O ₃ :Fe	190 ; 250; 285	Aypar (1986)
Al ₂ O ₃ :C	57; 190 ; 320; 600; 900	Akselrod et al. (1993); Kortov et al. (2004)
Al ₂ O ₃ :C,Mg	200 ; 365	Papin et al. (1999)
Al ₂ O ₃ :Cr	200 ; 365	Papin et al. (1999)
Al ₂ O ₃ :Th	200 ; 285; 365	Papin et al. (1999)
Al ₂ O ₃ :Th,Mg	200 ; 365	Papin et al. (1999)
AlOOH	190 ; 325; 450	Garcia-Guinea et al. (2001)
Al ₂ O ₃ :Eu	180 ; 350	Azorin et al. (2002)
Al ₂ O ₃ :Fe,Mg,Cr	150-160 ; 220	Yoshimura (2007)
Al ₂ O ₃ :Si,Ti	125; 175 ; 250; 325; 475; 625	Rao et al. (2008)
Al ₂ O ₃ :Au	250; 350	Nagabhushana et al. (2008)

A Figura 49 mostra as curvas características de emissão TL encontradas na literatura para amostras de Al₂O₃ dopadas com (a) Mg, (b) Eu e (c) Si-Ti, e as (d) obtidas neste trabalho, dopadas com Mg, Eu e Si. Observa-se que as curvas de emissão para o Mg e para o Eu são caracterizadas por dois picos TL principais, em 180-200 °C e em ~350 °C, que são semelhantes às amostras fabricadas com Mg e Eu por Combustão. Observa-se também que a amostra produzida por Rao et al. (2008) dopada com Si possui um pico TL à temperatura de cerca de 110-120 °C (Figura 49 - c), como foi observado para a amostra dopada com Si produzida por Combustão (Figura 49 - d).

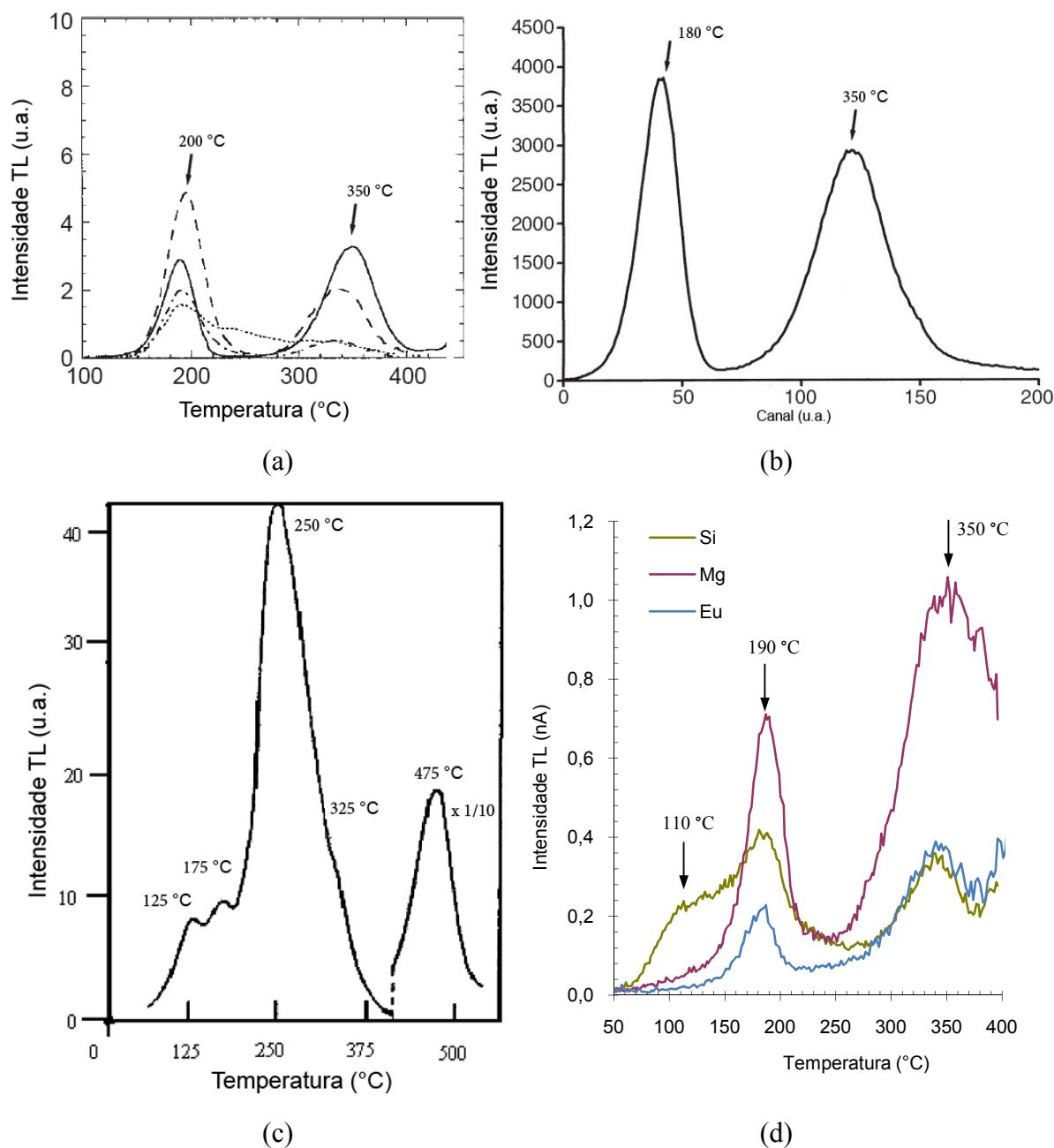


Figura 49: Curvas de emissão TL de (a) $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mg}$ produzidas por Papin et al. (1999); (b) $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ produzida por Azorin et al. (2002); (c) $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Si,Ti}$ produzidas por Rao et al. (2008); (d) amostras dopadas com Mg, Si, Eu obtidas por combustão, neste trabalho.

A partir dos dados obtidos das amostras tratadas a 1500 °C foi constatado que os tratamentos a alta temperatura após a combustão resultam em uma curva característica de emissão TL mais adequada para a dosimetria. Como a temperatura de mudança de fase para alumina α , geralmente encontra-se entre 1100 e 1200 °C (CASTRO et al., 2005; OZUNA et al., 2004), foi realizado o estudo da difração de raios-X nas amostras produzidas pela Combustão, antes e depois do tratamento térmico, para verificar a mudança de fase.

B. Difração de Raios-X

Para o estudo da difração de raios-X, foram selecionadas amostras fabricadas com três tipos de dopante: Mg, Tb e Mg-Tb. A Figura 50 mostra os difratogramas antes e após o tratamento térmico a 1300 °C por 15 h. Os espectros de difração sem tratamento térmico indicam a presença de óxido de alumínio nas fases γ e α , junto com Al_2O_3 amorfo. Após o tratamento térmico a 1300 °C, as três amostras apresentaram uma predominância da fase α do Al_2O_3 , conforme era esperado, uma vez que a transformação de fase γ - α desse material ocorre a uma temperatura entre 1000-1100 °C (CASTRO, 2005).

Além disso, a análise desses difratogramas evidencia que as amostras sem tratamento térmico que contêm magnésio possuem um menor percentual de Al_2O_3 na fase α , já que nesses difratogramas as intensidades dos picos associados à fase α são menores em relação à linha de base associada ao Al_2O_3 amorfo. Tal efeito deve-se, provavelmente, ao aumento na temperatura de transição de fase γ - α devido à adição de Mg, de forma semelhante ao constatado por Castro (2005).

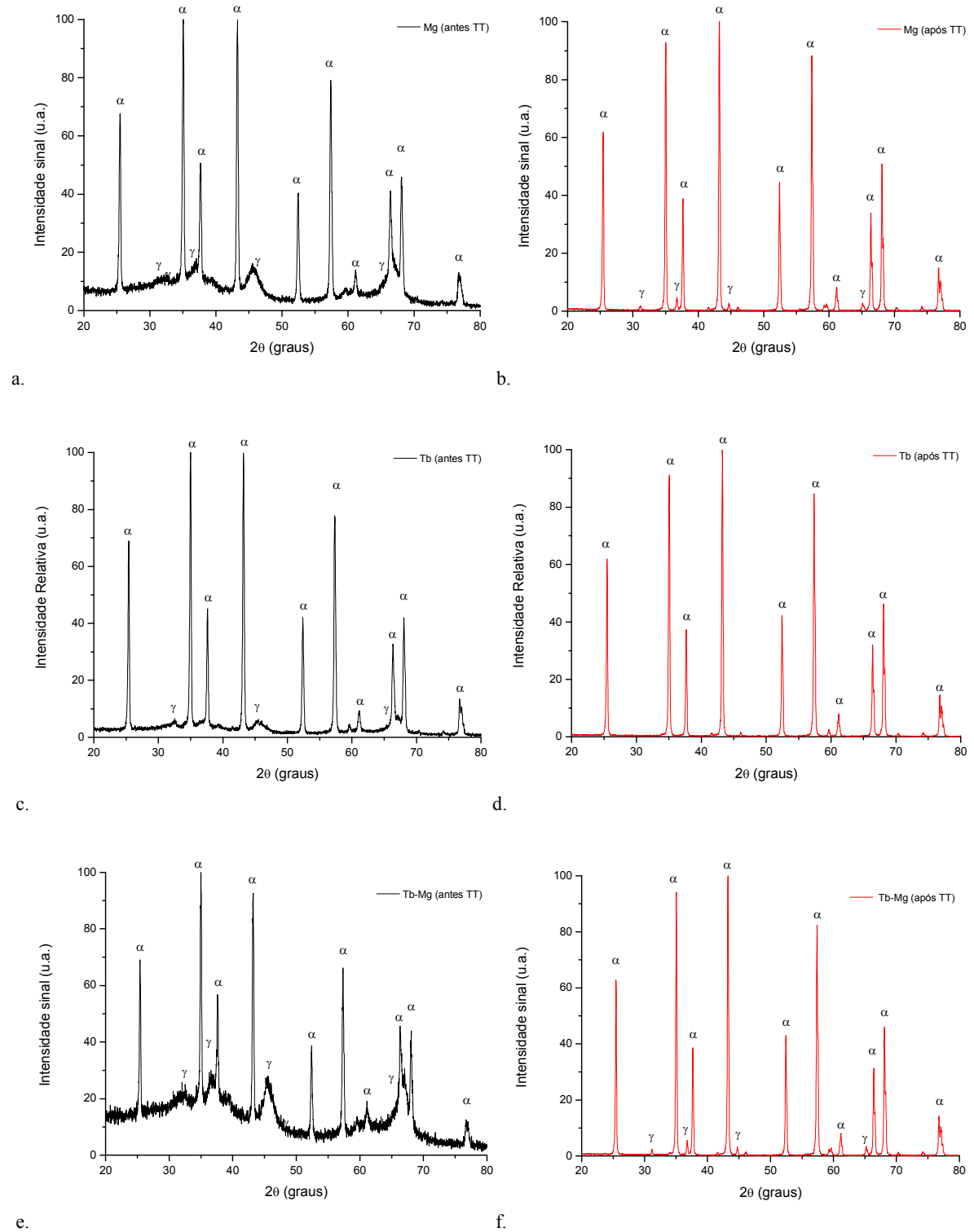


Figura 50: Resultados da difração de raios-X das amostras dopadas com Mg (“a” e “b”), Tb (“c” e “d”) e Tb-Mg (“e” e “f”), feitas antes e após o tratamento térmico feito a temperatura de 1300 °C por 15 h.

C. Efeito da taxa de aquecimento da leitura TL

A Figura 51 mostra os resultados das curvas características de emissão TL para duas amostras obtidas pela síntese da combustão e do $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ comercial, para comparação. A partir dos dados, se observa que os materiais dopados com Tb e Mg apresentam curvas de emissão TL que deslocam-se para temperaturas mais altas, diminuindo significativamente de altura, demonstrando uma dependência da resposta TL com a taxa de aquecimento similar ao do $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ monocristal.

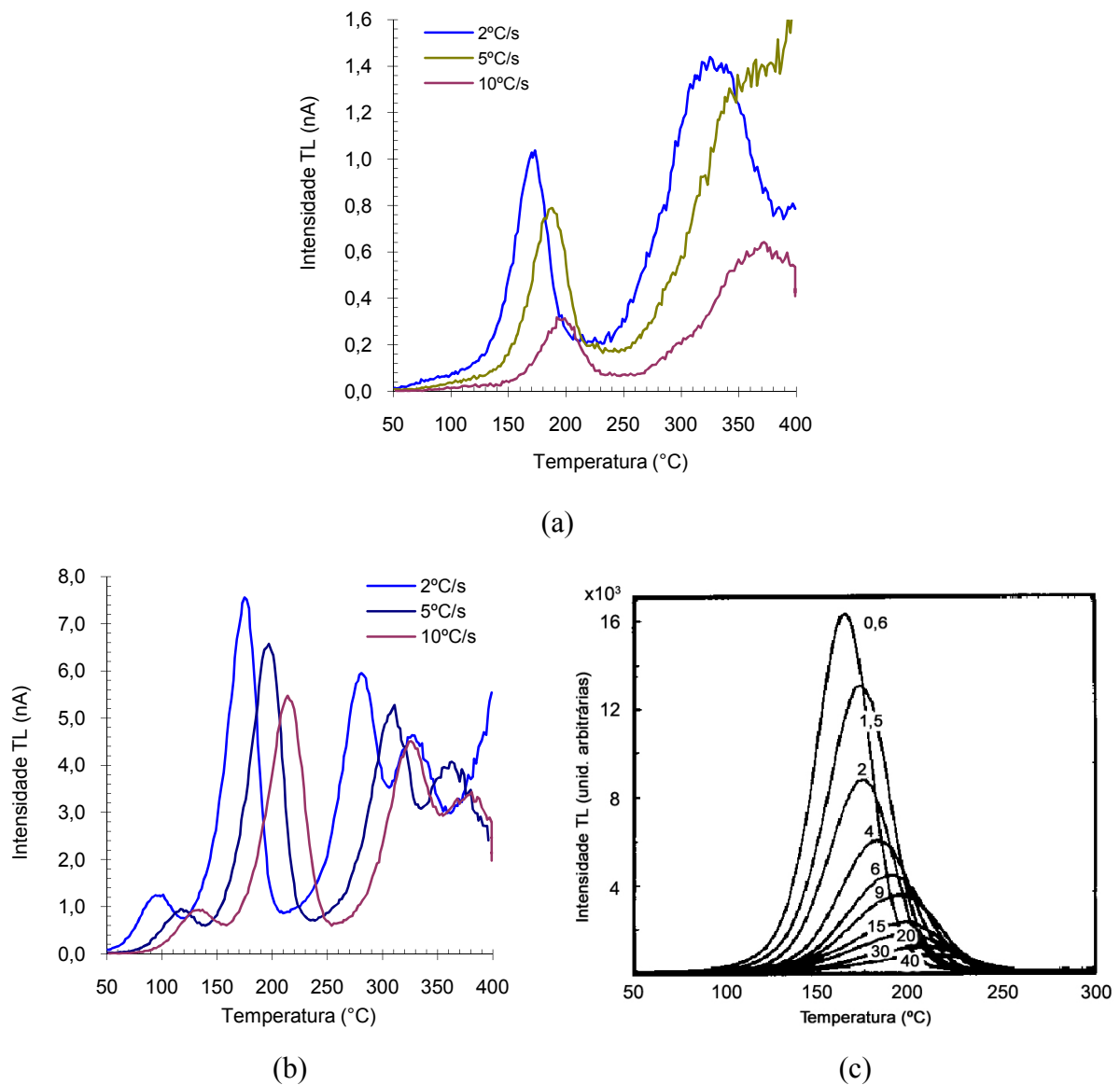


Figura 51: Curvas características de emissão TL para amostras irradiadas com mesma dose, porém medidas com diferentes taxas de aquecimento: (a) $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mg}$ irradiado com 4 Gy; (b) $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tb,Mg}$ irradiado com 4 Gy; (c) $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ comercial (ALSELROD et al., 1990).

Para avaliar a dependência da resposta TL com a taxa de aquecimento, foram calculados os valores da integral da área sob o pico dosimétrico principal nas duas amostras. Os resultados são mostrados na Figura 52. Os dados mostram que as duas pastilhas apresentam uma dependência linear da intensidade TL com a taxa de aquecimento entre 2 e 10 °C/s. A diminuição da intensidade ao utilizar uma taxa de aquecimento de 10 °C/s ao invés de 1 °C/s é de 22% para a amostra dopada com Tb e quase 70 % para a amostra dopada com Mg. Esta última foi a que mais se assemelhou ao comportamento do $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ tipo monocristal, uma vez que neste material uma leitura com taxa de aquecimento de 10 °C/s resulta numa intensidade TL que é quase 80% menor que o lido com taxa igual a 1 °C/s.

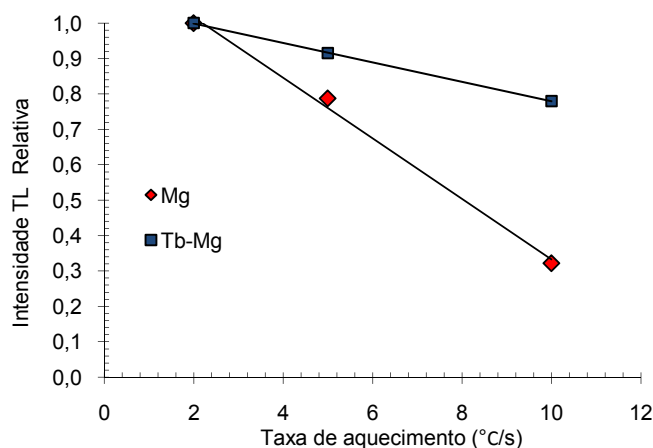


Figura 52: Gráfico da Intensidade TL Relativa de amostras dopadas com Mg e Tb-Mg, medidas com três valores de taxa de aquecimento da leitura TL.

Os valores da temperatura do pico TL em função das taxas de aquecimento TL foram utilizados para estimar a energia de ativação da armadilha principal e o fator de frequência. Os resultados, apresentados na Tabela 11, demonstram valores menores que o valor da literatura para o $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ tipo monocristal. O $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Mg}$ foi o material que mais se aproximou ao óxido de alumínio comercial.

Tabela 11: Valores de Energia de Ativação e fator de frequência das amostras dopadas com Mg e Tb-Mg produzidas por combustão, de uma amostra anodizada (120 V, 0,10 M, 300 min) e do $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ comercial.

Tipo de Amostra	Energia de ativação (eV)	Fator de frequência s^{-1}	Referência
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Mg}$	1,0	$2,0 \cdot 10^{10}$	Este trabalho
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Tb,Mg}$	0,70	$2,2 \cdot 10^6$	Este trabalho
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ anodizado	0,94	$1,9 \cdot 10^{10}$	Este trabalho
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ monocristal	1,2	10^{12}	YUKIHARA et al. (2004)

4.2.2 Resposta TL em função da dose

A. Efeito do material dopante

As Figuras 53 e 54 mostram as curvas termoluminescentes para os materiais com diferentes tipos de dopantes, tratados termicamente a 1500 °C por 4h e irradiados com Co-60 com doses entre 50 mGy e 5 Gy. A partir das áreas sob o pico TL em 190 °C, foram determinadas as curvas de resposta TL em função da dose de Co-60, mostradas na Figura 55.

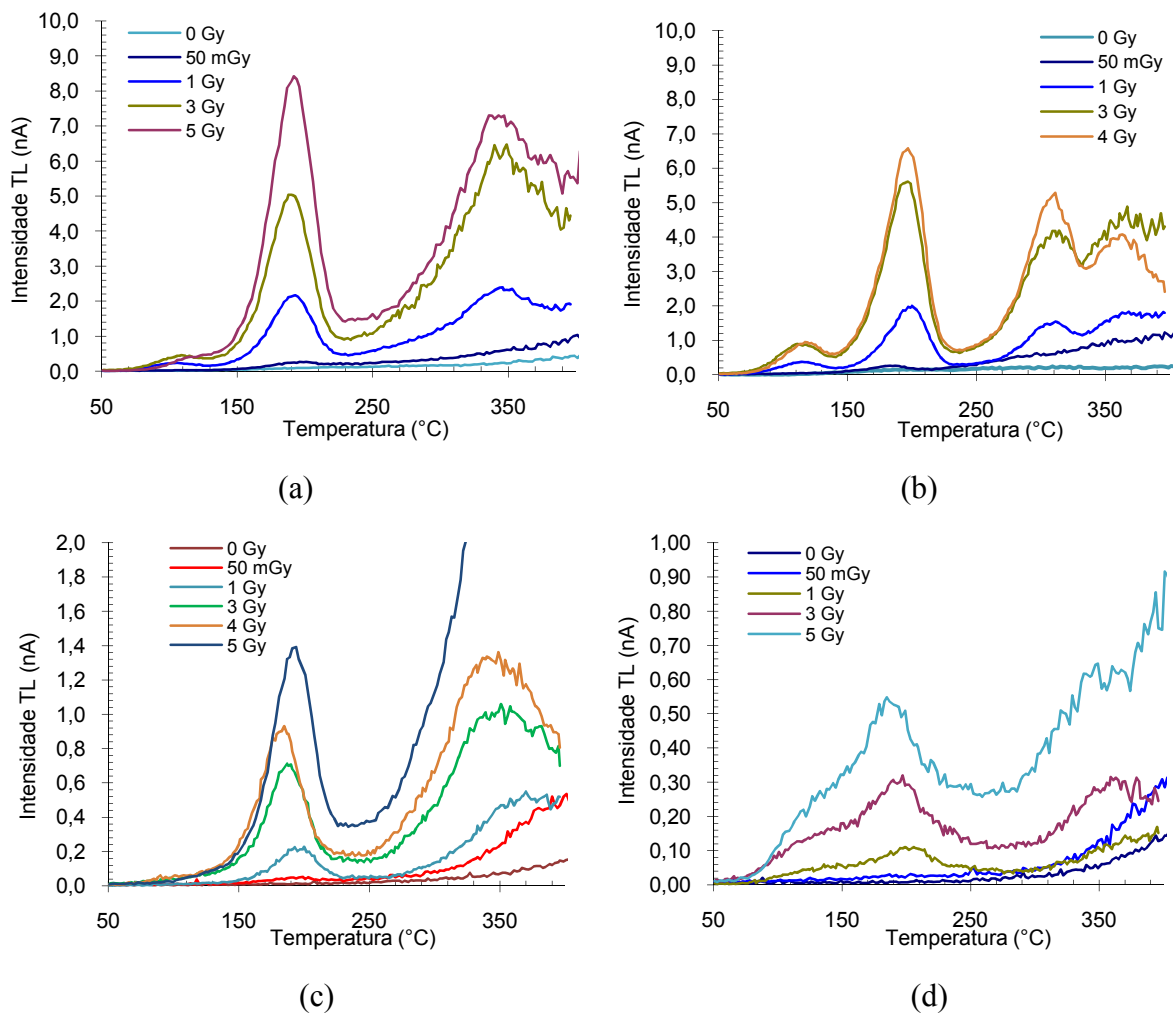


Figura 53: Curvas características de emissão TL das amostras dopadas com (a) Tb, (b) Tb-Mg, (c) Mg e (d) Si.

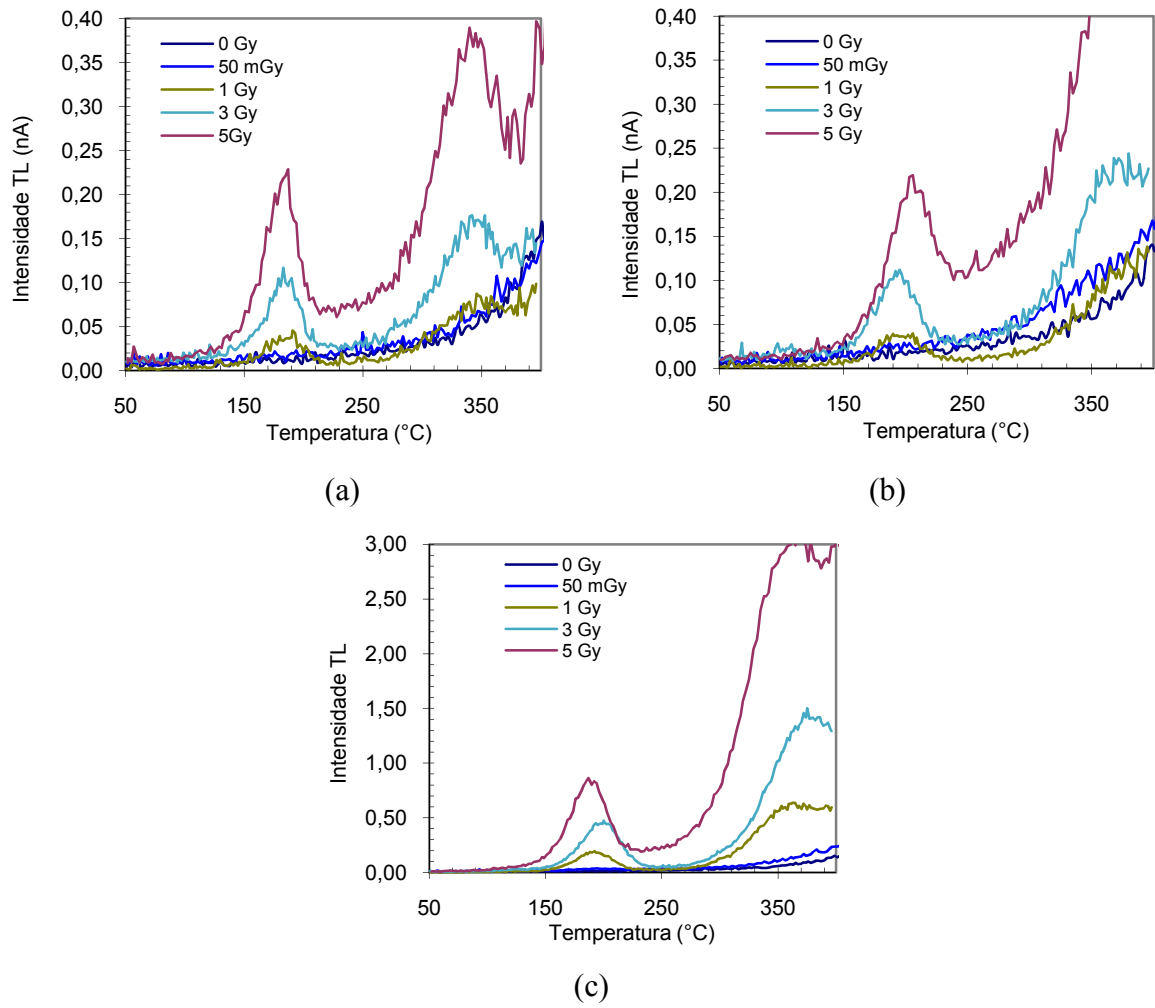


Figura 54: Curvas de emissão para diferentes doses de radiação gama do Co-60 das amostras dopadas com (a) Eu, (b) Eu-Mg e (c) Eu-Si.

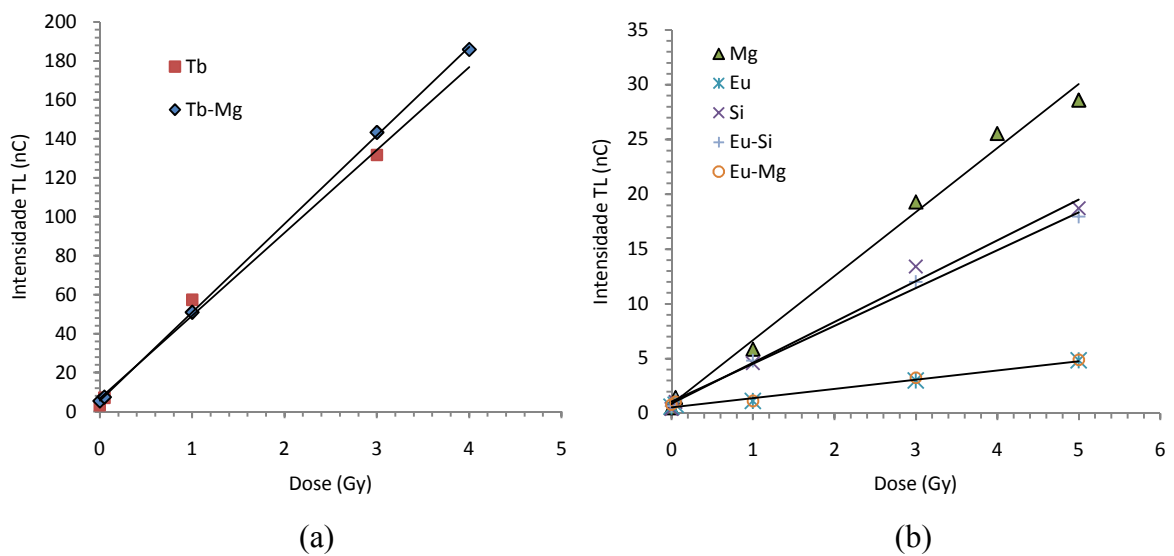


Figura 55: Curvas de resposta TL em função da dose de Co-60 para as amostras produzidas por combustão.

Os coeficientes de correlação da intensidade TL em função da dose são mostradas na Tabela 12. Observa-se que os materiais apresentam resposta TL com valor de R^2 maior que 0,9800, que indica uma dependência linear dentro do intervalo de dose estudado.

Tabela 12: Valores da Sensibilidade Relativa e do coeficiente de correlação (R^2) das retas de ajuste linear das amostras produzidas pelos métodos da anodização e da combustão.

Amostra	Sensibilidade Relativa	R^2
Mg	0,16	0,9928
Si	0,10	0,9898
Eu	0,02	0,9905
Eu-Mg	0,02	0,9800
Eu-Si	0,10	0,9967
Tb	0,93	0,9918
Tb-Mg	1,00	0,9998
Anod.	0,35	0,9964

A Tabela 12 também mostra a sensibilidade relativa entre as amostras obtidas pelo método da Combustão com diferentes materiais dopantes e a obtida pelo método da anodização. Os dados mostram que as amostras com maior sensibilidade são as dopadas com Tb e Tb-Mg e que estas são cerca de três vezes mais sensíveis que as obtidas pelo método da anodização.

A alta sensibilidade das amostras dopadas com Tb em relação às demais amostras está provavelmente associada à criação de novos centros de recombinação, que emitem luz no espectro do Tb, cujas transições 5D_3 e $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, \dots, 6$) possuem comprimentos de onda dentro da faixa de maior sensibilidade da fotomultiplicadora, que é em torno de 420 nm. Isso é justificado observando-se que em vários outros materiais, o Tb^{3+} atua como centro de recombinação, tais como: $Mg_2SiO_4:Tb,Co$, $Mg_2SiO_4:Tb$, $LiAlO_2:Tb$, $CaSiO_3:Tb$ e $MgO:Tb$ (MITTANI et al., 2007; BOS et al., 2006). Nesses casos, o espectro de emissão TL corresponde ao mostrado na Figura 56, para o MgO, onde se observa as várias linhas de emissão do Tb que se sobrepõem à faixa de sensibilidade da fotomultiplicadora.

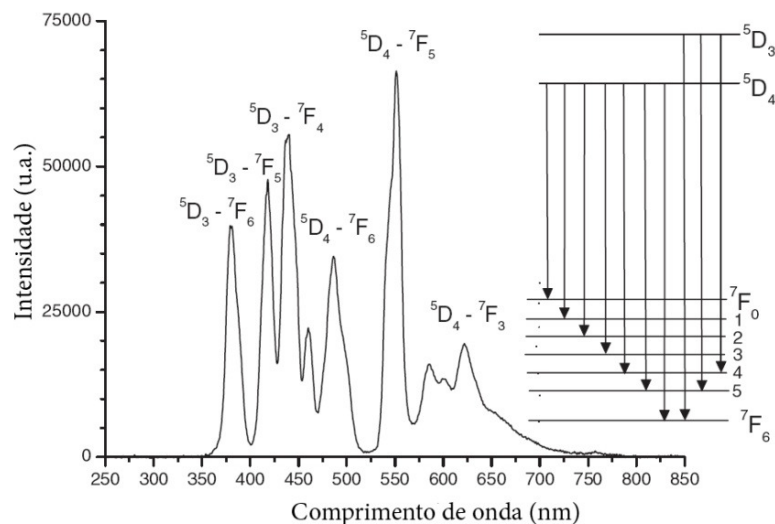


Figura 56: Espectro de emissão TL de amostras de MgO:Tb^{3+} , irradiado com 475 Gy, emitido durante o aquecimento da amostra entre 100 e 500 °C. Fonte: Bos et al. (2006).

Por outro lado, a baixa sensibilidade apresentada nas amostras dopadas com Eu^{3+} deve-se provavelmente ao fato de que o espectro de emissão do Eu^{3+} consiste de dois picos principais na região do vermelho, centrados em 594 nm ($^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$) e 614 nm ($^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$) (OZUNA et al., 2004), que estão fora da faixa de maior sensibilidade da fotomultiplicadora, que é centrado em torno de 420 nm (Figura 28).

B. Efeito da concentração de material dopante

A Figura 57 mostra a variação da intensidade TL em função da concentração percentual de dopante. A partir dos dados mostrados na Figura 57 (a), pode-se concluir que a maior sensibilidade TL foi obtida para as amostras com concentração de Eu igual a 0,5 %. Para a concentração de Tb, na Figura 57 (b), a maior sensibilidade TL é obtida com concentração de 0,13 %.

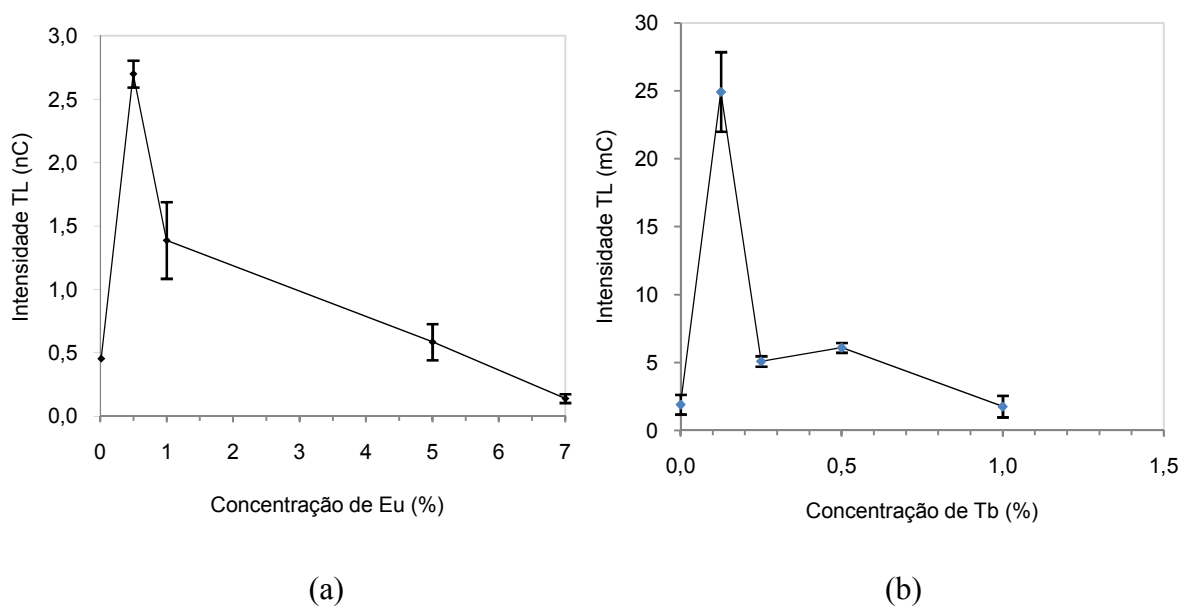


Figura 57: Variação da Intensidade TL das amostras produzidas com diferentes concentrações de (a) Eu (irradiado com 1,5 Gy) e (b) Tb (irradiado com 5 Gy). As barras de erros correspondem a um desvio padrão de três leituras com mesma dose de Co-60.

Resultados apresentados por Hirata et al. (2005) mostraram que uma concentração de Eu maior que 0,5 % inibe a formação da fase α , durante a combustão, devido à grande diferença entre os raios iônicos do Eu^{3+} (0,9 Å) e do Tb^{3+} (1,8 Å) com relação ao Al^{3+} (0,5 Å). Portanto, em amostras com concentração de Eu maiores que 0,5 %, a redução na intensidade TL pode estar associada à menor quantidade de Al_2O_3 na fase α . Além disso, como o raio iônico do Tb é maior que do Eu, a diminuição da intensidade nas amostras com Tb inicia-se em concentrações de 0,25 %, portanto, menores que para o Eu.

Outra explicação para a diminuição da sensibilidade é o efeito de competição. Durante irradiação, os centros formados pela presença do Eu^{3+} ou Tb^{3+} podem competir com as armadilhas associadas ao pico dosimétrico principal, aprisionando elétrons em armadilhas profundas ou reemitindo fótons através da radioluminescência⁶ (ERFURT et al., 2000).

⁶ Fenômeno no qual a luz é emitida durante a irradiação da amostra.

4.2.3 Efeito da sensibilização utilizando altas doses

O efeito de uma dose de sensibilização de 50 kGy na curva de resposta TL da amostra dopada com Eu é apresentado na Figura 58. Este resultado mostra um considerável aumento da sensibilidade TL. O Coeficiente de Sensibilização para esta amostra foi igual a 3,5, o que significa um aumento de 350% na resposta TL. Os coeficientes de sensibilização das demais amostras podem ser vistos na Tabela 13. Entre essas amostras, as dopadas com Eu e Tb-Mg apresentaram os maiores valores de Coeficiente de Sensibilização. Estes resultados são atribuídos ao preenchimento das armadilhas profundas que resulta na diminuição da competição com o pico dosimétrico principal, durante a irradiação das amostras.

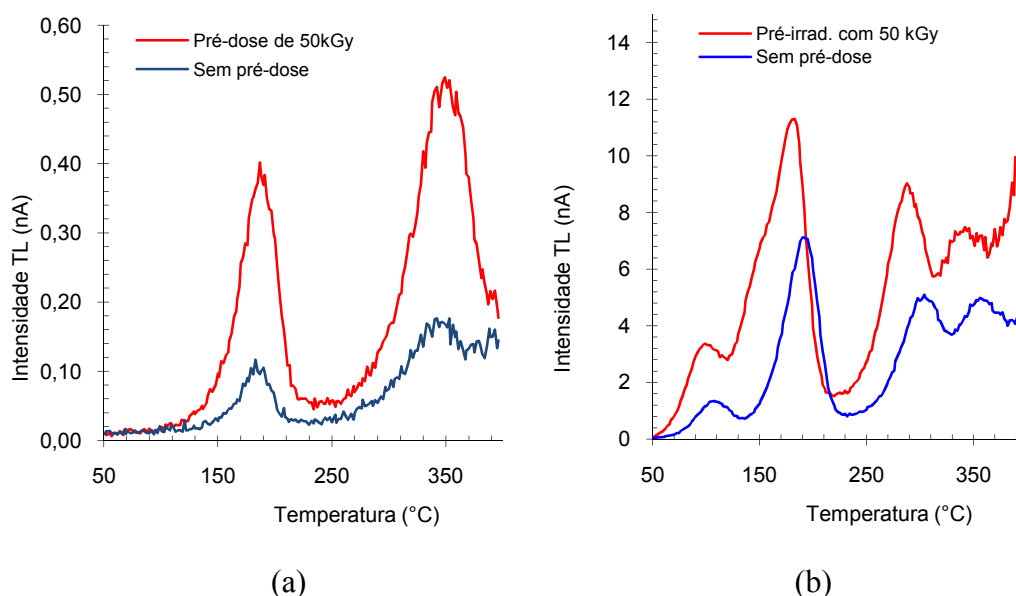


Figura 58: Curvas de emissão TL de: (a) duas amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}$; e (b) duas amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Tb}$, irradiadas com a mesma dose de Co-60 de 3 Gy, uma pré-irradiada com 50 kGy de radiação gama de Co-60.

Tabela 13: Valores obtidos para o Coeficiente de Sensibilização das amostras produzidas por combustão.

Material dopante	Coeficiente de Sensibilização
Mg	1,8
Si	1,4
Eu	3,5
Eu – Mg	2,7
Eu – Si	1,7
Tb	1,1
Tb – Mg	2,6

4.2.4 Morfologia das amostras produzidas por Combustão

A imagem de MEV da amostra dopada com Tb-Mg fabricada pela rota da Combustão, com tratamento térmico a 1500 °C por 4 h, é reproduzida na Figura 59. Pode-se observar que uma morfologia granular bastante aglomerada, com diâmetros dos grãos entre em 0,6 e 1 μm .

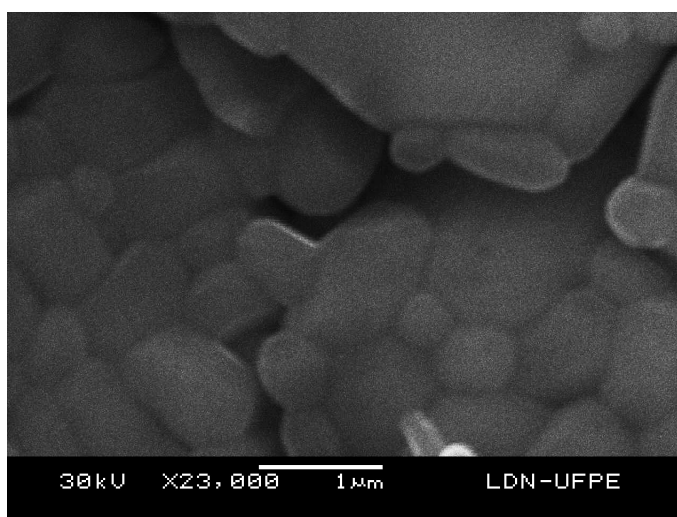


Figura 59: Imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma amostra obtida pelo método da combustão (Tb-Mg) com ampliação igual 23.000x.

5 CONCLUSÃO

A partir dos dados apresentados, é possível concluir que:

1 - As técnicas de Anodização e de Combustão possibilitam a obtenção de novos materiais com base na matriz de Al_2O_3 , para dosimetria de radiações ionizantes, com menor infra-estrutura necessária e menor custo de produção que as técnicas tradicionais de crescimento de cristais.

2 - Os dosímetros obtidos por ambos os métodos apresentam resposta TL linear em função da dose para radiação gama do Co-60, dentro do intervalo estudado de 0,4 até 5 Gy. Mais estudos são necessários para avaliar a resposta TL para valores de doses maiores.

3 - Para o método da anodização, os parâmetros de fabricação que resultaram em maior sensibilidade TL foram: (a) anodização em ácido oxálico com concentração igual a 0,10 M, (b) tensão de anodização de 130 V, (c) tempo de anodização igual a 300 min. Além disso, as amostras possuem poros de tamanhos nanométricos, que poderão ser preenchidos com outros materiais para aumentar a resposta TL à radiação.

4 - Para a rota da Combustão, os materiais que apresentaram maior sensibilidade TL foram os obtidos com Tb e Tb-Mg como dopantes. A sensibilidade das amostras de Tb ou Tb-Mg são cerca de três vezes mais sensível que das amostras obtidas pela anodização.

5 - Nas amostras obtidas pela Combustão, tratamentos térmicos de pelo menos 1300°C são necessários para obter a pastilhas de Al_2O_3 na fase α . Isso resulta em uma curva característica de emissão TL contendo um pico isolado, necessária para a utilização desse material como dosímetro.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Mais estudos são necessários para qualificar os materiais desenvolvidos como dosímetros termoluminescentes, entre os quais podemos citar: o estudo da resposta energética, da reprodutibilidade e repetibilidade, do efeito da dose acumulada na sensibilidade, sensibilização com diferentes doses, do *fading*, entre outros.

Os materiais desenvolvidos não só abrem novas perspectivas no campo de desenvolvimento de dosímetros, mas também poderão ser desenvolvidos materiais para dosimetria de radiações ionizantes através da leitura opticamente estimulada (LOE) ou sistemas de aquisição de imagens radiográficas através de leitura LOE.

REFERÊNCIAS

- AKSELROD, A. E.; AKSELROD, M.S. Correlation between OSL and the distribution of TL traps in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$. *Radiation Protection and Dosimetry*, v. 100, p. 217, 2002.
- AKSELROD, M.S., GORELOVA, E.A. Deep traps in highly sensitive $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ TLD crystals. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, v. 21, p. 143-146, 1993.
- AKSELROD, M. S.; KORTOV, V. S.; KRAVETSKY, D. J.; GOTLIB, V. I. Highly sensitive thermoluminescent anion-defective $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ single crystal detectors. *Radiation Protection and Dosimetry*, v. 32, n. 1, p. 15-20, 1990.
- AKSELROD, M. S.; KORTOV, V. S.; GORELOVA, E. A. Preparation and properties of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$. *Radiation Protection and Dosimetry*, v. 47, n. 1, p. 159-164, 1993.
- AKSELROD, M. S.; LARSEN, N.A.; WHITLEY, V.; MCKEEVER, W. S. Thermal quenching o F center luminescence in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$. *Radiation Protection and Dosimetry*, v. 84, n. 1, p. 39-42, 1999.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO (ABAL). *Guia técnico do alumínio: tratamento de superfície*. São Paulo: Editado pela ABAL, 1996.
- AYPAR, A. Thermoluminescent response of single crystal $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Fe}$. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part A. Applied Radiation and Isotopes*, v. 37, n. 9, p. 961-963, 1986.
- AZEVEDO, W. M. ; OLIVEIRA, G. B.; DA SILVA JR, E. F.; KHOURY, H. J.; OLIVEIRA DE JESUS, E. F. Highly sensitive thermoluminescent carbon doped nanoporous aluminium oxide detectors. *Radiation Protection and Dosimetry*, v. 119, p. 201-205, 2006.
- AZORÍN, J.; ESPARZA, A.; FALCONY, C.; RIVERA, T.; GARCÍA, M.; MARTÍNEZ, E. Preparation and thermoluminescence properties of aluminium oxide doped with europium. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 100, n. 1-4, p. 277-279, 2002.
- BOS, A. J. J.; PROKIC, M.; BROUWER, J. C. Optically and thermally stimulated luminescence characteristics of MgO:Tb^{3+} . *Radiation Protection Dosimetry*, v. 119, p. 130-133, 2006.
- BØTTER-JENSEN, L.; MCKEEVER, S.W.S; WINTLE, A.G. *Optically Stimulated Luminescence Dosimetry*. Amsterdam: Ed. Elsevier, 2003.
- BRANDLE, C.D. Czochralski growth of oxides. *Journal of Crystal Growth*, n. 264, p. 593-604, 2004.
- CASTRO, R.H.R. *Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina*. Tese de doutorado. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2005.

- CHEN, R.; PAGONIS, V.; LAWLESS, J. L. The nonmonotonic dose dependence of optically stimulated luminescence in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$: analytical and numerical simulation results. *Journal of Applied Physics*, v. 99, n. 033511, p. 1-6, 2006.
- CHEN, R.; MCKEEVER, S. W. S. *Theory of thermoluminescence and related phenomena*. Singapura: World Scientific Publishing Co., 1997.
- CHEN, R.; WINER, S.A.A. Effects of various heating rates on glow curves. *Journal of Applied Physics*, v. 41, n.13, p. 5227-5232, 1970.
- CHIANG, Y.M.; BIRNIE, D.; KINGERY, W.D. *Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering*. EUA: Ed. Wiley, 1996.
- COOKE, D.W.; ROBERTS, H.E.; ALEXANDER Jr., C. Thermoluminescence and emission spectra of uv-grade Al_2O_3 from 90 to 500 K. *Journal of Applied Physics*, v. 49, n. 6, p. 3451-3458, 1978.
- DALLAS, G.I.; AFOUXENIDIS, D.; STEFANAKI, E.C.; TSAGAS, N.F.; POLYMERIS, G.S.; TSIRLIGANIS, N.C.; KITIS, G. *Physica status solidi A*, v. 203, doi: 10.1002/pssa.200600000, n.p., 2008.
- EDMUND, J.M.; ANDERSEN, C.E. Temperature dependence of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ response in medical luminescence dosimetry. *Radiation Measurements*, v. 42, p. 177-189, 2007.
- EVANS, G. A review of the optical properties of anion lattice vacancies, and electrical conduction in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: their relation to radiation-induced electrical degradation. *Journal of Nuclear Materials*, v. 219, p. 202-223, 1995.
- EVANS, B. D.; STAPELBROEK, M. Optical properties of the F^+ center in crystalline Al_2O_3 . *Physical Review B*, v. 18, n. 12, p. 7089-7098, 1978.
- ERFURT, G.; KRBETSCHEK, M.R.; TRAUTMANN, T.; STOLZ, W. Radioluminescence (RL) behaviour of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ - potential for dosimetric applications. *Radiation Measurements*, v. 32, p. 735-739, 2000.
- GARCIA-GUINEA, J.; RUBIO, J.; CORRECHER, V.; VALLE-FUENTES, F.J. Luminescence of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-AlOOH}$ natural mixtures. *Radiation Measurements*, v. 33 p. 653-658, 2001.
- GEDEVANISHVILI, S; AGRAWAL, D.; ROY, R. Microwave combustion synthesis and sintering of intermetallics and alloys. *Journal of materials science letters*, v. 18, p. 665-668, 1999.
- HAMAMATSU PHOTONICS K.K. *Datasheet do tubo fotomultiplicador R6094, R6095*. Disponível em: <http://sales.hamamatsu.com/assets/pdf/parts_R/R6094.pdf> Acessado em: março, 2008. Shimokanzo (Japão): 1996.
- HIRATA, G.; PEREA, N.; TEJEDA, M.; GONZALEZ-ORTEGA, J.A.; MCKITTRICK, J. Luminescence study in Eu-doped aluminum oxide phosphors. *Optical Materials*, v. 27, p. 311-315, 2005.

JESSENSKY, O.; MÜLLER, F.; GÖSELE, U. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. *Applied Physics Letters*, v. 72, n. 10, p. 1173-1175, 1998.

KIM, M.J.; LEE, T.Y.; CHOI, J.H.; PARK, .B.; LEE, J.S.; KIM, S.K. Growth of carbon nanotubes with anodic aluminum oxide formed on the catalytic metal-coated Si substrate. *Diamond and Related Materials*, v. 12, p. 870-873, 2003.

KINGSLEY, J.J.; PATIL, K.C. A novel combustion process for the synthesis of fine particle α -alumina and related oxide materials. *Materials Letters*, v.6, p. 427-432, 1998.

KITIS, G.; PAPADOPOULOS, J. G.; CHARALAMBOUS, S.; TUYN, J. W. N. The influence of heating rate on the response and trapping parameters of α -Al₂O₃:C. *Radiation Protections and Dosimetry*, v. 55, n. 3, p. 183-190, 1994.

KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. 7^a Edição. Nova Iorque: Ed. Wiley and Sons, 1995.

KORTOV, V.S.; V. S. Kortov, I. I. Milman and S. V. Nikiforov. Thermoluminescent and dosimetric properties of anion-defective α -Al₂O₃ single crystals with filled deep traps. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 100, n. 1-4, p. 75-78, 2002.

KORTOV, V.S.; NIKIFOROV, S.V.; MILMAN, I.I.; MOISEYKIN, E.V. Specific features of luminescence of radiation-colored α -Al₂O₃ single crystals. *Radiation Measurements*, v. 38 p. 451-454, 2004.

KORTOV, V. S. ; MILMAN, I. I.; MOISEYKIN, E. V.; NIKIFOROV, S. V.; OVCHINNIKOV, M. M. Deep-trap competition model for TL in α -Al₂O₃ heating stage. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 119, n. 1-4, p. 41-44, 2006a.

KORTOV, V. S.; MILMAN, I. I.; NIKIFOROV, S. V.; MOISEIKIN. E. V. Mechanism of formation of nonlinearity in the dose dependence of the thermoluminescence output for anion-defect α -Al₂O₃ Crystals. *Physics of the Solid State*, v. 48, n. 3, p. 447-452, 2006.

KRISTIANPOLLER, N.; REHAVI, A.; SHMILEVICH, A.; WEISS, D.; CHEN, R. Radiation effects in pure and doped Al₂O₃ crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 141, p. 343-346, 1998.

LARSEN, N.A. *Dosimetry based on thermally and optically stimulated luminescence*. Tese de doutorado. Dinamarca: RISØ National Laboratory, RISØ-R-1090(EN), 1999.

LEE, K. H.; CRAWFORD Jr., J. H. Luminescence of the F center in sapphire. *Physical Review B*, v. 19, n. 6, p. 3217-3221, 1979.

LYSENKOV, D.; ENGSTLER, J.; DANGWAL, A.; POPP, A.; MÜLLER, G.; SCHNEIDER, J.J.; JANARDHANAN, J.M.; DEUTSCHMANN, O.; STRAUCH, P.; EBERT, V.; WOLFRUM, J. Nonaligned carbon nanotubes anchored on porous alumina: formation, process modeling, gas-phase analysis, and field-emission properties. *Small*, v. 3, n. 6, p. 974-985, 2007.

MARKEY, B.G.; COLYOTT, L.E.; MCKEEVER, S.W.S. Time-resolved optically stimulated luminescence from α -Al₂O₃:C. *Radiation Measurements*, v. 24, n.4, p. 457-463, 1995.

MASUDA, H.; FUKUDA, K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science*, v. 268, p. 1466-1468, 1995.

MASUDA, H.; HASEGAWA, F.; ONO, S. Self-ordering of self arrangement of anodic porous alumina formed in sulfuric acid solution. *Journal of Electrochemical Society*, v. 144, n. 5, p. L127-L130, 1997a.

MASUDA, H.; YAMADA, H.; SATOH, M.; ASOH, H.; NAKAO, M.; TAMAMURA, T. Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina. *Applied Physics Letters*, v. 71, n. 19, p. 2770-2772, 1997b.

MCKEEVER, S. W. S. *Thermoluminescence of solids*. Reino Unido: Cambridge University Press, 1985.

MCKEEVER, S. W.; CHEN, R. Luminescence models. *Radiation Measurements*, v. 27, n. 5, p. 625-661, 1997.

MCKEEVER, S. W. S.; AKSELROD, M. S.; COLYOTT, L. E.; AGERSNAP-LARSEN, N. POLF, J. C.; WHITLEY, V. Characterization of Al_2O_3 for use in thermally and optically stimulated luminescence dosimetry. *Radiation Protection and Dosimetry*, v. 84, n. 1, p. 163-168, 1999.

MERZHANOV, A.G.; BOROVINSKAYA, I.P. Self-propagated high-temperature synthesis of refractory inorganic compounds. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, v. 204, p. 366, 1972.

MILMAN, I. I.; KORTOV, V. S.; NIKIFOROV, S. V. An interactive process in the mechanism of the thermally stimulated luminescence of anion defective $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystals. *Radiation Measurements*, v. 29, n. 3, p. 401-410, 1998a.

MILMAN, I. I.; KORTOV, V. S.; NIKIFOROV, S. V. Interactive process in the mechanism of thermostimulated luminescence in anion-defect $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ crystals. *Physics of the Solid State*, v. 40, n. 2, p. 206-210, 1998.

MINAMI, T. Fire Synthesis: preparation of alumina products. *Resonance*, n.5, p. 50-57, 2000.

MITTANI, J.C.; PROKIĆ, M.; YUKIHARA, E.G. Optically stimulated luminescence and thermoluminescence of terbium-activated silicates and aluminates. *Radiation Measurements*, doi: 10.1016/j.radmeas.2007.10.004, n.p., 2007.

MOORE, J.J.; FENG, H.J. Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters. *Progress in Materials Science*, v. 39, p. 243-273, 1995.

MOSCOVITCH, M.; KAUFMAN, M. M.; RODGERS, J. E.; NIROOMAND-RAD, A. Ultra-low dose (100 nGy – 100 μGy) response of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$. *Radiation Protection and Dosimetry*, v. 47, n. 1, p. 173-176, 1993a.

MOSCOVITCH, M.; TAWIL, R.A.; SVINKIN, M. Light induced fading in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$. *Radiation Protection and Dosimetry*, v. 47, n. 1, p. 251-253, 1993b.

MUKASYAN, A.S.; EPSTEIN, P.; DINKA, P. Solution combustion synthesis of nanomaterials. *Proceedings of the Combustion Institute* 31, p. 1789–1795, 2007.

- NAGABHUSHANA, K.R.; LAKSHMINARASAPPA, B.N.; SINGH, F. Thermoluminescence studies in swift heavy ion irradiated aluminum oxide. *Radiation Measurements*, doi:10.1016/j.radmeas.2008.04.035, n.p., 2008.
- NIELSCH, K.; HERTEL, R.; WEHRSPORN, R.F. *High-Density Nickel Nanowire Arrays*. In: Ordered Porous Nanostructures and Applications. ISBN 978-0-387-23541-7. EUA: Springer US, 2005.
- NIKIFOROV, S.V.; MILMAN, I.I.; KORTOV, V.S. Thermal and optical ionization of F-centers in the luminescence mechanism of anion-defective corundum crystals. *Radiation Measurements*, v. 33, p. 547-551, 2001.
- OZUNA, O.; HIRATA, G.A.; MCKITTRICK, J. Luminescence enhancement in Eu^{3+} -doped α - and γ - Al_2O_3 produced by pressure-assisted low-temperature combustion synthesis. *Applied Physics Letters*, v. 84, n. 8, p. 1296-1298, 2004.
- PAGONIS, V.; CHEN, R.; LAWLESS, J.L. A quantitative kinetic model for $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$: TL response to ionizing radiation. *Radiation Measurements*, v. 42, p. 198-204, 2007.
- PAPIN, E.; GROSSEAU, P.; GUILHOT, B.; BENABDESSELAM, M.; IACCONI, P. Thermoluminescence of α - Al_2O_3 : Application to dosimetry. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 84, p. 91-94, 1999.
- PATIL, K. C.; ARUNA, S.T.; MIMANI, T. Combustion synthesis: an update. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 6, p. 507-512, 2002.
- PELENYOV, V.E.; KORTOV, V.S.; MILMAN, I.I. The interaction of deep-traps in anion-defective α - Al_2O_3 . *Radiation Measurements*, v. 33 p. 629-631, 2001.
- PIAO, Y.; LIM, H.; CHANG, J.Y.; LEE, W.; KIM, H. Nanostructured materials prepared by use of ordered porous alumina membranes. *Electrochimica Acta*, v. 50, p. 2997-3013, 2005.
- RAHMAN, S.; YANG, H. Nanopillar arrays of glassy carbon by anodic aluminum oxide nanoporous templates. *Nanoletters*, v. 3, n. 4, p. 439-442, 2003.
- RAO, T.K.G.; BHATT, B.C.; PAGE, P.S. Defect centers and thermoluminescence in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Si,Ti}$. *Radiation Measurements*, doi:10.1016/j.radmeas.2007.12.049, n.p., 2008.
- RICHARDS, W.G.; SCOTT, P.R. *Structure and spectra of solids*. Grã Bretanha: Ed. Johns Wiley and Sons, 1976.
- SUMMERS, G. P. Thermoluminescence in single crystal α - Al_2O_3 . *Radiation Protection and dosimetry*, v. 8, n. 1, p. 69-80, 1984.
- STUMPF, H.C.; RUSSELL, A.S.; NEWSOME, J.W.; TUCKER, C.M. Thermal transformations of aluminas and alumina hydrates. *Industrial Engineering and Chemistry*, v.42, n.7, p. 1398-1403, 1950.
- THAMIDA, S. K.; CHANG, H. Nanoscale pore formation dynamics during aluminum anodization. *Chaos*, v. 12, n. 1, p.240-251, 2002.

VINCELLÉR, S.; MOLNÁR, G.; BERKANE-KRACHAI, A.; IACCONI, P. Influence of thermal quenching on the thermostimulated processes in Al_2O_3 . Role of F and F^+ centers. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 100, n. 1-4, p. 79–82, 2002.

YOSHIMURA, E.M. Correlation of optically stimulated luminescence and thermoluminescence of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Fe,Mg,Cr}$ crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, v. 580, p. 606-609, 2007.

YUAN, J.H.; HE, F.Y.; SUN, D.C.; XIA, X.H. A simple method for preparation of through-hole porous anodic alumina membrane. *Chemical Materials*, n. 16, p. 1841-1844, 2004.

YUKIHARA, E.G.; WHITLEY, V.H.; POLF, J.C.; KLEIN, D.M.; MCKEEVER, S.W.S.; AKSELROD, A.E.; AKSLEROD, M.S. The effects of deep trap population on the thermoluminescence of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$. *Radiation Measurements*, v. 37, p. 627-638, 2003.

YUKIHARA, E.G.; MCKEEVER, S.W.S. Ionization density dependence of the optically and thermally stimulated luminescence from $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 119, n. 1-4, p. 206-217, 2006.

XU, T.T.; PINER, R.D.; RUOFF, R.S. An improved method to strip aluminum from porous anodic alumina films. *Langmuir*, v. 19, p. 1443-1445, 2003.