

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO**

**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DO MAR**

**BACHARELADO INTERDISCIPLINAR EM CIÊNCIA E  
TECNOLOGIA DO MAR**

**GIOVANNI GATTI FIORINI**

**SÍNTESE E ESTUDO DE  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  DOPADO COM TERRAS  
RARAS E SUA POSSÍVEL APLICAÇÃO NA DOSIMETRIA POR  
TERMOLUMINESCÊNCIA**

**SANTOS**

**2022**

GIOVANNI GATTI FIORINI

**SÍNTESE E ESTUDO DE  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  DOPADO COM TERRAS  
RARAS E SUA POSSÍVEL APLICAÇÃO NA DOSIMETRIA POR  
TERMOLUMINESCÊNCIA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Universidade Federal de São Paulo como parte dos  
requisitos para obtenção do título de Bacharel  
Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia do Mar, sob a  
orientação do Prof. Dr. Nilo Francisco Cano Mamani

SANTOS

2022

Ficha catalográfica elaborada por sistema automatizado  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F521ss Fiorini, Giovanni.  
SÍNTESE E ESTUDO DE CA2AL2SIO7 DOPADO COM TERRAS  
RARAS E SUA POSSÍVEL APLICAÇÃO NA DOSIMETRIA POR  
TERMOLUMINESCÊNCIA. / Giovanni Fiorini; Orientador  
Nilo Mamani. -- Santos, 2022.  
37 p. ; 30cm

TCC (Graduação - Bacharelado Interdisciplinar em  
Ciência e Tecnologia do Mar) -- Instituto do Mar,  
Universidade Federal de São Paulo, 2022.

1. CA2AL2SIO7. 2. TL. 3. Dosimetria. 4.  
Caracterização. 5. Terras raras. I. Mamani, Nilo,  
Orient. II. Título.

CDD 551.46



*Dedico este trabalho à minha mãe por todo incentivo que me apoiou de diversas maneiras durante esta importante etapa de minha vida.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente à minha mãe, que foi minha base e minha incentivo para este projeto ter acontecido, sem ela não seria possível.

Agradeço a todo o corpo docente do Instituto do Mar da Unifesp por ter transmitido todo o conhecimento que carrego comigo hoje e carregarei para sempre.

Em especial, agradeço ao meu orientador Nilo Francisco Cano Mamani pelos ensinamentos, pelos auxílios nas horas que eu mais precisava, pela confiança e por acreditar em mim em diversos projetos.

Agradeço ao professor René Rojas Rocca, pelos ensinamentos de física, matemática e os ensinamentos dentro do laboratório.

Agradeço aos meus amigos que sempre estiveram do meu lado e me ajudaram durante toda a minha jornada no curso.

“Se você entende como o universo funciona,  
de certa forma pode controlá-lo..”

- Stephen Hawking

## RESUMO

Este trabalho tem como objetivo sintetizar o cristal  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  dopado com terras raras pelo método de reação do estado sólido e realizar o estudo das propriedades termoluminescentes, a fim de analisar uma possível aplicabilidade como dosímetro de radiação por termoluminescência.

Por meio do método de reação do estado sólido foram sintetizados pastilhas de silicato de cálcio e alumínio puras e dopadas com Ce, Eu, Er, nas concentrações de 1%. O Cálculo utilizado na síntese levou em conta o total de valências dos reagentes do  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ , por meio de sua composição estequiométrica, misturadas e submetidas a temperaturas de 1300 a 1400°C.

As pastilhas foram irradiadas com raios gama para indução TL, para gerar posteriormente alguns defeitos pontuais nas amostras, com a representação da curva TL do material puro e dopado com terras raras foi possível notar que no procedimento de irradiação, a curva TL, apresenta um pico largo em cerca de 220°C, e a amostra com concentração de 1% Ce demonstra uma alta sensibilidade à dose, em comparação com as outras amostras dopadas com Eu e Er.

Também análises de repetibilidade foram realizadas com objetivo de observar a variação da intensidade do pico luminescente, então uma amostra com 1% Ce recebeu irradiação com 5 Gy, e a leitura foi realizada por um leitor TL, o processo foi realizado onze vezes, apresentando uma boa repetibilidade.

Quanto a investigação da estrutura da amostra de silicato de cálcio e alumínio, este foi realizado por meio de difratogramas utilizando o método de difração de raios X (DRX), de acordo com a análise realizada dos difratogramas, os picos seguem um padrão característico em 32°, seguindo o padrão da curva de espectro do  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$

Na literatura não encontram-se muitos estudos a respeito do  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ , no que diz respeito a dosimetria, esse trabalho evidencia que entre as terras raras (Ce, Eu, Er), a que mais proporcionou uma intensidade TL foi a amostra com 1% de Ce, na ordem de  $10^2$ .

**Palavras-chave:** Termoluminescência;  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ; Radiação; Dosimetria; Terras Raras.



## ABSTRACT

This work has as objective to synthesize  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  crystal doped with rare earths by the solid state reaction method and study thermoluminescent properties, and also to analyze a possible applicability as a thermoluminescence radiation dosimeter.

Through the solid state reaction method, pure calcium aluminum silicate pellets doped with Ce, Eu, Er, in concentrations of 1% were synthesized. The calculation used in the synthesis took into account the total valence of the reactants of  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ , through its stoichiometric composition, mixed and submitted to temperatures of 1300 to 1400°C.

The pellets were irradiated with gamma rays for TL induction, to subsequently generate some point defects in the samples, with the representation of the TL curve of the pure and rare earth doped material it was possible to note that in the irradiation procedure, the TL curve, presents a broad peak at about 220°C, and the sample with a concentration of 1% Ce shows a high dose sensitivity, compared to the other samples doped with Eu and Er.

Also repeatability analyses were performed to observe the variation of the intensity of the luminescent peak, so a sample with 1% Ce received irradiation with 5 Gy, and the reading was performed by a TL reader, the process was performed eleven times, presenting a good repeatability.

As for the investigation of the structure of the calcium aluminum silicate sample, this was carried out by means of diffractograms using the X-ray diffraction method (XRD), according to the analysis of the diffractograms, the peaks follow a characteristic pattern at 32°, following the pattern of the spectrum curve of  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ .

In the literature there are not many studies about  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ , with respect to dosimetry, this work shows that among the rare earths (Ce, Eu, Er), the one that provided the highest TL intensity was the sample with 1% Ce, in the order of  $10^2$ .

**Key words:** Thermoluminescence;  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ; Radiation; Dosimetry; Rare Earths.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> - Representação da matriz cristalina do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ .....	11
<b>Figura 2</b> - Difração de Raios-X, mostrando os planos de um cristal.....	20
<b>Figura 3</b> - Esquema dos níveis de energia e transições eletrônicas .....	22
<b>Figura 4</b> - Curva de emissão TL típica do LiF.....	23
<b>Figura 5</b> - Curva típica de Resposta TL de um material em função da exposição à radiação .....	23
<b>Figura 6</b> - Amostra sintetizada pelo método de reação do estado sólido.....	25
<b>Figura 7</b> - Produção de Pastilhas de Silicato de Ca e Mg.....	26
<b>Figura 8</b> - Irradiador Gamacell.....	27
<b>Figura 9</b> - Difratorômetro de raios X RIGAKU modelo Miniflex .....	28
<b>Figura 10</b> - Leitor TL Harshaw modelo 4500. ....	28
<b>Figura 11</b> - Difração de raios-X do silicato de cálcio e alumínio .....	29
<b>Figura 12</b> - Curva de emissão TL do silicato de cálcio e alumínio puro e dopado com 1% de Ce, Eu e Er .....	30
<b>Figura 13</b> - Curva de emissão TL para amostra de silicato de cálcio e alumínio dopado com 1% Ce e irradiadas com doses de radiação gama de 1 Gy, 2 Gy e 5 Gy .....	31
<b>Figura 14</b> - Curva de emissão TL para amostra de silicato de cálcio e alumínio dopado com 1% Ce e irradiadas com doses de radiação gama de 10 Gy, 20 Gy e 50 Gy .....	31
<b>Figura 15</b> - Comportamento da intensidade TL do pico TL em 220 °C em função das doses de radiação gamma .....	32
<b>Figura 16</b> - Repetibilidade da resposta de TL da amostra de silicato de cálcio e alumínio dopado com 1 % Ce irradiada com 5,0 Gy de $^{60}\text{Co}$ . Onze vezes sob as mesmas condições experimentais .....	33
<b>Figura 17</b> - Variação da intensidade do pico em 220 °C com o tempo de armazenamento após irradiação de 5,0 Gy .....	34

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
2. OBJETIVOS .....	16
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	17
3.1. SÍNTESE POR REAÇÃO DO ESTADO SÓLIDO .....	17
3.2. CONCEITOS SOBRE FÍSICA DAS RADIAÇÕES.....	17
3.2.1. PROCESSOS DE INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA .....	17
3.2.2. GRANDEZAS E UNIDADES DE RADIAÇÃO .....	18
3.3. DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX).....	19
3.4. TERMOLUMINESCÊNCIA (TL) .....	21
3.4.1. CURVA DE EMISSÃO TL .....	22
3.4.2. DOSIMETRIA TERMOLUMINESCENTE.....	24
4. SÍNTESE DO MATERIAL E EQUIPAMENTOS PARA AS MEDIDAS .....	24
4.1. SÍNTESE E PRODUÇÃO DE PASTILHAS DE CA <sub>2</sub> AL <sub>2</sub> SIO <sub>7</sub> .....	25
4.2. EQUIPAMENTOS .....	26
4.2.1 IRRADIAÇÃO GAMA.....	26
4.2.2 TRATAMENTO TÉRMICO .....	27
4.2.3 DIFRAÇÃO DE RAIO-X .....	27
4.2.4 LEITOR DE TERMOLUMINESCÊNCIA .....	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	29
5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	29
5.2. CURVA DE EMISSÃO TL.....	29
5.3. REPETIBILIDADE TL.....	32
5.4. DESVANECIMENTO DO SINAL TL (FADING) .....	33
6. CONCLUSÕES .....	34
7. BIBLIOGRAFIA .....	35

## 1. INTRODUÇÃO

A história da dosimetria vem desde o final do século XIX com a recém descoberta dos raios-X, que foram usados imediatamente para tratamentos médicos. O sucesso dessa técnica foi observado no primeiro tratamento de tumor em 1899, mas as falhas, também foram observadas nas tentativas que antecederam esse sucesso. Isso evidenciou a importância de uma forma de medir as radiações emitidas de um tubo de raio-X. (Hine and Brownell, 1967).

Atualmente, a dosimetria possui diversas aplicações, já que as próprias emissões de radiações estão cada vez mais presentes nas atividades humanas do cotidiano, como: na indústria dos fertilizantes, nos tratamentos médicos que utilizam a radioterapia, na produção de energia nas usinas nucleares, nos centros de pesquisas, nas atividades de mineração, na indústria petroquímica, entre outras (Campos, 1998).

As interações físicas dos diversos tipos de radiação ionizante desencadeiam fenômenos químicos e biológicos que podem ocorrer até muito tempo após a irradiação com consequências extremas, por isso, a determinação da dose de radiação é cada vez mais motivo de estudo devido aos seus efeitos em seres vivos.

A medida da radiação pode ser feita de diversas maneiras e utilizando diversos materiais. A princípio, qualquer material que sofra alguma mudança (física, química ou físico-química) quando exposto à radiação, pode ser considerado um detector de radiação. Mas, para esse material ser utilizado como dosímetro, ele deve apresentar várias outras características. Algumas características imprescindíveis para um bom dosímetro são: resposta proporcional à dose recebida, repetibilidade e estabilidade da resposta, ampla faixa de utilização, facilidade de utilização e leitura da resposta, além da viabilidade quanto ao custo.

Os materiais luminescentes, naturais ou sintéticos, são amplamente utilizados em dosimetria da radiação (Sadar et al., 2013; Teixeira et al. 2012). Os centros de defeitos criados pela radiação ionizante são responsáveis tanto pela luminescência opticamente e termicamente estimulada (LOE – Luminescência opticamente estimulada e TL - termoluminescência) (McKeever, 1985; Marfunin, 1979). A intensidade luminescente é proporcional à quantidade de energia absorvida, isto é, a dose de radiação à qual foi exposta o material, portanto, a medida da dose pode ser realizada através das técnicas da TL e LOE e com diversos materiais.

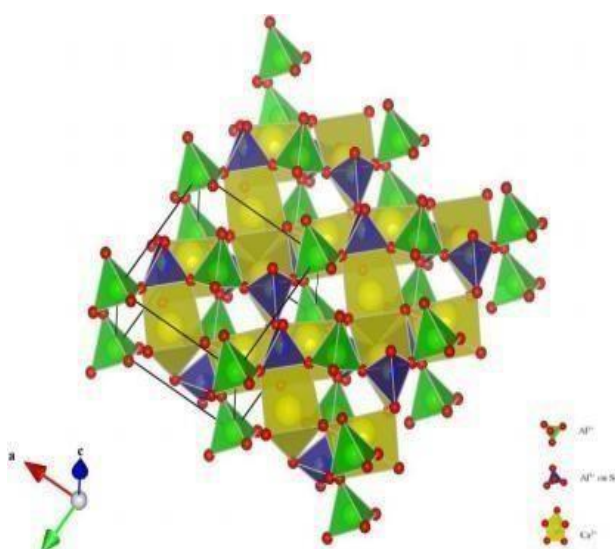
A aplicação do fenômeno de TL para a medida de dose radiação teve início a partir de 1947 (McKeever, 1985). O primeiro material utilizado para a dosimetria foi o LiF:Mg,Ti. Logo após esta aplicação outros materiais tais como, o CaF<sub>2</sub> natural, CaF<sub>2</sub>:Mn, CaSO<sub>4</sub> e Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, foram

utilizados para este fim (Campos, 1998). Desde então, houve um progresso considerável com respeito à eficiência dos dosímetros TL. Atualmente a dosimetria por LOE e TL são técnicas bem estabelecidas com aplicações nas áreas de dosimetria pessoal, ambiental, clínica e industrial (Bos, 2001; McKeever, 2002), porém, há um número limitado de materiais luminescentes utilizados em larga escala para as diversas aplicações da dosimetria, por isso, é importante a busca por novos materiais que apresentem bons resultados com ótimo custo-benefício.

O silicato de cálcio e alumínio ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) é um material que apresenta uma alta estabilidade térmica e química, e é capaz de receber dopantes, como as terras raras. Esse material é bastante utilizado em sínteses, pela disposição de baixas energias - por conta de sua composição de elementos leves e com densidade baixa - alguns trabalhos já utilizam o  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  nas preparações de fontes fotônicas - como lasers e fósforos - sendo obtida na forma de cristais nano estruturados (Jiao and Wang, 2009).

A síntese de  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  se dá através de métodos como reação do estado sólido, processo sol-gel e pelo método de combustão (Chuai et al., 2004).

Na estrutura cristalina do  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ , os cátions principais estão localizados em três sítios diferentes, sendo 2 tetraedros, os dois são organizados de uma maneira em que o íon alumínio regular ocupa um desses sítios enquanto que o outro fica ocupado com um íon distorcido  $\text{Si}^{+4}$  ou  $\text{Al}^{+3}$ , cuja distribuição é aleatória entre os sítios, e por fim o outro sítio é preenchido pelos íons de cálcio, como representa a figura abaixo. Essa estrutura nos fornece uma acomodação de impurezas metálicas, substituindo parte dos seus cátions principais, assim ativando o fenômeno da luminescência óptica (Teixeira, 2014).



**Figura 1:** Representação da matriz cristalina do  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  (Teixeira, 2014).

O  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  tem diversas aplicações, entre elas, a preparação de fontes fotônicas em lasers (Simondi-Tesseire et al., 1996; Lejus et al., 1996; Jinjun et al., 2011; Son et al., 2019), diodos emissores de luz (Jiao e Wang, 2009), fósforos luminescentes e cintiladores (Wang et al., 2003; Yamaga et al., 2009; Cai et al., 2011; Wu et al., 2011; Yang et al., 2013; Chuai et al., 2004; Tiwari et al., 2016a; Tiwari et al., 2016b; Sharma et al., 2018a; Sharma et al., 2018b). Além disso, pode ser usado como sensores piezoelétricos (Hagiwara et al., 2013), cimentos para uso em odontologia (Wei et al., 2012), etc.

O uso deste tipo de material na preparação de fontes emissoras de luz está associado à formação de defeitos em sua estrutura cristalina, através da inserção de dopantes. Simondi-Teisseire et al. (1996) e Lejus et al. (1996) mostraram que os monocristais de silicato de cálcio e alumínio dopados por  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  ou  $\text{Nd}^{3+}$  possuem amplas faixas de emissão e são úteis para a preparação de emissores de luz com aplicações em materiais para laser. Por outro lado, este material mostra emissão na região da luz vermelha quando é dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  (Chuai et al., 2004; Cai et al., 2011). Jiao e Wang (2009) mostraram que é possível utilizar este material para obter emissores de luz branca quando combinado com  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ . Yamaga et al. (2009) relataram propriedades de fosforescência quando o silicato de Ca e Al é dopado com  $\text{Ce}^{3+}$ . Wang et al. (2003) mostraram que o sistema cristalino do silicato de Ca e Al dopado com  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  exibe persistência em sua propriedade de luminescência.

Tiwari et al. (2016) sintetizaram amostras de  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  dopado  $\text{Ce}^{3+}$  pelo método de combustão assistida, e depois estudaram suas propriedades de mecanoluminescência, termoluminescência e fotoluminescência. Eles mostram que este material dopado  $\text{Ce}^{3+}$  é bastante promissor para aplicações de dosimetria UV por termoluminescência. De acordo com Tiwari et al. (2016), o  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  apresenta uma maior duração da emissão de luz com alta intensidade inicial devido à maior probabilidade de liberação dos portadores de carga retida. Kodama et al. (2000) produziram monocristais de  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  dopados com  $\text{Ce}^{3+}$  usando a técnica Czocharlski, eles mostram que este material tem uma longa emissão de luz e pode ser usado em materiais de laser de estado sólido. Além disso, os elétrons podem recombinar com centros de buracos termicamente estáveis devido ao  $\text{Ce}^{3+}$ , levando à emissão de energia na região UV.

Sharma et al. (2018) sintetizaram  $\text{CaSrAl}_2\text{SiO}_7$  dopado com diferentes concentrações de  $\text{Dy}^{3+}$  através do método de reação do estado sólido. Estas amostras quando excitadas a 350 nm mostraram intensas faixas de emissão na região azul e amarela, a combinação destas duas faixas dá origem a uma luz branca. Além disso, estes autores estudaram suas propriedades TL quando expostos à irradiação da luz UV. A intensidade TL aumentou com o tempo de irradiação, com

picos característicos devido ao  $Dy^{3+}$  com emissão de luz a 480 nm e 580 nm, estes resultados sugerem que a amostra pode ser útil em aplicações de dosimetria UV.

Recentemente, Son et al. (2019) sintetizaram cristais puros de  $Ca_2Al_2SiO_7$  dopados com íons de terras raras ( $Ce^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ) para aplicações ópticas pelo método de reação do estado sólido. Observaram que a amostra dopada  $Ce^{3+}$  apresenta uma ampla faixa de emissão, enquanto as amostras dopadas com  $Dy^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  ou  $Eu^{3+}$  apresentaram linhas de emissão estreitas, caracterizadas por transições na configuração 4f de elétrons.

De acordo com Son et al. (2019), os resultados da análise de difração de raios-X mostraram que o material tem uma estrutura de fase tetragonal, e os mesmos resultados mostram as fases desejadas e os parâmetros de rede da amostra de alumino silicato, calcinado em meio CO e desgaseificado no ar. A fase desejada de  $Ca_2Al_2SiO_7$ , possui parâmetros rede:  $a = b = 7.677 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.059 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , com volume da célula base de  $V = 298.182 \text{ \AA}^3$ .

Quanto a caracterização espectral do material, Son et al. (2019), mostrou que o espectro de luminescência resultante consiste em linhas estreitas características para a transição de íons  $Eu^{3+}$ , correspondente às transições do estado excitado  $5D_0$  para o estado fundamental  $7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ), a irradiação mostrada na curva de 585 nm corresponde ao deslocamento respectivo para  $5D_0 \rightarrow 7F_1$  e  $5D_0 \rightarrow 7F_2$ , corresponde ao deslocamento do dipolo eletricidade, sendo as duas radiações com intensidade mais forte.

Já outros picos de emissão em 576, 654 e 701 nm são picos relativamente fracos, que correspondem, respectivamente, as transições  $5D_0 \rightarrow 7F_0$ ,  $5D_0 \rightarrow 7F_3$  e  $5D_0 \rightarrow 7F_4$ , bastante comuns para íons de  $Eu^{3+}$ , também mostrou-se que quando dopar-se  $Eu^{3+}$  na rede cristalina  $Ca_2Al_2SiO_7$ , ambos possuem o mesmo deslocamento, contudo os máximos para emissão de radiação não mudam, o motivo disto está na configuração eletrônica da camada de elétrons 4f, que não se encontra preenchida totalmente, sendo protegida por elétrons externos 5s e 5p, totalmente preenchidos.

Ainda em Son et. al (2019), mostrou-se que a medição realizada na radiação luminescente com comprimento de onda de 617 nm, o espectro apresenta uma banda larga na região UV e linhas estreitas no intervalo de 330 - 580 nm, consiste em praticamente duas partes, uma banda absorção ampla, sendo localizada na região de 220 - 300 nm, também chamada de banda de transferência de carga, por conta da interação do íon  $Eu^{3+}$  em contato com o oxigênio, havendo assim uma transferência de elétrons do orbital 2p do oxigênio, para a camada 4f do íon, e a segunda parte que são linhas estreitas que correspondem de 330 - 580 nm, está se dá pela relação entre a transição f - f do próprio íon  $Eu^{3+}$  [5, 11, 12], a respeito da linha com intensidade mais forte no

comprimento de onda 393 nm, a mesma se dá pela transição  $7F_0 \rightarrow 5L_6$  do íon, não obstante há na curva de emissão, outros picos fracos em 360, 381, 413, 461, 531 e 575 nm, sendo a transição de intra-configuração  $4f - 4f$ , sendo transicionados respectivamente pelas seguintes:  $7F_0 \rightarrow 5G_4$ ,  $7F_0 \rightarrow 5D_3$ ,  $7F_0 \rightarrow 5D_2$ ,  $7F_0 \rightarrow 5D_1$ ,  $7F_0 \rightarrow 5D_0$  [5, 11]. Então resumindo, pode-se concluir que o  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  dopado com  $\text{Eu}^{3+}$ , produz um espectro com um padrão de linha estreita, que foi caracterizada pela configuração principalmente  $4f$  de elétrons.

Em Chuai et al., (2004) mostrou a emissão do espectro de  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{3+}$ , excitado em 273 nm, separou-se os picos de emissão correspondentes as transições  $5D_0 \rightarrow 7F_0$ ,  $5D_0 \rightarrow 7F_1$ ,  $5D_0 \rightarrow 7F_2$  e  $5D_0 \rightarrow 7F_4$ , também mostrou-se que o material mostra emissão na região da luz vermelha quando é utilizado o dopante  $\text{Eu}^{3+}$ .

Resultados em Cai et al., (2011) mostraram a caracterização do material por difração de raios- X, examinando a estrutura cristalina e a pureza das amostras, obtendo padrões puros de  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  e 7 mol% de fósforo  $\text{Eu}^{3+}$ , entre temperaturas de 900 e 1200°C, para a amostra a 900°C, existe uma banda larga localizada a  $2\theta = 31,43^\circ$ , que pertence ao pico característico de  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ , e também houve alguns picos fracos, a medida que a um aumento na temperatura de 900°C para 1000°C, o padrão de difração se altera e se mostra que todos os picos para o cristal são duplos, para a fase de  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  tetragonal de cunho puro, quando há temperatura é aumentada para 1100°C ocorre um aumento na intensidade do pico de difração e a largura se reduz na metade, isso acontece por conta da melhoria em relação ao cristal e crescimento de grãos. Os resultados mostram que as amostras preparadas a 1100°C possuem uma única fase e um bom estado cristalino, sendo que seu grão cristalino médio é cerca de 200 nm.

Em Tiwari et al., (2015), foi realizado o método de difração de raios-X, a estrutura cristalina e o tamanho das partículas foram calculadas pela análise das difrações, o padrão apresentado mostra que todos os picos são devidos ao  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  tetragonal puro:  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  fases, e nenhuma mais fase cristalina foi detectada, a estrutura mostrou-se ser cristalizada com base no sistema de rede tetragonal com parâmetros de rede  $a = b = 0,7690\text{nm}$  e  $c = 0,5063\text{ nm}$ , o aquecimento a 1100°C resulta em um aumento na intensidade do pico de difração, e ocorrendo uma diminuição na largura total na metade do máximo, como já visto, por conta da melhoria cristalina e do crescimento do grão, a análise do DRX revelou que colocar um ativador, como no caso o  $\text{Ce}^{3+}$  não influenciou na estruturada matriz, e determinou que a intensidade de difração é máxima para o plano (2 1 1), tendo  $2\theta = 31,4^\circ$ , e o tamanho da partícula encontrada foi de 50,85 nm.

Como podemos ver, o  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  é um material com boas características para aplicações



de luminescência. Assim, neste trabalho de conclusão sintetizamos o  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  dopado com algumas terras raras como  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{3+}$  utilizando o método de reação do estado sólido e estudamos suas propriedades dosimétricas através da técnica de TL e, por conseguinte, verificamos se esse material obedece aos requisitos para ser considerado um bom dosímetro, ou seja, encontrar suas propriedades dosimétricas e sua possível aplicação na dosimetria das radiações.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é estudar as propriedades luminescentes do cristal de  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  dopado com algumas terras raras sintetizado pelo método de reação do estado sólido, e verificar a possibilidade de sua aplicação como detectores/dosímetros de radiação por termoluminescência. Para sua caracterização dosimétrica, a termoluminescência será utilizada como técnica principal. A determinação estrutural será realizada por difração de raios X.

### **3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

Neste capítulo serão abordados os principais conceitos necessários para a compreensão da teoria adotada neste trabalho, referente à dosimetria das radiações e o estudo das propriedades dosimétricas do silicato de Ca e Al utilizando as técnicas de termoluminescência.

#### **3.1. SÍNTESE POR REAÇÃO DO ESTADO SÓLIDO**

A síntese através do método de reação do estado sólido consiste basicamente na mistura física dos reagentes envolvidos na produção do material cristalino, utilizando alguns artifícios como a moagem, mistura e a posteriori à exposição a temperaturas elevadas, perto das temperaturas de fusão de cada reagente envolvido, os mais utilizados em estudos são os óxidos e carbonatos por possuírem características calcinadas e homogeneizadas quando expostos a essas temperaturas. Esta técnica necessita que os reagentes constituintes do material a sintetizar entrem em contato direto, como mencionado anteriormente, assim necessitando de uma distribuição homogênea, para que o produto final seja o mais quimicamente homogêneo possível. (Carmo, 2011).

#### **3.2. CONCEITOS SOBRE FÍSICA DAS RADIAÇÕES**

A definição mais comumente empregada para descrever a radiação é a propagação de energia por meio de formas diferentes, esta propagação ocorre através do tempo e do espaço. Os principais tipos de radiação são: alfa, beta e gama. As radiações alfa e beta são corpusculares e originadas no núcleo atômico, mas diferem quanto a seu alcance. As partículas alfa possuem pouco poder de penetração, sendo barradas por uma simples folha de papel e não possuindo capacidade de penetração na matéria. As partículas beta, podem se apresentar sob a forma de feixe de pósitrons ou feixe de elétrons, apresentam alcance maior que as partículas alfa. As radiações gama são constituídas por ondas eletromagnéticas, que são formadas no núcleo do átomo. Estas radiações apresentam massa e, por este motivo, possuem um alto poder de penetração.

A radiação é classificada em duas categorias: ionizante e não ionizante, dependendo de sua capacidade de ionizar a matéria. A radiação não ionizante não tem o poder de ionizar o meio com a qual ela interage, enquanto que a radiação ionizante pode ser caracterizada por sua habilidade de excitar e ionizar os átomos do material com a qual ele interage.

##### **3.2.1. PROCESSOS DE INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A**

## MATÉRIA

Os fótons da radiação podem sofrer diversas interações com os átomos de um atenuador. A probabilidade de cada interação ocorrer depende da energia do fóton da radiação e número atômico do atenuador. Durante a interação, o fóton pode desaparecer completamente (efeito fotoelétrico e produção de pares) ou pode ser espalhado de forma coerente (espalhamento coerente) ou incoerente (efeito Compton). A seguir apresentamos de forma breve os principais processos de interação.

**Efeito fotoelétrico** - Ocorre interação do fóton com um elétron orbital firmemente ligado de um atenuador e, então, o fóton desaparece e o átomo é ionizado, pois ele transfere toda a sua energia para o elétron. Enquanto isso, o elétron orbital é ejetado do átomo como um fotoelétron.

**Espalhamento coerente (Rayleigh)** – o fóton interage com um elétron orbital ligado. Esta interação é elástica, porque o fóton não perde essencialmente sua energia e, por isso, este espalhamento não desempenha nenhum papel no coeficiente de transferência de energia, mas apenas contribui no coeficiente de atenuação.

**Efeito Compton** – (Espalhamento incoerente) – o fóton é espalhado por um elétron de baixa energia de ligação (denominado também de elétron recuado ou Compton), que recebe parte de sua energia.

**Produção de Pares** – um fóton de alta energia desaparece ao se aproximar do núcleo atômico, e um par elétron-pósitron é produzido. Já que a massa é produzida totalmente da energia do fóton na forma de um elétron-pósitron, a produção de par tem uma energia limiar (energia mínima necessária do fóton para o efeito acontecer).

### 3.2.2. GRANDEZAS E UNIDADES DE RADIAÇÃO

A dosimetria está relacionada a métodos de determinação da quantidade de dose que é depositada em um meio, pelas radiações ionizantes. Sendo assim, a dose de radiação que um material recebe determina os efeitos que podem produzir sobre o material.

Apresentamos a seguir as principais grandezas envolvidas na dosimetria das radiações: kerma, exposição e a dose absorvida.

**Kerma (K)** – O kerma é aplicável a radiações ionizantes como os fótons. Esta grandeza mede a energia transferida da radiação ionizante para partículas carregadas, como os elétrons, e é representada pela expressão:

$$K = \frac{dE}{dm}$$

Onde:  $dE$  é a energia transferida (Joule) e  $dM$  = massa de ar (kg). A unidade de kerma é joule por quilograma. O nome dado a esta unidade é Gray (Gy).

**Exposição (X)** – O conceito de exposição relaciona-se à quantidade total de cargas elétricas de mesmo sinal produzidas no ar quando elétrons e pósitrons liberados ou criados por fótons, em uma quantidade de massa, são completamente freados no ar. A exposição é expressa pela seguinte relação:

$$x = \frac{dQ}{dm}$$

Onde:  $dQ$  é a quantidade total de cargas elétricas (C) e  $dm$  = massa de ar (kg). A unidade da exposição é coulomb por quilograma.

**Dose absorvida (D)** – A dose absorvida é uma grandeza que pode ser aplicada a ambas as radiações ionizantes para qualquer tipo de material, e representa a quantidade de energia absorvida pelo material exposto à radiação. A dose absorvida pode ser expressa pela seguinte relação:

$$D = \frac{d\varepsilon}{dm}$$

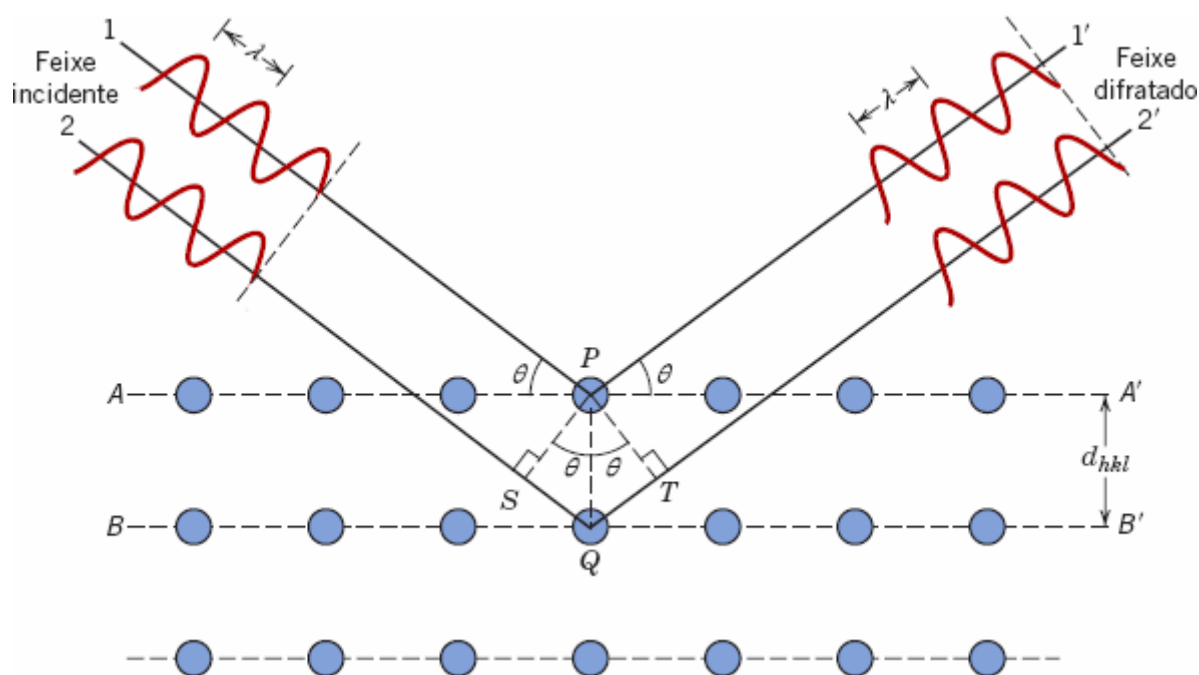
Onde:  $d\varepsilon$  é a energia absorvida de radiação (Joule) e  $dM$  = massa do material absorvedor (kg). A unidade utilizada para a dose absorvida é o Gray (Gy).

### 3.3. DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)

A primeira descoberta dos raios-X foi feita pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen, em 1895, com suas experiências na Universidade de Wuzburgo, descrevendo assim algumas propriedades da radiação. Hoje atualmente chega-se a um consenso atualmente que os raios-X são nada mais nada menos que ondas eletromagnéticas que são emitidas, quando há a transição de elétrons e quando eles freiam bruscamente, os comprimentos de onda pequenos que possuem energia relativamente alta, e com isso têm grande poder de penetração.

Uma das maneiras de produzir raios X é com o bombardeamento com um feixe de elétrons com alta energia, então há uma desaceleração pelos elétrons do átomo emitindo assim raios X com espectro contínuo, um outro jeito de se produzir raios X é com a incidência de um fóton em um átomo, este que transfere sua energia para um elétron da camada de valência, este elétron deixa sua vacância, fazendo com que o elétron fique excitado, após isso um elétron vizinho ocupa o espaço de vacância, que acaba por emitir raios X, diferença entre estado final e inicial (raios X característicos).

Ao ser incidido os raios X em um material, o mesmo acaba por se espalhar, gerando interferências destrutivas e construtivas, para que possua difração raio X é necessário que haja a interferência construtiva, respeitando a lei de Bragg, como mostra na figura 2:



**Figura 2:** Difração de Raios-X, mostrando os planos de um cristal (Callister, 2020).

A lei de Bragg afirma que quando um raio-X incide sobre um cristal o ângulo de incidência ( $\theta$ ) será igual ao ângulo de espalhamento ( $\theta$ ), e quando as diferenças de caminho entre o feixe incidente e o feixe espalhado for igual ( $SQ=TQ$ ) a um número inteiro ( $n$ ), com comprimento de onda ( $\lambda$ ), ocorrerá interferência construtiva, então a equação da lei de Bragg pode ser desenvolvida utilizando relações básicas de trigonometria nos triângulos retângulos PSQ e PTQ, obtendo a equação:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \text{ (Lei de Bragg)}$$

Sendo assim, algumas propriedades a respeito dos raios X começaram a ser utilizadas, principalmente na medicina em radiografias, onde essas ondas são capazes de atravessar a matéria, a trajetória dos raios-X consiste em uma linha reta, que podem sofrer refrações, absorções, difrações e interferências, porém não podem ser desviadas por campos eletromagnéticos. Mais tarde descobriu-se que os raios X sofrem difração quando são incididos em material cristalino, portanto gerou-se uma nova forma de estudar as matrizes cristalinas de materiais pela difração de raios X, esta pode ser utilizada na caracterização de materiais, assim podendo observar mais

profundamente a matriz estrutural da matéria.

A difração de raios X (XRD) permite o estudo qualitativo e quantitativo das estruturas de diferentes tipos de materiais a nível atômico. Esta técnica permite, por exemplo, identificar e caracterizar as fases cristalinas de um determinado material, encontrar os parâmetros da rede cristalina, determinar a orientação dos cristais, entre outros.

### 3.4. TERMOLUMINESCÊNCIA (TL)

O fenômeno de termoluminescência (TL) é um processo físico caracterizado por uma emissão termicamente estimulada, sob a forma de luz, da energia armazenada nos materiais termoluminescentes quando são irradiados, após serem aquecidos.

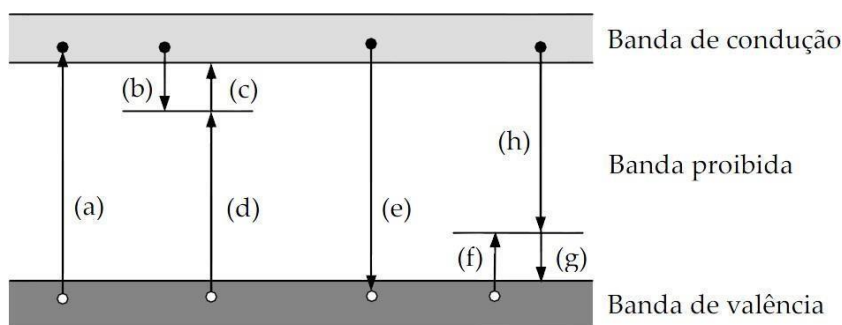
Como foi mencionada na introdução, possui aplicação nas mais variadas áreas da dosimetria: dosimetria pessoal, ambiental, clínica e de altas doses (McKeever, 1985).

A TL pode ser descrita por dois estágios principais: o primeiro, no qual ocorre uma perturbação no processo levando-o de um estado de equilíbrio a um estado metaestável, e o segundo, no qual ocorre o retorno do processo do estado termicamente estimulado ao de equilíbrio. Inicialmente, a radiação ionizante causa a alteração no processo e, então, há a emissão de luz, como consequência do relaxamento do sistema durante o retorno à estabilidade. A TL pode ser compreendida utilizando a teoria de bandas, a seguir, uma breve descrição desta teoria para a TL.

**Teoria de Bandas** - Os materiais termoluminescentes, em geral têm estrutura iônica, isto é, são cristais formados por ligações iônicas. Estes cristais apresentam bandas, denominadas de: banda de valência, banda proibida e banda de condução. A banda de valência, na qual os elétrons ficam presos a sítios na estrutura cristalina, permanece repleta e a de condução, onde os elétrons ficam livres para se moverem no cristal, permanece vazia; estas duas bandas são separadas pela banda proibida, uma faixa larga de estados energéticos não permitidos aos elétrons. A largura da banda proibida determina se o material é um isolante ou um semicondutor (MacKeever, 1985).

Existem níveis de energia metaestáveis localizados na banda proibida, que ocorrem com a incorporação de impurezas ou a formação de defeitos na estrutura cristalina, denominadas armadilhas. Os defeitos mais comuns que podem ocorrer nos cristais são a vacância de um átomo ou íon, ou a existência de um átomo numa posição intersticial.

Durante o processo de irradiação com radiação ionizante são produzidos no cristal pares elétrons-buracos, que migram através dele até se recombinarem e serem capturados em armadilhas, conforme pode ser observada na Figura 3.



**Figura 3:** Esquema dos níveis de energia e transições eletrônicas: (a) processo de ionização, (b) e (f) armadilhamento de elétron e buraco, respectivamente, (c) e (g) liberação de elétron e buraco, respectivamente, (d) e (h) recombinação indireta, e (e) recombinação direta (MacKeever, 1985).

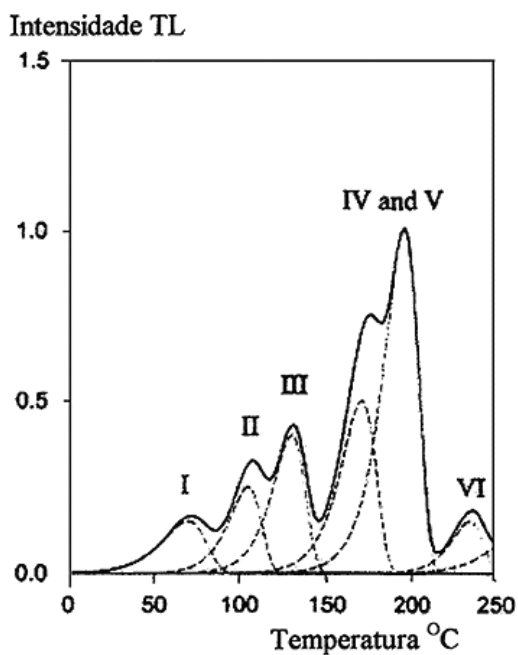
Quando a amostra cristalina é aquecida, os elétrons absorvem energia térmica e escapam das armadilhas, migrando para a banda de condução, onde podem se movimentar livremente até se recombinarem com um buraco armadilhado, estes níveis localizados são os centros de recombinação. Após a recombinação, ocorre o processo de aniquilação e, então, a emissão de sua energia na forma de luz TL.

### 3.4.1. CURVA DE EMISSÃO TL

A luz emitida por um cristal em função da temperatura de aquecimento é denominada de curva de emissão termoluminescente. Esta curva é a melhor característica de um material TL, e pode apresentar vários picos. Cada um desses picos é associado a uma armadilha de certa profundidade de energia, que pode ser de elétrons ou de buracos, e é caracterizado pela temperatura em que ocorre o máximo de emissão (McKeever, 1985).

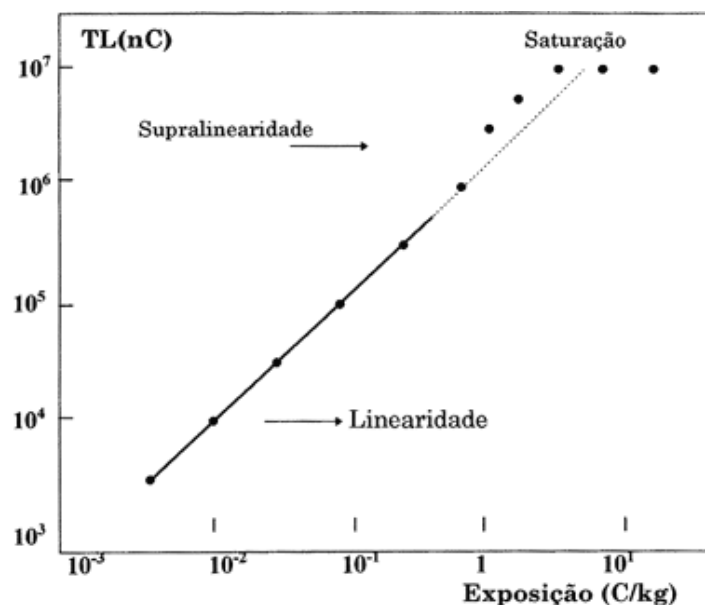
A forma da curva de emissão varia de um material para outro e depende de fatores como a taxa de aquecimento, dose de radiação e concentração de armadilhas. A presença de dois ou mais picos TL numa mesma curva de emissão revela a existência de mais de um tipo de armadilha. Uma curva típica pode ser observada na Figura 4.





**Figura 4:** Curva de emissão TL típica do LiF (TLD100) (Campos, 1998)

De maneira geral, a resposta na intensidade TL exibida por um cristal aumenta quando este é exposto à radiação, atingindo a saturação para exposições elevadas. Em alguns materiais TL a resposta inicial é linear, e em outros se observa um crescimento mais rápido do que o linear, comportamento que recebe o nome supralinearidade (Figura 5).



**Figura 5:** Curva típica de Resposta TL de um material em função da exposição à radiação (Campos, 1998).

### 3.4.2. DOSIMETRIA TERMOLUMINESCENTE

Os materiais que apresentam a propriedade termoluminescente são vários, e a escolha do melhor material a ser utilizado depende de alguns fatores, pois o material deve reunir determinadas características que façam da sua utilização um método prático e eficiente. Estas características são:

- Resposta TL linear para um amplo intervalo de dose;
- Resposta de preferência pouca dependência da energia da radiação;
- Sensibilidade, mesmo para doses muito baixas;

Os dosímetros TL podem ser produzidos nas mais diversas formas e dimensões, o que torna seu uso vantajoso. Além disso, outra vantagem é a possibilidade de reutilização destes materiais, após seu uso, por meio de tratamentos térmicos bem definidos.

Uma característica muito importante é o limite inferior de dose de detecção da amostra. O limite inferior de detecção é definido como sendo a soma da média das leituras TL, e três vezes o desvio padrão das medições realizadas dos dosímetros não irradiados (que passaram por tratamento térmico), multiplicado por um fator de calibração referente a cada tipo de amostra.

Este limite inferior também depende das características do material utilizado como dosímetro TL. Sua determinação é importante, pois quanto menor for este limite, maior utilidade esta amostra terá para fins dosimétricos.

Outro fator importante é a estabilidade da resposta TL. Uma amostra TL apresenta boa estabilidade quando a resposta TL devida à exposição do dosímetro a uma irradiação não apresenta variação durante o seu armazenamento à temperatura ambiente. A estabilidade de um dosímetro é influenciada pelo decaimento do sinal armazenado, entre os instantes da irradiação e da medição.

## 4. SÍNTESE DO MATERIAL E EQUIPAMENTOS PARA AS MEDIDAS

Neste capítulo apresentamos uma descrição da preparação da amostra de silicato de cálcio e alumínio para a síntese pelo método de reação do estado sólido e a produção de pastilhas, as

fontes de irradiação, os fornos para o tratamento térmico e os equipamentos de medida utilizados são apresentados.

#### 4.1. SÍNTESE E PRODUÇÃO DE PASTILHAS DE $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$

Uma composição estequiométrica dos reagentes do  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ : óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) foram calculadas utilizando o total das valências oxidantes e redutoras dos reagentes. Desta forma, as quantidades calculadas e pesadas de cada reagente foram misturadas e uniformizadas usando um moinho com esferas de alumina durante 4 h. Esta mistura foi colocada em um cadinho de alumina para a síntese num forno de alta temperatura acima de  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  por 5 horas, Figura 6.



**Figura 6:** Amostra sintetizada pelo método de reação do estado sólido

O procedimento clássico utilizado para transformar o pó em um corpo sólido é a seguinte: preparação do pó fino -> compactação -> sinterização -> corpo sólido (pastilha).

A amostra sintetizada foi submetida à moagem com esferas de alumina dentro de frascos de PVC durante 4 horas, este processo permite reduzir o tamanho das partículas da amostra, esta etapa é importante para facilitar a compactação das amostras em forma de cilindros (pastilhas).



**Figura 7: Produção de Pastilhas de Silicato de Ca e Mg**

O pó muito fino foi pesado em alíquotas de 25 mg para a produção de pastilhas (Figura 7a), em seguida foram compactação em moldes de aço com três orifícios de 6 mm de diâmetro (Figura 7b) aplicando uma pressão de 5 kPa (Figura 7c 7d). As pastilhas compactadas foram sinterizadas a uma temperatura de 1300 °C durante uma hora. A Figura 7 mostra as pastilhas e o equipamento utilizado para a produção das pastilhas.

## 4.2. EQUIPAMENTOS

### 4.2.1 IRRADIAÇÃO GAMA

As pastilhas de silicato de cálcio e alumínio foram irradiadas com raios gama para induzir os centros TL e que, eventualmente poderiam criar defeitos pontuais adicionais na amostra natural ou tratada termicamente. A irradiação com raios gama foi realizada no Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) do CNEN/IPEN-SP, utilizando uma fonte de  $^{60}\text{Co}$  GamaCell com taxa de 0,44 kGy/h.



**Figura 8:** Irradiador Gamacell.

#### **4.2.2 TRATAMENTO TÉRMICO**

Os fornos empregados para a síntese da amostra de silicato de cálcio e alumínio, assim como na sinterização das pastilhas, estão montados no laboratório LACIFID do Instituto de Física da USP.

#### **4.2.3 DIFRAÇÃO DE RAIO-X**

A difração de raios X foi utilizada como método de análise para determinar a estrutura cristalina da amostra sintetizada de silicato de cálcio e alumínio. O difratômetro de raios X utilizado foi da marca RIGAKU, modelo Miniflex pertencente ao Departamento de Ciências do Mar da UNIFESP. Para a obtenção dos difratogramas foi operado com tubo de ânodo de cobre (radiação Cu-Kalpha), com tensão de 40 kV e corrente de 20 mA.



**Figura 9:** Difratorômetro de raios X RIGAKU modelo Miniflex

#### 4.2.4 LEITOR DE TERMOLUMINESCÊNCIA

Para a aquisição das curvas de emissão TL das pastilhas de silicato de cálcio e alumínio foi utilizado o leitor de termoluminescência Harshaw Modelo 4500, que está montado no Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Fines e Datação (LACIFID) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (Figura 10).



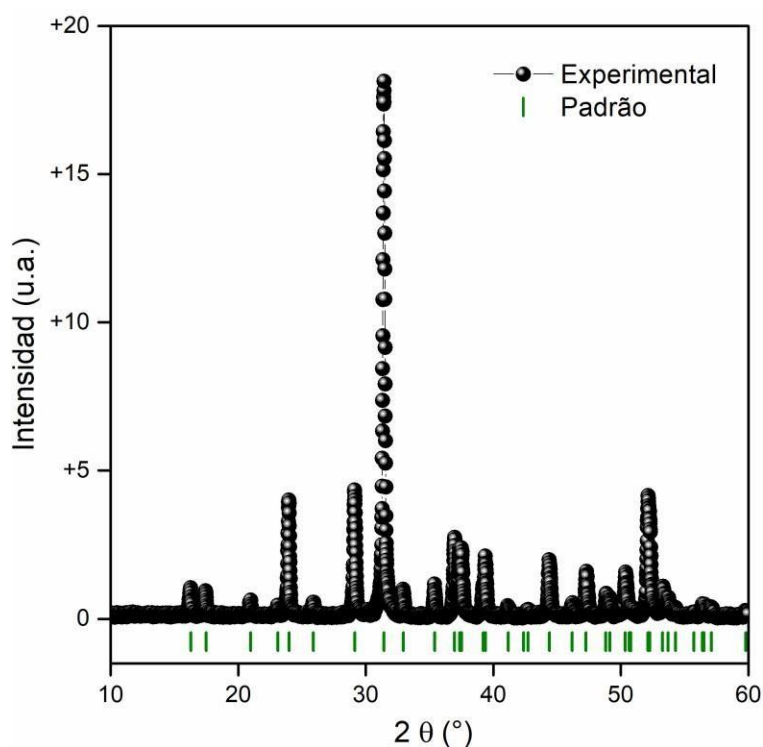
**Figura 10:** Leitor TL Harshaw modelo 4500

O sistema funciona basicamente com duas funções: aquecimento controlado e detecção de luz. O sistema de aquecimento é composto por uma placa (prancheta) de liga de platina, de 2,0 x 5,0 cm<sup>2</sup> de área (chamada também de panela ou de porta amostra), que é aquecida pela passagem controlada de corrente elétrica. Um termopar (chromel- alumel) soldado na parte inferior que monitora continuamente a temperatura da panela, permitindo ao controlador de temperatura, a cada instante, aplicar ou não a corrente elétrica à portas-amostra para o aquecimento controlado.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Com a análise de difração de raios-X, buscou-se confirmar a estrutura cristalina do silicato de cálcio e alumínio. Os picos de difração da Figura 11 foram comparados com o espectro do padrão do silicato de cálcio e alumínio, através desta análise verificou-se a estrutura cristalina do silicato de alumínio de cálcio.



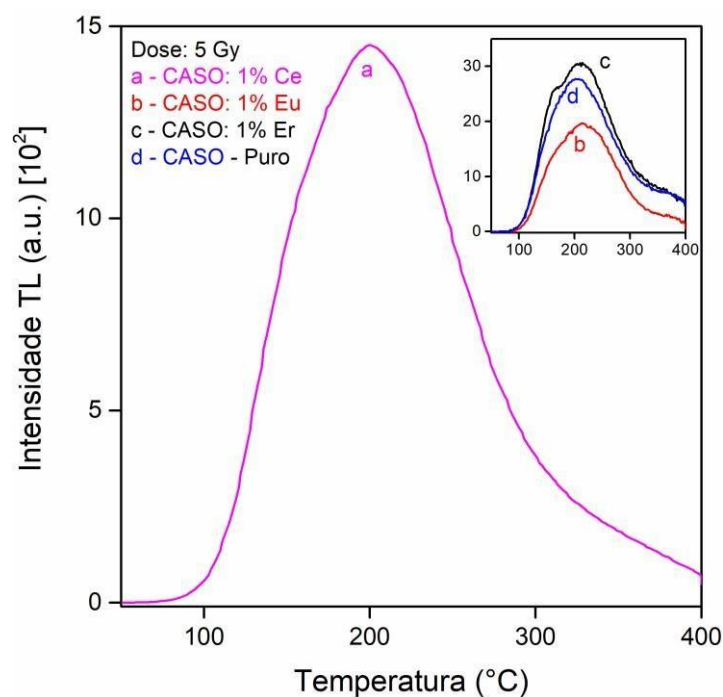
**Figura 11:** Difração de raios-X do silicato de cálcio e alumínio.

### 5.2. CURVA DE EMISSÃO TL

Além da importância para aplicação em dosimetria das radiações ionizantes, o comportamento da curva de emissão TL do material em função da dose está vinculado a processos de transferência de cargas (elétrons e buracos), isto, processo de liberação e armadilhamento de cargas, tanto durante a irradiação quanto durante o aquecimento no processo da leitura TL.

O comportamento da intensidade TL em função da dose de irradiação para as pastilhas do silicato de cálcio e alumínio dopados com diferentes impurezas de terras raras foram realizadas.

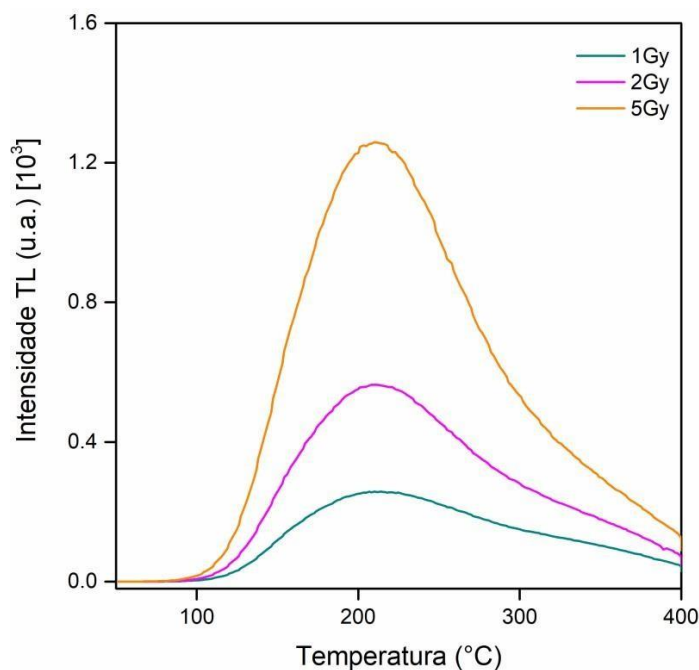
A Figura 12 apresenta a curva de emissão TL para doses de irradiação de 100 Gy das amostras de silicato de cálcio e alumínio pura e dopadas com Ce, Eu e Er. Em todas as pastilhas produzidas é possível observar um pico TL largo centrado em 250 °C. Pode-se observar que a amostra dopada com Ce apresenta uma alta sensibilidade para a dose irradiada em relação as outras amostras.



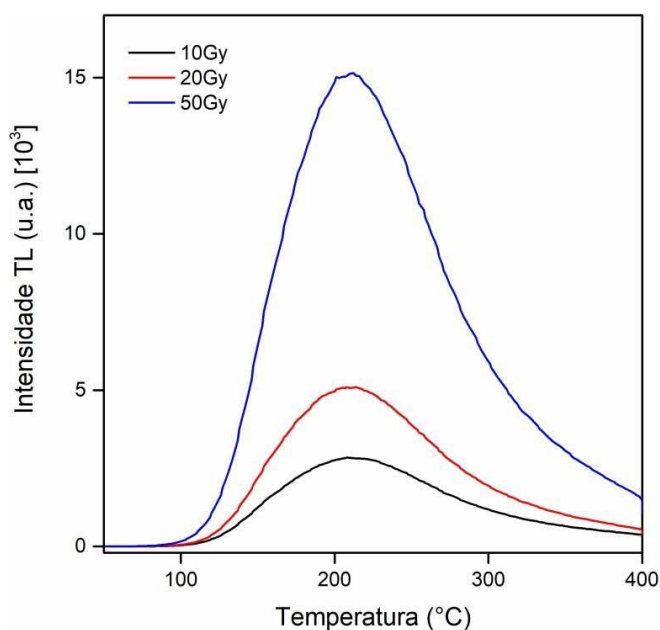
**Figura 12:** Curva de emissão TL do silicato de cálcio e alumínio puro e dopado com 1% de Ce, Eu e Er.

Na análise das pastilhas silicato de cálcio e alumínio dopado com Ce foi possível observar o comportamento TL em função das diferentes doses de radiação. Nos gráficos a seguir (figuras 13 e 14) estão representadas as curvas TL para as doses entre 1 Gy até 50 Gy. Todas as curvas de emissão TL para diferentes doses apresentaram um pico largo centrado em 220 °C.





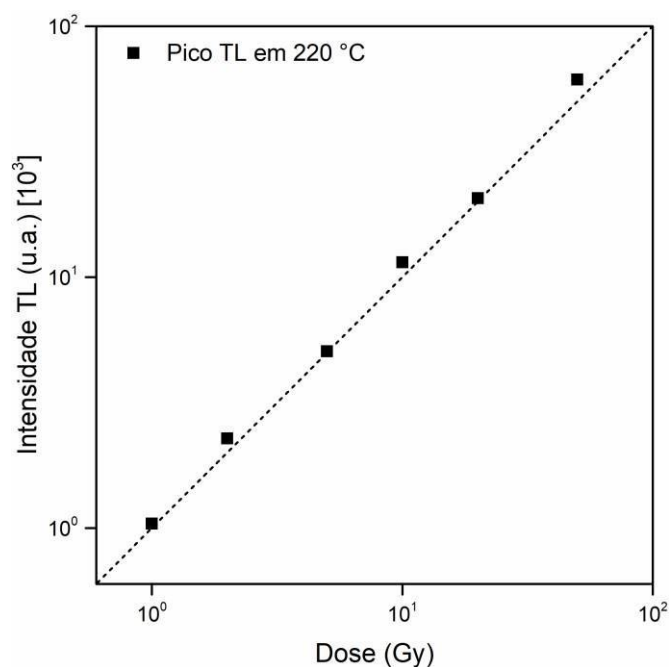
**Figura 13:** Curva de emissão TL para amostra de silicato de cálcio e alumínio dopado com 1% Ce e irradiadas com doses de radiação gama de 1 Gy, 2 Gy e 5 Gy.



**Figura 14:** Curva de emissão TL para amostra de silicato de cálcio e alumínio dopado com 1% Ce e irradiadas com doses de radiação gama de 10 Gy, 20 Gy e 50 Gy.

Os picos crescem de acordo com a dose de irradiação e não se deslocam na sua temperatura máxima o que é de extrema importância para as aplicações em dosimetria. O comportamento da intensidade TL em função da dose é linear para o intervalo de dose analisado

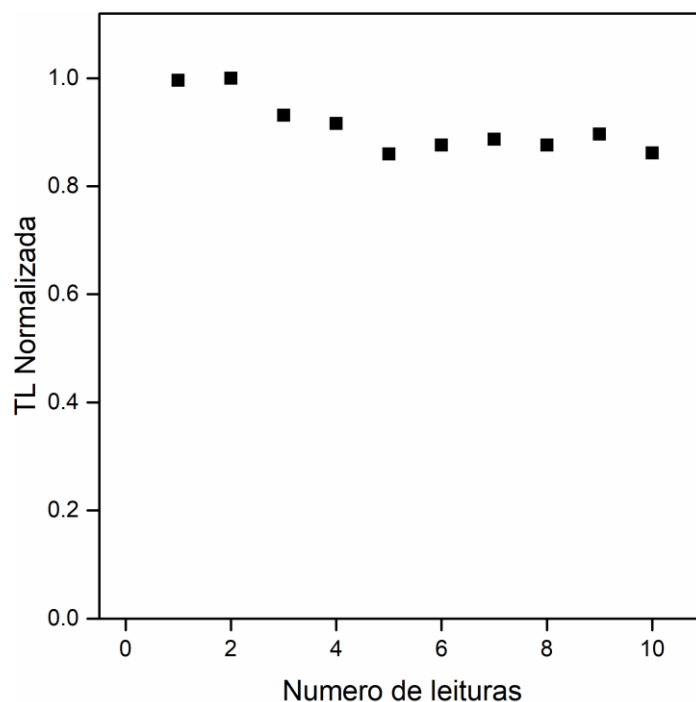
neste trabalho.



**Figura 15:** Comportamento da intensidade TL do pico TL em 220 °C em função da doses de radiação gamma.

### 5.3. REPETIBILIDADE TL

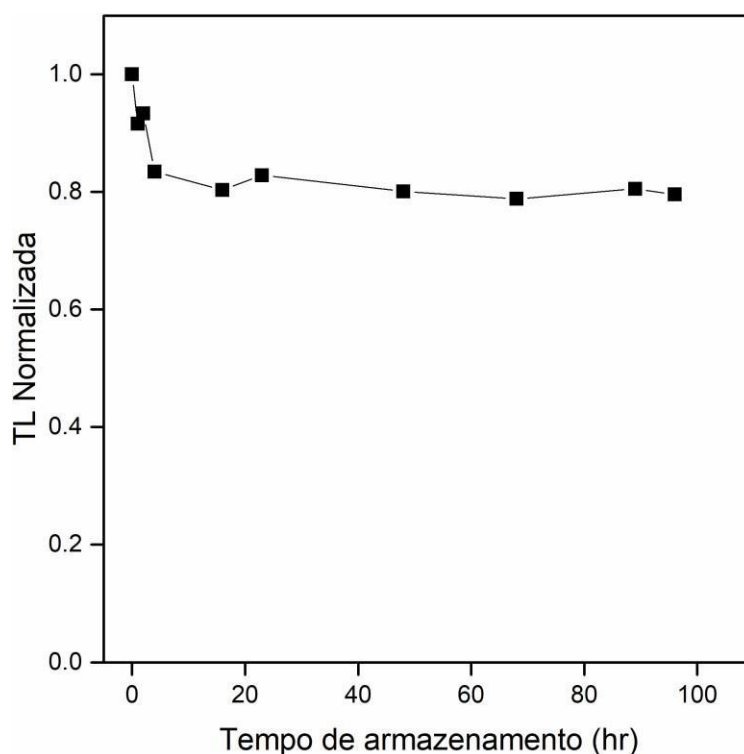
Uma característica importante de um dosímetro é a possibilidade de utilizá-lo várias vezes sem comprometer o resultado, sendo assim, as análises de repetibilidade foram feitas com o objetivo de verificar se a intensidade do pico luminescente varia de forma considerável ao repetir as medidas TL em uma mesma amostra. Para isso, uma pastilha de silicato de cálcio e alumínio dopado com 1% Ce foi irradiada com 5 Gy e a leitura foi feita imediatamente no leitor TL Harshaw com taxa de aquecimento de 4 °C/s. Este procedimento foi repedido onze vezes. O resultado da figura 16 mostra que após onze leituras nas mesmas condições, as pastilhas apresentaram boa repetibilidade do sinal TL em 220 °C. Este resultado mostra que o dosímetro de silicato de cálcio e alumínio dopado com 1% Ce pode ser utilizado várias vezes sem grandes perdas ou acréscimos na sua intensidade TL.



**Figura 16:** Repetibilidade da resposta de TL da amostra de silicato de cálcio e alumínio dopado com 1 % Ce irradiada com 5,0 Gy de  $^{60}\text{Co}$ . Onze vezes sob as mesmas condições experimentais.

#### 5.4. DESVANECIMENTO DO SINAL TL (FADING)

Uma das características de um bom dosímetro termoluminescente é que o sinal TL seja estável na temperatura ambiente no qual é operado. A estabilidade do sinal TL avalia se os elétrons armazenados nas armadilhas (principalmente aquela que corresponde ao pico TL em 220 °C) são afetados pela temperatura ambiente (fading). A estabilidade está diretamente relacionada com a profundidade E da armadilha, se for muito pequena, um grande fading da intensidade irá ocorrer, ou seja, o material não será um bom dosímetro. Com a finalidade de avaliar este efeito adequadamente, as experiências de decaimento térmico à temperatura ambiente foram feitas nas pastilhas de silicato de cálcio e alumínio dopado com 1% de Ce. Para isso, aleatoriamente uma das pastilhas foi escolhida, devido a que o processo demanda muito tempo, as amostras são muito similares e a máxima intensidade não é tão importante nesse caso, o que realmente conta é o quanto da intensidade TL é perdida em função do tempo de armazenamento. Assim, esta pastilha foi irradiada com 5,0 Gy e em seguida sua leitura foi feita em diferentes períodos de tempo, de 0 a 100 horas. A Figura 17 mostra que a intensidade TL do pico em 220°C em função do tempo de armazenamento, nesta figura podemos observar que a intensidade diminui num 20% nas primeiras 4 horas, após esse tempo a intensidade é constante.



**Figura 17:** Variação da intensidade do pico em 220 °C com o tempo de armazenamento após irradiação de 5,0 Gy.

## 6. CONCLUSÕES

Pode-se observar que o silicato de cálcio e alumínio, quanto a sua estrutura com a análise de difração de raios-X, os picos seguiram o padrão quando comparados a curva de espectro do  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ , com um pico característico em  $32^\circ$ , assim caracterizando a estrutura do cristal. Quanto a representação da curva TL do material, é possível observar que durante o procedimento de irradiação, a curva de emissão TL apresenta um pico largo em aproximadamente  $220^\circ\text{C}$ , além disso, a curva TL da amostra dopada com 1% Ce demonstrou uma alta sensibilidade à dose em comparação às outras amostras dopadas com Eu e Er, assim acredita-se que o silicato de cálcio e alumínio dopado com 1% de Ce apresente as características de um bom dosímetro.

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, podemos concluir que as pastilhas de silicato de cálcio e alumínio sintetizadas pelo método de reação do estado sólido podem ser usadas na dosimetria das radiações ionizantes, devido às características interessantes apresentadas pelo material estudado, tais como: curva TL simples com um pico largo isolado, alta sensibilidade, comportamento linear com a dose, boa repetibilidade, estabilidade do pico TL em  $220^\circ\text{C}$  (fading).

## 7. BIBLIOGRAFIA

- Bos A.J.J., Theory of Thermoluminescence. Radiation Measurements, 41 (2007) S45-S56.
- Cai J, Pan H, Wang Y. Luminescence properties of red-emitting  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{3+}$  nanoparticles prepared by sol-gel method. Rare Metals 30 (2011) 374-380.
- Campos L.L., Thermoluminescence of materials and its application on radiation dosimetry, Cerâmica 44 (1988) 290.
- Chen R., McKeever S.W.S. Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena, World Scientific, Singapore, 1997.
- Chuai X.H., Zhang H.J., Li F.Sh., Chou K.Ch. The luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  ion in  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ . Optical Materials, 25 (2004) 301-305.
- Hagiwara M., Noguchi H., Hoshina T., Takeda H., Fujihara S., Kodama N., Tsurumi T. Growth and Characterization of  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  Piezoelectric Single Crystals for High-Temperature Sensor Applications. Japanese Journal of Applied Physics. 52 (2013)1-5
- Hine G.J., Brownell G.L., Radiation Dosimetry, Elsevier, 2013.
- Jiao H, Wang Y.  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  a white-light phosphor suitable for white-light-emitting diodes. J. Electrochem. Soc. 156 (2009) J117-J120.
- Lejus A.M., Pelletier-Allard N., Pelletier R. Site selective spectroscopy of Nd ions in gehlenite ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ), a new laser material. Optical Materials. 6 (1996) 129-137. Jinjun C., Huanhuan P, Yi W. Luminescence properties of red-emitting  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{3+}$
- Marfunin A. Spectroscopy: Luminescence and Radiation Centers in Minerals, Berlin, Springer, 1979
- Marfunin A.S., Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centres in Minerals, Springer-Verlag, Berlin, 1979, pp. 135.
- McKeever S.W.S. Thermoluminescence of Solids, London, Cambridge University Press, 1985.
- McKeever S.W.S., New millennium frontiers of luminescence dosimetry. Radiation Protection Dosimetry 100 (2002) 27-32.
- Sardar M., Souza D.N., Groppo D.P., Caldas L.V.E., Tufail M. Suitability of topaz glass composites as dosimeters using optically stimulated luminescence technique. IEEE Transactions on Nuclear Science 60 (2013) 850-854.
- Sharma S., Brahme N., Bisen D.P., Dewangan P. Cool white light emission from  $\text{Dy}^{3+}$  activated alkaline alumino silicate phosphors. Optics Express. 26 (2018a) 29495-29508.
- Sharma S., Brahme N., Bisen D.P., Dewangan P., Tigga S., Tiwari G., Khare A. Study on photoluminescence and thermoluminescence properties of UV-irradiated

- CaSrAl<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>:Ce<sup>3+</sup> phosphors. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2018b) 1412-1419.
- Simondi-Teisseire B., Viana B., Vivien D., Lejus A.M. Optical investigation of Er:Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> and Yb:Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> for lasers applications in the near infrared. *Physica statu solidi (a)*. 155 (1996) 249-262.
- Son N.M., Tien D.T., Tien D.T., Luyen P.N., Tâm N.V., Hung N.V., Cang L.T. Spectroscopic characteristics of Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>: RE<sup>3+</sup> phosphors. *International Journal of Engineering and Technical Research*. 8 (2019) 1509-1512.
- Teixeira M.I., Caldas L.V.E. Dosimetric characteristics of jasper samples for high dose dosimetry. *Applied Radiation and Isotopes* 70 (2012) 1417-1419.
- Tiwari G., Brahme N., Bisen D.P., Sao S.K., Sharma R. Thermoluminescence and Mechanoluminescence Properties of UV- Irradiated Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>:Ce<sup>+3</sup>,Tb<sup>3+</sup> Phosphor. (2015)
- Tiwari G., Brahme N., Sharma R., Bisen D.P., Sao S.K., Dhoble S.J. A study on the luminescence properties of gamma-ray- irradiated white light emitting
- Tiwari G., Brahme N., Sharma R., Bisen D.P., Sao S.K., Sahu I.P. Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>:Ce<sup>3+</sup> phosphors for mechanoluminescence dosimetry. *Luminescence*. 31 (2016a) 1479-1487.
- Wang X.J., Jia D., Yen W.M. “Mn<sup>2+</sup> activated green, yellow, and red long persistent phosphors. *Journal of Luminescence*. 102-103 (2003) 34-37
- Wei W., Qi Y.P., Nikonov S.Y., Niu L., Messer R.L.W., Mao J., Primus C.M., Pashley D.H., Tay F.R. Effects of an Experimental Calcium Aluminosilicate Cement on the Viability of Murine Odontoblast-like Cells. *Journal of endodontics*. 38 (2012)936-42
- Wu H., Hu Y., Ju G., Ju G., Chen L., Wang X., Yang Z. Photoluminescence and thermoluminescence of Ce<sup>3+</sup> and Eu<sup>2+</sup> in Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> matrix. *Journal of Luminescence*. 131 (2011) 2441-2445.
- Yamaga M., Oshumi Y., Nakayama T., Kashiwagura N., Kodama N., Han T.P.J. Long-lasting phosphorescence in Ce-doped oxides. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 20 (2009) 471-475
- Yang. P., Yu X., Yu H., Jiang T., Xu X., Yang Z., Zhou D., Song Z., Yang Y., Zhao Z., Qiu J. Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>:Bi<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>: A potential single-phased tunable-color-emitting phosphor. *Journal of Luminescence*. 135 (2013) 206-210.

Callister, W. D., Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, 2010.

Teixeira, V.C., Síntese e Caracterização de Cintiladores de Aluminossilicatos

Nanoestruturados dopados com Ce<sup>+3</sup>, Eu<sup>+3</sup> e Mn<sup>+</sup>, 2014.