



Termoluminescência da Apatita (Durango)

Palavras-Chave: TERMOLUMINESCÊNCIA, ENERGIA DE ATIVAÇÃO, FATOR DE FREQUÊNCIA

Autores/as:

ALEXANDRE MERCURI BARBOSA, IFGW, UNICAMP

Prof.(a) Dr.(a) JULIO CESAR HADLER FILHO, IFGW, UNICAMP

Me. ARNALDO LUIS LIXANDRÃO FILHO, IFGW, UNICAMP

INTRODUÇÃO:

A apatita de Durango é um cristal padrão numa área de datação de minerais chamada de termocronologia por traços de fissão. A datação por traços de fissão é um método de datar minerais ricos em ^{238}U . Quando este sofre fissão, a estrutura do material é danificada criando uma trilha de dano, cuja quantidade aumenta proporcionalmente à idade do mineral. A idade então pode ser estimada quantificando as trilhas de dano e a quantidade de ^{238}U ainda presente no material. Em estudo anterior foi verificado que as apatitas brasileiras das regiões de Jacupiranga e da Bahia possuem propriedades termoluminescentes com picos de emissão na região do Cério (600K) e Európio (465K e 495K), respectivamente. ^{1 12}

O fenômeno da termoluminescência (TL) é caracterizado pela emissão de luz por um material isolante ou semicondutor quando aquecido, estimulando a liberação de energia previamente absorvida por irradiações. ³

A “glow curve” ou “curva de brilho” é a resposta TL em função da temperatura. ³ Um dos parâmetros obtidos a partir da análise da curva de brilho é a energia de ativação (E). Definida como a energia térmica necessária para que o elétron armadilhado vá para a banda de condução. Já o fator de frequência, (s), é a frequência de interações do elétron armadilhado com os fônons da rede (da ordem da frequência de Debye) ⁵.

Um dos métodos para obtermos (E) e (s) é o do “Initial Rise” (IR), relativo ao início do primeiro pico da curva de brilho. ⁶ Os valores típicos para a hidroxiapatita são: (E) de 1.05 ± 0.01 eV e 1.25 ± 0.05 eV e (s) de $1.63 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ e $2.52 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$. ⁹

A deconvolução é outro método que nos ajuda a entender melhor a curva de brilho. Ele nos permite separar os picos da curva e ver quantos e quais são eles. Isso nos dá uma ideia de quantos tipos de armadilhas existem no cristal e quão profundas elas são.

Com esse método, podemos ver como os picos mudam quando mudamos a dose de radiação que o cristal recebeu. Isso nos ajuda a

entender melhor como o cristal responde à radiação.^{10 9}.

Pesquisas com a apatita mostraram que seu sinal TL é formado por vários picos que se combinam para formar o sinal que vemos. Então, usando a deconvolução, podemos separar esses picos e estudá-los individualmente.^{7 9 14}

Neste trabalho, serão estudadas algumas propriedades TL de linearidade com dose da apatita de Durango (México), além disso, utilizaremos dois métodos: o Initial Rise (IR), que calcula a energia de ativação e o fator de frequência do primeiro pico da curva de brilho, e o método da deconvolução, que separa os picos da curva de brilho. Vamos fazer isso para diferentes doses para avaliar o efeito nas propriedades TL. E avaliar se os resultados de um método são condizentes entre si.

METODOLOGIA:

Amostras de apatita de corte basal e prismática foram preparadas cortando-as em pedaços com menos de 0,1 g de massa.

Em seguida, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico para retirar o sinal espúrio e ativar as armadilhas. O tratamento térmico consistiu em aquecer as amostras a 400 °C por uma hora, resfriar a temperatura ambiente e aquecer novamente a 100 °C por duas horas.

Depois, as amostras foram irradiadas com beta menos de uma fonte de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. A energia média da radiação é de 182 keV e a atividade é de 33 MBq. Isso leva a uma taxa de dose nominal de $7,5 \text{ Gy}/\text{dia}$ ⁴. As amostras

foram irradiadas por tempos diferentes para avaliar a influência na dose

Após as amostras serem irradiadas, elas foram lidas em um equipamento Thermo/Harshaw, Modelo 3500. O equipamento aqueceu as amostras a uma taxa de 1 °C/s até atingir 400 °C.

As curvas de brilho foram obtidas a partir do sinal emitido pelas amostras durante o aquecimento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Os primeiros resultados mostraram que as amostras de apatita com corte basal eram mais resistentes ao calor do que as amostras com corte prismático. Durante o tratamento térmico inicial, as amostras prismáticas se desfizeram, enquanto que as basais mantiveram-se estruturalmente estáveis. Isso significa que o corte basal é o corte adequado para a detecção do sinal TL, pois é mais resistente ao calor e evita que a amostra se desfaça durante o aquecimento.

A Tabela 1 mostra os valores da dose nominal para as amostras de apatita basal. Os valores da dose nominal foram calculados multiplicando o tempo de exposição da amostra pela taxa de dose.

| Tabela de Doses e Tempo de Exposição | | | |
|--------------------------------------|------------|-------------|-----------|
| Amostra | massa (mg) | Tempo (dia) | Dose (Gy) |
| 1 | 81 | 5,0 | 37,5 |
| 2 | 72 | 9,8 | 73,5 |
| 3 | 78 | 14,1 | 105,8 |

Tabela 1 – Tabela de doses e tempo de exposição das apatitas

Após esta exposição, as amostras foram lidas gerando as curvas de brilho no gráfico da Figura 1. Calculando a área sob estas curvas, isto é, o somatório dos valores de carga

normalizada pela massa e a temperatura do máximo do maior pico, é obtido a Tabela 2.

Em sequência, aplicamos o método IR que consiste em coletar os dados do início da subida (rise) do pico até a temperatura em que a intensidade atinge 15% da intensidade máxima. Com isso, o método indica que, plotando esses dados em um gráfico de Ln da carga pelo inverso da temperatura, teremos o coeficiente angular que permitirá a obtenção de (E) e (s), que é obtido a partir da equação [1]: ⁶

$$m = - E/k \quad [1]$$

Onde E é a energia de ativação e k a constante de Boltzmann, cujo valor é de $8,6 \times 10^{-5}$ eV/K. Além disso, é dado que o fator frequência pode ser obtido da equação [2]: ⁶

$$s = \frac{\beta E}{kT_m} \exp\left(\frac{E}{kT_m}\right) \quad [2]$$

Onde “beta” é a taxa de aquecimento e Tm é a temperatura do pico, neste caso o primeiro, de máxima intensidade.

Assim, obtemos o ajuste por IR na Figura 2 e os valores de Energia de Ativação e Fator de Frequência na Tabela 3, calculados a partir das fórmulas [1] e [2], e suas incertezas relativas aos coeficientes angulares das retas.

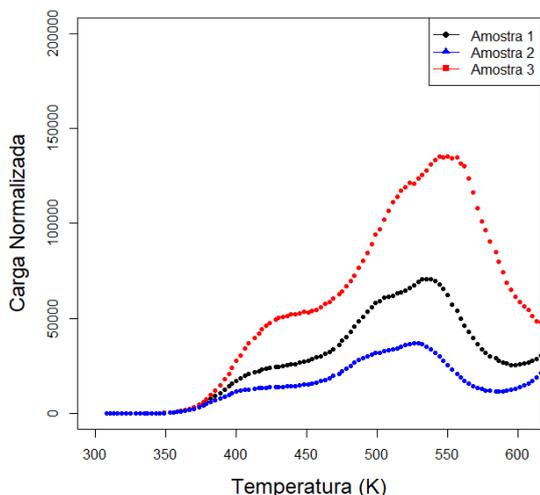


Figura 1 – Gráfico da curva de carga normalizada pela temperatura

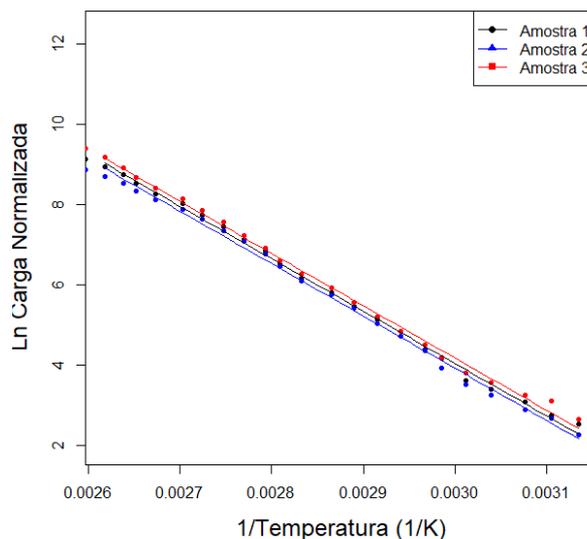


Figura 2 – Gráfico de Ln(carga normalizada) x 1/T até 15% do valor de intensidade da região que há um primeiro “platô”

| Tabela da Carga Total e Temperatura do pico de máxima intensidade | | | |
|---|-----------|-----------|----------|
| Amostra | Dose (Gy) | Ctot Norm | Tmax (K) |
| 1 | 37,5 | 2,93 | 538 |
| 2 | 73,5 | 1,53 | 526 |
| 3 | 105,8 | 5,83 | 550 |

Tabela 2 – Tabela de Carga Total e Temperatura da intensidade máxima para diferentes doses

| Tabela de Energia de Ativação e Fator de Frequência calculados a partir do IR | | |
|---|-----------|---------------------------------------|
| Amostra | E (eV) | s (s ⁻¹ 10 ¹¹) |
| 1 | 1,13±0,02 | (3±2) |
| 2 | 1,16±0,02 | (7±3) |
| 3 | 1,12±0,02 | (2±1) |

Tabela 3 – Tabela de energia de ativação e fator de frequência

Com os parâmetros da Tabela 3, podemos realizar a deconvolução dos picos, uma vez que os valores obtidos estão dentro dos limites físicos esperados ⁵, isto é, com (E) da ordem de 1-2 eV e (s) da ordem de 10¹⁰ a 10¹³ s⁻¹, assim, podemos pressupor que o sinal inicia-se com apenas um pico ⁵. Considerando isso e utilizando o pacote “tgcd” da linguagem de programação R ^{2 10 11} e

tomando por base as análises da curva de brilho de apatita sintética, isto é, sem elementos “terras raras”¹⁴ que indicam que há quatro picos, produzimos o gráfico da Figura 3.⁹

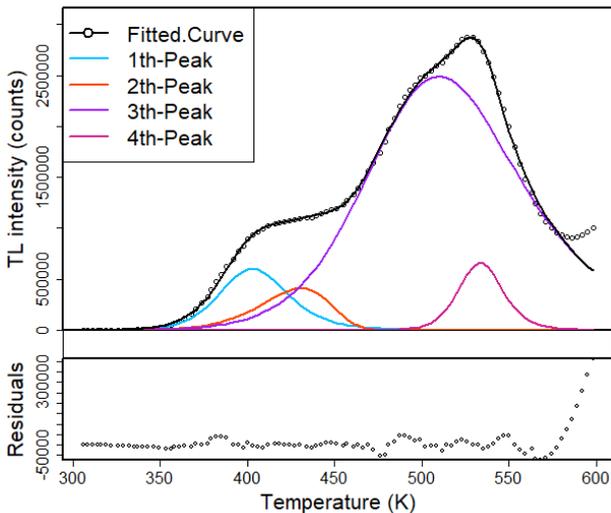


Figura 3 – Gráfico da deconvolução de picos da glow curve normalizada da amostra 3. Para o primeiro pico (azul) temos $E = 1,01 \text{ eV}$ e $s = 2,98 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$

Os resultados, portanto, aparentam indicar que não há uma linearidade de carga normalizada nem do deslocamento do pico com a dose, como mostra a Tabela 2. Isto pode ser devido a um possível desalinhamento da Amostra 2 com relação à fonte, levando a dose com a qual foi exposta ser menor do que a considerada. Fator que, se corrigido, mostraria a linearidade que é observada nas referências já citadas.^{5 6 7 9}

Os valores de (E) e (s) obtidos para diferentes doses são equivalentes entre si, dentro das incertezas associadas. Este resultado indica que a medição destes valores, relacionados intrinsecamente com as armadilhas, isto é, a estrutura da apatita, não variam com a dose.

Para o ajuste da deconvolução, temos que a “Figure of Merit”, FOM, é de 2,42%

dentro do valor limite recomendado da literatura de 2,5% para um bom ajuste.¹³ Além disso, com valores de (E) e (s) consistentes com os obtidos pelo método de IR.

CONCLUSÕES:

Neste trabalho, estudamos as características termoluminescentes da apatita Durango por meio de três métodos: (i) análise da linearidade de dose com a carga total; (ii) método de IR para obtenção de (E) e (s) e (iii) do método da deconvolução dos picos da curva de brilho.

Obtivemos uma aparente não linearidade com dose por possíveis problemas de reprodutibilidade do posicionamento entre amostra e fonte.

Os (E) e (s) obtidos para o primeiro pico não tiveram aparente variação com a dose e estavam dentro dos valores encontrados na literatura para hidroxiapatita, da ordem de 1 eV e 10^{11} s^{-1} , respectivamente. Assim como o comportamento da translação do pico máximo para maiores temperaturas conforme a carga total aumenta.

Por fim, os resultados da deconvolução para o primeiro pico estão em acordo com os determinados pelo método IR.

BIBLIOGRAFIA

¹MARTINS FERNANDEZ, João Vitor. **Estudo das propriedades termoluminescentes da apatita da região de Durango México**, Campinas, 2020

²CARCHEDI, Nick, **RDocumentation**, <https://www.rdocumentation.org/>

- ³MCKEEVER, Stephen WS., **Thermoluminescence of solids**. Cambridge, Cambridge University Press, 1988
- ⁴ATTIX, Frank Herbert. **Introduction to radiological physics and radiation dosimetry**. Madison Wisconsin, John Wiley & Sons, p. 191-193, 1986.
- ⁵R. Chen, V. Pagonis, J.L. Lawless, Evaluated thermoluminescence trapping parameters - What do they really mean?, **ELSEVIER - Radiation Measurements**, April 2016
- ⁶SENEZA, Cleophace, **Thermoluminescence of secondary glow peaks in carbon-doped aluminium oxide**, Department of Physics and Electronics, Faculty of Science, Rhodes University, March 2014
- ⁷G.P.S. Silva, M.C.S. Nunes, C. Ulsen, R. Künzel, E.M. Yoshimura, N.M. Trindade, Thermoluminescence of fluorapatite mineral, **ELSEVIER - Journal of Luminescence**, 2021
- ⁸T. Rivera, J. Azorín, C. Furetta, A. Campero and C. Velasquez, **Relationship between Beta radiation induced thermoluminescence and thermal annealing procedures in ZrO₂**
- ⁹Shimaa El-Gebaly, Nabil El-Faramawy, Heba Kahil, Thermoluminescence response of bone hydroxyapatite, **ELSEVIER - Optical Materials**, Cairo - Egipto, 2022
- ¹⁰Jun Penga, ZhiBao Donga, FengQing Han, tgcd: An R package for analyzing thermoluminescence glow curves, **ELSEVIER - ScienceDirect**, Lanzhou & Xining - China. 2016
- ¹¹Mohamed El-Kinawy, Hassan F. El-Nashar, Nabil El-Faramawy, New designed software to deconvolute the thermoluminescence glow-curves, **Springer Nature Switzerland AG**, Cairo - Egipto, 2019
- ¹²G.A. Waychunas, Apatite luminescence, **Rev. Mineral. Geochem.** **48**, p 701–742, 2002
- ¹³Balian HG, Eddy NW, Figure-of-merit (FOM), an improved criterion over the normalized Chi squared test for assessing goodness-of-fit of gamma-ray spectral peaks. **ELSEVIER - Nucl Instrum Methods** **145:389–395**, 1977
- ¹⁴V.V. RATNAM, R.JAYAPRAKASH and N.P. DAW, thermoluminescence and thermoluminescence spectra of synthetic fluorapatite, **Journal of Luminescence** **21 417—424**, India, 1980