

Universitatea „Babeş- Bolyai”

Cluj – Napoca

Facultatea de Fizică

Rezumat teză de doctorat

**STUDII STRUCTURALE ASUPRA UNOR NOI
MATERIALE CU POSIBILE APLICAȚII ÎN DOZIMETRIE**

Ivașcu Ionuț Cătălin

Coordonator științific:

Prof. Univ. Dr. Onuc Cozar

Cluj – Napoca

2012

CUPRINS

Introducere

Capitolul 1: Materiale oxidice cu structură vitroasă

- 1.1. Oxizi formatori și modificatori de rețea vitroasă
- 1.2. Structura P₂O₅ în stare cristalină și vitroasă
- 1.3. Sticle binare pe bază de P₂O₅

Capitolul 2 : Bazele spectroscopiei vibraționale

- 2.1. Spectroscopia de absorbție în infraroșu
- 2.2. Tipuri de vibrații
- 2.3. Spectroscopia Raman
- 2.4. Aplicații IR și Raman în studiul sticlelor fosfatice

Capitolul 3 : Termoluminescența sticlelor fosfatice

- 3.1. Fenomene luminescente
- 3.2. Fenomenul de termoluminescență
- 3.3. Principiile dozimetriei TL
- 3.4. Materiale ce prezintă fenomenul de termoluminescență
 - 3.4.1 Materiale folosite uzual în dozimetria termoluminescent
 - 3.4.2. Cristale și defecte ce produc termoluminescență
 - 3.4.3 Materiale neconvenționale ce prezintă fenomenul de termoluminescență

Capitolul 4: Sistemul vitros 0.5P₂O₅-xBaO-(0.5-x)Li₂O

- 4.1. Prepararea probelor
- 4.2. Studii FT-IR asupra sistemului vitros 0.5P₂O₅-xBaO-(0.5-x)Li₂O
- 4.3. Studii Raman asupra sistemului vitros 0.5P₂O₅-xBaO-(0.5-x)Li₂O
- 4.5. Concluzii:

Capitolul 5: Sistemul vitros 0.5P₂O₅-xCdO-(0.5-x)Li₂O

- 5.1. Prepararea probelor
- 5.2. Studii FT-IR asupra sistemului vitros 0.5P₂O₅-xCdO-(0.5-x)Li₂O
- 5.3. Spectrele Raman ale sistemului 0.5P₂O₅-xCdO-(0.5-x)Li₂O
- 5.4. Studii RES asupra sistemului vitros 0.5P₂O₅-xCdO-(0.5-x)Li₂O
- 5.5. Concluzii:

Capitolul 6: Sistemul vitros 0.5P₂O₅-xBaO-(0.5-x)K₂O

- 6.1. Prepararea probelor
- 6.2. Spectrele FT-IR ale sistemului 0.5P₂O₅-xBaO-(0.5-x)K₂O

6.3. Spectrele Raman ale sistemului $0.5\text{P}_2\text{O}_5\text{-xBaO-(0.5-x)K}_2\text{O}$

6.4. Studii de termoluminescență asupra sistemului vitros $0.5\text{P}_2\text{O}_5\text{-xBaO-(0.5-x)K}_2\text{O}$

6.5. Concluzii:

Concluzii generale

Bibliografie

Cuvinte cheie:

Sticle fosfatice

Spectroscopie Raman

Spectroscopie IR

Termoluminescență

RES

INTRODUCERE

Știința materialelor s-a dezvoltat foarte mult în ultimii ani fiind susținută de progresele apărute în industria tehnologică de vârf și în medicină.

În prezent, o grupă specială de sticle oxidice, sticlele fosfatice sunt intens studiate în prezent datorită potențialului lor de a fi folosite ca materiale bioactive, ca dispozitive optoelectronice sau incorporate în diferite dispozitive cu senzori și laseri. Sticlele fosfatice sunt folosite singure, sau în combinații cu alte ceramici în diverse aplicații medicale. Aceste biomateriale sunt adesea alese pentru abilitatea lor de a co-exista alături de țesuturi vii sau chiar de a fi un înlocuitor al osului.

Lucrarea de față intitulată „Studii structurale asupra unor noi materiale cu posibile aplicații în dozimetrie” are ca obiectiv obținerea și caracterizarea unor noi materiale oxidice cu posibile aplicații în dozimetrie.

În primul capitol sunt prezentate câteva considerații teoretice legate de obținerea și caracterizarea structurală a sistemelor vitroase. Este prezentată structura detaliată a sticlelor fosfatice, rolul oxizilor modificatori în rețeaua fosfatică.

În cel de-al doilea capitol sunt prezentate câteva aspecte legate de spectroscopia vibrațională și rolul ei în studiul materialelor oxidice cu structură vitroasă, iar în finalul acestui capitol sunt prezentate aplicații ale spectroscopiei IR și Raman în studiul sticlelor fosfatice.

În capitolul al treilea este descris fenomenul de termoluminescență, aparatura folosită precum și câteva considerente teoretice legate de dozimetria TL. În capitolul 4 sunt analizate unele aspecte structurale ale sistemului $0.5P_2O_5 - xBaO - (0.5-x)Li_2O$ prin IR și Raman precum și proprietățile dozimetrice ale acestuia prin măsurători de termoluminescență. S-au scos în evidență cele mai importante rezultate, care se constituie în contribuții științifice noi aduse în studiul sticlelor fosfatice. Capitolul 5 prezintă rezultatele obținute prin IR, Raman și RES asupra sticlelor din sistemul $P_2O_5-CdO-Li_2O$ unde proporția de P_2O_5 rămâne constantă 50mol%, iar cele de CdO și Li_2O variază de la 0 – 50mol%.

În ultimul capitol sunt prezentate aspecte structurale ale sistemului $0.5P_2O_5-xBaO-(0.5-x)K_2O$, unde $0 \leq x \leq 0.5$ mol%, prin spectroscopie IR și Raman. De asemenea au fost investigate efectele introducerii oxizilor modificatori BaO și K_2O în matricea sticlelor fosfatice asupra proprietăților termoluminescente ale acestor materiale precum și proprietățile dozimetrice ale acestuia prin măsurători de termoluminescență.

CAPITOLUL 1

MATERIALE OXIDICE CU STRUCTURĂ VITROASĂ

Oxizii acizi – formatorii de rețea – au rolul principal în realizarea scheletului structural al sticlei. Din această cauză, ei intră în compoziția sticlei în cantitățile cele mai mari.[1,2]

Oxizii bazici – modificatorii de rețea – nu contribuie la formarea scheletului structural al rețelei vitroase, dar ionii pozitivi ai acestora pătrund în golurile rețelei vitroase dată de formator, rup legăturile dintre unitățile structurale de bază schimbându-i proprietățile. Acești oxizi stabilizează structura dezordonată a sticlei asigurându-i rezistența față de factorii externi, cum ar fi: apă, acizi și alte substanțe chimice. În această categorie intră oxizi ca: Na_2O , K_2O , Li_2O , CaO , MgO , PbO [1].

Studii recente au arătat comportamentul dual al unor oxizi, atât acela de modificatori cât și de formatori de rețea vitroasă în funcție de compoziția sticlei și de proporția în care aceștia se găsesc în compoziția sticlei. Dintre acești oxizi amintim PbO , MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 .

Se poate spune că rețeaua fosfatică este dominată de legăturile între tetredrele PO_4 . În cazul structurilor vitroase P_2O_5 , acestea sunt conectate cu unități structurale adiacente prin trei din cele patru legături. Cu toate că structura sticlelor fosfatice se modifică cu adăugarea oxizilor modificatori fosforul își păstrează coordonarea pătratică pe întreg domeniul de compoziții [2-10].

Sticlele fosfatice sunt singurele sticle oxidice pentru care s-a determinat experimental că au structură polimeră. Alături de structura polimeră, sticlele fosfatice au drept caracteristică comună complexitatea mare de structuri, adică prezența în cazul unui echilibru chimico-structural dependent de compoziție, a unui număr mare de specii polimere.

CAPITOLUL 2

Bazele spectroscopiei vibraționale

Spectroscopia în domeniul infraroșu (IR) este cea mai potrivită metodă de identificare a prezenței grupărilor funcționale polare din structura moleculelor compușilor organici.

Radiația infraroșie (IR) reprezintă acea parte a spectrului electromagnetic, cuprinsă între regiunea vizibilă și cea de microunde, care este caracterizată prin lungimi de undă de ordinul 10^{-5} m [11].

Spectrele IR își au originea în tranzițiile între nivelele energetice ale diferitelor grupuri atomice și sunt observate sub forma unor spectre de absorbție.

În spectrele IR pot fi identificate două tipuri de vibrații ale grupărilor funcționale dintr-o moleculă și anume: vibrații de alungire și vibrații de deformare.

Vibrația de alungire (simbolizată prin ν) este o mișcare ritmică de-a lungul axei covalente astfel încât are loc o variație a distanței interatomice; această vibrație se mai numește și vibrație de valență.

Vibrația de deformare constă într-o modificare a unghiului dintre două legături covalente având un atom comun. Mișcarea unui grup de atomi în raport cu restul moleculei poate duce la vibrații localizate în planul sau în afara planului descris de grupul de atomi, apărând astfel posibilitatea unor vibrații de **deformare în plan** - *forfecare* (simbolizate prin δ - bending) și *rotire* (simbolizate prin ρ - rocking) sau vibrații de **deformare în afara planului** - *balans* (simbolizate prin ω - wagging) și *torsiune* (simbolizate prin τ - twisting)

Efectul Raman este determinat de variația distribuției sarcinii electronice sub efectul radiației electromagnetice aplicate și nu de variația distribuției sarcinii nucleare din moleculă. De aceea în spectroscopia Raman se lucrează cu radiație luminoasă de frecvență mult superioară vibrațiilor moleculare. În plus din punct de vedere experimental și practic, proba investigată trebuie să fie expusă unui fascicul monocromatic intens, condiții îndeplinite de către un fascicul laser. Pentru o aceeași specie moleculară spectrul Raman diferă foarte mult de cel IR în ceea ce privește intensitatea, poziția și forma benzilor atribuite aceluiași vibrații [12-16].

CAPITOLUL 3

Termoluminescența sticlelor fosfatice

În cadrul fenomenului de termoluminescență [17-19] pot fi delimitate două faze :

Faza de iradiere:

În limbajul benzilor de energie nivelele energetice ale defectelor cristalelor sunt nivele locale situate în interiorul benzii interzise. Iradierea produce ionizarea mediului prin urmare în material apărând electroni liberi. Aceasta echivalează cu transferul electronilor din banda de valență în banda de conducție (fenomen reprezentat în Fig. 1. prin 1). Acești electroni sunt

liberi să se deplaseze prin cristal până când vor fi captați de anumite defecte (processe reprezentate prin 2, 3).

Producerea electronilor liberi este asociată cu generarea de goluri libere care se comportă ca și sarcini pozitive care pot de asemenea migra, în termeni energetici, prin banda de valență până când pot fi captate de capcane de goluri (processele 2' și 3'). Multe capcane de goluri sunt instabile termic chiar și la temperatura camerei și putem avea trecerea golului din nou în banda de valență (4'). Electronii capturați vor rămâne însă în anumite dintre capcane pentru un timp suficient de lung în cazul în care nu primesc un surplus energetic.

Faza de încălzire:

Electronii capturați pe nivelele metastabile pot acumula energiei ajungând în banda de conducție. Din acest moment electronii pot suferi următoarele procese: recapturare de către defecte, cădere în banda de valență, recombinația radiativă cu un gol într-un centru luminescent.

Prin recombinația electronilor cu golurile în centri de luminescență (procesul 5), excesul de energie este eliberat sub formă de radiație UV sau VIS.

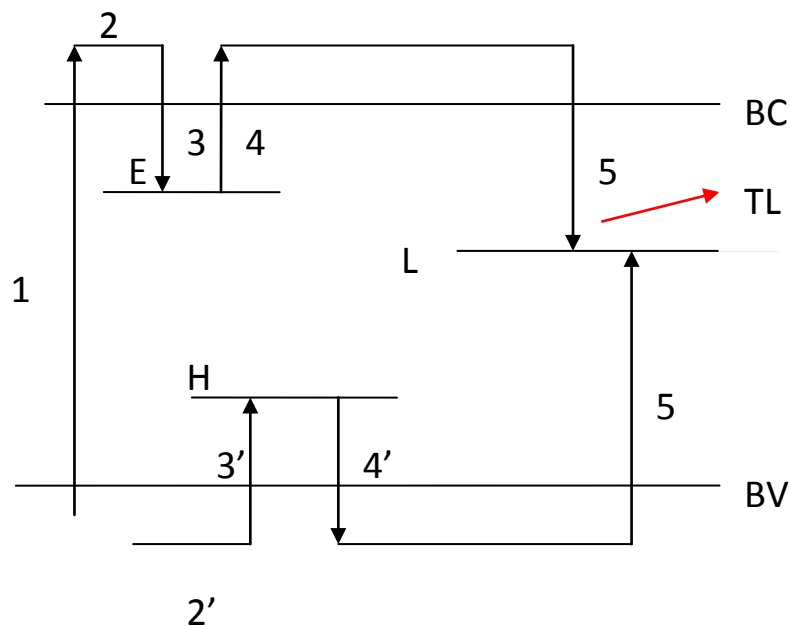


Fig. 1. Processe produse la iradierea și încălzirea unui fosfor

CAPITOLUL 4

Sistemul vitros $0.5\text{P}_2\text{O}_5\text{-xBaO}\text{-(}0.5\text{-x)}\text{Li}_2\text{O}$

4.1. Prepararea probelor

Pentru prepararea sistemului vitros $0.5\text{P}_2\text{O}_5\text{-xBaO}\text{-(}0.5\text{-x)}\text{Li}_2\text{O}$ cu $0 \leq x \leq 0.5$ mol % au fost folosite următoarele materii prime în stare pură $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, BaCO_3 și LiCO_3 . Materiile prime au fost cântărite și dozate conform rețetei de calcul a compoziției chimice a sticlei. Amestecul de materii prime aflat în creuzete a fost introdus într-un cuptor electric și supus topirii la temperatura de 1200°C timp de o oră. În scopul obținerii unei omogenități cât mai bune, subrăcirea probelor s-a realizat prin turnarea masei topite pe placă de oțel inoxidabil aflată la temperatura camerei și presată apoi prin aplicarea unei alte placi de aceeași natură.

4.2. Studii FT-IR asupra sistemului vitros $0.5\text{P}_2\text{O}_5\text{-xBaO}\text{-(}0.5\text{-x)}\text{Li}_2\text{O}$

Spectrele IR specifice ale sticlei studiate sunt prezentate în Fig. 2.

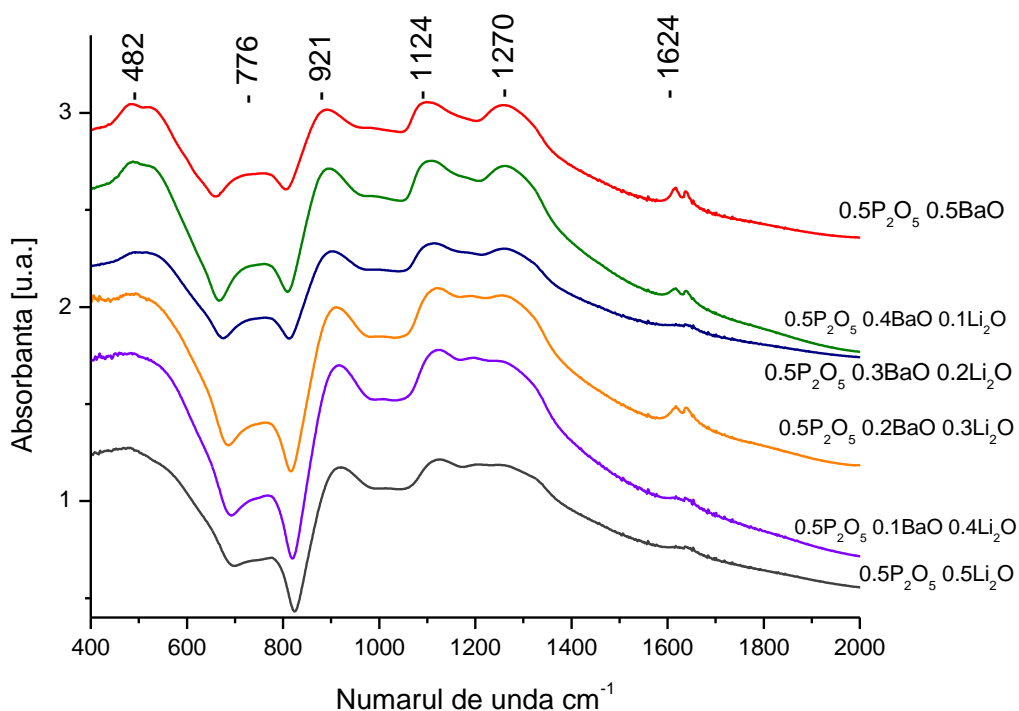


Fig. 2. Spectrele experimentale IR ale sistemului vitros $0.5\text{P}_2\text{O}_5\text{-xBaO}\text{-(}0.5\text{-x)}\text{Li}_2\text{O}$

Așa cum putem observa din grafic, frecvențele benzilor de absorbție predominante sunt caracterizate de două benzi în jurul valorii 500 cm^{-1} , o bandă slabă în jurul valorii 770 cm^{-1} , trei benzi în regiunea $900\text{-}1270\text{ cm}^{-1}$ și o bandă slabă la aproximativ 1625 cm^{-1} . Analizele IR dezvăluie că bandă de la frecvența joasă $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ este compusă din două benzi la $\sim 482\text{ cm}^{-1}$ și $\sim 537\text{ cm}^{-1}$ [20].

Banda de la aproximativ 482 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de deformare ale unităților O-P-O, modurile $\delta(\text{PO}_2)$ ale grupurilor rețelei $(\text{PO}_2)^-$, iar banda de la aproximativ 537 cm^{-1} este descrisă ca o frecvență fundamentală a (PO_4^{3-}) sau ca o armonică a vibrației de deformare P=O [21-23]. Banda de la aproximativ 776 cm^{-1} poate fi atribuită vibrațiilor de întindere simetrică ale inelelor P-O-P [24].

Variația frecvențelor benzilor P-O-P din sticlă când creștem concentrația de Li_2O este în concordanță cu ruperea benzilor ciclice P-O-P în sticlă când oxidul de litiu joacă rolul unui modifikator de rețea iar banda este deplasată la frecvențe joase. Banda de absorbție de la aproximativ 921 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de întindere asimetrice ale grupurilor P-O-P conectate cu lanțurile liniare metafosfatice [22, 23, 25].

Banda de la $\sim 1098\text{ cm}^{-1}$ este datorată întinderilor asimetrice ale grupurilor PO_2^- , modurilor $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2^-)$ [22, 24]. Deplasarea considerabilă a acestei benzi spre un număr de unde mai mare 1112 cm^{-1} și creșterea în intensitate a ariei relative cu creșterea conținutului oxidului de litiu poate fi considerată ca un indicator în formarea grupurilor fosfatice terminale, PO_3^{2-} . Banda de la aproximativ 1270 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de întindere ale dublei legături de oxigen, modurile $\nu_{\text{as}}(\text{P=O})$. [22, 25]

4.3. Studii Raman asupra sistemului vitros $0.5\text{P}_2\text{O}_5\text{-xBaO-(0.5-x)Li}_2\text{O}$

Se știe ca de obicei spectrele Raman ale sticlelor fosfatice pot fi divizate în două regiuni la $\sim 700\text{ cm}^{-1}$ și $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ [26, 27]. Banda de la $\sim 700\text{ cm}^{-1}$ corespunde modurilor întinderilor de legătură iar cea de la 1200 cm^{-1} este atribuită vibrație de întindere terminale ale P-O. Exceptând aceste două regiuni, în spectrul Raman ale sticlelor fosfatice pot fi observate benzi suplimentare sub 600 cm^{-1} . Aceste semnale sunt datorate binecunoscutelor picuri ale bosonilor și vibrațiilor interne complicate cum ar fi vibrațiile de deformare scheletală ale lanțurilor fosfatice precum și vibrațiilor de deformare ale segmentelor pirofosfatice PO_3 [28, 29].

Spectrul Raman al sistemului de sticle investigat prezintă cinci benzi importante (Fig. 3.).

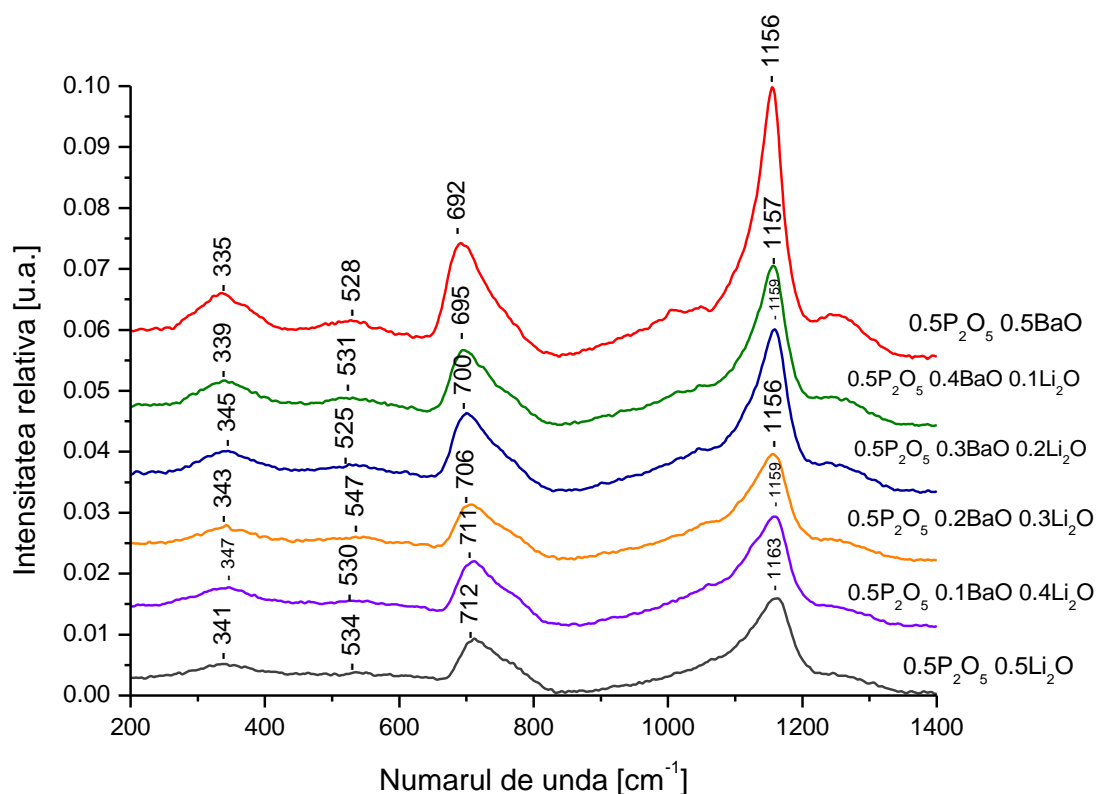


Fig. 3. Spectrele Raman experimentale ale sistemului vitros $0.5\text{P}_2\text{O}_5\text{-}x\text{BaO}\text{-(}0.5\text{-}x\text{)Li}_2\text{O}$

Prima bandă la aproximativ $\sim 335\text{ cm}^{-1}$ atribuită vibrațiilor de deformare scheletică a lanțurilor fosfatice și vibrațiilor de deformare a segmentelor pirofosfatice PO_3 [29]. A doua bandă la $\sim 528\text{ cm}^{-1}$ corespunde modurilor de întindere datorate mișcării cationilor și lanțurilor structurale [30].

A treia bandă aflată la $\sim 692\text{ cm}^{-1}$ este atribuită modurilor simetrice de întindere ale legăturilor de oxigen P-O-P, $(\text{POP})_{\text{sym}}$ între tetraedrul fosfat Q^3 . A patra bandă la $\sim 1156\text{ cm}^{-1}$ atribuită modurilor O-P-O de întindere simetrice ale non legăturilor de oxigen, $(\text{PO}_2)_{\text{sym}}$, care indică formarea fosfatului tetraedric al Q^2 [31]. A cincea bandă aflată la $\sim 1241\text{ cm}^{-1}$ este atribuită întinderilor simetrice ale oxigenilor terminali P=O, $(\text{P=O})_{\text{sym}}$. [27, 32].

Benzile de la $\sim 692\text{ cm}^{-1}$ și 1156 cm^{-1} sunt specifice sticlelor fosfatice, dar atribuirea benzii centrate la $\sim 1241\text{ cm}^{-1}$ a reprezentat o problemă. Bazându-ne pe câteva studii ale $\nu\text{-P}_2\text{O}_5$ găsite în literatură, Hudgens et al. [32] a studiat structura sticlelor ultrafosfatice dopate cu litiu.

A fost observat ca banda atribuită oxigenilor terminali P=O, centrată la $\sim 1390\text{ cm}^{-1}$, descrește în numărul de undă până la $\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ cu creșterea conținutului de oxid alcalin de la 20% la 50% mol % și devine nedeslușibilă față de modurile $(\text{PO}_2)_{\text{sym}}$ ale tetraedrului Q^2 .

Explicația descreșterii în număr de undă este datorată creșterii în medie a lungimii legăturii P=O rezultată din relocalizarea legăturii π în tetraedrul Q^3 [32].

4.4. Studii de termoluminescență asupra sistemului vitros $0.5P_2O_5-xBaO-(0.5-x)Li_2O$

Curbele de termoluminescență au fost înregistrate cu o rată de încălzire controlată de $5^\circ C/s$ imediat după ce au fost iradiate cu 25Gy la o sursă β . În continuare sunt prezentate aceste curbe de strălucire. Pentru siguranța unei comparații vizuale, semnalele termoluminescente au fost normalizate la numărul maxim de impulsuri înregistrat într-un canal de date.

În cazul sticlei $0.5P_2O_5-0.5BaO$ (Fig. 4.) se pot observa ușor doua picuri: unul centrat la $200^\circ C$ iar celălalt centrat la $400^\circ C$. În cazul sticlei $0.5P_2O_5-0.5Li_2O$ (Fig. 5.) picul de termoluminescență este centrat la aproximativ $250^\circ C$ [33].

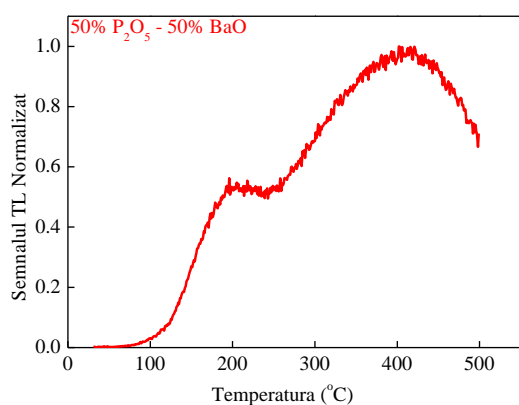


Fig. 4. Curba de strălucire a sticlei $0.5P_2O_5-0.5BaO$

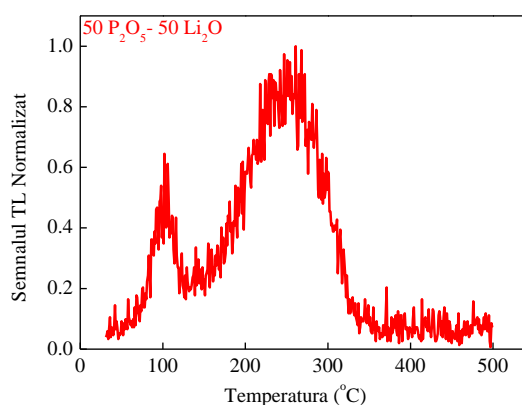


Fig. 5. Curba de strălucire a sticlei $0.5P_2O_5-0.5Li_2O$

Curbele de strălucire în cazul sistemului de sticlă $0.5P_2O_5-xBaO-(0.5-x)Li_2O$ cu $0.1 \leq x \leq 0.4$ sunt compuse din suprapunerea picurilor mai sus menționate.

În cazul sticlei P_2O_5 nu a fost observat nici un semnal termoluminescent. Acest lucru înseamnă că picurile de termoluminescență observate sunt rezultatele diferitelor defecte ale ionilor modificatori Ba^{2+} și Li^+ inserați în rețeaua sticlei [33].

În Fig. 6. sunt reprezentate semnalele termoluminescente ale sticlei $0.5P_2O_5-0.5BaO$. Toate măsurătorile au fost efectuate cu un singur specimen din sticlă pentru că a fost observat că procesul de înregistrare al semnalului termoluminescent (cu o rampă de încălzire până la

500°C) reduce toate semnalele la un nivel neglijabil (3% din răspunsul înregistrat după o iradiere de 10 Gy).

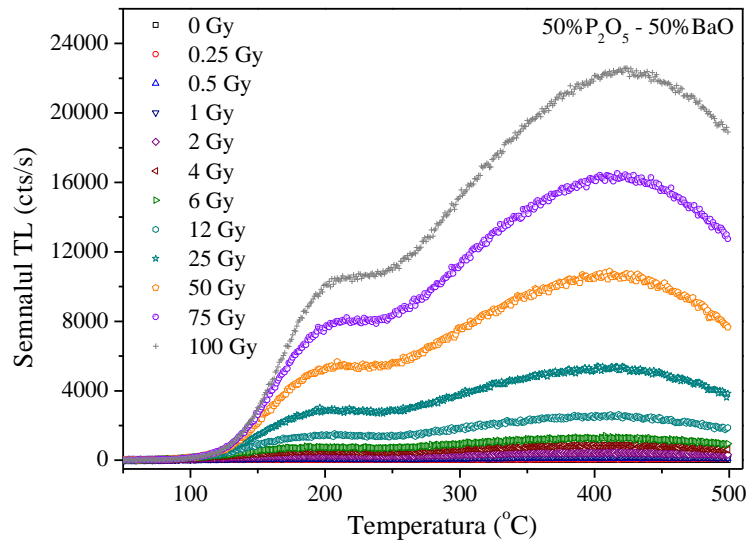


Fig. 6. Curbele de strălucire ale sticlei 0.5%P₂O₅ – 0.5%BaO proaspăt iradiată (⁹⁰Sr- ⁹⁰Y) la doze de la 0 la 100 Gy

Aceleași curbe de strălucire au fost reprezentate pentru doze joase, până la 6 Gy (Fig. 7.) deoarece am observat o limită de detecție foarte joasă de 0,3 respectiv 0,4 Gy pentru cele două picuri de la 200 respectiv 400 °C .

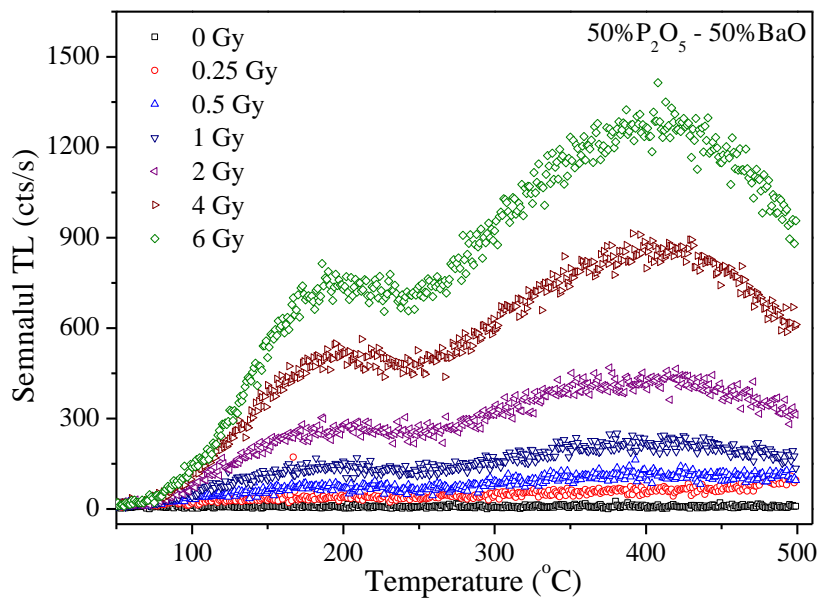


Fig. 7. Curbele de strălucire ale sticlei 0.5%P₂O₅ – 0.5%BaO pentru doze joase (0-6 Gy)

Analiza a doisprezece probe din sticla $0.5\text{P}_2\text{O}_5-0.5\text{BaO}$ a arătat ca intensitatea picului de temperatură înaltă produsă de 1-g de sticlă este de aproximativ 50 de ori mai mică decât intensitatea produsă de tradiționala pastilă LiF:Mg (TLD 100) iradiată cu aceeași doză și măsurată în aceleași condiții.

Oricum, o foarte bună dependență lineară ($R^2 > 0.99$) a integralei semnalului termoluminescent în funcție de doză poate fi observat pentru ambele picuri dozimetrice ale sticlei $0.5\text{P}_2\text{O}_5-0.5\text{BaO}$ până la 100 Gy (Fig. 8.) [34].

Un răspuns liniar pentru doze mai mici de 10 Gy este destul de comun printre materialele termoluminescente [35], linearitatea face ca materialul să fie extrem de atractiv pentru măsurători de doze mari.

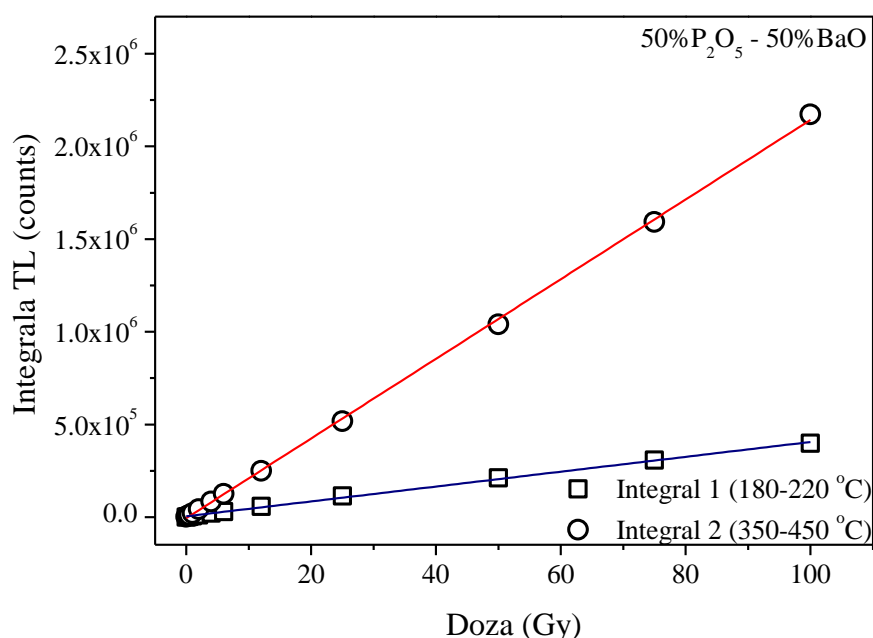


Fig. 8. Integralele semnalului de termoluminescență (180-220°C respectiv 350-450°C) în funcție de dozele de iradiere în cazul sticlei $0.5\% \text{P}_2\text{O}_5 - 0.5\% \text{BaO}$.

Sticla fosfatică dopată cu oxid de bariu (Fig. 9.) este cu cel puțin un ordin de mărime mai sensibilă la radiație decât sticla dopată cu oxid de litiu.

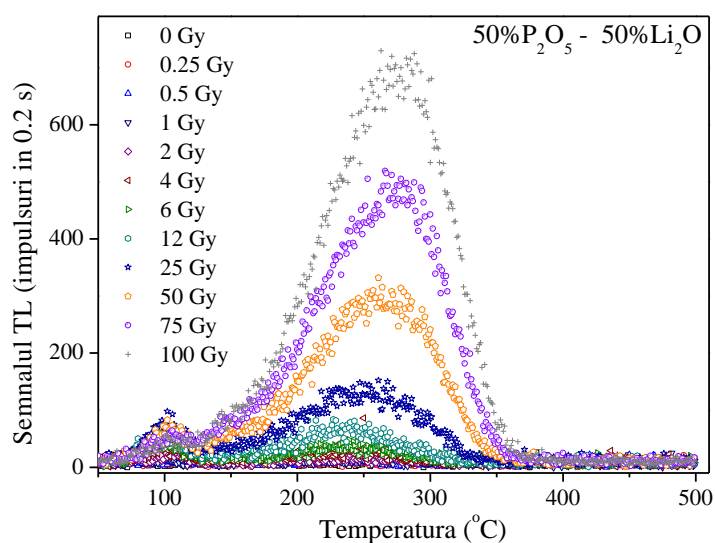


Fig. 9. Spectrele de termoluminescență ale sticlei 0.5%P₂O₅ – 0.5%Li₂O iradiate (⁹⁰Sr- ⁹⁰Y) cu doze de la 0 la 100 Gy

În contrast, dependența integralei semnalului termoluminescent (220-320 °C) al sticlei 0.5P₂O₅-0.5Li₂O ca și funcție de doza absorbită a fost supralinear (quadric) (Fig. 10.). Aceasta poate indica că mecanismul luminescent de bază este mult mai complex și nu poate fi descris de cinetica de ordin întâi [36].

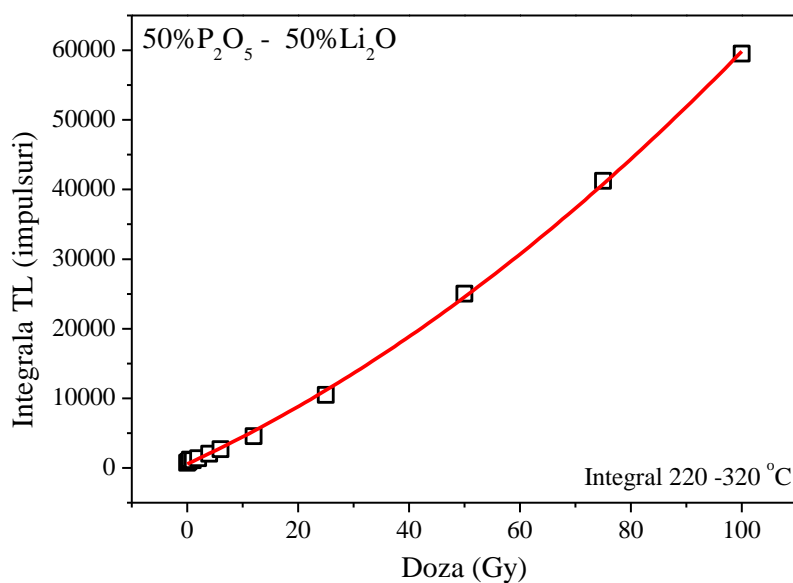


Fig. 10. Integrala semnalelor răspunsurilor de termoluminescență (220 -320 °C) în funcție de dozele de iradiere în cazul sticlei 0.5%P₂O₅ – 0.5%Li₂O.

În continuare, experimentele au fost îndreptate spre sticla $0.5P_2O_5-0.5BaO$.

Pentru a testa omogenitatea, 10 probe din sticla $0.5P_2O_5-0.5BaO$ au fost iradiate la 20 Gy într-un câmp gamma omogen. Măsurătorile de luminescență au fost efectuate imediat după iradiere. Integralele semnalelor termoluminescente ale celor două picuri (180-220 și 350-450 °C) au fost normalizate la masa fiecărei probă. Pentru picul centra la 200 °C, a fost obținut un semnal mediu de 1257 impulsuri/mg cu o deviație standard relativă de 9,8%, iar în cazul celui de-al doilea pic (centrat la 400 °C), a fost obținut un semnal mediu de 5410 impulsuri/mg cu o deviație standard relativă de 8,1%.

Indicele uniform corespondent a fost calculat în conformitate cu Furetta et al. (1998) [37]:

$$\Delta = [(M_{max} - M_{min}) / M_{min}] \times 100$$

unde M_{max} și M_{min} reprezintă maximul și minimul valorilor înregistrate. Valorile calculate pentru cele două picuri au fost 32 și 24, indicând omogenitatea probelor ($\Delta < 30$).

Testele de reproductibilitate au fost efectuate cu ajutorul a doisprezece probe, fiecare iradiată repetat iar după aceea încălzită imediat la 500 °C pe parcursul a trei luni. În Fig. 11. este prezentat comportamentul mediu a celor doisprezece probe efectuându-se cicluri de peste zece măsurători. Nici una dintre probele investigate nu a arătat un trend de senzitivitate sau desenzitivitate [33].

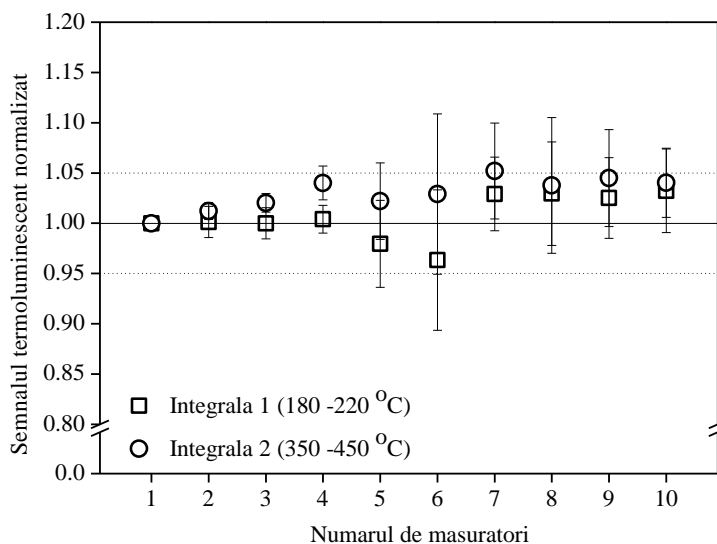


Fig. 11. Variația în decurs de trei luni a integralei TL a sticlei $0.5P_2O_5-0.5BaO$ iradiata cu o doza de 10 Gy; au fost folosite 12 probe. Toate valorile ale fiecărei probe au fost normalizate la răspunsul primei măsurători. Liniile punctate arată variația de 5%. Barele de eroare reprezintă de trei ori eroarea standard a valorii principale.

Pentru a caracteriza atenuarea termică, doisprezece probe din sticla $0.5P_2O_5-0.5BaO$ au fost iradiate cu o doză gamma de 10 Gy iar apoi ținute la temperatura camerei lipsite de lumină pentru o perioadă cuprinsă între o zi și patru luni. Ciclul de măsurători a constat în iradierea probelor, măsurătorile imediate de termoluminescență, o nouă iradiere, depozitare și măsurătoarea întârziată a termoluminescenței. Picul termoluminescent cuprins între 180-220 °C a avut o pierdere medie a intensității de $(57\pm 2)\%$ după două zile de depozitare și a reducere de $(9\pm 2)\%$ a semnalului inițial după 4 luni de depozitare. În acest caz, atenuarea termică face acest pic dificil pentru dozimetrie. Picul de la temperatură înaltă este atenuat în scurt timp, dar se stabilizează la 75% din valoarea inițială (Fig. 12.). S-a descoperit ca picul de la temperatura joasă este sensibil la lumină, dar nu s-a descoperit nici un fading la picul de la temperatura înaltă, la probele depozitate în întuneric iar apoi expuse la lumină pentru cinci zile.

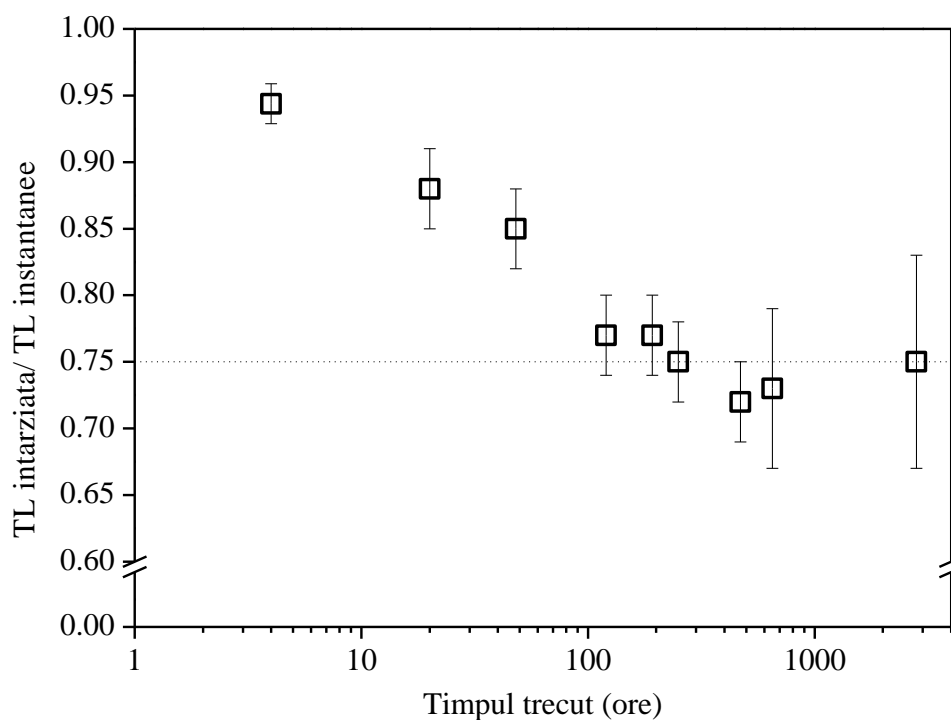


Fig. 12. Semnalul de atenuarea termoluminescent ($350-450^{\circ}C$) a sticlei $0.5P_2O_5-0.5BaO$ normalizat la semnalul termoluminescent instantaneu în funcție de timpul de depozitare. Barele de eroare reprezintă de trei ori eroarea standard a valorii principale obținute pe cele 12 probe analizate.

Pentru a estima doza limită și doza minim detectabilă, au fost înregistrate semnalele termoluminescente pentru un set de zece probe de sticlă neiradiate. Doza limită D_0 a fost calculată cu ajutorul formulei:

$$D_0 = (B + 2\sigma_B)F$$

Unde F este factorul de calibrare exprimat în Gy/TL, B este semnalul termoluminescent obținut pentru background iar σ_B este deviația standard a semnalului de background.

Pentru picul de la temperatura mare, a fost obținută valoarea 0,2 Gy. Limita mică de detecție pentru acest pic a fost estimată a fi de 0,4 Gy la 95% nivel de încredere în conformitate cu Eq(8) din lucrarea Hirning (1992) [38].

Semnalele luminescente stimulate optic au fost înregistrate sub stimulare în unda continua. În Fig. 13. sunt prezentate semnalele sticlei investigate măsurate imediat după ce au fost iradiate la o sursă β cu 10 Gy. Fiecare punct reprezintă 0.2 secunde de stimulare. Semnalul luminescent stimulat optic al sticlei fosfatice dopat cu BaO scade rapid, în timp ce sticla dopata cu litiu produce doar semnale luminescente optice modeste.

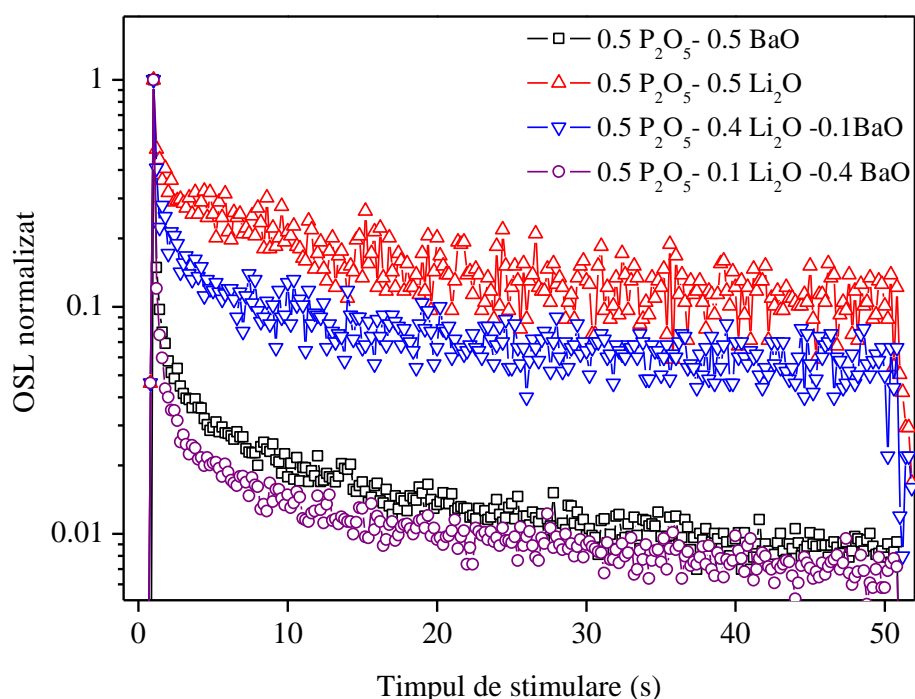


Fig. 13. Curbele de luminiscentă stimulată optic ale sistemului de sticle P_2O_5 dopat cu BaO și Li_2O la diferite concentrații. Semnalul luminescent stimulat optic al fiecărei probe analizate a fost normalizat la numărul de impulsuri din primul canal de date.

Semnalul luminescent stimulat optic al sticlei $0.5P_2O_5-0.5BaO$ poate fi descris ca un model 2-exponent cu o rație a secțiunii eficace aproximativ egală cu 15 (valoarea a fost obținută cu 12 bucăți de probă). Semnalul luminescent stimulat optic crește liniar cu doza. Oricum, după 100 de ore până la măsurători de la iradiere, a cauzat o descreștere de cel puțin 50% din valoarea inițială (valoarea a fost obținută pe 6 probe), și o preîncălzire la $240^\circ C$ în 10 s reduce semnalul luminescent stimulat optic la un nivel neglijabil (Fig. 14.). Probele din sticla $0.5P_2O_5-0.5BaO$ folosite pentru măsurătorile de luminescență stimulată optic au fost iradiate cu o doză de 10 Gy la o sursă de $^{90}Sr-^{90}Y$.

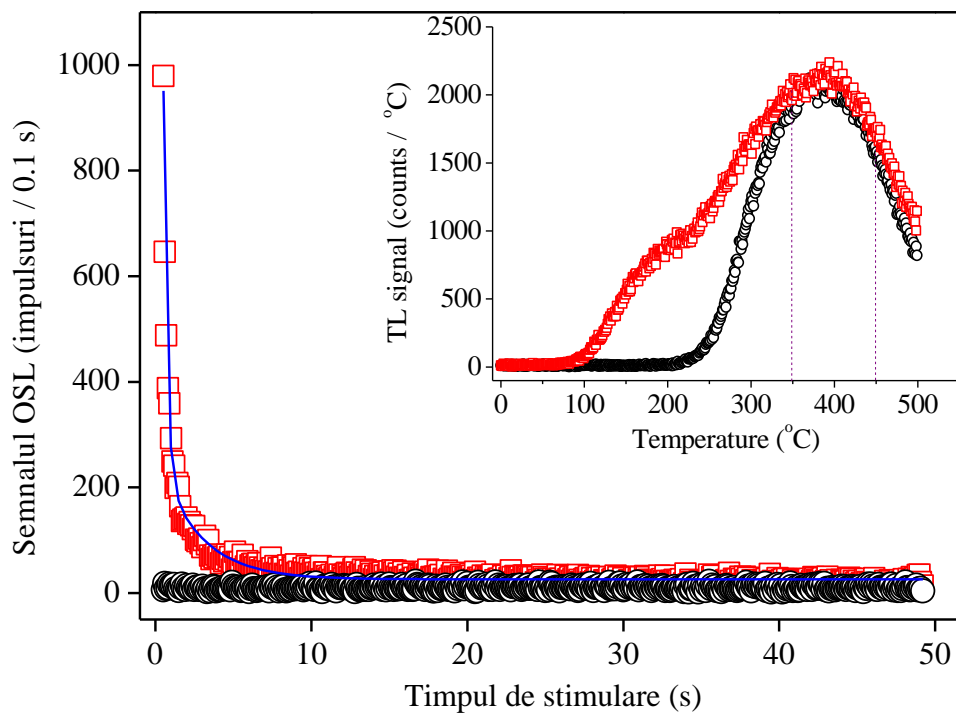


Fig. 14. (□)Curbele de luminescență stimulată optic a sticlei $0.5P_2O_5-0.5BaO$ proaspăt iradiată la o sursă de $^{90}Sr-^{90}Y$ cu 10 Gy. Fitarea reprezintă descompunerea exponențialei duble $I_{OSL}=a+I_1\exp(-t\Phi\sigma_1)+I_2\exp(-t\Phi\sigma_2)$. (○) răspunsul de termoluminescență stimulată optic al aceleași probe iradiată cu aceeași doză și înregistrat după o preîncălzire la $240^\circ C$ pentru 10 secunde.

CAPITOLUL 5

Sistemul vitros $0.5\text{P}_2\text{O}_5\text{-xCdO-(0.5-x)Li}_2\text{O}$

5.1. Prepararea probelor

Pentru prepararea sistemului vitros $0.5\text{P}_2\text{O}_5\text{-xCdO-(0.5-x)Li}_2\text{O}$ cu $0 \leq x \leq 0.5$ mol% au fost folosite următoarele materii prime în stare pură $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, CdCO_3 și LiCO_3 . Materiile prime au fost cântărite și dozate conform rețetei de calcul a compoziției chimice a sticlei. Amestecul de materii prime aflat în creuzete a fost introdus într-un cuptor electric și supus topirii la temperatura de 1200°C timp de o oră. În scopul obținerii unei omogenități cât mai bune, subrăcirea probelor s-a realizat prin turnarea masei topite pe placă de oțel inoxidabil aflată la temperatura camerei și presată apoi prin aplicarea unei alte placi de aceeași natură.

5.2. Studii FT-IR asupra sistemului vitros $0.5\text{P}_2\text{O}_5\text{-xCdO-(0.5-x)Li}_2\text{O}$

Așa cum putem observa din Fig. 15., frecvențele benzilor de absorbție predominante sunt caracterizate de două benzi în jurul valorii 500 cm^{-1} , două benzi slabe în jurul valorii 740 cm^{-1} , patru benzi în regiunea $900\text{-}1330\text{ cm}^{-1}$ și o bandă slabă la aproximativ 1640 cm^{-1} .

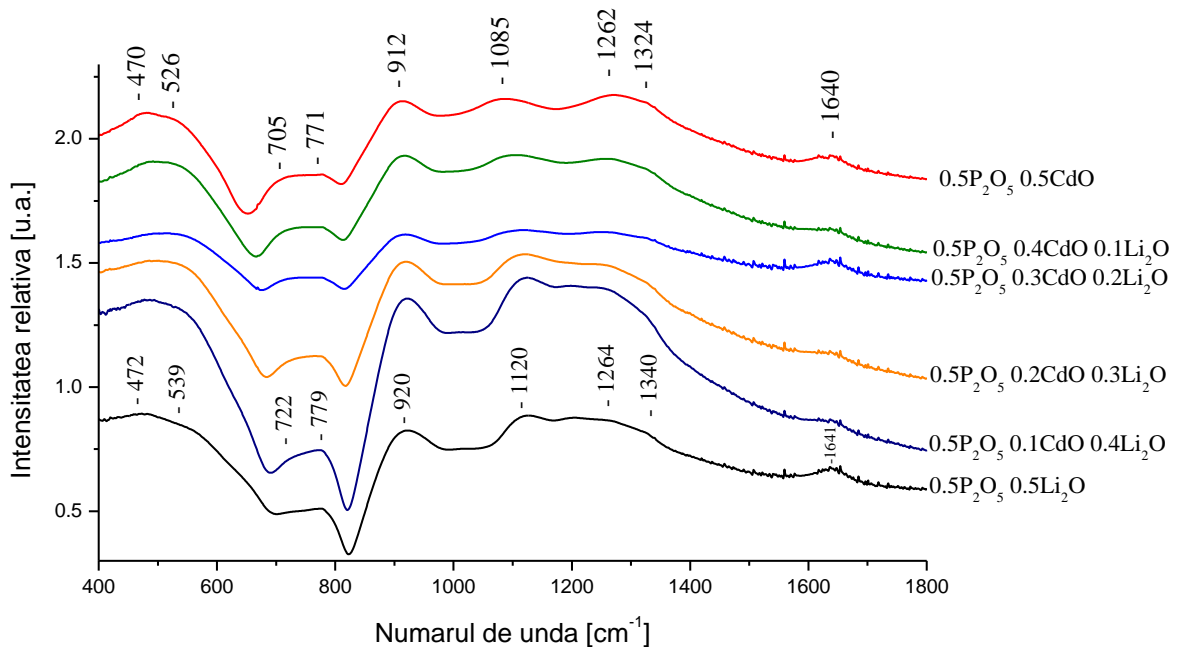


Fig. 15. Spectrele experimentale IR ale sistemului vitros $0.5\text{P}_2\text{O}_5\text{-xCdO-(0.5-x)Li}_2\text{O}$

Datorită faptului că majoritatea benzilor sunt largi și asimetrice, prezentând în anumite situații umeri, a fost făcută o deconvoluție a fiecărui spectru experimental (Fig. 16.), folosindu-se programul ORIGIN 8.5 cu o funcție de tip Gaussian. Acest lucru ne-a permis o mai bună identificare și atribuire a benzilor.

Banda de la aproximativ 470 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de deformare ale unităților O-P-O, modurile $\delta(\text{PO}_2)$ ale grupurilor rețelei $(\text{PO}_2)^-\eta$, iar banda de la aproximativ 526 cm^{-1} este descrisă ca o frecvență fundamentală a (PO_4^{3-}) sau ca o armonică a vibrației de deformare P=O [21–23]. Banda de la aproximativ 771 cm^{-1} poate fi atribuită vibrațiilor de întindere simetrică ale inelelor P-O-P [24].

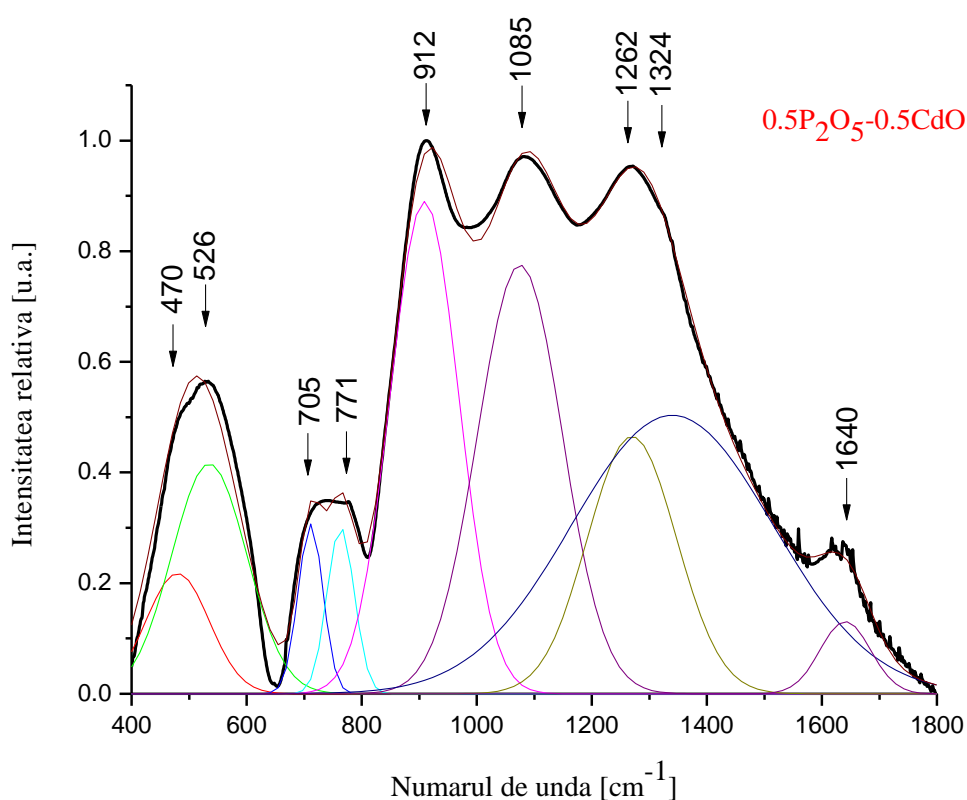


Fig. 16. Deconvoluția spectrului experimental IR al sticlei $0.5\text{P}_2\text{O}_5-0.5\text{CdO}$ folosind o funcție de tip Gaussian

Modificarea frecvențelor benzilor P-O-P din sticlă când creștem concentrația de Li_2O este în concordanță cu ruperea benzilor ciclice P-O-P în sticlă când oxidul de litiu joacă rolul unui modificador de rețea. Banda de absorbție de la aproximativ 912 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de întindere asimetrice ale grupurilor P-O-P conectate cu lanțurile liniare metafosfatice [22, 23].

Banda de la $\sim 1085 \text{ cm}^{-1}$ este datorată întinderilor asimetrice ale grupurilor PO_2^- , modurilor $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2^-)$ [22, 23]. Deplasarea considerabilă a acestei benzi spre un număr de undă mai mare 1100 cm^{-1} și creșterea în intensitate a ariei relative cu creșterea conținutului oxidului de litiu (Fig. 17.) poate fi considerată ca un indicator în formarea grupurilor fosfatice terminale, PO_3^{2-} . Banda de la aproximativ 1260 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de întindere ale dublei legături de oxigen, modurile $\nu_{\text{as}}(\text{P=O})$ [24, 25].

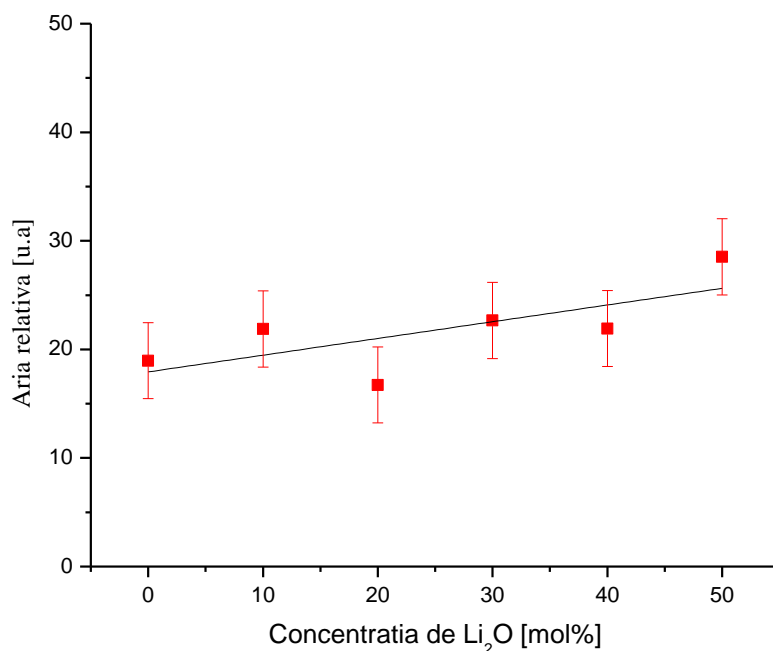


Fig.17. Intensitatea benzii de la $1085\text{-}1120 \text{ cm}^{-1}$ în funcție de concentrația de Li_2O . Barele de eroare reprezintă o limită de eroare de sub 10%.

Umărul slab de la aproximativ 1324 cm^{-1} este bine evidențiat la concentrații mari ale conținutului de CdO poate fi datorat vibrațiilor de întindere ale benzilor P-O⁻ combinate cu forma rețelei cristaline [39].

Toate spectrele dezvăluie o bandă slabă la aproximativ 1640 cm^{-1} atribuită vibrațiilor de deformare ale moleculelor libere de H_2O [39].

5.3. Spectrele Raman ale sistemului $0.5\text{P}_2\text{O}_5\text{-xCdO}\text{-}(0.5\text{-x})\text{Li}_2\text{O}$

Spectrele Raman (Fig. 18.) ale sticlelor fosfatice investigate conțin două regiuni importante la $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$ [26, 27].

Banda de la $\sim 701 \text{ cm}^{-1}$ corespunde modurilor întinderilor de legătură de oxigen P-O-P indicând formarea fosfatului tetraedric Q^2 . Odată cu creșterea concentrației de Li_2O se observă apariția unei noi benzi la aproximativ 750 cm^{-1} indicând formarea tetraedrului fosfatic Q^1 . Această bandă este datorată vibrațiilor de întindere simetrică a legăturilor de oxigen P-O-P. Banda de la $\sim 1160 \text{ cm}^{-1}$ este atribuită vibrație de întindere terminale ale P-O. Exceptând aceste două regiuni intense, în spectrele Raman ale sticlelor fosfatice pot fi observate benzi suplimentare sub 600 cm^{-1} . Aceste semnale slabe sunt datorate binecunoscutelor picuri ale bosonilor și vibrațiilor interne complicate cum ar fi vibrațiile de deformare scheletală ale lanțurilor fosfatice precum și vibrațiilor de deformare ale segmentelor pirofosfatice PO_3 [28, 29].

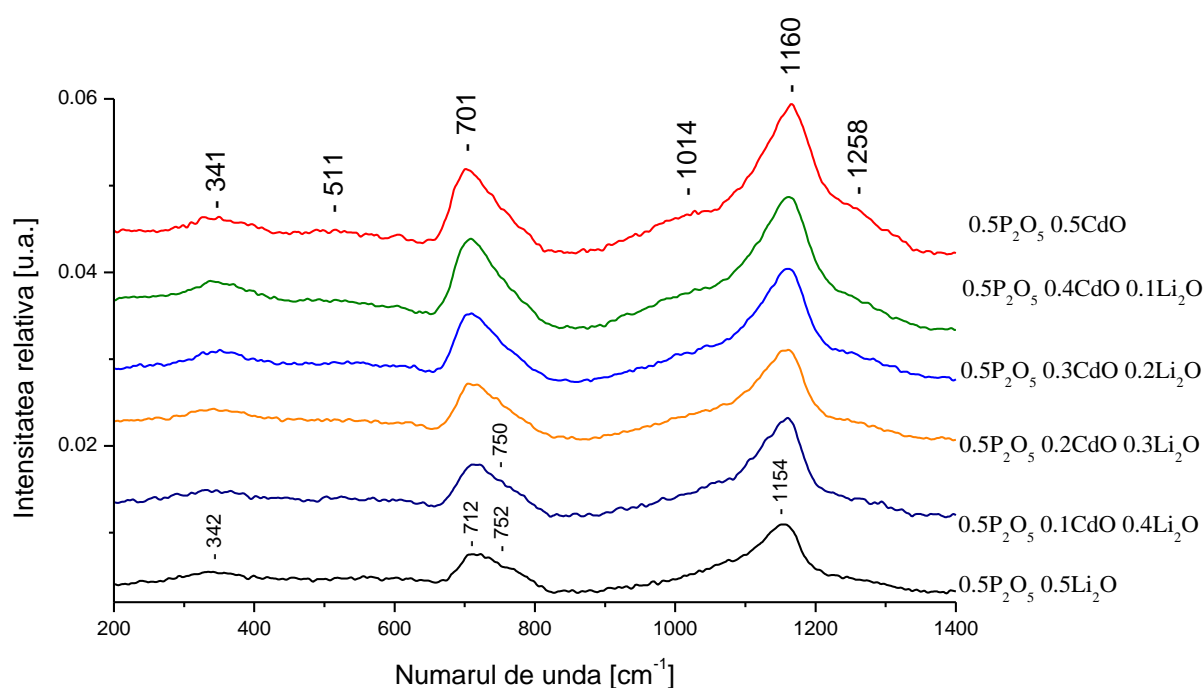


Fig. 18. Spectrele experimentale Raman ale sistemului vitros $0.5\text{P}_2\text{O}_5\text{-xCdO-(0.5-x)Li}_2\text{O}$

Prima bandă la aproximativ $\sim 341 \text{ cm}^{-1}$ atribuită vibrațiilor de deformare scheletică a lanțurilor fosfatice și vibrațiilor de deformare a segmentelor pirofosfatice PO_3 [29]. A doua bandă la $\sim 511 \text{ cm}^{-1}$ corespunde modurilor de întindere datorate mișcării cationilor și lanțurilor structurale [30]. Celelalte două benzi apar la $\sim 1014 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 1260 \text{ cm}^{-1}$, datorită concentrației mari de CdO. Banda de la $\sim 1014 \text{ cm}^{-1}$ atribuită modurilor O-P-O de întindere simetrice ale non legăturilor de oxigen, $(\text{PO}_2)_{\text{sym}}$, care indică formarea fosfatului tetraedric al Q^2 . Ultima bandă aflată la $\sim 1260 \text{ cm}^{-1}$ este atribuită întinderilor simetrice ale oxigenilor terminali P=O, $(\text{P=O})_{\text{sym}}$. [27, 32].

Weeks și Bray [40], au observat că banda atribuită oxigenilor terminali P=O, centrată la $\sim 1390 \text{ cm}^{-1}$, se deplasează spre $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ cu creșterea conținutului de oxid metalic de la 20 la 50 mol % și devine nedeslușibilă față de modurile $(\text{PO}_2)_{\text{sym}}$ ale tetraedrului Q^2 . Explicația descreșterii în număr de undă este datorată creșterii în medie a lungimii legăturii P=O rezultată din relocalizarea legăturii π în tetraedrul Q^3 [32].

În concordanță cu datele din literatură [39-41], spectrele IR și Raman ale sticlelor $\text{Li}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$, $\text{CdO} - \text{P}_2\text{O}_5$ și $\text{Li}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CdO}$ sunt dominate de benzi caracteristice ale diferitelor forme de legături P-O.

Prezența cationilor Li^+ și Cd^{2+} în rețeaua fosfatică este manifestată prin deplasarea și modificarea intensității ale unor benzi caracteristice vibraționale ale unor grupuri P-O. Acest lucru este posibil prin modificarea unghiului de covalență (și lungime) pentru lanțurile P-O și prin favorizarea apariției sau dispariției ale unor grupuri structurale fosfatice [42].

5.4. Studii RES asupra sistemului vitros $0.5\text{P}_2\text{O}_5\text{-xCdO-(0.5-x)Li}_2\text{O}$

Spectrele RES ale probelor de sticlă iradiate gamma măsurate la temperatura camerei sunt prezentate în Fig. 19. Acestea sunt caracterizate de un dublet centrat la $g=2.023\pm 0.002$ atribuit golurilor centrilor de oxigen fosfatici (POHC – „phosphorous oxygen hole center”) [43].

Termenul POHC numește defectele responsabile pentru bine cunoscutele spectre RES ale sticlelor fosfatice iradiate care sunt caracterizate de tensorul $g \sim 2.009 \pm 0.002$ și o interacțiune hiperfina isotropică ^{31}P (~ 40) [44, 45]. Valoarea g a dubletului este mai mare decât cea fără spin, comparabilă cu natura găurilor centrilor.

Weeks și Bray [40] au demonstrat existența a cel puțin trei dubleturi hiperfine ^{31}P ale despiciării largi (10-140 G) în diferite sticle fosfatice supuse radiațiilor gamma.

Pentaoxidul de fosfor P_2O_5 are o structură în care fiecare ion de oxigen este legat de un ion de fosfor în timp ce, cei trei ioni de oxigen rămași se pot lega de alți ioni fosforici formând legături de oxigen (BO) sau pot fi în poziția terminală a lanțurilor, ca oxigeni ne legați (NBO).

În materialele cristaline se pot forma două tipuri de vacanțe de oxigen. Un tip de vacanță poate fi format prin înlăturarea unui oxigen aflat în poziția ne legat și alt tip de vacanță format prin înlăturarea unui oxigen din locul de legătură. Aceste două tipuri de vacanțe de oxigen se pot aștepta să se producă în sticlele P_2O_5 când, în medie, același număr de BO și NBO per ion de fosfor sunt așteptați să fie prezenți în sticlă ca și în materialele

cristaline. Pentru a clarifica cum centrii paramagnetici responsabili pentru structura observată sunt generați de radiația distructivă, am investigat dependența intensității în funcție de doza iradiantă acumulată.

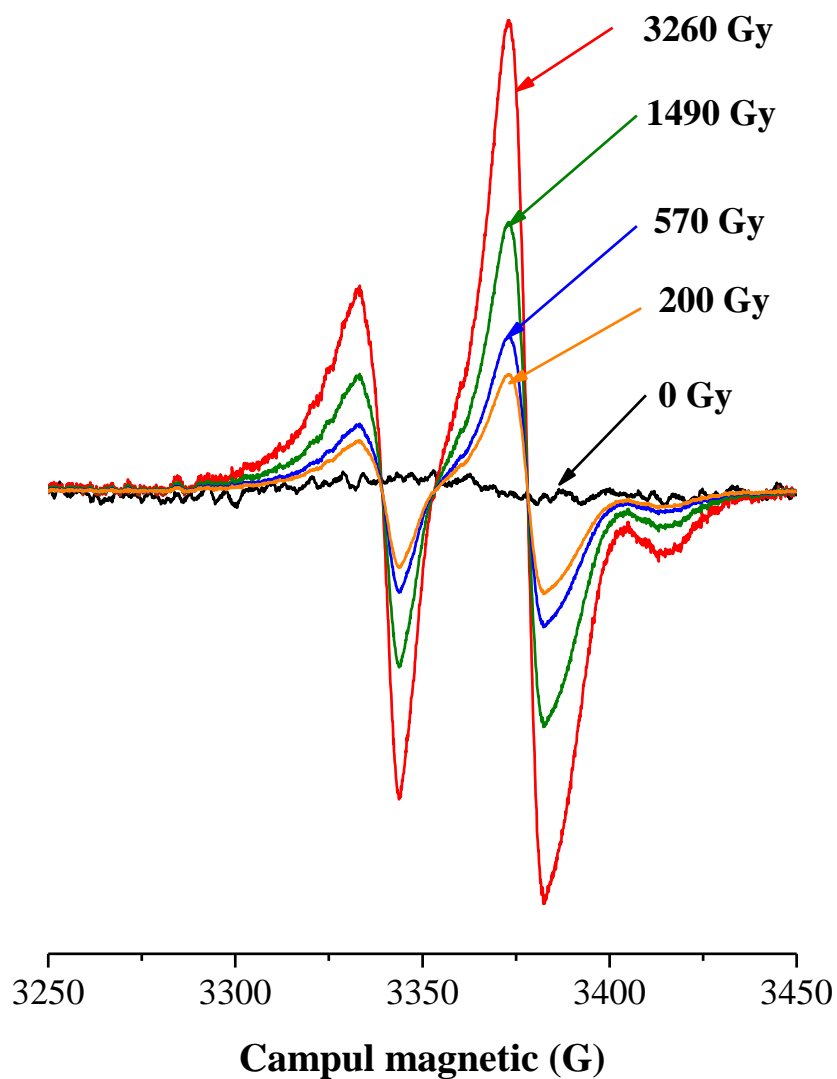


Fig. 19. Spectrele RES ale probei $0.5\text{P}_2\text{O}_5 - 0.2\text{CdO} - 0.3\text{Li}_2\text{O}$ iradiate gamma la diferite doze absorbite

Intensitatea semnalului, sau integrala semnalului de absorbție RES, este proporțional cu numărul de spini din probă [46], și pot fi în continuare utilizate pentru a estima concentrația relativă ale speciilor paramagnetice. Spectrul integralei relative de absorbție RES (proporțional cu dublul integralei semnalului RES normalizat la miligram de probă) ex. curba doză-răspuns, a fost obținută prin fitarea parametrilor, obținuți prin relația liniară

: $I(D)=I_0+I_1D$). Panta acestei linii (Fig. 20.) este suficient de mare încât acest tip de sticlă poate fi potrivit în scop dozimetric.

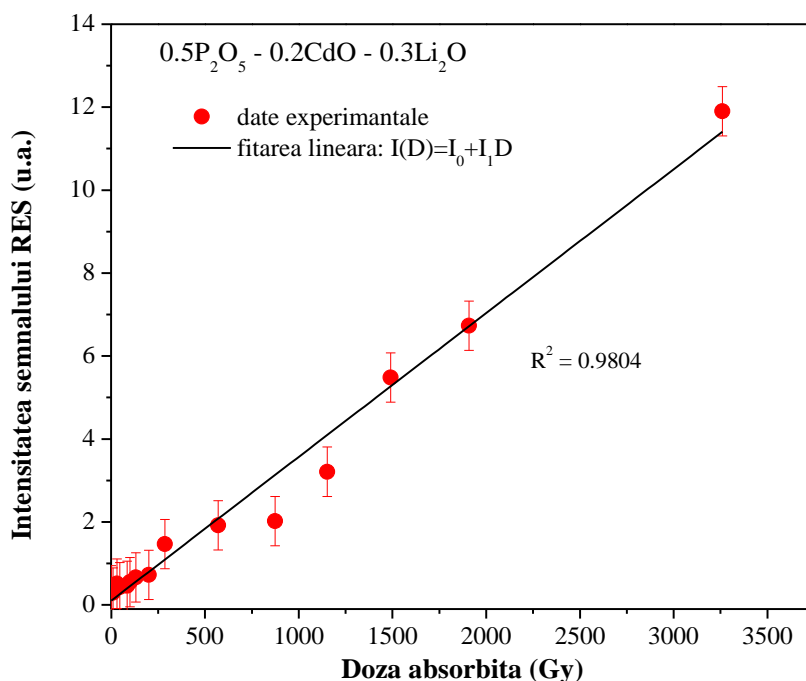


Fig. 20. Intensitatea semnalului sticlei 0.5P₂O₅ - 0.2CdO – 0.3Li₂O ca funcție de doza absorbită. (barele de eroare indică o eroare de 6%)

CAPITOLUL 6

Sistemul vitros 0.5P₂O₅-xBaO-(0.5-x)K₂O

6.1. Prepararea probelor

Pentru prepararea sistemului vitros 0.5P₂O₅-xBaO-(0.5-x)K₂O cu $0 \leq x \leq 0.5$ mol% au fost folosite următoarele materii prime în stare pură (NH₄)₂HPO₄, BaCO₃ și K₂CO₃.

Spectrele de absorbție în IR au fost obținute folosind metoda pastilării în KBr.

Obținerea spectrelor Raman în infraroșu s-a realizat prin folosirea unor fragmente compacte de sticlă.

Pentru obținerea spectrelor de termoluminescență au fost folosite fragmente de sticlă iradiate în prealabil la o sursă gamma de ⁶⁰Co într-un câmp omogen cu un debit al dozei de 4 Gy/h ori individual sau automat în cititorul luminescent utilizând o sursă beta de ⁹⁰Sr – ⁹⁰Y cu un debit al dozei de 0.05 Gy/s. Înainte de a se efectua măsurătorile, probele au fost cântărite.

6.2. Spectrele FT-IR ale sistemului $0.5\text{P}_2\text{O}_5\text{-xBaO}\text{-(0.5-x)K}_2\text{O}$

Așa cum putem observa din Fig. 21., frecvențele benzilor de absorbție predominante sunt caracterizate de două benzi în jurul valorii 500 cm^{-1} , două benzi slabe în jurul valorii 740 cm^{-1} , cinci benzi în regiunea $890\text{-}1410\text{ cm}^{-1}$ și o bandă slabă la aproximativ 1625 cm^{-1} .

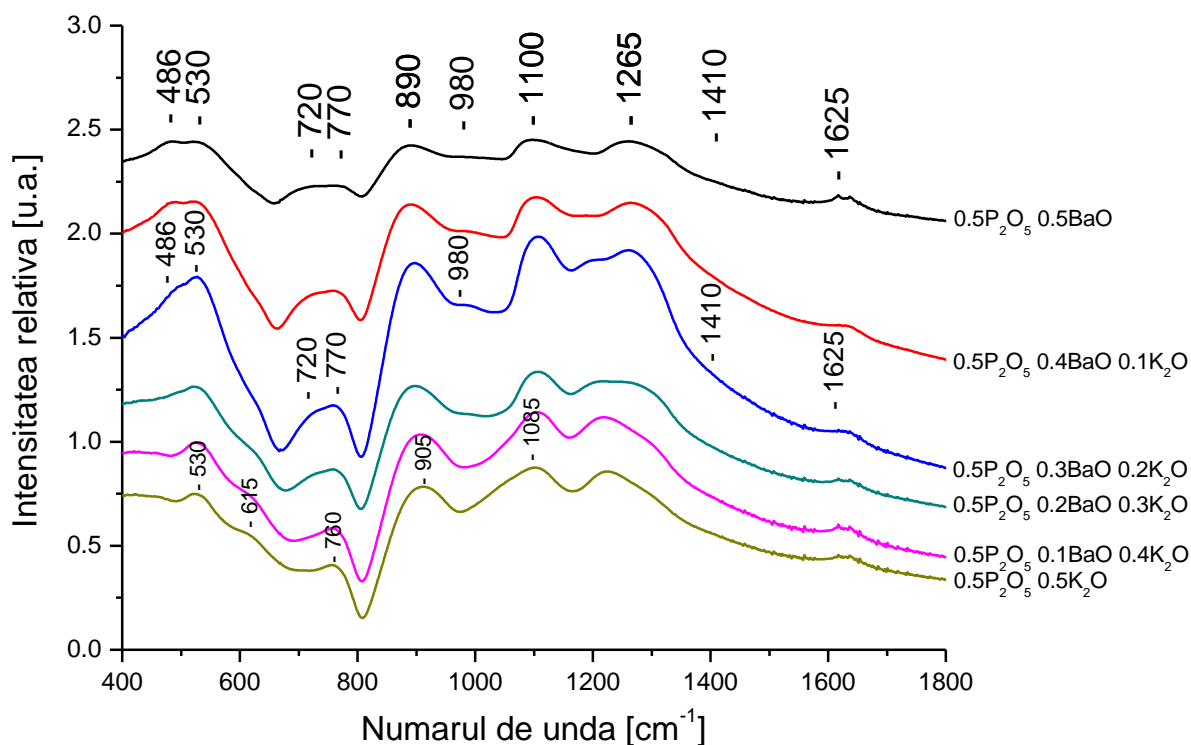


Fig. 21. Spectrele experimentale IR ale sistemului vitros $0.5\text{P}_2\text{O}_5\text{-xBaO}\text{-(0.5-x)K}_2\text{O}$

Datorită faptului că majoritatea benzilor sunt largi și asimetrice, prezentând în anumite situații umeri, a fost făcută o deconvoluție a fiecărui spectru experimental (Fig. 22, Fig. 23.), folosindu-se programul ORIGIN 8.5 cu o funcție de tip Gaussian. Acest lucru ne-a permis o mai bună identificare și atribuire a benzilor.

Banda de la aproximativ 486 cm^{-1} atribuită vibrațiilor de deformare ale unităților O-P-O, modurile $\delta(\text{PO}_2)$ ale grupurilor rețelei $(\text{PO}_2)_\eta$ scade în intensitate și dispare odată cu creșterea concentrației de K_2O . Banda de la aproximativ 530 cm^{-1} este descrisă ca o frecvență fundamentală a (PO_4^{3-}) sau ca o armonică a vibrației de deformare P=O [21–23].

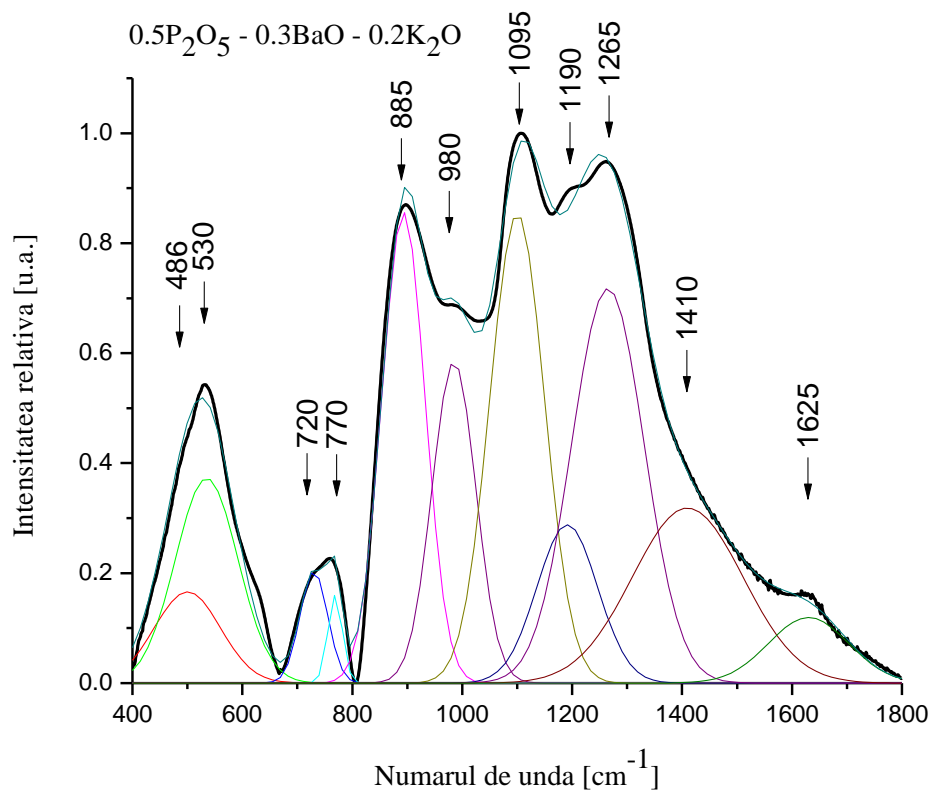
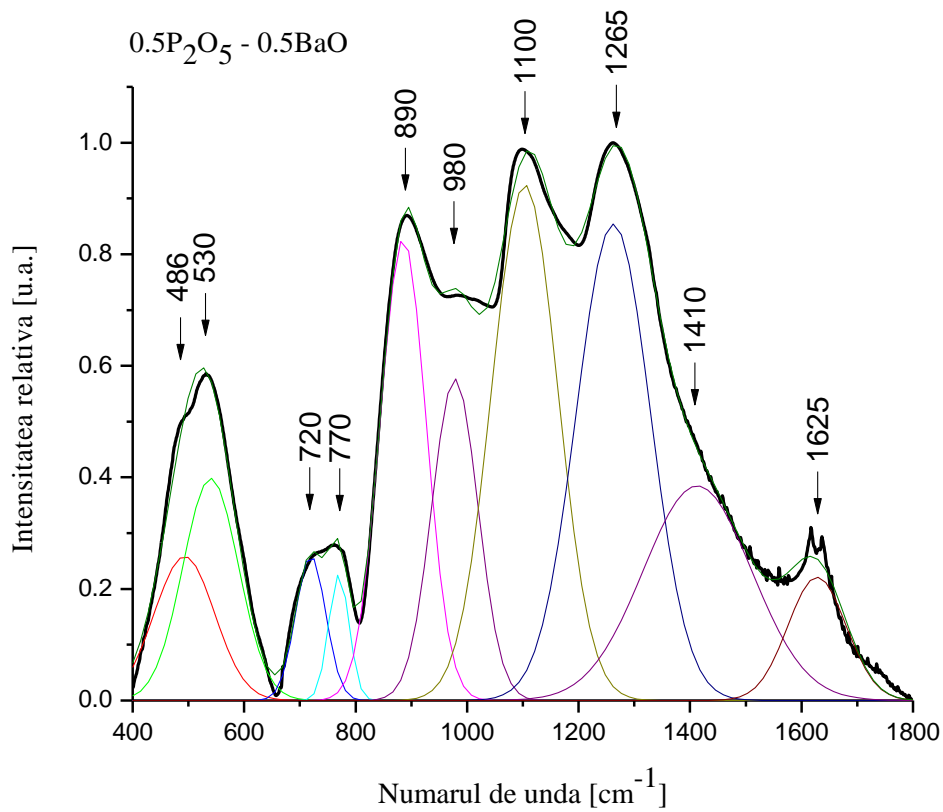


Fig. 22. Deconvoluțiile spectrelor experimentale IR ale sistemului de sticle 0.5P₂O₅-xBaO-(0.5-x)K₂O folosind o funcție de tip Gaussian pentru x=0.5% mol și x=0.3% mol

Crescând concentrația de K_2O banda de la aproximativ 720 cm^{-1} atribuită vibrațiilor simetrice de întindere în ringurile P-O-P dispare, apărând o nouă bandă la 615 cm^{-1} datorată diferitelor armonice ale vibrațiilor de întindere din legăturile O=P-O [24]. Banda de la aproximativ 770 cm^{-1} poate fi atribuită vibrațiilor de întindere simetrică ale inelelor P-O-P [24].

Modificarea frecvențelor benzilor P-O-P din sticlă când creștem concentrația de K_2O este în concordanță cu ruperea benzilor ciclice P-O-P în sticlă când oxidul de potasiu joacă rolul unui modificador de rețea.

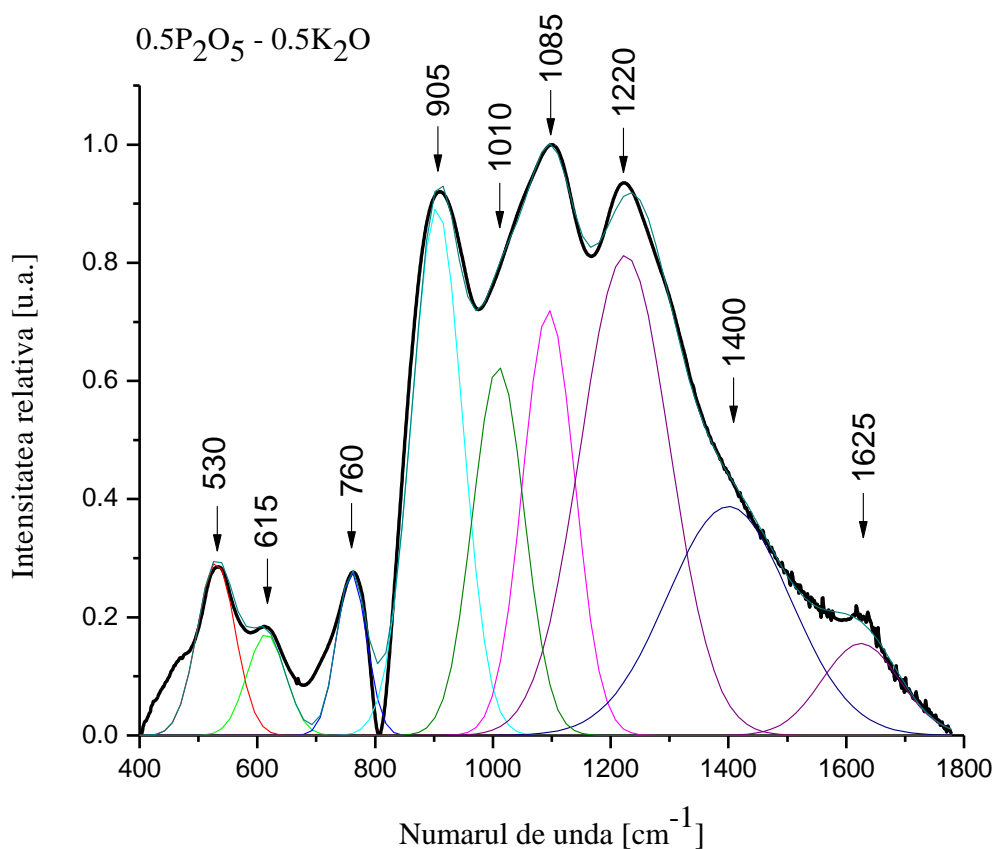


Fig. 23. Deconvoluția spectrului experimental IR al sticlei $0.5P_2O_5 - 0.5K_2O$ folosind o funcție de tip Gaussian

Banda de absorbție de la aproximativ 890 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de întindere asimetrice ale grupurilor P-O-P conectate cu lanțurile liniare metafosfatice [22, 23]. Banda de la aproximativ 980 cm^{-1} poate fi atribuită vibrațiilor asimetrice de întindere ale grupărilor structurale PO_4^{3-} [22].

Banda de la $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ este datorată întinderilor asimetrice ale grupurilor PO_2^- , modurilor $\nu_{as}(PO_2^-)$ [22, 23]. Deplasarea considerabilă a acestei benzi spre un număr de undă

mai mare (de la 1085 cm^{-1} la 1100 cm^{-1}) și creșterea în intensitate a ariei relative (Fig. 24.) cu creșterea conținutului oxidului de bariu poate fi considerată ca un indicator în formarea grupurilor fosfatice terminale, PO_3^{2-} .

Se constată apariția benzii de la 1190 cm^{-1} atribuită vibrațiilor asimetrice de întindere din grupurile PO_2^- în spectrul sticlei $0.5\text{P}_2\text{O}_5-0.3\text{BaO}-0.2\text{K}_2\text{O}$.

Banda de la aproximativ 1265 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de întindere ale dublei legături de oxigen, modurile $\nu_{\text{as}}(\text{P}=\text{O})$ [24, 25].

Banda de la 1410 cm^{-1} este datorată vibrațiilor simetrice de întindere ale dublei legături de oxigen $\text{P}=\text{O}$ [25, 32].

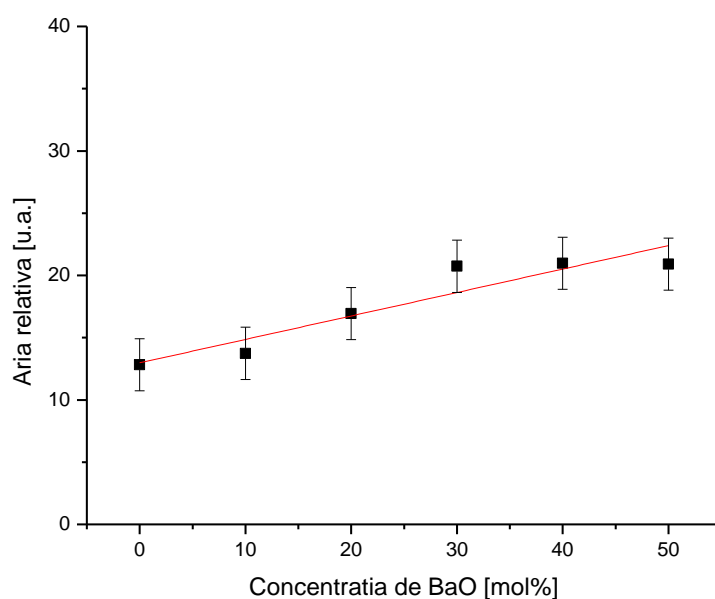


Fig. 24. Intensitatea benzii de la $1085-1100\text{ cm}^{-1}$ în funcție de concentrația de BaO. Barele de eroare reprezintă o limită de eroare de sub 10%.

Toate spectrele dezvăluie o bandă slabă la aproximativ 1625 cm^{-1} atribuită vibrațiilor de deformare ale moleculelor libere de H_2O [39].

6.3. Spectrele Raman ale sistemului $0.5\text{P}_2\text{O}_5-x\text{BaO}-(0.5-x)\text{K}_2\text{O}$

Spectrele Raman (Fig. 25.) ale sticlelor fosfatice investigate conțin două regiuni importante la $\sim 700\text{ cm}^{-1}$ și $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ [26, 27]. Exceptând aceste două regiuni intense, în spectrele Raman ale sticlelor fosfatice pot fi observate benzi suplimentare sub 600 cm^{-1} .

Aceste semnale slabe sunt datorate binecunoscutelor picuri ale bosonilor și vibrațiilor interne complicate cum ar fi vibrațiile de deformare scheletală ale lanțurilor fosfatice precum și vibrațiilor de deformare ale segmentelor pirofosfatice PO_3 [28, 29].

Pentru o mai bună identificare și atribuire a benzilor, a fost făcută o deconvoluție a spectrelor experimentale ale sistemului de sticle $0.5\text{P}_2\text{O}_5-x\text{BaO}-(0.5-x)\text{K}_2\text{O}$ pentru $x=0.5\%$ mol, $x=0.2\%$ mol și $x=0\%$ mol, folosindu-se programul ORIGIN 8.5 cu o funcție de tip Gaussian.

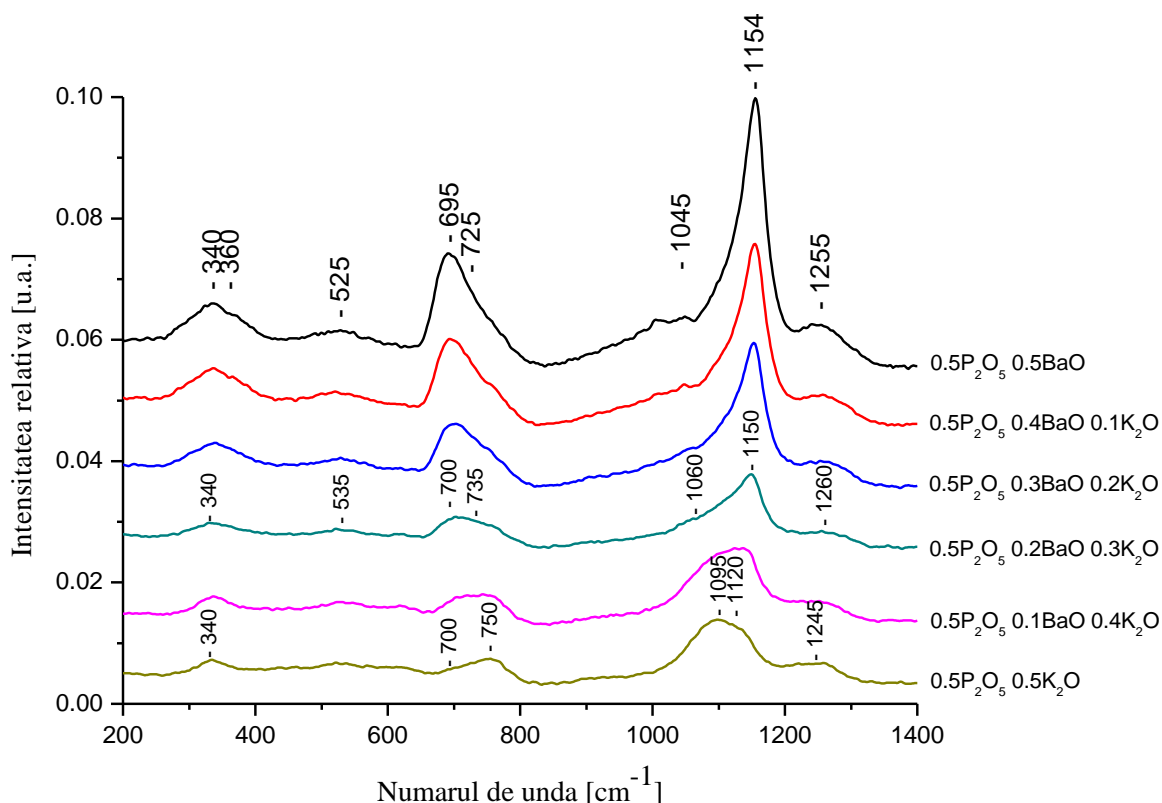


Fig. 25. Spectrele experimentale Raman ale sistemului vitros $0.5\text{P}_2\text{O}_5-x\text{BaO}-(0.5-x)\text{K}_2\text{O}$

Prima bandă la aproximativ $\sim 340\text{ cm}^{-1}$ atribuită vibrațiilor de deformare scheletică a lanțurilor fosfatice și vibrațiilor de deformare a segmentelor pirofosfatice PO_3 [29]. În cazul sticlei $0.5\text{P}_2\text{O}_5-0.5\text{BaO}$ apare o bandă slabă la 360 cm^{-1} atribuită vibrațiilor de deformare al poliedrelor fosfatice (PO_4).

Bandă la $\sim 525\text{ cm}^{-1}$ corespunde modurilor de întindere datorate mișcării cationilor și lanțurilor structurale [30]. Bandă de la $\sim 695\text{ cm}^{-1}$ corespunde modurilor simetrice de întindere ale legăturilor de oxigen P-O-P. Banda de la 725 cm^{-1} atribuită vibrațiilor simetrice de întindere din lanțurile P-O-P este deplasată la 750 cm^{-1} cu creșterea conținutului de K_2O . Se observă la 1045 cm^{-1} o bandă slabă datorată vibrației de întindere a legăturii P-O.

Celelalte două benzi apar la $\sim 1154 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 1255 \text{ cm}^{-1}$, datorită concentrației mari de BaO. Banda de la $\sim 1154 \text{ cm}^{-1}$ atribuită modurilor O-P-O de întindere simetrice ale non legăturilor de oxigen, $(\text{PO}_2)_{\text{sym}}$, care indică formarea fosfatului tetraedric al Q^2 . Se constată în cazul spectrului sticlei $0.5\text{P}_2\text{O}_5 - 0.5\text{K}_2\text{O}$ apariția unei benzi la 1095 cm^{-1} datorată vibrațiilor simetrice de întindere în grupurile PO_3^{2-}

Ultima bandă aflată la $\sim 1248 \text{ cm}^{-1}$ este atribuită întinderilor simetrice ale oxigenilor terminali P=O, $(\text{P=O})_{\text{sym}}$ [27, 32].

Weeks și Bray [40], au observat că banda atribuită oxigenilor terminali P=O, centrată la $\sim 1390 \text{ cm}^{-1}$, se deplasează spre $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ cu creșterea conținutului de oxid metalic de la 20 la 50 mol % și devine nedeslușibilă față de modurile $(\text{PO}_2)_{\text{sym}}$ ale tetraedrului Q^2 . Explicația descreșterii în număr de undă este datorată creșterii în medie a lungimii legăturii P=O rezultată din relocalizarea legăturii π în tetraedrul Q^3 [32].

Prezența cationilor Ba^+ și K^{2+} în rețeaua fosfatică este manifestată prin deplasarea și modificarea intensității ale unor benzi caracteristice vibraționale ale unor grupuri P-O. Acest lucru este posibil prin modificarea unghiului de covalență (și lungime) pentru lanțurile P-O și prin favorizarea apariției sau dispariției ale unor grupuri structurale fosfatică.

6.4. Studii de termoluminescență asupra sistemului vitros $0.5\text{P}_2\text{O}_5\text{-xBaO}\text{-(0.5-x)K}_2\text{O}$

Curbele de termoluminescență au fost înregistrate cu o rată de încălzire controlată de 5°C/s imediat după ce au fost iradiate cu 25Gy la o sursă β . În continuare sunt prezentate aceste curbe de strălucire. Pentru siguranța unei comparații vizuale, semnalele termoluminescente au fost normalizate la numărul maxim de impulsuri înregistrat într-un canal de date.

În cazul sticlei $0.5\text{P}_2\text{O}_5\text{-0.5BaO}$ (Fig. 26.) se pot observa ușor două picuri: unul centrat la 200°C iar celălalt centrat la 400°C . În cazul sticlei $0.5\text{P}_2\text{O}_5\text{-0.5K}_2\text{O}$ (Fig. 27.) picul de termoluminescență este centrat la aproximativ 280°C .

Curbele de strălucire în cazul sistemului de sticle $0.5\text{P}_2\text{O}_5\text{-xBaO}\text{-(0.5-x)K}_2\text{O}$ cu $0.1 \leq x \leq 0.4$ sunt compuse din suprapunerea picurilor datorate BaO și K_2O inserați în rețeaua sticlei.

În cazul sticlei P_2O_5 nu a fost observat nici un semnal termoluminescent. Acest lucru înseamnă că picurile de termoluminescență observate sunt rezultatele diferitelor defecte ale ionilor modifikatori Ba^{2+} și K^+ inserați în rețeaua sticlei.

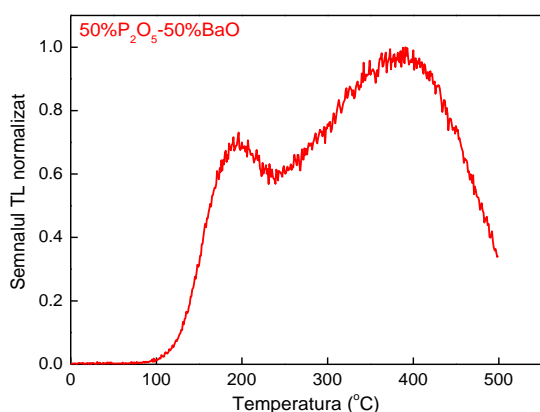


Fig. 26. Curba de strălucire a sticlei 0.5P₂O₅-0.5BaO

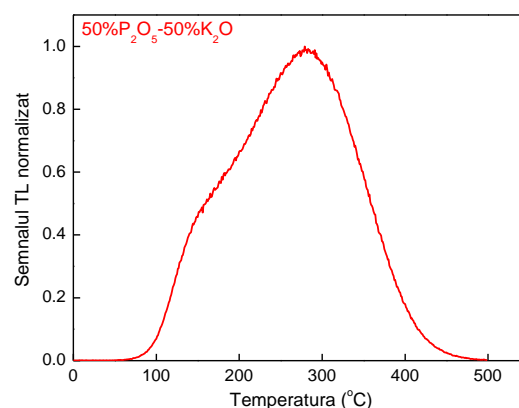


Fig. 27. Curba de strălucire a sticlei 0.5P₂O₅-0.5K₂O

În Fig. 28. sunt reprezentate semnalele termoluminescente ale sticlei 0.5P₂O₅-0.5K₂O. Toate măsurătorile au fost efectuate cu un singur specimen din sticlă pentru că a fost observat că procesul de înregistrare al semnalului termoluminescent (cu o rampă de încălzire până la 500°C) reduce toate semnalele la un nivel neglijabil (3% din răspunsul înregistrat după o iradiere de 10 Gy).

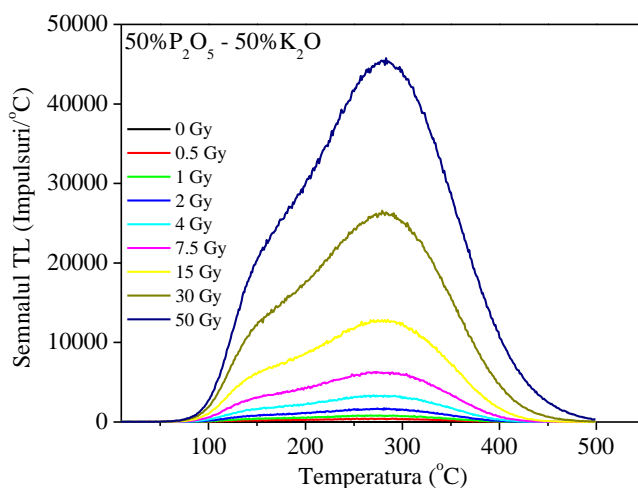


Fig. 28. Curbele de strălucire ale sticlei 0.5P₂O₅-0.5K₂O proaspăt iradiată (⁹⁰Sr-⁹⁰Y) la doze de la 0 la 50 Gy

O foarte bună dependență lineară ($R^2 > 0.99$) a integralei semnalului termoluminescent în funcție de doză poate fi observat pentru ambele picuri dozimetrice ale sticlei 0.5P₂O₅-0.5K₂O până la 50 Gy (Fig. 29.).

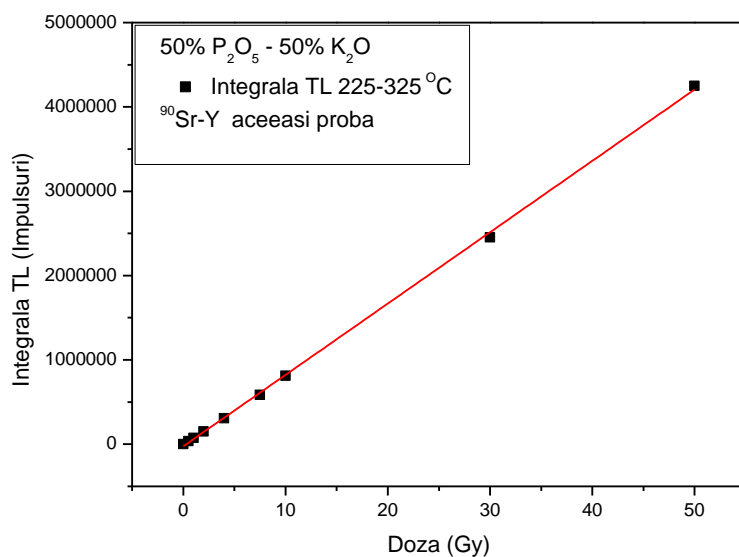


Fig. 29. Integrata semnalului de termoluminescență (225-325°C) în funcție de dozele de iradiere în cazul sticlei 0.5%P₂O₅ – 0.5%K₂O.

Au fost efectuate testele de reproductibilitate asupra aceleași probe, după fiecare măsurătoare proba fiind iradiată beta cu o doză de 10 Gy, iar după aceea încălzită imediat la 500 °C. În Fig.30. este prezentat comportamentul mediu al probei efectuându-se cicluri de peste nouă măsurători. Probele investigate nu a arătat un trend de sensibilitate sau desensitivitate.

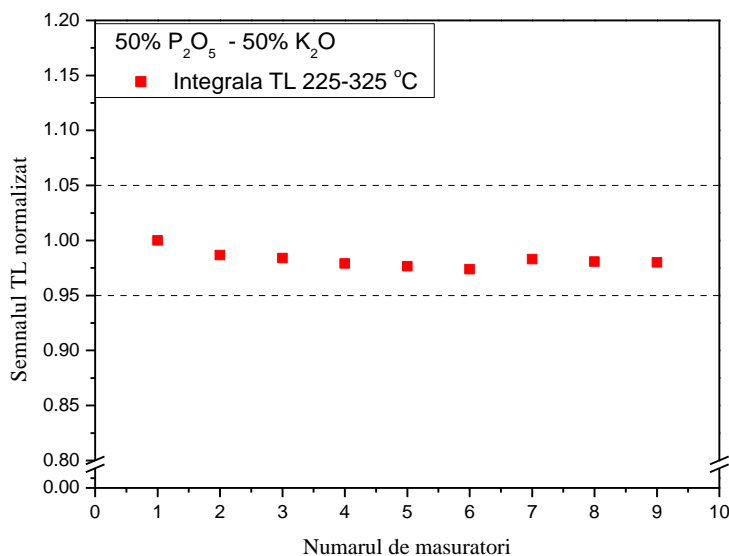


Fig. 30. Semnalul termoluminescent al aceleași probe iradiate beta cu o doză de 10 Gy, pentru picul luminescent 225-325°C al sticlei 0.5%P₂O₅ – 0.5%K₂O

Concluzii selective

În Capitolul 4 au fost investigate efectele introducerii oxizilor modificatori BaO și Li₂O în matricea sticlelor fosfatice asupra proprietăților termoluminescente ale acestor materiale. A fost concluzionat că prezența ambilor ioni Ba²⁺ și Li¹⁺ conduc la generarea termoluminescenței și a luminescenței stimulate optic după iradiere. În cazul sticlei fosfatice dopate cu bariu (50%P₂O₅ – 50%BaO) a fost obținut o liniaritate a dozei dependentă de emisia termoluminescentă în regiunea UV mai mare decât limita saturației a materialelor tradiționale.

A fost obținută o bună liniaritate până la 100 Gy, $R^2 > 0.99$, o omogenitate acceptabilă <10% din deviația standard relativă și o reproductibilitate satisfăcătoare cu pierderi mai mici de 5% pentru cicluri de peste 10 măsurători efectuate pe o perioadă de câteva luni.

Au fost analizate unele aspecte structurale ale sistemului 0.5P₂O – xBaO – (0.5-x)Li₂O prin IR și Raman. Atât spectrele IR cât și Raman sunt dominate de benzi vibraționale specifice grupărilor fosfatice. S-a constatat că oxizii deformatori Li₂O și BaO duc la creșterea intensității benzilor fosfatice și deplasarea acestora fără a produce noi benzi caracteristice acestor doi oxizi în spectrele vibraționale.

În Capitolul 5 au fost prezentate rezultatele obținute prin IR, Raman și RES asupra sticlelor din sistemul P₂O₅-CdO-Li₂O unde proporția de P₂O₅ rămâne constantă 50mol%, iar cele de CdO și Li₂O variază de la 0 – 50mol%. Spectrele IR și Raman au permis identificarea unităților structurale ce apar în rețeaua acestor sticle fosfatice precum și rolul ionilor modificatori de rețea Cd²⁺ și Li⁺.

În urma iradierii gamma acestor sticle cu doze cuprinse între 0 – 2.5 kGy, s-au obținut spectre RES ce constau dintr-un dublet de linii hiperfine datorate interacțiunii electronului paramagnetic cu nucleul ³¹P(I=1/2) din centrul format prin captarea unui gol la gruparea P-O. S-a obținut un răspuns liniar între doza absorbită și intensitatea semnalului RES pentru sticla 0.5P₂O₅ – 0.2CdO – 0.3Li₂O. Liniaritatea foarte bună din zona 100Gy – 2.5kGy sugerează că acest sistem de sticle este pretabil pentru măsurători dozimetrice.

În Capitolul 6 au fost analizate unele aspecte structurale ale sistemului 0.5P₂O₅-xBaO-(0.5-x)K₂O, unde $0 \leq x \leq 0.5$ mol%, prin spectroscopie IR și Raman precum și proprietățile dozimetrice ale acestuia prin măsurători de termoluminescență. Spectrele IR și Raman sunt dominate în general de benzi vibraționale specifice grupărilor fosfatice. Datorită faptului că unele benzi sunt largi și asimetrice, prezentând în anumite situații umeri, a fost făcută o

deconvoluție a spectrelor experimentale, folosindu-se programul ORIGIN 8.5 cu o funcție de tip Gaussian. Acest lucru a permis o mai bună identificare și atribuire a benzilor. Prezența cationilor Ba^{2+} și K^+ în rețeaua fosfatică este manifestată prin deplasarea și modificarea intensității ale unor benzi caracteristice vibraționale ale unor grupuri P-O prin modificarea gradului de covalență, fără a produce noi benzi caracteristice ale acestora.

Au fost investigate efectele introducerii oxizilor modificatori BaO și K_2O în matricea sticlelor fosfatice asupra proprietăților termoluminescente ale acestor materiale. A fost concluzionat că prezența ambilor ioni Ba^{2+} și K^+ conduc la generarea termoluminescenței după iradiere.

Liniaritatea foarte bună la doze joase, până la 50Gy, sugerează că acest sistem de sticle este un posibil candidat pentru dozimetrie medicală.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVA

- [1.] I. Ardelean, Introducere în studiul materialelor oxidice cu structură vitroasă, Cluj-Napoca, (2002).
- [2.] P. Baltă, Tehnologia sticlei, Ed. Didactică și Pedagogică, București, (1984).
- [3.] A. E. R. Westman, Moderns Aspects of the Vitreous State, Butterworths, London, (1960).
- [4.] I. Cădariu, Chimia fizică, Ed. Tehnică, București, vol. 1, (1967).
- [5.] H. Rawson, Inorganic Glass-Forming System, Academic Press, London, (1967).
- [6.] J. F. Duce, J. J. Videau, K. J. Suh, J. Senegas, J. Alloys Comp. 188 157 (1992); Phys. Chem. Glasses 35, 10 (1994).
- [7.] E. Kordes, Z. Anorg. Allgem. Chem. 241, 1 (1939).
- [8.] R. K. Brow, J. Non-Cryst. Solids, 263&264, 1(2000).
- [9.] F. Liebau, in: M. O'Keefe, A. Novrotsky (Eds.), Structure and Bonding in Crystals II. Academic Press, New York, 197 (1981).
- [10.] J. R. Van Wazer, Phosphorus and its Compounds, vol. 1, Interscience, New York (1958).
- [11.] Spectroscopic methods in mineralogy / EMU Notes Mineral., 6/ Budapest : Eötvös Univ. Press (2004).
- [12.] T. Iliescu, S. Cântă Pânzaru, D. Maniu, R. Grecu, S. Aștilean, Aplicații ale spectroscopiei vibraționale, Casa Cărții de Știință, Cluj- Napoca, (2002).
- [13.] I. Ardelean, R. Ciceo-Lucăcel, Fizica și tehnologia materialelor oxidice. Lucrări practice. Ed. Univ. „Babeș-Bolyai” Cluj-Napoca, (2000).
- [14.] A. Efimov, J. Non-Cryst. Solids 253, 95 (1999).
- [15.] I. Ardelean, C. Andronache, C. Câmpean, P. Pășcuță, Mod. Phys. Lett. B 45, 1811 (2004).
- [16.] P. Y. Shih, J. Ding, S. Lee, Mat. Chem. Phys. 80, 391 (2003).
- [17.] C. Furetta, P.S. Weng, Operational Thermoluminescence Dosimetry, World Scientific Publishing (1998).
- [18.] B.M. Yavorsky, A.A. Pinsky, Fundamentals of Physics, vol.2 cap 79.2. Mir Publishers Moscow (1975).
- [19.] M. Oncescu, I. Panaitescu, Dozimetria și ecranarea radiațiilor Röntgen și Gamma, Editura Academiei Române (1992).

- [20.] **C. Ivascu**, A. Timar Gabor, O. Cozar, L. Daraban, I. Ardelean, J. Molec. Struct., 993, 249 (2011).
- [21.] J. Ahmed, M. Lewis, J. Olsen, J.C. Knowles, Biomaterials, 25, 491(2004).
- [22.] H. Doweidar, Y.M. Moustafa, K. El-Egili, I.Abbas, Vibr.Spectrosc., 37, 91(2005).
- [23.] P. Bergo, S.T. Reis, W.M. Pontuschka, J.M. Prizon, C.C. Motta, J.Non-Cryst.Solids, 336, 159(2004).
- [24.] M. Scagliotti, M. Villa, G. Chiodelli, J.Non-Cryst.Solids, 93, 350(1987).
- [25.] D.A. Magdas, O. Cozar, I. Ardelean, L. David, J.Opt.Adv.Mater., 9(3), 730(2007).
- [26.] P.Y. Shih, J.Y. Ding, S.Y. Lee, Mater.Chem.Phys., 80, 391(2003).
- [27.] I. Ardelean, D. Rusu, C. Andronache, V. Ciobotă, Mater. Letters, 61, 3301(2007).
- [28.] M.E. Lines, A.E. Miller, K. Nassau, K.B. Lyous, J.Non-Cryst.Solids, 89, 163(1987).
- [29.] J. Koo, B. Bac, H. Na, J.Non-Cryst. Solids, 212, 173(1997).
- [30.] A.M. Milankovic, A. Gajovic, A. Santic, D.E. Day, J. Non-Cryst. Solids, 289, 204 (2001).
- [31.] **C. Ivascu**, L. Daraban, O. Cozar and I. Ardelean, 30th European Congress on Molecular Spectroscopy, Firenze, Italy, 28 aug. – 3 sep. 2010
- [32.] J.J. Hudgens, R.K. Brow, D.R. Tallant, S.W. Martin, J. Non-Cryst. Solids, 223, 21(1998).
- [33.] Timar-Gabor, **C. Ivascu**, S. Vasiliniuc, L. Daraban, I. Ardelean, C. Cosma, O. Cozar, App. Rad. and Isotopes, 69, 780 (2011).
- [34.] **C. Ivascu**, L. Dărăban, A. Timar Gabor, N. Vedeanu, O. Cozar, 4th Conference on Advanced Spectroscopies on Biomedical and Nanostructured Systems, Cluj-Napoca, Romania, 4 – 7 sep. 2011
- [35.] C. Furetta, M. Prokic, R Salamon, V. Procik, G. Kitis, Nuclear Instruments in Physics Research A, 456, 411(2001).
- [36.] R. Chen, IRPA Regional Congress on Radiation Protection in Central Europe, 20-01, 1(2001).
- [37.] C. Furetta, P.S. Weng, World Scientific Publishing, ISBN: 981-02-3468-6, 252(1998).
- [38.] C.R. Hirning, Health Physics, 62, 223(1992.)
- [39.] A.N. Regos, R.C. Lucacel, I. Ardelean, J. Mater Sci. 46 (2011) 7313.
- [40.] R.A. Weeks, P.J. Bray, J. Chem Phys. 48 (1968) 5
- [41.] N. Kerkouri, M. Haddad, M. Et-tabirou, A. Chahine, L. Laâ nab, Physica B 406 (2011) 3142.

- [42.] **C. Ivascu**, G. Damian, L. Daraban, I. Ardelean, O. Cozar, 31th European Congress on Molecular Spectroscopy, Cluj – Napoca, Romania, 26 – 31 aug. 2012
- [43.] **C. Ivascu**, I.B. Cozar, L. Daraban, G. Damian, J. Non-Cryst. Solids, 359, 60(2013)
- [44.] Z.M. Da Costa, W.M. Pontuschka, J.M. Giehl, C.R. Da Costa ,J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 3663.
- [45.] V. Simon, I. Ardelean, O. Cozar, S. Simon, J. Mat. Sci. Letters 15 (1996) 784.
- [46.] G. Damian, Talanta 60 (2003) 923.