



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**CARACTERIZAÇÃO DO $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ PARA DOSIMETRIA
DE DOSES ALTAS UTILIZANDO A TÉCNICA DE
RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA**

CARMEN SILVIA DE TOLEDO PIZA MARIANO

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear.

Orientador:
Dra. Leticia Lucente Campos Rodrigues

**São Paulo
1994**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**CARACTERIZAÇÃO DO $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ PARA DOSIMETRIA DE DOSES ALTAS
UTILIZANDO A TÉCNICA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.**

CARMEN SILVIA DE TOLEDO PIZA MARIANO

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do grau de
mestre em Tecnologia Nuclear.

Orientadora: Dra Leticia Lucente Campos Rodrigues

São Paulo

1994



Ao Escritor Oswaldo Mariano, meu avô,
pelo apoio, incentivo e carinho.

Agradecimentos

Agradeço de modo especial à Dra. Letícia Lucente Campos Rodrigues pela sugestão, orientação, leitura e discussão deste trabalho.

Meus agradecimentos se estendem :

À Dra. Linda V.E. Caldas pelas sugestões e discussões.

Ao Dr. Masao Matsuoka pelas sugestões, discussões e incentivo.

As colegas Maria do Carmo Costa Falcao e Maria Aparecida H Trezza do IPP, pela indispensável colaboração.

Aos colegas Wanderley Inocêncio Souto, Marcos Xavier e Maria Cristina Santos Ferreira pela indispensável colaboração.

Ao Serviço de Calibração e Dosimetria do IPEN, pelo apoio técnico na utilização dos equipamentos de medidas e a todos os colegas.

À Coordenadoria de Aplicações na Engenharia e Indústria, pela irradiação das amostras

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pela possibilidade oferecida de realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Pesquisas (CNPq), pelo apoio financeiro.

Aos meus pais, João Osvaldo Mariano e Marisa de Toledo Piza, pelo inestimável incentivo e carinho.

Aos meus irmãos e minha avó, pelo constante apoio e incentivo.

Ao amigo Alexandre e família pelo carinho, e incentivo.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

**CARACTERIZAÇÃO DO CaSO_4Dy PARA DOSIMETRIA DE DOSES ALTAS
UTILIZANDO A TÉCNICA DE
RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA**

Carmen Silvia de Toledo Piza Mariano

Resumo

Neste trabalho são estudadas as propriedades do sulfato de cálcio dopado com disprósio ($\text{CaSO}_4\text{:Dy}$) visando caracterizá-lo como um dosímetro para doses altas de radiação gama. As técnicas utilizadas foram a ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e a termoluminescência (TL). As propriedades estudadas foram: diferentes concentrações de dopante, decaimento térmico à temperatura ambiente, tratamentos térmicos pós-irradiação, resposta com a dose e variação da resposta com a taxa de dose. Os resultados encontrados mostram a viabilidade da utilização deste material pela técnica RPE para aplicação em dosimetria da radiação gama na região de doses entre 10 e 10^5 Gy.

**CHARACTERIZATION OF $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ FOR HIGH DOSE DOSIMETRY
USING THE TECHNIQUE OF
ELETRON PARAMAGNETIC RESONANCE.**

Carmen Silvia de Toledo Piza Mariano

Abstract

In this work some properties of calcium sulphate doped with dysprosium ($\text{CaSO}_4:\text{Dy}$) were studied for high dose dosimetry characterization. The techniques of electronic paramagnetic resonance (EPR) and thermoluminescence (TL) were used. The studied properties were : different Dy concentration, thermal fading, different thermal treatments, dose and dose rate response. The obtained results show the feasibility of utilization of this material in high dose measurements of gamma radiation from 10 to 10^5 Gy.

Índice

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	01
1.1 - Generalidades.....	01
1.2 - Dosimetria de doses altas.....	03
1.2.1 - Dose absorvida e exposição.....	05
1.3 - Objetivo.....	06
CAPÍTULO 2: RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.....	07
2.1 - Condição de ressonância.....	07
2.2 - Tratamento clássico.....	11
2.3 - Interação hiperfina.....	15
2.4 - Princípio de funcionamento de um espectrômetro RPE.....	16
2.5 - Fator de desdobramento espectroscópico.....	20
CAPÍTULO 3: TERMOLUMINESCÊNCIA.....	21
3.1 - Descrição do fenômeno.....	21
3.2 - Modelo simples da termoluminescência.....	22
3.3 - Sistema leitor TL.....	26

3.4 - Propriedades da termoluminescência.....	28
3.4.1 - Curva de emissão.....	28
3.4.2 - Espectro de emissão.....	29
3.4.3 - Sensibilidade.....	29
3.4.4 - Curva de resposta à radiação.....	29
3.4.5 - Estabilidade.....	30
3.4.6 - Dependência energética da resposta TL.	30
3.4.7 - Tratamentos térmicos.....	30
3.4.8 - Reprodutibilidade ou reutilização.....	31
3.4.9 - Variação da resposta TL com a taxa de dose.....	31
3.4.10 - Valor mínimo detectável.....	31

CAPÍTULO 4 - O $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ COMO MATERIAL DOSIMÉTRICO.....32

4.1 - Revisão da literatura.....	32
4.2 - O disprósio como dopante do CaSO_4	33
4.3 - Aplicação do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ como dosímetro.....	34
4.4 - Método de obtenção do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$	35
4.5 - RPE do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$	37
4.6 - Determinação dos parâmetros do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ produzido no IPEN.	39
4.6.1 - Estrutura cristalina.....	39
4.6.2 - Energia de ativação e fator de frequência.....	41

4.7 - Propriedades termoluminescentes do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ produzido no IPEN.....	42
4.7.1 - Curva de emissão.....	42
4.7.2 - Curva de resposta à radiação.....	43
4.7.3 - Tratamentos térmicos.....	43
4.7.4 - Estabilidade.....	46
4.7.5 - Dependência energética.....	46
CAPÍTULO 5 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
5.1 - MATERIAIS UTILIZADOS.....	49
5.2 - Lavagem, trituração e sensibilização.....	50
5.3 - Arranjo para irradiação.....	52
5.4 - Sistema de irradiação.....	54
5.5 - Sistema leitor termoluminescente.....	55
5.6 - Espectrômetro RPE.....	56
5.6.1 - Padrão de manganês.....	57
5.6.2 - Obtenção da constante g do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$..	59
5.7 - Leitura das amostras.....	60
5.8 - Tratamento dos dados.....	61
5.9 - Tratamento térmico pós-irradiação.....	61
CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	62
6.1 - O sinal RPE do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$	62

6.1.1 - Variação do sinal RPE com a concentração de Dy.....	64
6.1.2 - Curva de calibração.....	66
6.1.3 - Limite mínimo de detecção.....	66
6.1.4 - Tratamento térmico de reutilização...	66
6.1.5 - Decaimento térmico.....	69
6.1.6 - Obtenção da constante g.....	71
6.1.7 - Variação do sinal RPE com a taxa de dose.....	71
6.2 - Termoluminescência.....	73
6.2.1 - Curva de emissão.....	73
6.2.2 - Variação da resposta TL com a concentração de Dy.....	73
6.2.3 - Tratamento térmico.....	77
6.2.4 - Variação com a taxa de dose.....	78
6.2.5 - Curva de calibração.....	78
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES.....	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1- GENERALIDADES:

A radiação ionizante tem desempenhado um papel importante em quase todos os setores da atividade humana, como a indústria, a medicina e a agricultura. Portanto, existe atualmente a necessidade de se estudar materiais com propriedades dosimétricas adequadas para os tipos de radiação e para os intervalos de dose utilizados neste campo.

Na indústria, temos como exemplo a irradiação de cabos elétricos e a esterilização de alimentos. Para alguns tipos de alimentos, como os temperos, a irradiação é a única alternativa para a esterilização, porque garante que o alimento não perde o sabor e o aroma. Outra utilização da irradiação na indústria alimentícia é a esterilização de talcos utilizados na lubrificação de esteiras transportadoras. Estas esteiras não podem ser lubrificadas com produtos químicos, pois entram em contato direto com os alimentos.^[1]

Na medicina, a irradiação substitui a esterilização por vaporização ou secagem a altas temperaturas, pois utiliza - se muito material plástico, como luvas e seringas. São irradiadas também agulhas, jalecos, cortinados, tubinhos, suturas, algodão, bandagens, pomadas, equipamentos, etc....Este método permite que os artigos médicos sejam manufaturados em um meio não estéril, acondicionados e colocados dentro de caixas de papelão especiais para vários tipos de transportes, antes de serem esterilizados.

Após a esterilização, não é necessário cuidado especial, desde que cada unidade do produto esteja selada dentro da própria embalagem. A caixa esterilizada pode ser carregada para o transporte e em seguida para os centros de distribuição.^[1]

Tendo em vista que a utilização da radiação na indústria é de grande importância, cresceu muito o interesse em pesquisas para a dosimetria destes campos, uma vez que as doses utilizadas são altas. É preciso que haja um controle efetivo da dose a que o material está sendo submetido. Doses inferiores ao estipulado podem não ser eficazes, bem como doses muito superiores podem causar danos ao material.

1.2- DOSIMETRIA DE DOSES ALTAS

As doses altas de radiação gama vêm sendo muito utilizadas, como já foi visto. A fonte de radiação gama mais utilizada para esterilização industrial é a de ^{60}Co . Este isótopo é adequado, pois emite dois fótons de energia alta por desintegração (1,17 MeV e 1,33 MeV). O esquema do decaimento desta fonte é mostrado na figura 1.1.

A radiação gama do ^{60}Co tem energia suficiente para matar microorganismos tais como bactérias, porém esta energia não é suficiente para ativar elementos comuns. Logo, é conseqüentemente impossível induzir radioatividade ou contaminação no produto esterilizado.

A dose atualmente aplicada para os produtos a serem esterilizados varia com o tipo e a densidade do material, e outros parâmetros e está em torno de 10^4Gy . [1], [2].

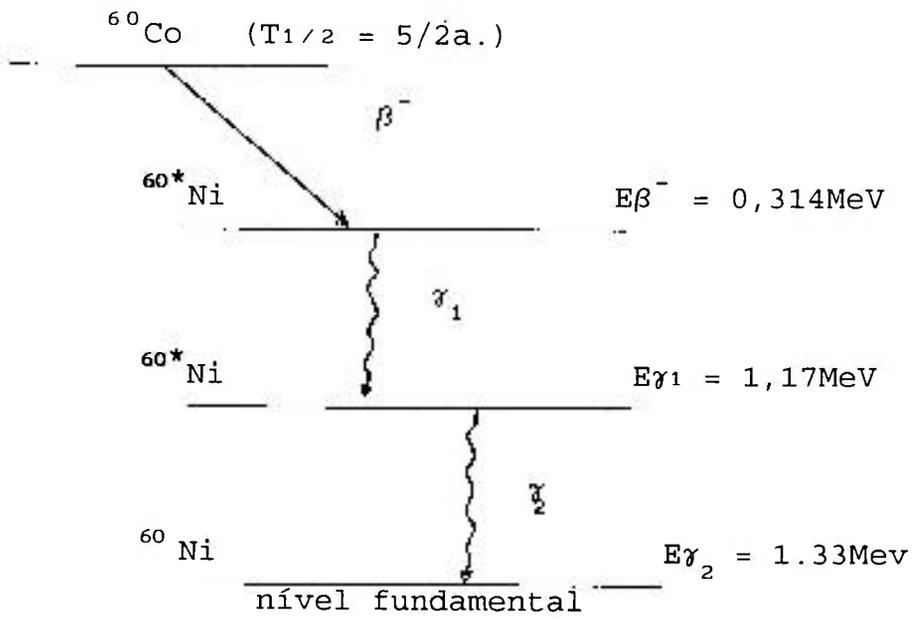


Fig.1.1 -Esquema do decaimento do ^{60}Co .

1.2.1- DOSE ABSORVIDA E EXPOSIÇÃO

As grandezas comumente utilizadas na dosimetria da radiação são a dose absorvida e a exposição.

A dose absorvida foi definida, em 1953, no Congresso de Radiologia em Copenhagen, como sendo a quantidade de energia depositada pela radiação ionizante na matéria em um determinado volume, dividida pela massa contida neste volume.

A unidade no sistema internacional (S.I.) é o joule por quilograma ($J.kg^{-1}$) e o nome restrito é gray(Gy), onde $1Gy = 1 Jkg^{-1}$.

A unidade especial é o rad, onde $1Gy = 100rad$.

A exposição foi definida em 1928, no Congresso de Radiologia em Estocolmo, como sendo a soma de todas as cargas elétricas dos íons de mesmo sinal (elétrons), produzidas no ar e originados por raios-X ou gama em uma determinada massa de ar, dividida por essa massa de ar.

A unidade no S.I. é o coulomb por quilograma de ar ($C.kg^{-1}$) o que equivale a $6,25 \times 10^{18}$ íons por quilograma de ar.

A unidade especial é o roentgen (R), onde $1R = 2,58 \times 10^{-4} Ckg^{-1}$. Esta grandeza é válida apenas para os raios-X e gama, tendo como material absorvedor o ar.

1.3- OBJETIVO

Nos dias atuais não existem dúvidas quanto à eficiência do CaSO_4 dopado com terras raras como um material dosimétrico termoluminescente (TL).

O objetivo deste trabalho é estudar as propriedades dosimétricas do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ para caracterizá-lo como um dosímetro para doses altas de radiação gama (10 a 10^5Gy) usando-se a técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).

CAPÍTULO 2 - RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

2.1- CONDIÇÃO DE RESSONÂNCIA

Quando sólidos dielétricos são expostos à radiação ionizante, são produzidos radicais paramagnéticos. Esses radicais são estudados pela técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e sua presença confirmada pelo processo da termoluminescência (TL), fazendo-se uma correlação do sinal RPE com a curva característica TL. Pela técnica RPE é possível detectar os defeitos que contêm elétrons desemparelhados dentro da rede e obter informações sobre o ambiente em que esses elétrons residem.

O momento magnético do elétron pode ser expresso por:

$$\vec{\mu}_e = - g \beta \vec{S} \quad (2.1)$$

onde: \vec{S} : é o momento angular do spin do elétron ($S = 1/2$)

β : é o magneton de Bohr igual a $e\hbar / 2mc$,

onde: e/m : relação carga massa do elétron

c : velocidade da luz

g : é a constante giromagnética do spin.

Quando um elétron livre é exposto a um campo magnético estático externo (H), ocorre uma separação entre os níveis eletrônicos de energia.

As energias ficam iguais a:

$$E = \pm 1/2 g \beta H \quad (2.2)$$

Sendo $h\nu$ a energia do quantum da onda eletromagnética, a condição para que haja absorção é :

$$h\nu = g \beta H_R \quad (2.3)$$

onde: H_R : campo magnético de ressonância.

A frequência utilizada está na faixa de microondas $\nu = 9,5\text{GHz}$ e o campo magnético de ressonância em torno de 3400 Gauss.

Só ondas eletromagnéticas de frequência

$$\nu = g \beta H_R / h \quad (2.4)$$

cujo quanta tem energia $g \beta H_R$, induzirão transições entre os dois níveis de energia. Esta coincidência de energia do quantum e a diferença de energia entre os níveis é chamada de ressonância e a equação (2.3) é a condição de ressonância. ^[3].

Os valores possíveis de m_s são $+1/2$ e $-1/2$, como já foi visto. Diz-se frequentemente que o estado $+1/2$ é o estado de alta energia. Neste estado a componente z do momento angular está na direção do campo e a componente z do momento magnético é oposto ao campo. Pode-se pensar no estado $-1/2$ $g \beta H$ como sendo o estado fundamental e o estado $+1/2$ $g \beta H$ como sendo o estado excitado de um sistema magnético. A Ressonância Paramagnética Eletrônica é uma espectroscopia simples em um campo magnético, observando transições envolvendo a reorientação do momento magnético do elétron.^[3] A variação dos níveis de energia eletrônicos em função da intensidade do campo magnético aplicado é mostrado na figura 2.1.

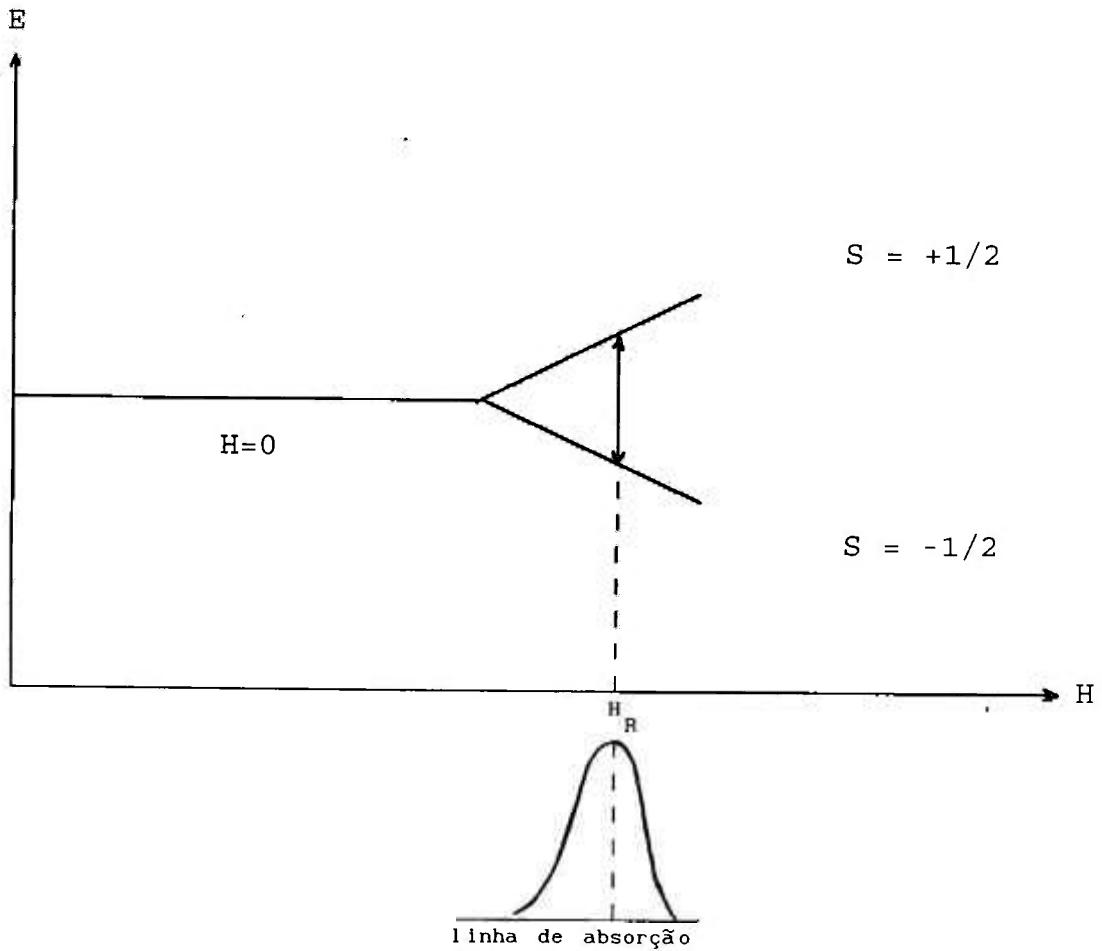


Fig. 2.1 - Níveis de energia do elétron em função da intensidade do campo magnético externo.^[3]

2.2 - TRATAMENTO CLÁSSICO

A descrição clássica para o fenômeno RPE provém de uma física simples do processo de ressonância magnética de absorção. O ponto de partida é a equação do movimento para um corpo com momento angular que está sujeito a uma força externa:

$$\text{Taxa de variação do momento angular} = \text{Torque}$$

A equação para um elétron com momento angular S e momento magnético μ , sujeito a um campo magnético H_0 aplicado na direção z cujas componentes foram escritas em uma base cartesiana, é satisfeita por:

$$\mu_x = \cos w_0 t ; \mu_y = \text{sen } w_0 t ; \mu_z = \text{cte} \quad (2.5)$$

onde: $w_0 = \gamma H_0$. O movimento descrito pela equação (2.5), no sistema de laboratório é uma precessão em torno do eixo Z a uma frequência w_0 , como mostra a figura 2.2.

Suponha-se agora um campo H_1 ($H_1 \ll H_0$), associado a radiação eletromagnética rotacionando com frequência angular ω no plano $x-y$, como mostra a figura 2.3.

Quando $w = w_0$, μ e H_1 podem permanecer em fase de modo que será visto um pequeno campo constante no plano x-y, então μ executará a precessão em torno de H_1 e inclinará alterando sua projeção em Z. Adotando-se $H_1 \ll H_0$, a frequência de precessão sobre H_1 é muito menor que w_0 , de modo que o sistema magnético parecerá uma espiral descendente, passando através do plano x-y até que sua projeção em H_0 , na direção de -Z, tenha o mesmo valor máximo que tinha em +Z. Após atingir esta situação o sistema magnético imediatamente impulsionalará a espiral para cima e este movimento periódico persistirá até que H_1 seja interrompido. Não há dúvidas que se trata de um fenômeno de ressonância.^[41]

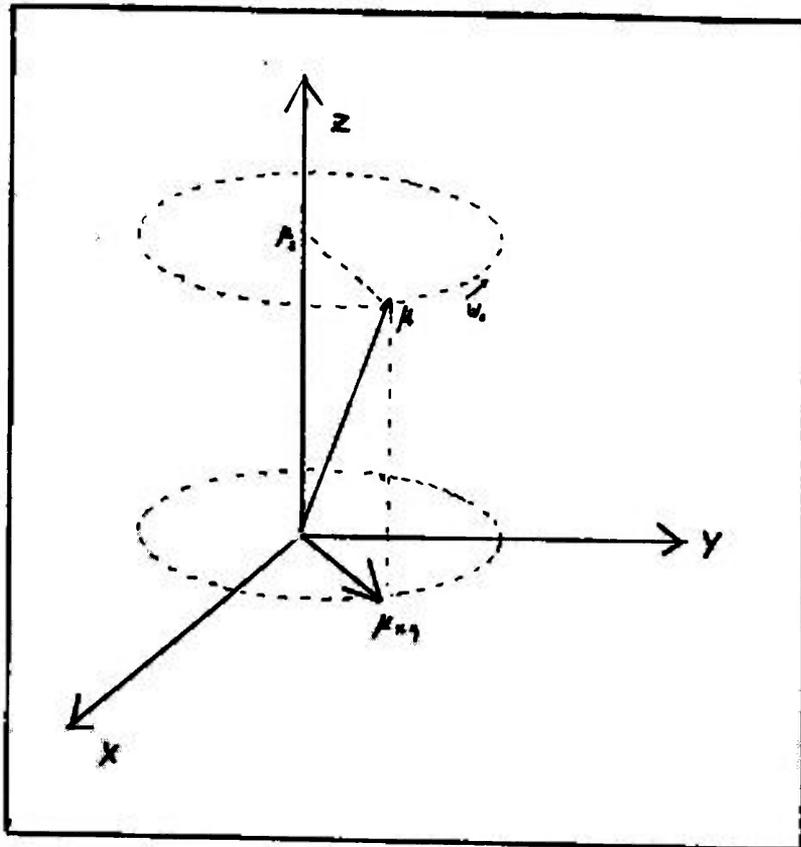


Fig.2.2 - Precessão do elétron em torno do eixo z a uma frequência ω_0 .^[4]

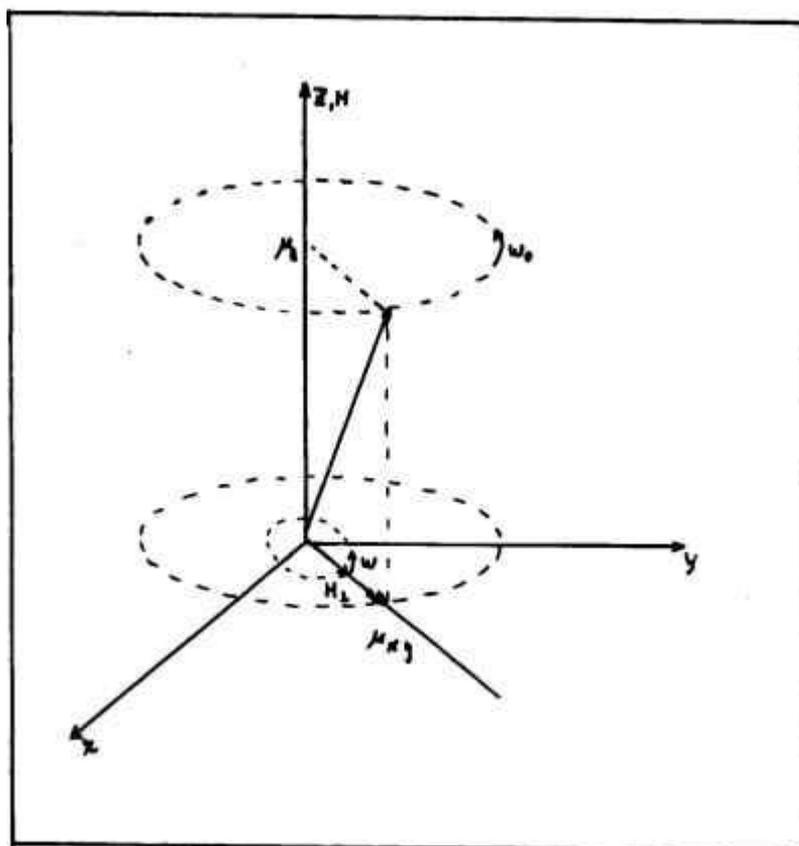


Fig.2.3- Precessão de H_1 e μ em torno do eixo z a frequências ω e ω_0 respectivamente.^[4]

2.3 - INTERAÇÃO HIPERFINA

Até aqui considerou-se a interação de um spin eletrônico com um campo magnético externo. Devemos considerar agora a interação entre o spin eletrônico e o campo magnético interno, particularmente aquele devido ao magnetismo do núcleo de muitas moléculas.

A interação magnética entre spins eletrônicos e spins nucleares origina espectros RPE que consistem de um conjunto de linhas ao invés de uma linha simples.

O arranjo do grupo resultante de linhas no espectro RPE é chamado estrutura hiperfina do espectro. Do número de linhas e suas intensidades relativas pode-se deduzir o número quântico do spin nuclear núcleo com que o elétron está interagindo. A separação entre as linhas é determinada pelo momento magnético do núcleo e a intensidade da interação entre o spin eletrônico e cada spin nuclear.^[5]

2.4 - PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DE UM ESPECTRÔMETRO RPE.

Um espectrômetro RPE consiste de:

1. Uma fonte de microondas, que contém o oscilador " klystron" e equipamentos que controlam a frequência e intensidade do feixe de microondas;
2. O sistema de cavidade, que inclui os componentes que compõem o porta - amostras e o guia de onda necessário para direcionar as microondas dentro da cavidade da amostra;
3. O sistema de modulação e detecção, o qual monitora, amplifica e grafica o sinal RPE;
4. O sistema magnético, que fornece um campo magnético estável linearmente variável de 0 a 13000 Gauss.

A figura 2.4 mostra o diagrama de bloco do sistema RPE.

O oscilador "klystron" gera a microonda, cujo componente magnético dentro da cavidade deve ser perpendicular ao campo magnético estático H_0 a fim de interagir com os dipolos magnéticos da amostra.

A amostra é colocada dentro da cavidade e a intensidade do campo magnético estático, H_0 , é variado enquanto a frequência de microonda é mantida constante. Durante a ressonância, a amostra absorve a energia da microonda. O sinal RPE é detectado como a primeira derivada do sinal de absorção em um registrador x-y. Um sinal obtido em um espectrômetro RPE é mostrado na figura 2.5. A abscissa é o campo magnético H_0 variado em gauss, e a ordenada é a intensidade do sinal RPE. Os parâmetros mecânicos tal como a amplitude de modulação, o alcance de varredura do campo, a constante de tempo e o tempo de varredura são mantidos constantes para cada operação.^[6]

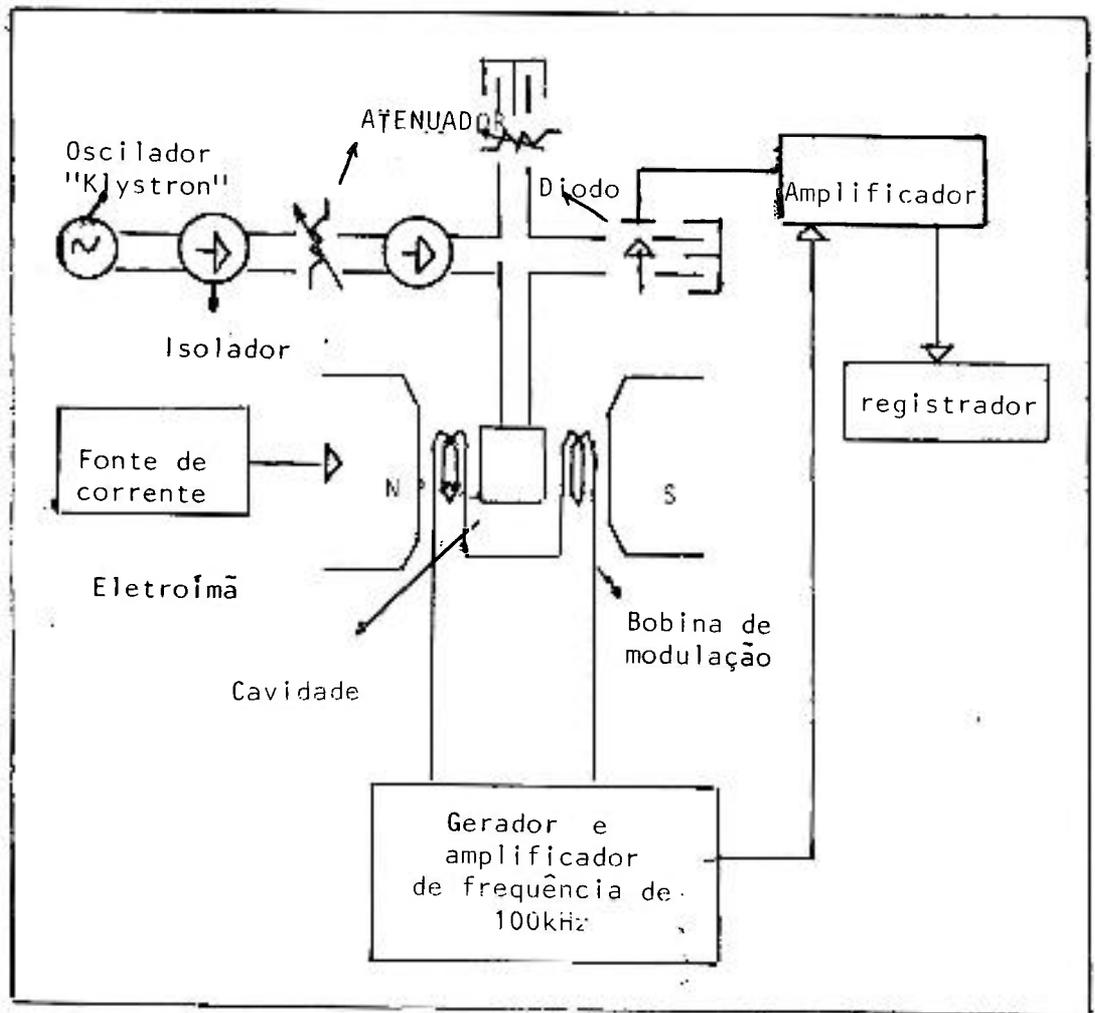


Fig.2.4-Diagrama de Bloco do Espectrômetro RPE. [6].



Fig.2.5 - Sinal obtido em um espectrômetro RPE [6].
Abcissa: campo magnético.
Ordenada: intensidade do sinal RPE.

2.5 - FATOR DE DESDOBRAMENTO ESPECTROSCÓPICO (g).

O fator g é definido como sendo uma constante de proporcionalidade entre a frequência e o campo magnético para os quais ocorre a ressonância. O fator g é proporcional ao momento magnético tanto da molécula quanto do átomo. É chamado de fator de Lande e vale 1 para o momento orbital e 2,00232 para o elétron livre.

Sendo H_R o campo para o qual ocorre ressonância, o fator g pode ser escrito como:

$$g = h \nu / \beta H_R$$

Esse fator pode ser útil para identificar o centro que deu origem ao sinal RPE, pois é característico da molécula.^[7]

CAPÍTULO 3 - TERMOLUMINESCÊNCIA

3.1 - DESCRIÇÃO DO FENÔMENO

Luminescência é a emissão de luz por um material devido a um estímulo externo. Sob o termo geral "luminescência", estão incluídas subcategorias cujas diferenças consistem no modo de excitação que ocorre devido à radiação gama, às partículas como os prótons, fragmentos de fissão, etc. Esse é o caso da radioluminescência. A catodoluminescência é a excitação provocada por elétrons e a termoluminescência é causada por estímulos térmicos, após a absorção prévia da energia da radiação.

Pode-se classificar a luminescência de acordo com o tempo decorrido entre a excitação e a emissão. Se o intervalo de tempo entre a excitação e a emissão for menor do que 10^{-8} segundos, tem-se uma fluorescência. Se este intervalo for maior do que 10^{-8} segundos então é o caso de uma fosforescência; por este motivo o material luminescente é chamado de fósforo. Os sólidos dielétricos, os vidros e alguns compostos orgânicos como o polietileno e o teflon são emissores TL. Outros materiais são estudados para aplicação em geologia e arqueologia, como a calcita, o quartzo, a fluorita e em dosimetria, como o LiF; CaF_2 ; CaSO_4 ; etc.^[8].

3.2 - MODELO SIMPLES DA TERMOLUMINESCÊNCIA

A termoluminescência ou luminescência termicamente estimulada é a emissão de luz após o aquecimento de um material previamente irradiado. Considerando da física do estado sólido o modelo de bandas dos níveis de energia dos elétrons, pode-se identificar o fósforo TL como um isolante com uma banda proibida bem larga. A banda proibida (BP) é a região compreendida entre a banda de condução (BC) e a banda de valência (BV). A figura 3.1 mostra a estrutura de bandas nos sólidos dielétricos. Nos dielétricos a separação entre a BV e a BC é da ordem de 10eV. Os íons de impurezas e/ou defeitos da rede sempre presentes nesses fósforos introduzem níveis de energia metastáveis dentro da região proibida, os quais podem atuar como centros de armadilhas de portadores de carga, centros de recombinação e centros luminescentes. Se o material fosse puro, isto é, se estes centros não existissem, a resposta TL do fósforo seria muito reduzida, se não totalmente suprimida. [9], [10].

Costuma-se empregar um esquema simples na descrição do processo TL. Quando um cristal é exposto à radiação ionizante dá início às transições banda a banda, introduzindo, deste modo elétrons na BC e buracos na BV. Durante este movimento, elétrons e buracos podem ser capturados pelos centros de defeitos da rede cujos níveis de energia situam-se dentro da BP. O elétron capturado encontra-se próximo à BC e o buraco armadilhado está próximo a B.V. na região proibida. A captura dos portadores de carga neste sítio metastável é o processo pelo qual muitos fósforos armazenam a energia depositada no cristal durante a irradiação. Fazendo-se em seguida um aquecimento do material, o

elétron capturado absorve energia térmica suficiente para se desprender do centro de armadilhas voltando assim para a BC. O buraco, por sua vez, não é capaz de absorver a energia adequada e permanece confinado no centro de armadilhas. O elétron libertado tem dois caminhos a seguir: 1. ele pode ser recapturado no centro de armadilhas de elétrons; 2. ele pode se recombinar com um buraco previamente armadilhado no então chamado "centro de recombinação". Se ocorrer a recombinação a energia é liberada a medida que o elétron torna-se livre dentro do centro de recombinação. Esta energia pode ser na forma de luminescência (TL) ou vibração na rede (fonons). Esse mecanismo é mostrado na figura 3.2(a). A figura 3.2(b) mostra o caso em que os elétrons livres não passam pela BV. A recombinação direta pode ocorrer tanto no caso dos níveis (a) e (b) pertencerem ao mesmo átomo, quanto no caso desses níveis serem de átomos diferentes, mas os defeitos responsáveis pelos níveis estarem situados em pontos da rede, próximos um do outro. A aniquilação elétron - buraco resulta em emissão TL.^[11]

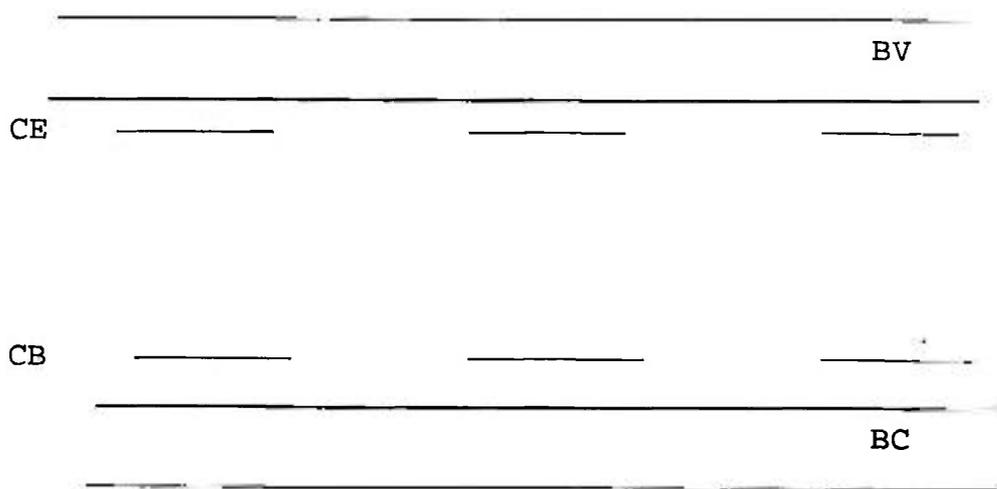


Fig.3.1 - Estrutura de Bandas nos Sólidos Dielétricos. ^[11]

CE - Centro de elétrons

CB - Centro de Buracos

BV - Banda de valência

BC - Banda de condução

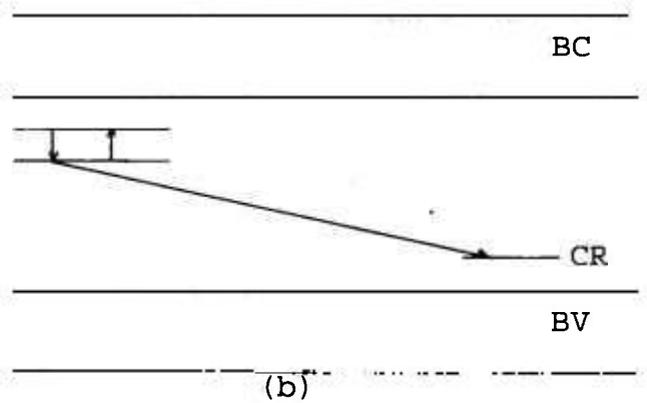
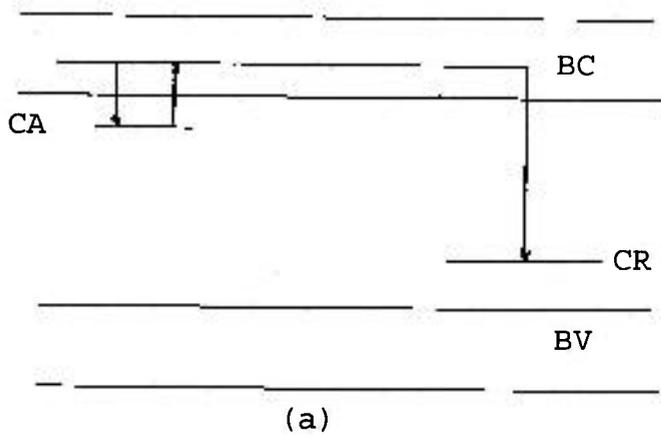


Fig.3.2 - Modelo Básico para o Mecanismo TL. ^[11]

BC - Banda de Condução

BV - Banda de Valência

CA - Centro de Armadilhas

CR - Centro de Recombinação

(a) Fonons

(b) Recombinação direta.

3.3 - SISTEMA LEITOR TL

O sistema leitor de TL consiste de um tubo fotomultiplicador, um filtro infravermelho, sistema de aquecimento e sistema de aquisição de dados. A amostra a ser estudada deve ser colocada por meio de um dosador em uma prancheta banhada a platina de dimensões $1 \times 1 \times 0,1\text{cm}^3$. A figura 3.3 mostra o diagrama de bloco do sistema leitor TL modelo Harshaw 2000 A+B.

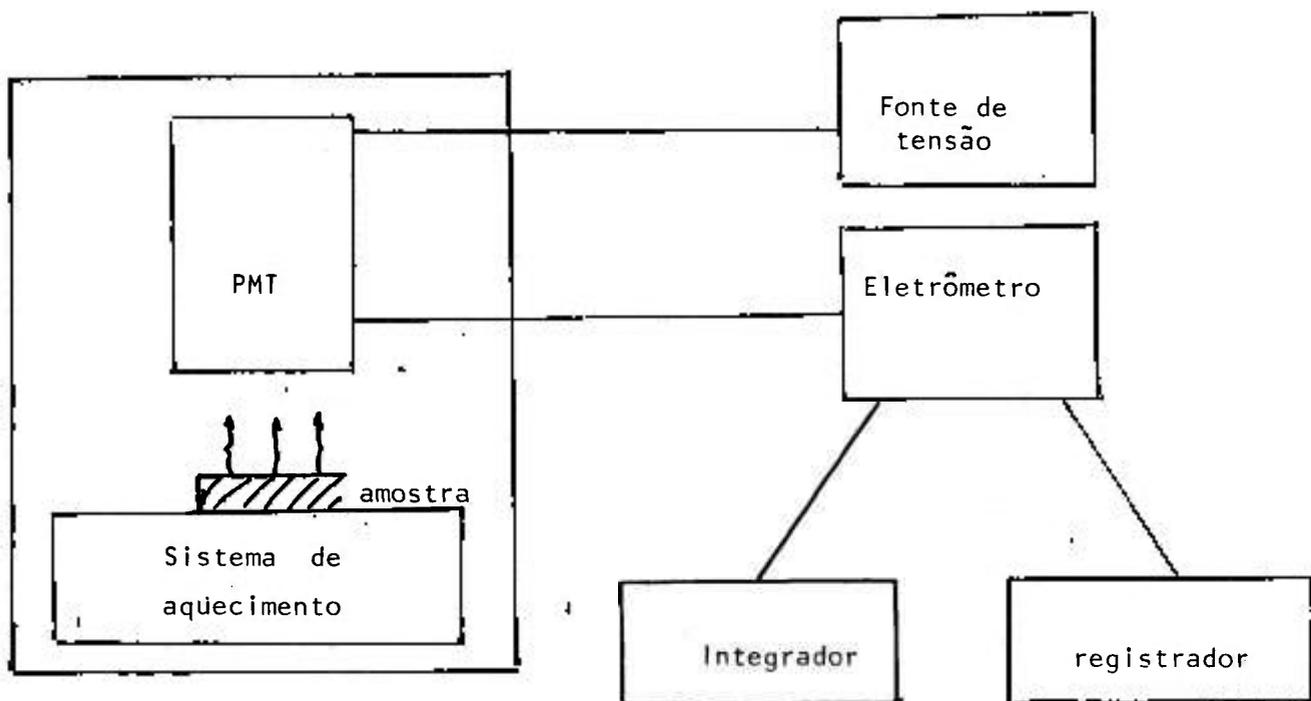


Fig. 3.3 - Diagrama de Bloco do Sistema Leitor TL.

3.4 - PROPRIEDADES DA TERMOLUMINESCÊNCIA

3.4.1 - CURVA DE EMISSÃO

Define-se como sendo a intensidade da luz emitida pelo fósforo TL em função da temperatura ou do tempo de aquecimento.

Quando um fósforo TL é irradiado, e aquecido os elétrons livres ocupam a BC em número crescente. Eles podem ser rearmadilhados ou se recombinarem produzindo TL. Contudo, o elétron recapturado pode escapar novamente e a taxa de recaptura diminui. Eventualmente a taxa de elétrons armadilhados torna-se pequeno e o número de recombinações se aproxima de zero, acarretando uma diminuição na intensidade TL. Como uma função da temperatura, a intensidade da luz emitida segue um aumento inicial com um máximo a certa temperatura e, subsequentemente, cai ao nível de BG. Desse modo a curva de emissão caracteriza-se pelo aparecimento de picos de emissão.^[12]

3.4.2 - ESPECTRO DE EMISSÃO

Espectro de emissão é a variação da intensidade TL com o comprimento de onda da luz emitida. Mantendo-se a temperatura da amostra constante em um valor pouco abaixo da temperatura de resposta máxima e realizando-se uma varredura em comprimentos de onda, obtém-se o espectro de emissão.^[13]

3.4.3 - SENSIBILIDADE

É definida como sendo a quantidade de luz emitida por unidade de exposição ou dose absorvida.

Para aumentar a sensibilidade de um fósforo TL costuma-se dar tratamentos térmicos adequados ou doses elevadas seguidas de tratamentos térmicos.

3.4.4 - CURVA DE RESPOSTA À RADIAÇÃO

Esta curva é obtida com a variação da resposta TL em função da exposição ou dose absorvida. É utilizada para aplicação em dosimetria e monitoração e por este motivo deve ser linear.

3.4.5 - ESTABILIDADE

É a diminuição ou não da resposta TL entre a irradiação e a leitura. Observa-se melhor esta diminuição nos picos de baixa temperatura, os quais podem ser eliminados submetendo-se o fósforo a tratamentos térmicos após a irradiação.

3.4.6 - DEPENDÊNCIA ENERGÉTICA DA RESPOSTA TL

A curva de dependência energética é obtida fazendo-se a resposta TL por unidade de exposição ou dose absorvida em função da energia da radiação X e gama.

3.4.7 - TRATAMENTOS TÉRMICOS

Os tratamentos térmicos têm como finalidade a reutilização do fósforo, o qual deve ser tratado antes da irradiação sob condições de tempo e temperatura previamente determinados. Deve haver um controle rígido sobre a temperatura, o tempo de tratamento e a taxa de resfriamento.^[14]

3.4.8 - REPRODUTIBILIDADE E REUTILIZAÇÃO

Estudando-se a curva de resposta à radiação e verificando-se que é reprodutível, o fósforo pode passar por um tratamento térmico e ser reutilizado.

3.4.9 - VARIAÇÃO DA RESPOSTA TL COM A TAXA DE DOSE

É definida como sendo a variação da resposta TL em função da taxa de exposição.

3.4.10 - VALOR MÍNIMO DETECTÁVEL

É obtido como sendo $3\sigma \times f_c$, onde σ é o desvio padrão da média de leituras realizadas em amostras não irradiadas e f_c é o fator de calibração para exposição ou dose.

CAPÍTULO 4 - O CaSO_4 COMO MATERIAL DOSIMÉTRICO

4.1 - REVISÃO DA LITERATURA

O CaSO_4 anidro é um fósforo de banda proibida larga e por isso possui um grande número de sítios possíveis, quando dopado, para os portadores de cargas e por este motivo é um bom material dosimétrico.^[15]

Por volta de 1951 o CaSO_4 foi considerado um material TL capaz de medir doses de radiação. Foram estudadas as propriedades do fósforo CaSO_4 dopado com manganês ($\text{CaSO}_4:\text{Mn}$) para medir a radiação ultra-violeta. Alguns anos mais tarde começaram os estudos do CaSO_4 ativado com terras raras e suas propriedades foram estudadas. Desde então os estudos se concentraram nesse fósforo dopado com Mn e com terras raras, dentre elas o disprósio (Dy). As técnicas que geralmente são utilizadas para estes estudos são: Além da técnica TL, a ressonância paramagnética eletrônica (RPE), a absorção óptica e a espectrofluorimetria^[16].

4.2 - O DISPRÓCIO COMO DOPANTE DO CaSO_4

A influência das terras raras como ativadores do fósforo CaSO_4 vem sendo estudada através de muitas técnicas. Os dopantes estudados são: disprósio (Dy)^{[17][18][19][20]}, túlio (Tm)^{[17][21]}, hólmio (Ho)^[21], térbio (Tb)^{[17][21]}, ítrio (Y)^{[17][21]}, lutécio (Lu)^[21], itérbio (Yb)^[17], érbio (Er)^{[17][21]}, gadolínio (Gd)^[17], európio (Eu)^[21], samário (Sm)^[17], neodímio (Nd)^[21], cério (Ce)^[21], praseodímio (Pr)^[21], lantânio (La)^{[18][21]}. Estes estudos mostraram que: Dy e Tm são ativadores muito eficientes; radicais como SO_4^- , SO_3^- , O_3^- , etc. produzidos pela radiação gama formam sítios de armadilhas estáveis que são responsáveis por vários picos da curva característica TL desse fósforo: as temperaturas com as quais estão relacionados muitos picos permanecem constantes independente do dopante e estão associados à energia de ativação da respectiva armadilha. Cristais de CaSO_4 dopados podem conter um desequilíbrio nas concentrações de sítios de vacâncias na rede, devido à necessidade de se manter a neutralidade de cargas. O íon Dy^{3+} causa a formação da vacância $\text{Ca}^{2+}(\text{V}_{\text{Ca}})$ e o uso controlado de dopantes Dy^{3+} demonstrou a influência da V_{Ca} no espectro RPE e no comportamento da resposta TL do sistema.^[22]

4.3 - APLICAÇÃO DO $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ COMO DOSÍMETRO

Todos esses estudos voltados para os fósforos TL se devem ao esforço de se fazer uso deles em dosimetria da radiação. Nesses fósforos, a emissão TL é diretamente proporcional à dose de radiação recebida pelo fósforo e, portanto, pode-se estimar irradiações desconhecidas. Pode-se também medir doses de radiação por períodos longos, e ser usado na monitoração de doses recebidas por trabalhadores. Além da dosimetria, o fósforo pode ser usado em geologia, controle de qualidade na indústria, biologia e bioquímica, etc.^[17].

4.4 - MÉTODO DE OBTENÇÃO DO $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$

Para a produção do cristal de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ foi desenvolvido no IPEN um método de evaporação lenta em um sistema selado.^[23] Para obtenção do fósforo são utilizados os seguintes produtos: CaCO_3 P.A., da marca Baker; Dy_2O_3 (99,999%) da Johnson Mathey Chemicals e H_2SO_4 P.A. concentrado da Merck.

A solução $\text{CaCO}_3 + \text{Dy}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ concentrado é evaporada dentro do sistema selado que utiliza fluxo constante de nitrogênio como gás de arraste, um condensador de vidro para condensar o vapor ácido e um par de frascos lavadores com solução de NaOH para capturar o vapor de ácido. A solução inicial é colocada em um balão de vidro pirex, o qual é aquecido dentro de uma manta aquecedora. A temperatura da manta é controlada por um Variac e é monitorada com um termopar de "chromel-alumel". O sistema de crescimento de cristais é mostrado na figura 4.1. A evaporação é lenta e demora aproximadamente uma semana, para permitir a formação de monocristais. O material obtido foi analisado pelo método de Laue (difração de raios - X) para comprovar a monocristalinidade dos cristais obtidos.^[23]

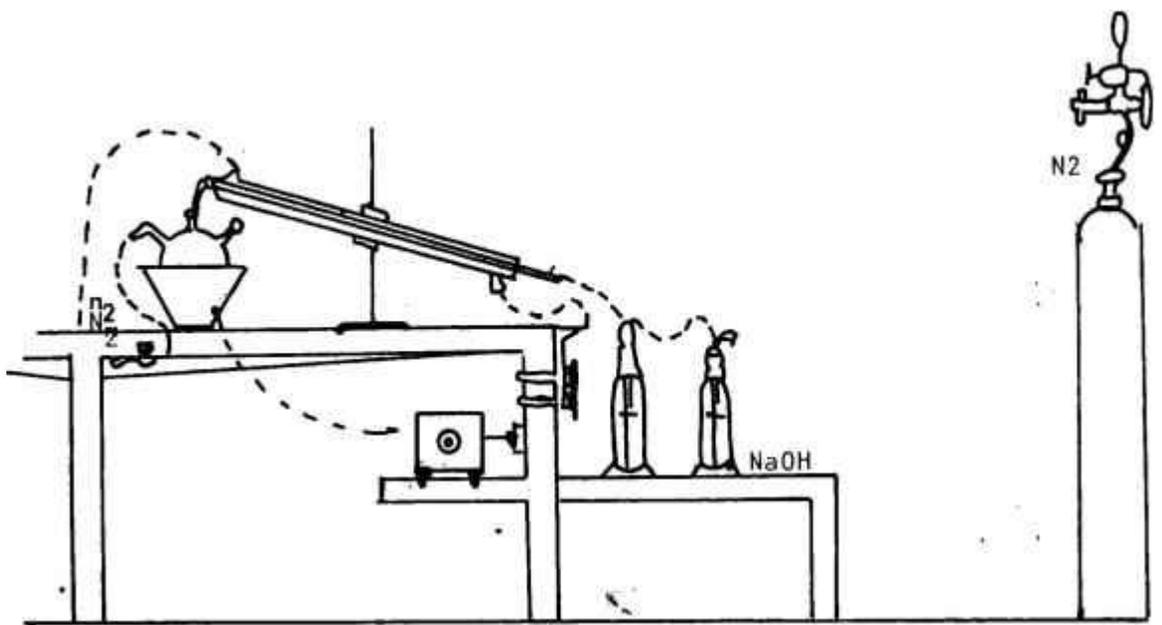


Fig.4.1 - Sistema de Crescimento de Cristais de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$.^[23].

4.5 - RPE DO $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$

A técnica RPE tem sido utilizada para estudar defeitos do CaSO_4 tanto na forma cristalina como em pó. Muitos defeitos foram identificados neste material dopado com terras raras através da técnica RPE.^[24] As primeiras pesquisas utilizando RPE para o CaSO_4 foram feitas usando-se o Mn como ativador. O momento magnético nuclear do manganês é $I = 5/2$, conseqüentemente o íon Mn^{2+} tem um espectro RPE característico. O Mn^{2+} substitui o Ca^{2+} na estrutura do cristal e devido à constante hiperfina muito grande determinada para o Mn^{2+} , a natureza da ligação no CaSO_4 é iônica.^[25]

O CaSO_4 tem estrutura semelhante a alguns compostos como por exemplo o BaSO_4 ; SrSO_4 ; e outros. Muitas de suas propriedades podem ser obtidas em pesquisas com outros compostos.^[24] Os sinais RPE detectados no CaSO_4 são devido a centros do tipo SO_4^- ; SO_3^- ; etc... Estudos posteriores mostraram que os dopantes terras raras só influenciam na população relativa de diferentes armadilhas e no que diz respeito ao mecanismo TL esses radicais oxissulfur são sítios de buracos armadilhados durante a leitura TL.

Alguns trabalhos usando a técnica RPE, térmicas e ópticas mostraram que os centros SO_4^- , SO_3^- , SO_2^- decaem a temperaturas que contém traços significativos na curva característica TL do CaSO_4 . O espectro hiperfino do ^{33}S foi associado ao espectro RPE confirmando o domínio do radical SO_4^- .^{[24], [25], [26], [27]} A figura 4.2 mostra o sinal RPE característico do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$.

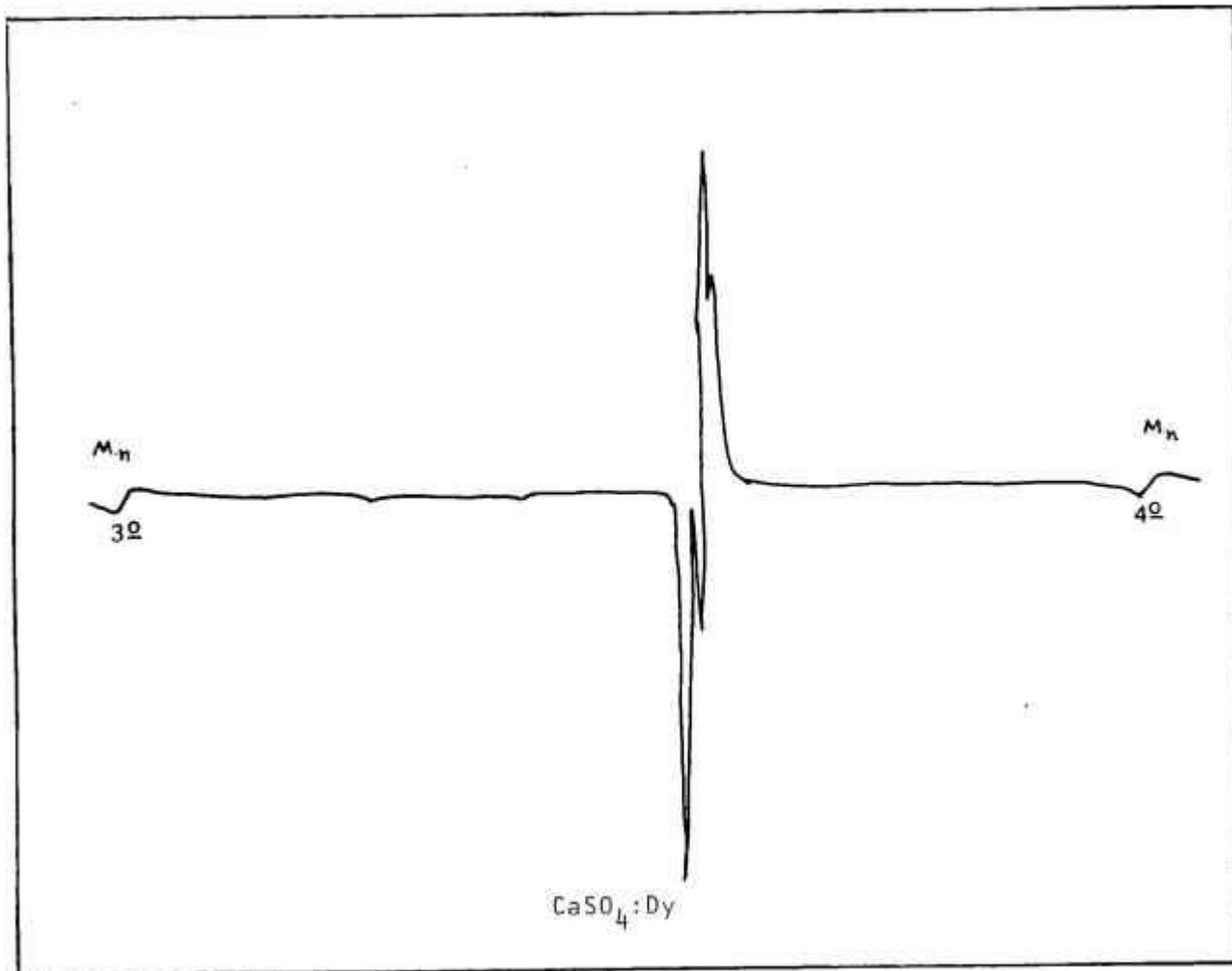
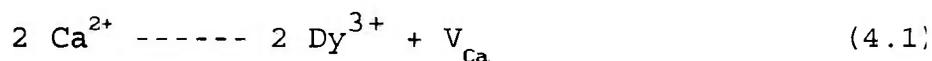


Fig.4.2 - Sinal RPE característico do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$.^[12]

4.6 - DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DO $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ PRODUZIDO NO IPEN

4.6.1 - ESTRUTURA CRISTALINA

Alguns estudos mostraram que o tamanho e a cristalinidade do material podem ser funções das impurezas introduzidas no crescimento. A figura 4.3 mostra um esquema da estrutura do cristal CaSO_4 dopado com Dy e sem dopante. O equilíbrio de carga é satisfeito pela introdução do íon Dy no lugar do Ca e uma vacância Ca^{2+} é produzida.



onde: V_{Ca} é uma vacância Ca.

O raio iônico do Dy é $0,91\text{Å}$. [28].

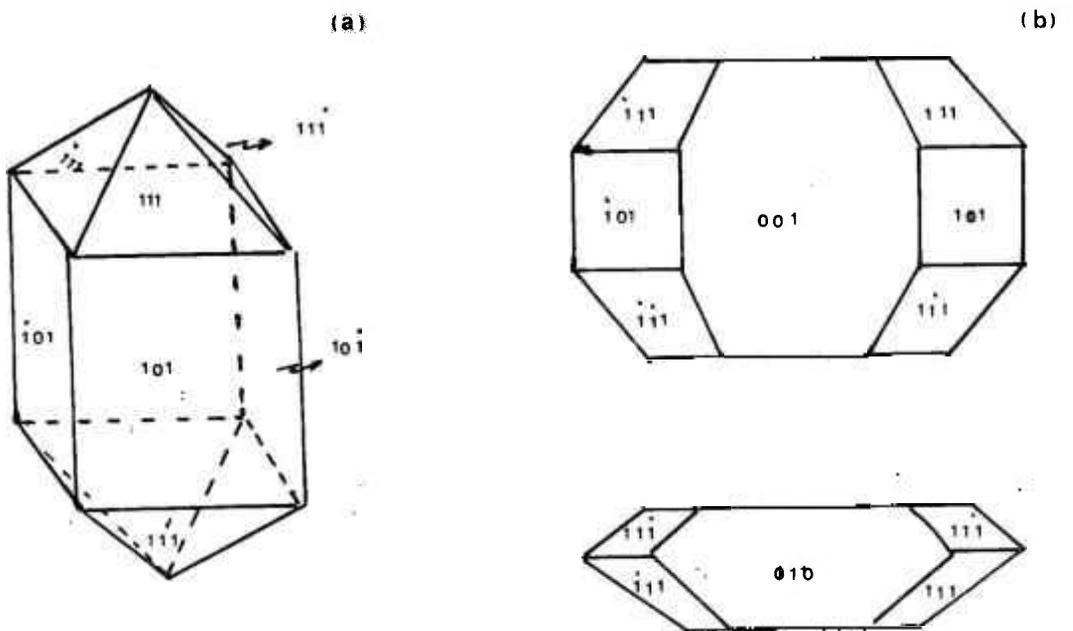


fig.4.3 - Esquema da estrutura cristalina do CaSO_4 ^[28]
 (a) Puro , (b) Dopado com Dy.

4.6.2 - ENERGIA DE ATIVAÇÃO E FATOR DE FREQUÊNCIA

A energia de ativação (E) e o fator de frequência (s) são parâmetros fenomenológicos que caracterizam a curva TL. Esses parâmetros refletem as propriedades do material TL que são importantes na dosimetria TL, como por exemplo a estabilidade e a temperatura de emissão TL. Esses parâmetros foram determinados para o $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ produzido no IPEN e por alguns métodos diferentes e os resultados são mostrados na tabela 4.1.^[15]

Tabela 4.1 - Valores da energia de ativação e do fator de frequência do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ por diferentes métodos.^[15]

Métodos	E	s
	(eV)	(s^{-1})
Taxas de aquecimentos diferentes	0,95 [±] 0,05	$10^9 - 10^{11}$
Crescimento inicial	1,00 [±] 0,08	$10^9 - 10^{11}$
Forma da curva característica	E	s
	(eV)	(s^{-1})
Lushchik	0,87 [±] 0,03	$10^8 - 10^{10}$
Halperin-Braner	0,85 [±] 0,07	$10^8 - 10^{10}$
Chen	0,80 [±] 0,06	$10^7 - 10^9$

4.7 - PROPRIEDADES TERMOLUMINESCENTES DO $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ PRODUZIDO NO IPEN.

As propriedades dosimétricas do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ produzido no IPEN foram estudadas usando-se pastilhas. As pastilhas foram produzidas com $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ + Teflon. A mistura consiste de: 2 partes de Teflon e 1 parte de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$. As pastilhas são prensadas a frio e sinterizadas a $300^\circ\text{C}/30$ min. seguido de $400^\circ\text{C}/1\text{h}$.^[29].

4.7.1 - CURVA DE EMISSÃO

A curva de emissão TL do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ apresenta mais do que um pico, que correspondem a vários centros de armadilhas liberando portadores de cargas a diferentes temperaturas. Cada pico corresponde a pelo menos um único tipo de armadilha, cujo nível de energia situa-se dentro da banda proibida. Os picos de alta temperatura coincidem com armadilhas profundas situadas na banda proibida e os picos de baixas temperaturas coincidem com armadilhas rasas.^[29] A figura 4.4 mostra os dois picos principais de uma amostra de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ com 0.1% mol Dy submetida a doses baixas de radiação gama. O primeiro pico aparece a 150°C e o segundo a 200°C .^[15]

4.7.2 - CURVA DE RESPOSTA À RADIAÇÃO

Esta curva, para o fósforo obtido no IPEN, apresenta um comportamento linear no intervalo de dose entre $2,58 \times 10^{-8}$ (10^{-1} mR) a $1,032 \text{ Ckg}^{-1}$ (4×10^3 R), como é ideal para diversas aplicações em dosimetria e monitoração, simplificando a calibração e o uso. Acima de $2,58 \times 10^{-1} \text{ Ckg}^{-1}$ (10^3 R), a curva se torna supralinear. A figura 4.5 mostra a resposta TL em função da exposição, obtida para uma pastilha de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ (0,1% mol Dy).^[15]

4.7.3 - TRATAMENTOS TÉRMICOS

Para o fósforo produzido no IPEN, determinou-se o tratamento térmico de $600^\circ\text{C}/1\text{h}$, para reutilização.^{[30][31]}

Para as pastilhas, o tratamento estabelecido para a reutilização é de $300^\circ\text{C}/3\text{h}$.^{[30][31]}

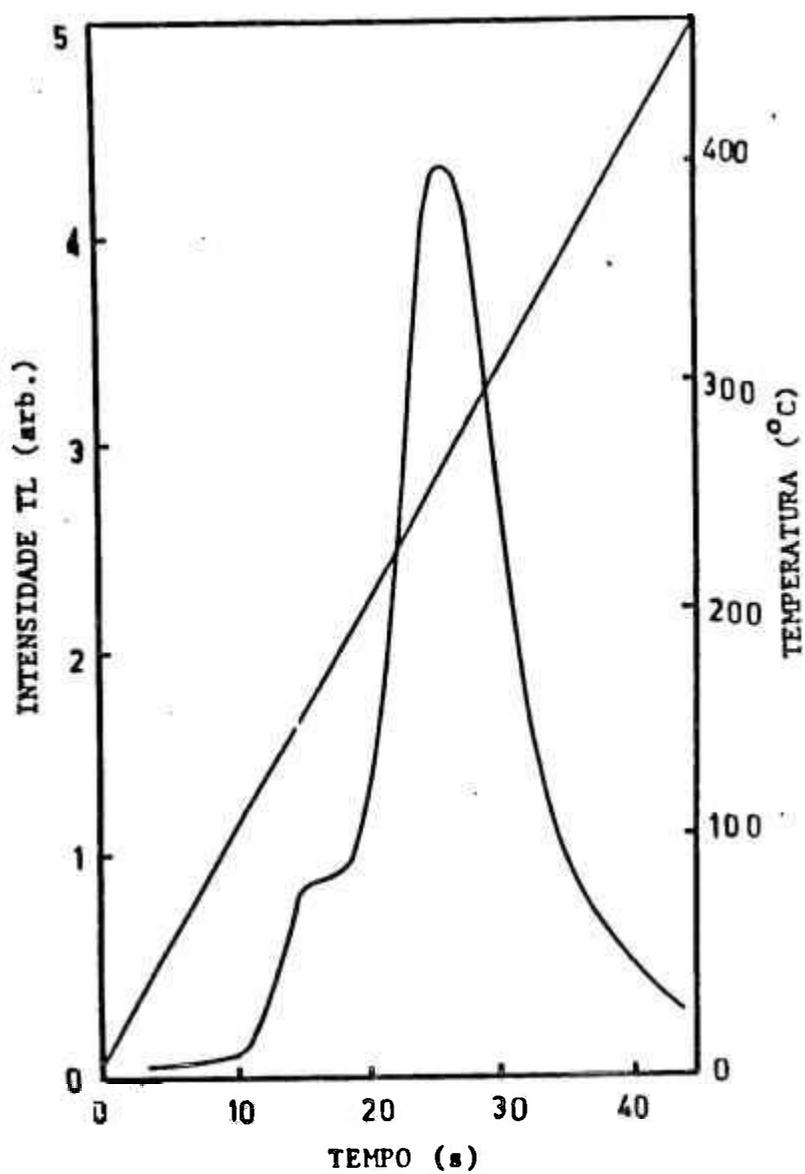


Fig. 4.4 - Curva de emissão TL do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ (100mR) ^[15].

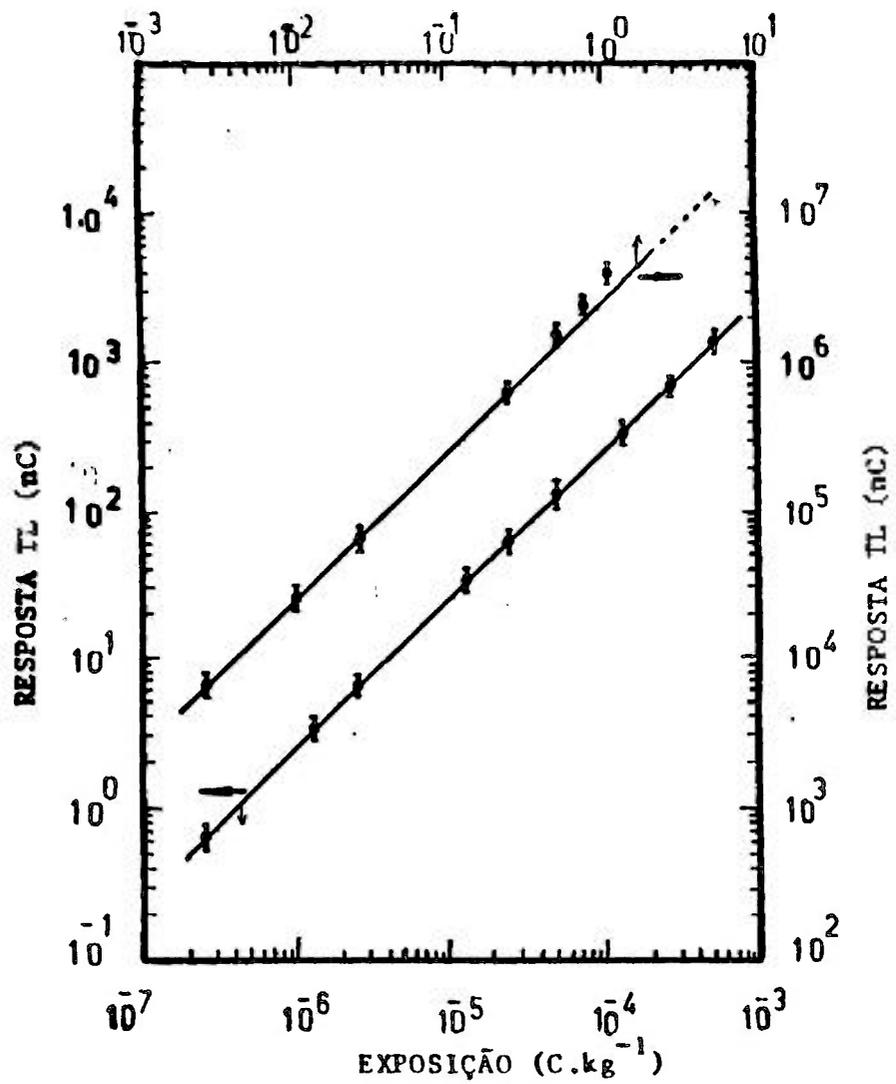


Fig.4.5 - Resposta TL das pastilhas do CaSO₄:Dy em função da radiação gama do ⁶⁰Co. ^[15].

4.7.4 - ESTABILIDADE

O $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ produzido no IPEN mostrou quanto, à estabilidade, um decaimento máximo de 3% em 90 dias, à temperatura ambiente.^[31]

A curva de decaimento do sinal TL das pastilhas de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ é mostrada na figura 4.6.

4.7.5 - DEPENDÊNCIA ENERGÉTICA

A figura 4.7 mostra a resposta TL das pastilhas de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ em função da energia da radiação incidente. Estas medidas foram obtidas para energias de raios-X entre 20 e 155keV e normalizadas para a radiação gama do ^{60}Co . Os resultados mostram que devido ao número atômico efetivo do CaSO_4 ser grande (15.3), existe uma dependência energética acentuada abaixo de 200keV.^[29]

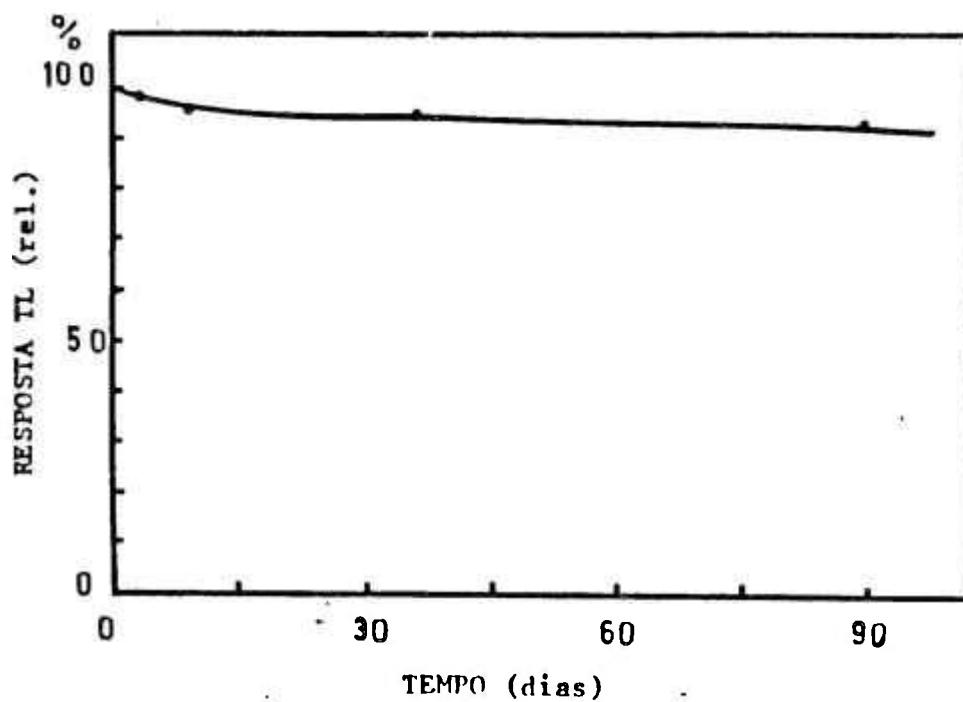


Fig.4.6 - Decaimento do sinal TL das pastilhas de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ à temperatura ambiente.^[29]

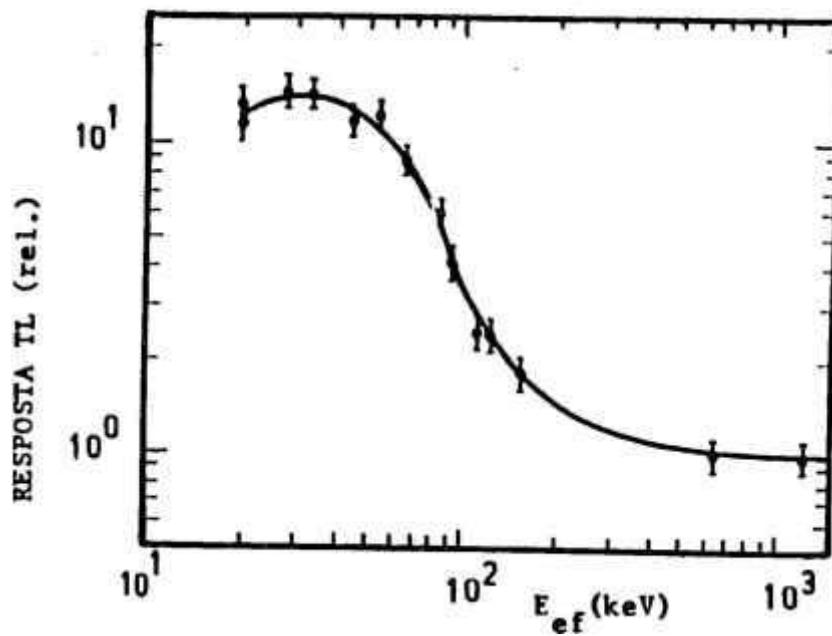


Fig.4.7 - Resposta TL das pastilhas de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ em função da energia da radiação incidente.^[29]

CAPÍTULO 5 - MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 - MATERIAIS UTILIZADOS

O material utilizado para este trabalho foi o $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ obtido pelo método de evaporação descrito no ítem 4.4. As quantidades utilizadas para a obtenção do cristal foram:

8,093 g de CaCO_3
250 ml de H_2SO_4

A quantidade de Dy_2O_3 foi variada para se obter concentrações diferentes de dopante. A tabela 5.1 mostra as quantidades de Dy_2O_3 utilizadas. Foram produzidos também cristais puros (sem dopante).

Tab.5.1 - Quantidades de Dy_2O_3 e as concentrações (% mol) de Dy utilizadas neste trabalho.

Dy_2O_3 (mg)	Dy (% mol)
7,5	0,05
15,0	0,1
75,0	0,5
150,0	1,0

5.2 - LAVAGEM, TRITURAÇÃO E SENSIBILIZAÇÃO.

O material obtido foi lavado alternadamente com água destilada quente e fria. Em seguida foi triturado e selecionado na granulação entre 85 e 185 μm . Foi dado, então, um tratamento térmico de $600^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ para aumentar a sensibilidade TL do pó. Foi retirada uma amostra do pó, a qual foi irradiada com $2,58 \times 10^{-5} \text{Ckg}^{-1}$ (100mR) de radiação gama do ^{60}Co , para o controle de qualidade.

Foi realizada uma análise espectrográfica do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ produzido para este trabalho. Esta análise foi efetuada pelo Departamento de Processos Especiais (IPEN). Os compostos e suas concentrações são apresentados na tabela 5.2. Nota-se a presença do Mn como impureza, no entanto sua concentração, 0,0015%, não é suficiente para que seja considerado como um dopante e dessa forma não acarretará alterações no sinal RPE da amostra.

Análise Espectrográfica de Emissão do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$
Produzido no IPEN.

Compostos	Resultados (%)
B	0,003
Co	0,0045
Sb	0,0045
Cr	0,0045
Ni	0,0045
Cu	0,0015
Si	0,006
Al	0,002
Mn	0,0015
Mg	0.0045
Pb	0.0045
Sn	0.003
Bi	0.0015

5.3 - ARRANJO PARA A IRRADIAÇÃO

Foi projetado e construído um arranjo especial para a irradiação das amostras de pó, que permite um posicionamento adequado da amostra em relação à fonte. Todas as amostras foram irradiadas no ar em condições de equilíbrio eletrônico.

Esse arranjo consiste de um suporte de alumínio de 20 cm de altura, uma placa de Lucite de 3 cm de largura, 5 cm de altura, e 0,5 cm de espessura, papel alumínio e um pedaço de cartão de 3x5cm. A amostra de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ em pó envolta em papel alumínio é colocada entre o papelão e a placa de Lucite, como se fosse um sanduíche, o qual é fixado no suporte de alumínio. A metade da placa de Lucite deve estar a uma altura de 10 cm da base do suporte. O arranjo é mostrado na figura 5.1.

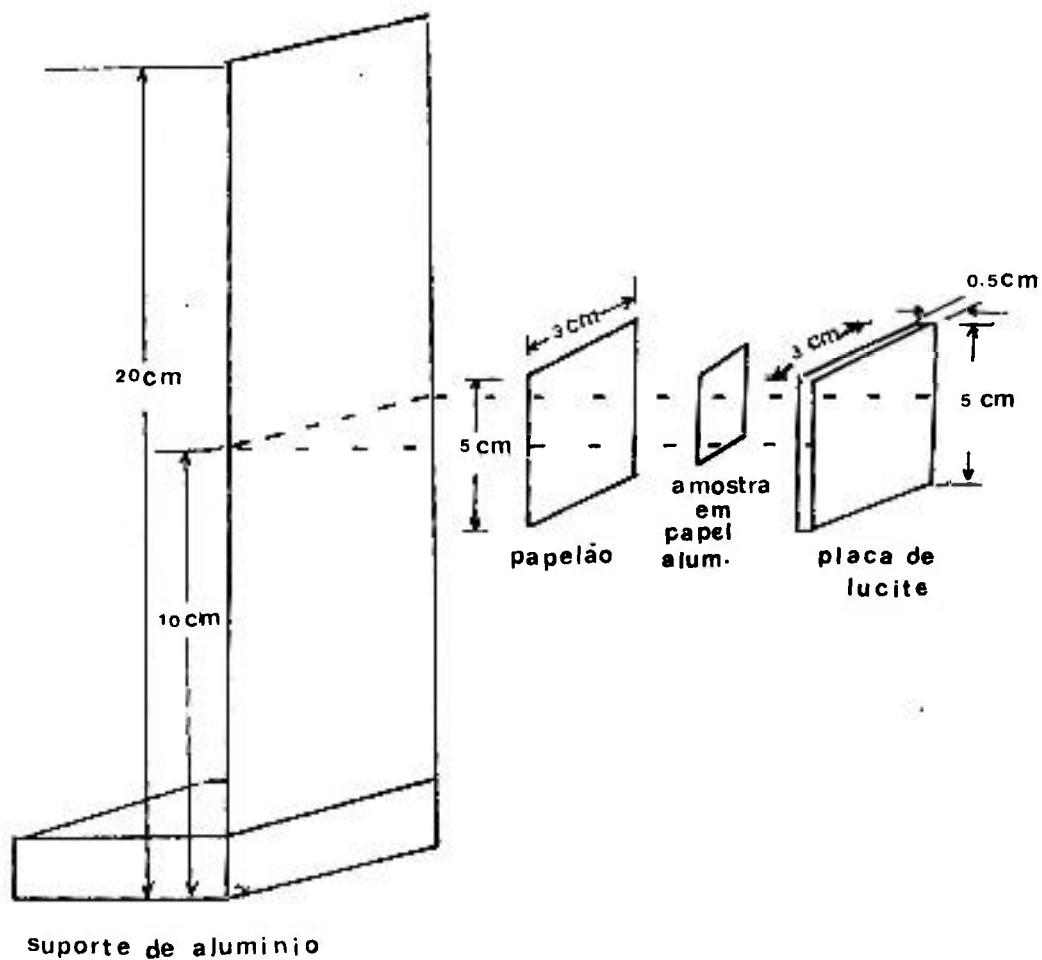


Fig. 5.1 - Arranjo para irradiação da amostra de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ na fonte panorâmica de ^{60}Co . (atividade 185TBq).

5.4 - SISTEMA DE IRRADIAÇÃO

Para a irradiação das amostras foram utilizadas duas fontes de ^{60}Co . Para as doses entre 10 e 10^2Gy foi utilizada uma fonte de 8,68 TBq pertencente ao Laboratório de Calibração de Instrumentos do Serviço de Calibração e Dosimetria (SPD). Para as doses entre de 10^3 a 10^5Gy foi utilizada uma fonte panorâmica (Japão) de 185 TBq pertencente à Coordenadoria de Aplicações na Engenharia e Indústria (GE).

5.5 - SISTEMA LEITOR TERMOLUMINESCENTE.

As medidas TL foram realizadas usando - se um leitor Harshaw 2000 A+B - EUA com características iguais às descritas no item 3.3.

As condições de operação do aparelho foram:

- HV = 550 volts
- Taxa de aquecimento = $10^{\circ}\text{C} \times \text{s}^{-1}$
- Intervalo de integração = 175 a 310°C
- Tempo de integração = 32 s
- Fluxo de N_2 = 2 l/min.

Para as leituras TL foi utilizada uma máscara de papelão com um orifício central para diminuir a intensidade TL para as amostras irradiadas com doses altas. A quantidade de pó utilizada foi de 0,0085 g para cada leitura. Essa massa é correspondente à metade da massa fornecida pelo dosador.

5.6 - ESPECTRÔMETRO RPE

As leituras do sinal RPE do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ foram realizadas com o equipamento modelo JES-ME-3 da Jeol, (Japão), com características iguais às descritas no ítem 2.4.

O porta-amostras utilizado foi um tubo capilar de vidro e de quartzo.

Uma amostra de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ com 0,1% mol Dy submetida a 10^5Gy de radiação gama foi colocada no tubo capilar, e utilizada para identificar o sinal RPE do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ bem como estabelecer as condições de operação do equipamento.

As condições de operação do equipamento foram, então, fixadas:

- Campo Magnético = 3344 ± 50 G
- Temperatura = Ambiente
- Ganho = 5×100
- Resposta = 0,3 s
- Mod. de campo magnético = $0,5 \times 1$ G
- Potência de microondas = 0,4 mW

Essas condições foram mantidas para as medidas das amostras irradiadas no intervalo de dose estudado e para todas as concentrações de dopante estudadas.

5.6.1 - PADRÃO DE MANGANÊS

Para a localização do sinal RPE do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, uma amostra de $\text{MgO}:\text{Mn}$ foi utilizada como padrão. O espectro do Mn apresenta seis sinais RPE, o intervalo entre os 3^o e 4^o sinais é de $86,9 \pm 0,1$ gauss. É nesse intervalo que se situa o sinal RPE do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$. O espectro RPE do Mn^{2+} em MgO é mostrado na figura 5.2.



Fig. 5.2 - Espectro RPE do Mn^{2+} .
abscissa: campo magnético
ordenada: intensidade do sinal RPE.

5.7 - LEITURA DAS AMOSTRAS

Após a irradiação das amostras foram realizadas as leituras TL e RPE. Para as leituras TL foi utilizado um dosador para garantir que todas as leituras fossem realizadas com a mesma quantidade de pó. A técnica TL é destrutiva e portanto após a leitura, o pó foi tratado para ser reutilizado. Para a leitura RPE, o pó foi separado em pequenos lotes de 0,470g. A técnica RPE não é destrutiva podendo ser realizadas quantas leituras do sinal RPE forem necessárias, dentro do intervalo de tempo aceitável do decaimento térmico do sinal à temperatura ambiente.

5.8 - TRATAMENTO DOS DADOS

As barras de erro utilizadas nos dados da TL consistem no desvio padrão da média de cinco leituras. Para doses baixas de radiação gama esse desvio é de 7% e para doses altas o desvio é 3%. Para as leituras de RPE, o erro é de 7% e é relativo aos componentes eletrônicos do espectrômetro RPE.

5.9 - TRATAMENTO TÉRMICO PÓS-IRRADIAÇÃO.

Foi estudado o decaimento do sinal RPE e da resposta TL mediante diferentes tratamentos térmicos pós-irradiação. Os tratamentos estudados foram 100°C/15min., 400°C/1h, 600°C/1h. Essas temperaturas estão relacionadas com os defeitos responsáveis pelos picos TL.

Duas amostras com 0,1% mol Dy receberam doses de 10^3 e 10^5 Gy de radiação gama e todas as medidas foram realizadas um dia após a irradiação.

CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. - O SINAL RPE DO $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$

O sinal RPE do CaSO_4 puro e dopado com 0,1% mol Dy para uma dose de 10^5Gy é mostrado na figura 6.1.

Este sinal está localizado entre os 3^o e 4^o sinais do padrão. O sinal observado é bem definido e distinto dos sinais apresentados pelo padrão. Para todo o intervalo de doses estudado, a posição do sinal em relação ao padrão se repete; no entanto pequenas alterações no formato do sinal são observadas. Isto acontece, também, quando a concentração do dopante é variada. Muitos defeitos e centros diferentes contribuem para a obtenção do sinal RPE e cada defeito se comporta de maneira diferente com o aumento da dose de radiação gama. Por esse motivo tantas alterações são observadas.

A amostra sem dopante apresenta uma alteração na região II do sinal, para todas as doses. A região I conserva sempre a mesma distância em relação ao 3^o sinal do Mn (12,4 cm), e por este motivo foi escolhida para as medidas.

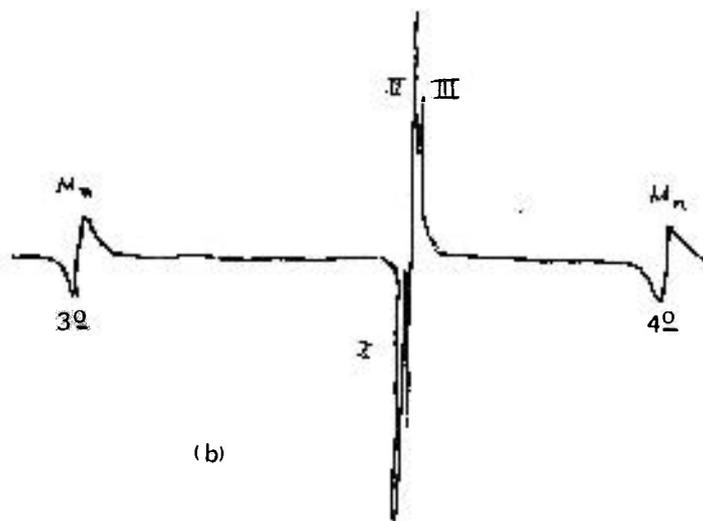
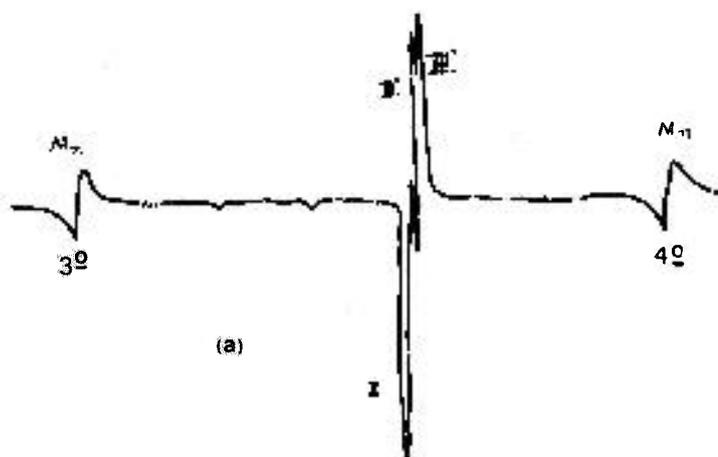


Fig.6.1 - Sinal RPE do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$: (a) sem dopante
 (b) com 0,1%mol Dy.

6.1.1 - VARIACÃO DO SINAL RPE COM A CONCENTRAÇÃO DE Dy

A variação do sinal RPE do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ em função da concentração de dopante entre 0,05 e 1,0% mol Dy, é mostrada na figura 6.2 para amostras submetidas a uma dose de 10^5Gy . O comportamento da curva se repete para todo o intervalo de dose estudado neste trabalho. Este comportamento sugere que a concentração de Dy que apresenta maior sensibilidade RPE é 0,1% mol; sendo assim, esta concentração foi escolhida para os demais estudos. A curva mostra ainda que existe uma tendência de saturação da amplitude do sinal para concentrações acima de 0,5% mol Dy.

Como já foi mencionado no item 4.2, o disprósio é o responsável pela formação da vacância V_{Ca} que por sua vez influencia o espectro RPE. Podemos notar pela curva que a amostra sem dopante apresenta um sinal RPE menor do que as outras amostras. Esse sinal é causado por outros defeitos que não contribuem para a formação da vacância V_{Ca} .

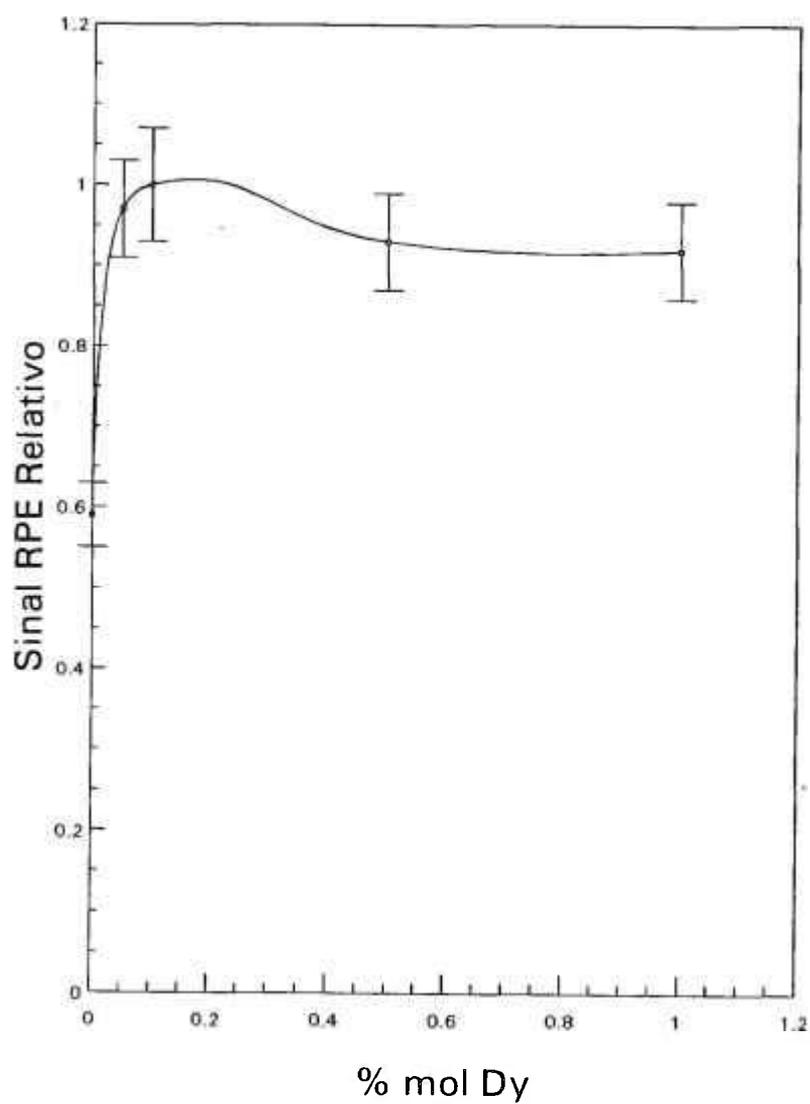


Fig.6.2 - Sinal RPE relativo do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ em função da concentração de Dy.

6.1.2 - CURVA DE CALIBRAÇÃO

A variação do sinal RPE do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ em função da dose absorvida no ar, de radiação gama, é mostrada na figura 6.3. No intervalo de dose entre 10 e 10^3 Gy, observa-se que o comportamento da curva é linear, o que favorece a sua aplicação em dosimetria. Acima deste valor a curva apresenta uma saturação.

6.1.3 - LIMITE MÍNIMO DE DETECÇÃO

A partir dos dados obtidos foi possível determinar o limite mínimo de detecção: $S_{\text{min.}} = 3 \times 0,02 = 0,06$.

A dose absorvida correspondente a esse sinal é 80 Gy.

6.1.4 - TRATAMENTO TÉRMICO DE REUTILIZAÇÃO

O decaimento do sinal RPE mediante diferentes tratamentos térmicos é mostrado na figura 6.4. Pode-se observar que o sinal RPE só é totalmente eliminado com o tratamento térmico de $600^\circ\text{C}/1\text{h}$, sendo assim considerada a temperatura e o tempo de tratamento ideais para eliminar o sinal RPE do material e tratá-lo para reutilização.

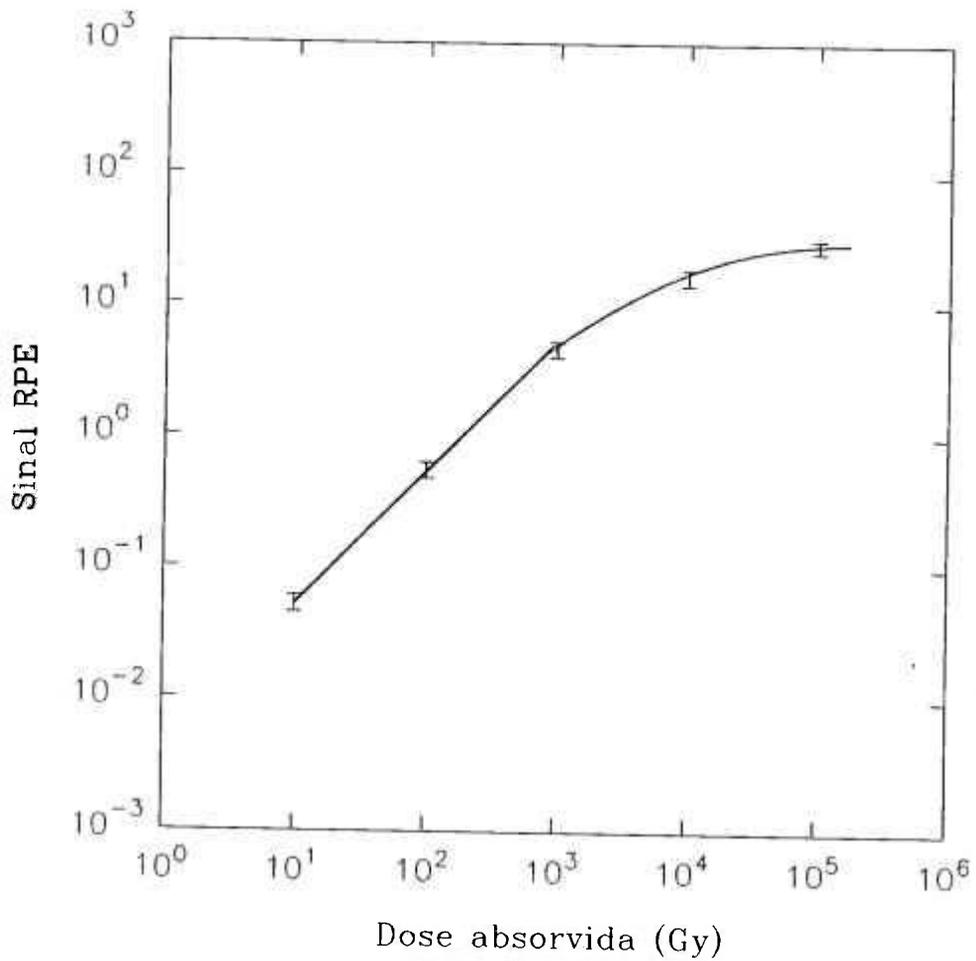


Fig.6.3 - Sinal RPE do CaSO₄:Dy em função da dose absorvida.



Fig.6.4 - Decaimento do sinal RPE do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ (0,1% mol Dy) mediante diferentes tratamentos térmicos.

6.1.5 - DECAIMENTO TÉRMICO

O decaimento térmico do sinal RPE à temperatura ambiente é mostrado na figura 6.5.

Para a obtenção dessa curva foi utilizada uma amostra com 0,1% mol Dy, submetida a uma dose de 10^4 Gy. O comportamento do sinal foi observado durante 90 dias e apresentou um decaimento de 4%. Para o caso do CaSO_4 :Dy ser utilizado como um dosímetro de radiação gama pela técnica RPE, verificou-se que o período de uma semana é suficiente para a irradiação, trânsito e leitura do dosímetro, o que corresponde a um decaimento de aproximadamente 2% do sinal.

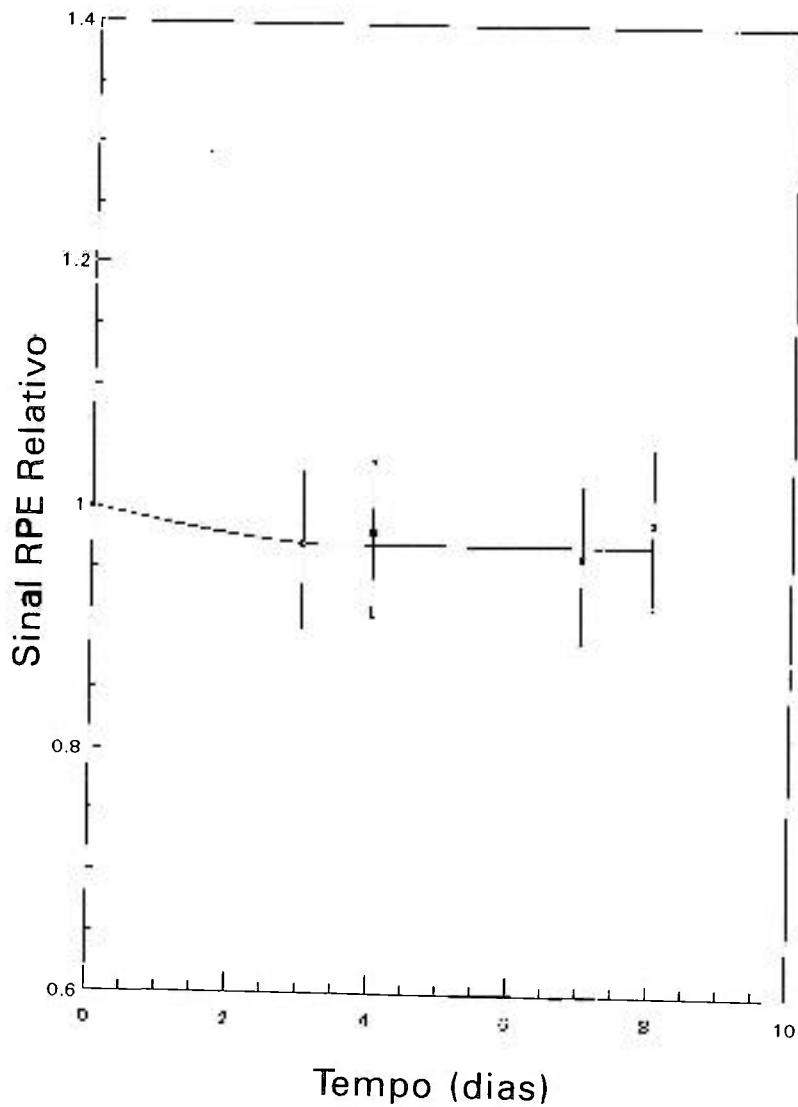


Fig.6.5 - Decaimento térmico do sinal RPE do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$

6.1.6 - OBTENÇÃO DA CONSTANTE g

O valor da constante g para a amostra de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ (0,1% mol), com uma dose de 10^3Gy , foi calculado segundo o método descrito no ítem 5.6.2. Foi obtido $g = 2,0037$.

6.1.7 - VARIAÇÃO DO SINAL RPE COM A TAXA DE DOSE

Foi estudada a variação do sinal RPE do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ (0,1% mol) em função da taxa de dose de radiação gama. Observa-se uma flutuação acentuada do sinal RPE devido ao erro na calibração da taxa de dose da fonte de ^{60}Co utilizada. Apesar disso não foi observada variação no sinal RPE da amostra para taxas de dose entre 1757 Gy/h e 576 Gy/h.

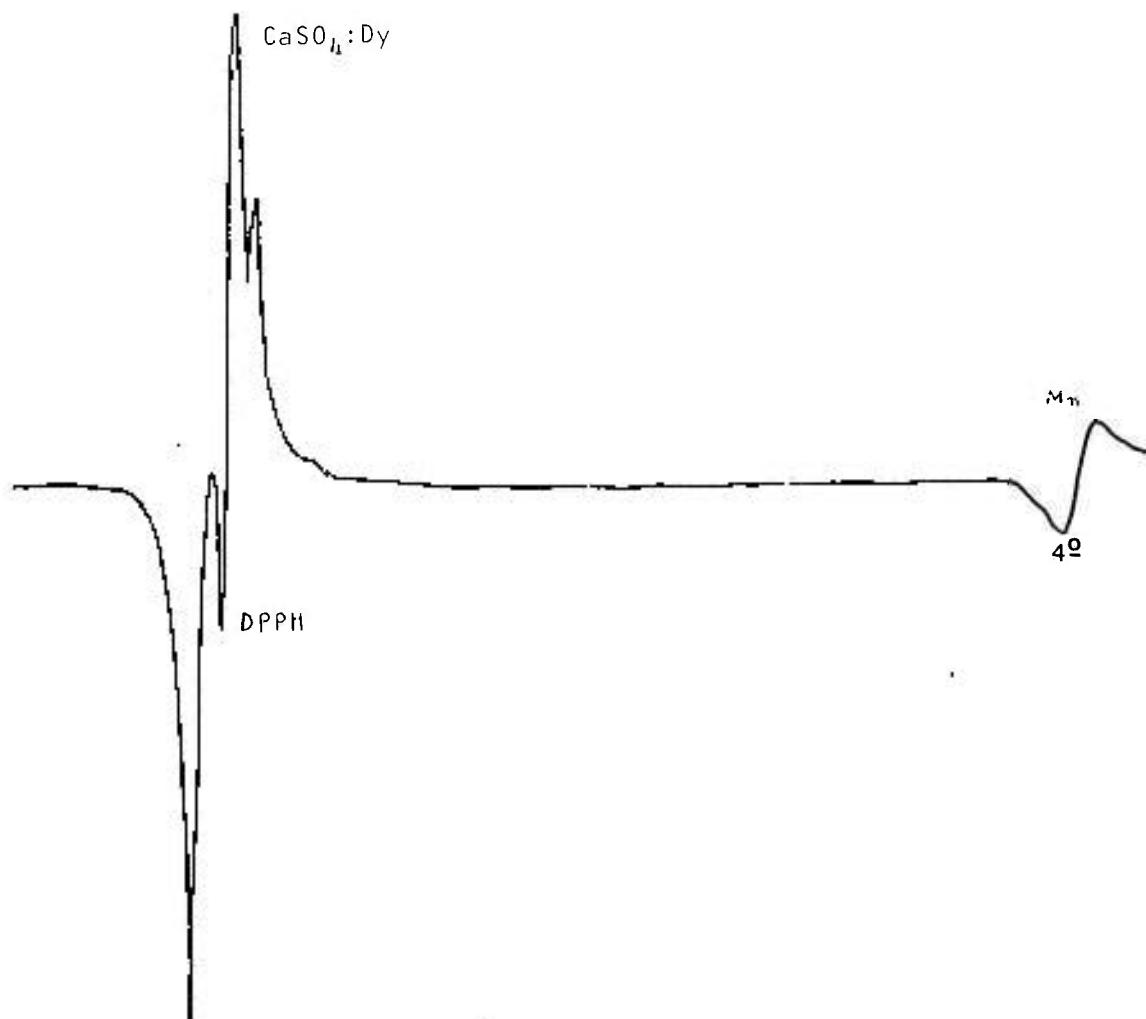


Fig.6.6 - Sinais RPE do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, do Mn e do DPPH utilizados para obtenção da constante g.

6.2 - TERMOLUMINESCÊNCIA

6.2.1 - CURVA DE EMISSÃO

A curva de emissão TL do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ para a dose de 10^4Gy de radiação gama é mostrada na figura 6.7. Observamos que apesar da dose alta, a posição dos picos principais não se altera. O pico 1 está a 150°C e o pico 2 está a 200°C , de acordo com a figura 4.4.

6.2.2 - VARIACÃO DA RESPOSTA TL COM A CONCENTRAÇÃO DE Dy.

A variação da resposta TL com a concentração de Dy, no intervalo de 0 a 1,0% mol é mostrada na figura 6.8 (a), para uma dose de 10^5Gy (dose alta), e na figura 6.8 (b) para uma dose de 100mR (dose baixa).

Observa-se que, em ambos os casos, a concentração ótima é de 0,1% mol Dy, o que concorda com os valores encontrados na literatura.^[19]

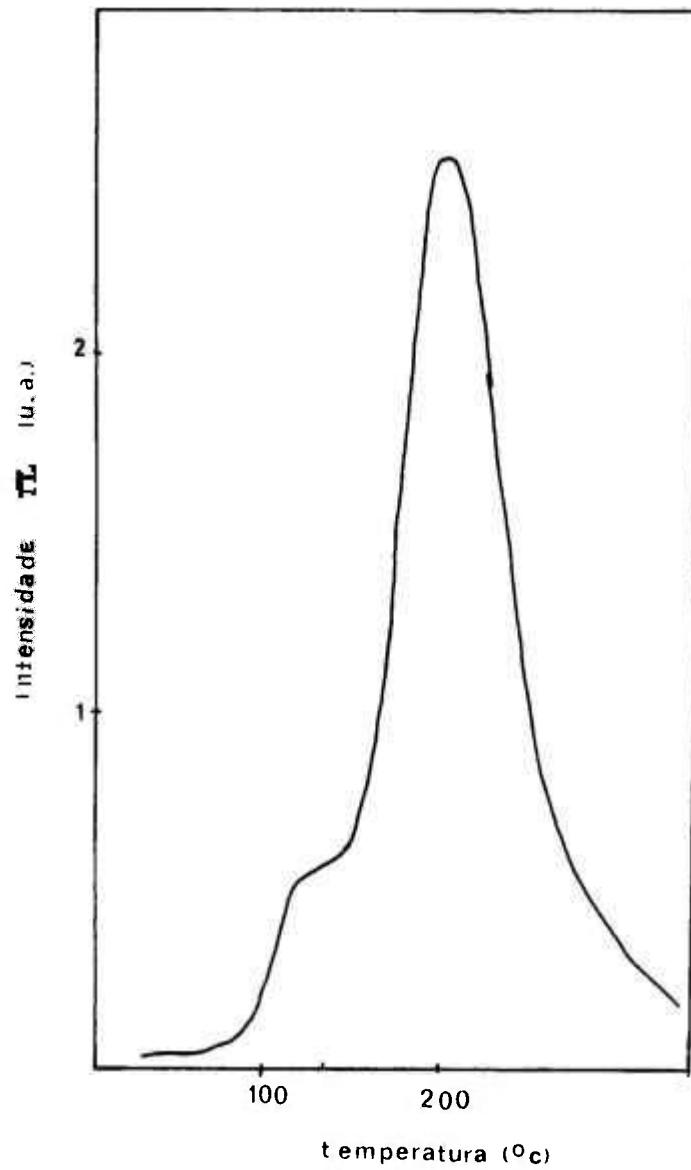


Fig.6.7 - Curva de emissão TL do CaSO₄:Dy (10⁵Gy).

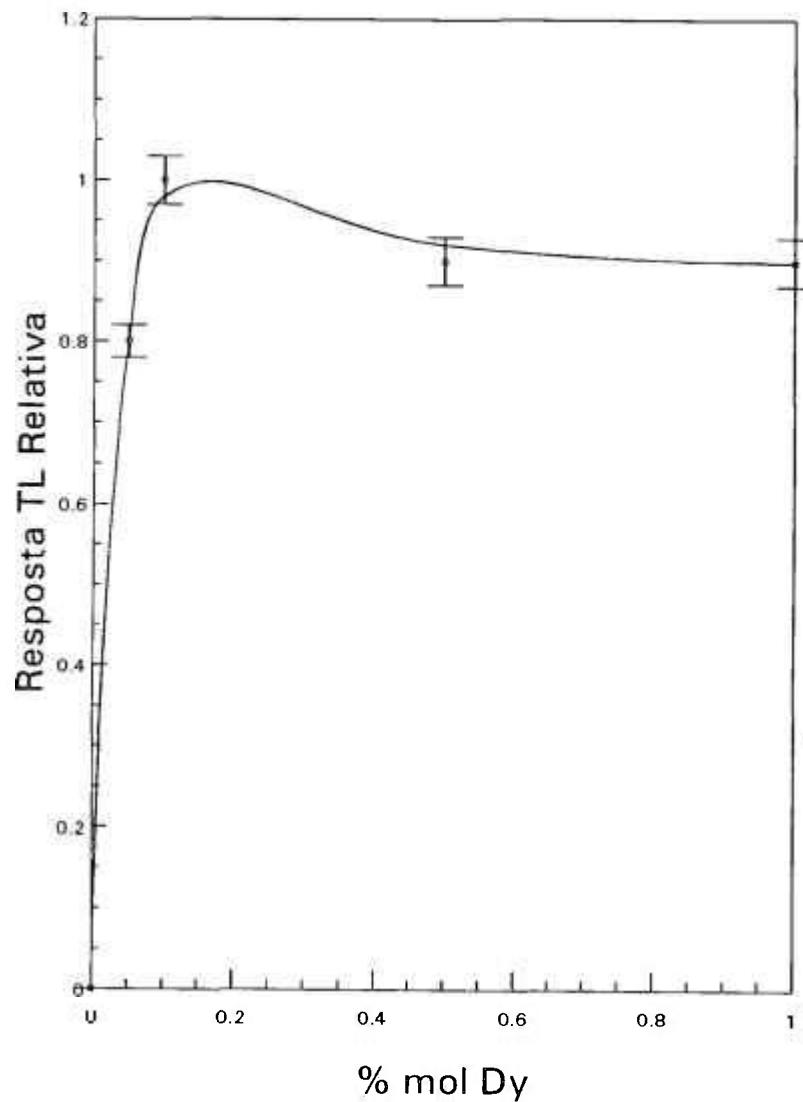


Fig.6.8 (a) - Resposta TL em função da concentração de Dy:
(10^5 Gy) .

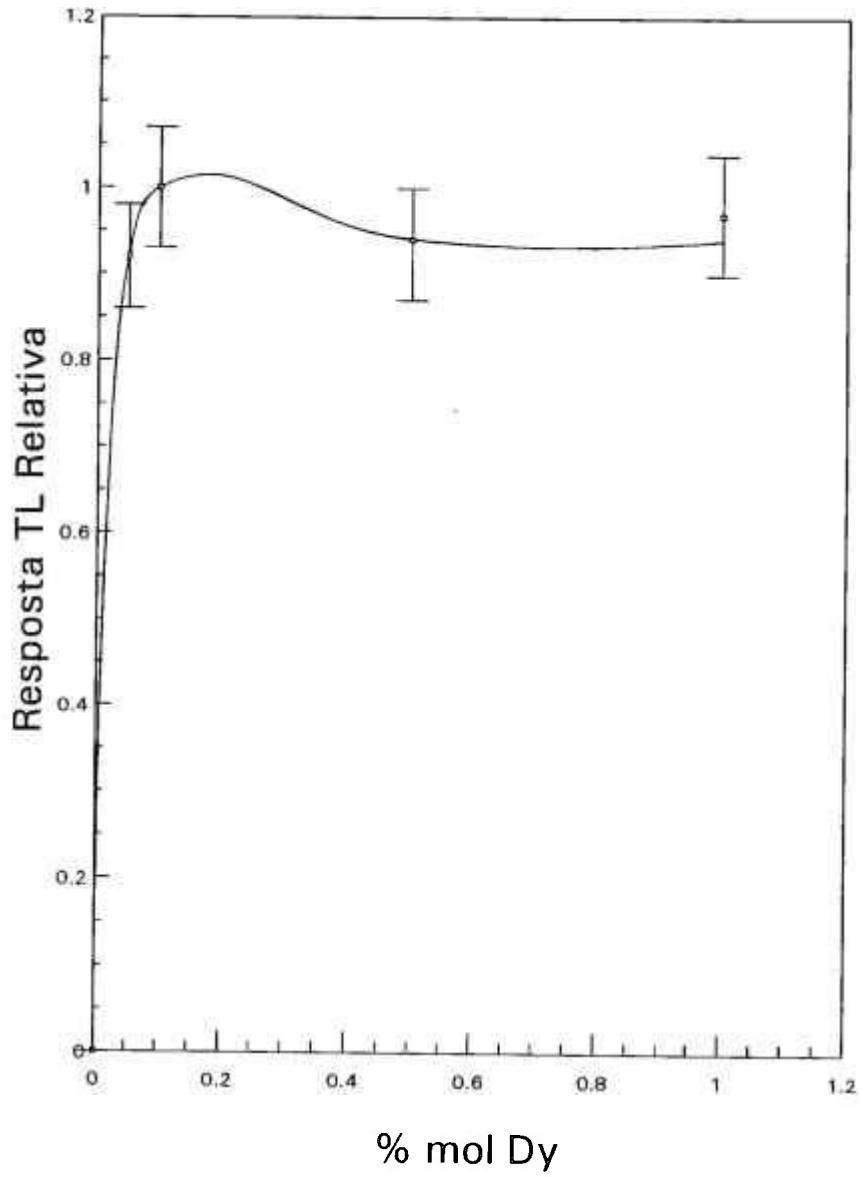


Fig.6.8 - (b) - Resposta TL em função da concentração de Dy.
(100mR).

6.2.3 - TRATAMENTO TÉRMICO

O decaimento térmico da resposta TL mediante diferentes tratamentos térmicos é mostrado na tabela 6.1, para uma amostra com 0,1% mol Dy para uma dose de 10^4 Gy. Observa-se que a temperatura de tratamento ideal para a reutilização do material é de $600^{\circ}\text{C}/1\text{h}$.

Decaimento da resposta TL mediante diferentes tratamentos térmicos.

Resposta TL para a amostra sem tratamento térmico: 34,2nC.

Tratamentos térmicos	Resposta TL
	(nC)
$100^{\circ}\text{C}/15\text{m}$	26,62
$400^{\circ}\text{C}/1\text{h}$.	0,652
$600^{\circ}\text{C}/1\text{h}$.	0

6.2.4 - VARIAÇÃO COM A TAXA DE DOSE

Não foi observada qualquer alteração na resposta TL do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ para taxas de doses de radiação gama do ^{60}Co entre 1757 Gy/h e 576 Gy/h.

6.2.5 - CURVA DE CALIBRAÇÃO

A curva da resposta TL em função da dose de radiação gama é mostrada na figura 6.9.

Como pode ser observado, essa região de doses estudada já se encontra na região de supralinearidade da resposta TL do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$.

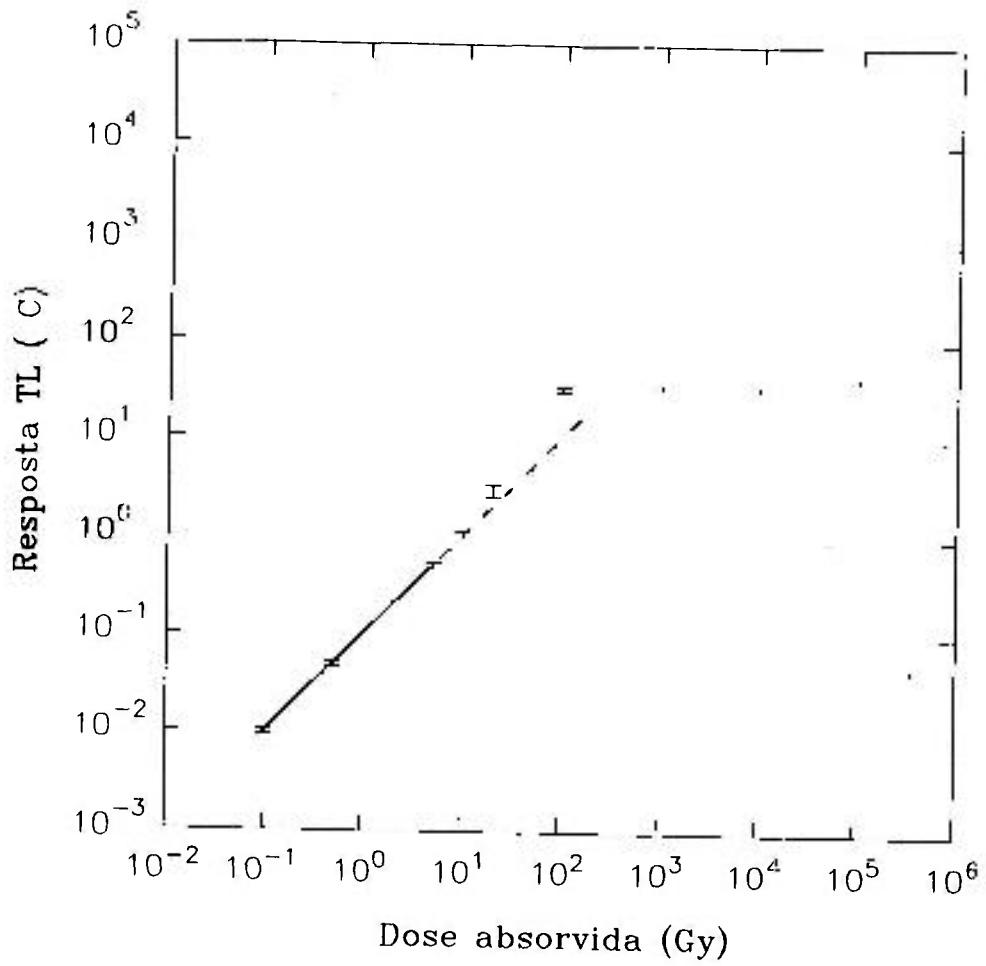


Fig. 6.9 - Resposta TL em função da dose de radiação gama do ⁶⁰Co.

CONCLUSÕES

O $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ foi submetido a testes de avaliação de seu desempenho para aplicação na dosimetria de doses altas para radiação gama pelos métodos de ressonância paramagnética eletrônica e termoluminescência.

Os resultados obtidos nos levam às seguintes conclusões:

1) Quanto ao método de ressonância paramagnética eletrônica:

- O $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ apresenta um sinal RPE característico e bem definido com valor da constante $g = 2,0037$.
- A amplitude da resposta RPE é máxima para uma concentração de 0,1% mol de Dy.
- A amplitude do sinal RPE se mantém estável, apresentando, em condições de armazenamento adequado, um decaimento de 4% em um período de 90 dias.
- O sinal RPE não apresenta dependência com a taxa de dose entre 1757 e 576 Gy/h que é um intervalo de taxa de dose típico dos irradiadores industriais.
- A amplitude do sinal RPE em função da dose apresenta um largo intervalo de linearidade entre 10 e 10^3 Gy de radiação gama do ^{60}Co .

2) Quanto à termoluminescência

- O $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ mantém todas as suas propriedades dosimétricas quando submetido a doses de radiação gama entre 10 e 10^5 Gy porém, a curva de resposta em função da dose, no intervalo estudado, já se encontra na região de supralinearidade.

Com base nos resultados obtidos podemos dizer que o $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ e a técnica de ressonância paramagnética eletrônica são adequados para aplicação na dosimetria de feixes para irradiação industrial, necessitando apenas de um estudo da dependência energética do sinal.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CUDA, J. & MCKINNON, R.G. & BAKER, P. Gamma Irradiators *Rad Prot. Manag.*, 24 (1): 33-42, 1989.
2. LAKSHMANAN, A.R. & BHATT, R.C. High-level gamma-ray dosimetry using common TLD phosphor. *Phys. Med. Biol.*, 24 (6): 1267, 1979.6
3. MCMILLAN, J.A. *Paramagnetismo Eletrônico* - Madrid Ed. Eva V. Chesneau, 1975.
4. ATHERTON, N.M. *Electron Spin Resonance-Theory and applications* New York John Wiley e Sons Inc, 1973.
5. BERSOHN, M. & BAIRD, J.C. *An Introduction to Electro Paramagnetic Resonance.* New York W.A Benjamin, 1966.
6. JEOL *MANUAL DO ESPECTROFOTÔMETRO RPE MODELO ME-03*, p.38 Tokio - Japão.
7. PAKE, G.E. "Paramagnetic resonance , an introductory monograph" New York, W. A. Benjamin, INC, 1962.
8. Ikeya, M. Electron Spin Resonance Dosimetry. in: Mahesh, K.; Vij, D.R., eds. *Techniques of Radiation Dosimetry* India Wiley Eastern Limited, 1985 cap.15.

9. KITTEL, C. *Introduction to solid state physics* New York
John Wiley e Sons, 1967.
10. ASCROFT, N.W. & MERMIN, N.D. *Solid State Physics*, Orlando,
Flórida Rinehart and Winston, 1976.
11. HOROWITZ, Y.S. *Thermoluminescence and thermoluminescent
Dosimetry*, flórida, PCRC Press, 1984. v.1
12. MORGAN M.D. "Thermoluminescent Mechanisms of Gamma Irradiated
Calcium Sulfate With Dysprosium" - Master Theses, UMI, 1986.
13. LIMA, J.F. "Mecanismo de Termoluminescência da Calcita" -
São Paulo, 1991. (Tese de Doutorado, Universidade de São
Paulo).
14. CAMPOS, L.L. Determination of Tl parameters of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$
produced at Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
(IPEN). *Appl. Radiat. Isot.*, 39 (3): 233-6, 1988.
15. MORGAN, M.D. & STOEBE, T.G. Role of Dy in the
thermoluminescence of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ *Rad. Prot. Dosim.*, 33: 31-3,
1990.
16. WATANABE, K. Properties of a $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ phosphor under vacuum
ultraviolet excitation. *Phys. Rev.*, 83: 785-91, 1951.
17. NAMBI, K.S.V. "Thermoluminescence: Its Understanding and
Applications - São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1977.
(IEA-Inf. 54).

18. LAKSHMANAN A.R & BHATT,B.C. TL sensitivity of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ to alpha and gamma radiations-dependence on Dy concentration. *Rad. Prot. Dosim.*, 25 (1): 34-5, 1988.
19. MORGAN,M.D. & STOEBE,T.G Thermoluminescent mechanism in $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ single crystal. *Rad. Prot. Dosim.*, 17: 455-8, 1986.
20. LAS,W.L. & MATTHEUS,R.J. & STOEBE,T.G. Mechanisms for thermoluminescence in MgO and CaSO_4 . *Nucl. Instrum Methods* 175: 1-3, 1990.
- 21 HUZIMURA,R. ESR studies of radical ion centers in irradiated CaSO_4 . *Japan J. Appl. Phys.*, 18: 2031-2, 1979.
22. SHIH,H.L. & PIN,C.H., Manganese activation of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ *Health Physics*, 58 (1): 65-72, 1990.
23. CAMPOS,L.L. Preparation of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ TL Single Crystals *J Lumin.*,28: 481-3, 1983.
24. TAKEDA,T.J. ESR: Dating and Dosimetry. *Phys. Soc. Japan.* 23: 1321-41, 1967.
25. IKEYA,M. & Itoh,N Properties of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ (Mn) Powder for Thermoluminescence dosimeter. *j.Nuc. Sci. Tech.*, 6: 132-7, 1969.

26. NAMBY, K.S.V. & BAPAT, V.N. & GANGULY, J., Termoluminescence of CaSO_4 :Dy doped with rare earths. *J. Phys. C.: Solid State Phys.*, 7: 4403-15, 1974.
27. NAMBY, K.S.V. *Proc. 5th. Int. Conf. Lumin. Dosim., São Paulo, Brasil*, 234-7, 1977.
28. TOWNSEND, P.D. & KELLY, J.C. "Colour Center and Imperfections in Insulators and Semiconductors", London S. University Press, 1973.
29. CAMPOS, L.L. & Lima, M.F. Dosimetric properties of CaSO_4 :Dy teflon pellets produced at IPEN. *Rad. Prot. Dosim.*, 14 (4) 333-5, 1986.
30. SRIVASTAVA, J.K. & SUPE, S.J. Effect of higher temperature treatments on reusability of CaSO_4 :Dy TL phosphor exposed to increasingly high gamma doses. *J. Radioanal Nucl. Chem. Letters* 104 (4): 245-54, 1986.
31. Antonio, J.F.^o & ROSA, L.A.R. & CUNHA, P.G. & TAUHATA, L. Comportamento térmico do dosmetro termoluminescente CaSO_4 :Dy + NaCl. *Cien. e Cult.*, 40 (9): 913-5, 1988.