

BR 8818707

ISSN 0101-3084

CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

**ESTUDOS COMPARATIVOS DE TERMOLUMINESCÊNCIA E
ABSORÇÃO ÓPTICA COM O TLD-100 E O LiF PURO**

Luiz Antonio Ribeiro da Rosa e Linda Viola Ehlin Celdas

PUBLICAÇÃO IPEN 144

JULHO/1988

SÃO PAULO

**ESTUDOS COMPARATIVOS DE TERMOLUMINESCÊNCIA E
ABSORÇÃO ÓPTICA COM O TLD-100 E O LiF PURO**

Luiz Antonio Ribeiro da Rosa e Linda Viola Ehlin Caldas

DEPARTAMENTO DE PROTEÇÃO RADIOLÓGICA

**CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO - BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B24.60

A13.30

**LITHIUM FLUORIDES
ABSORPTION SPECTRA
PHYSICAL RADIATION EFFECTS
THERMOLUMINESCENCE**

IPEN - Doc - 3012

Aprovado para publicação em 25/02/87.

Note: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).

**ESTUDOS COMPARATIVOS DE TERMOLUMINESCÊNCIA
E ABSORÇÃO ÓPTICA COM O TLD-100 E O LiF PURO***

Luiz Antonio Ribeiro da Rosa¹ e Linda V. Ehlin Caldas

RESUMO

Foram realizados estudos de absorção óptica (AO) de monocristais de LiF:Mg,Ti (TLD-100) e LiF puro, expostos à radiação X, $77,4 \text{ C.kg}^{-1}$ ($3 \times 10^5 \text{ R}$), objetivando estabelecer-se relações entre os picos de emissão termoluminescente (TL) exibidos pelo TLD-100 e os defeitos intrínsecos e os causados pela irradiação do material. Observou-se, após um tratamento térmico de todos os monocristais a 280°C durante 15 minutos, o aparecimento de uma banda em 225 nm (banda Z_3) no caso do TLD-100, o que não ocorreu com o LiF puro. Uma correlação entre o pico de emissão TL 5 e a banda de absorção situada em 310 nm foi estabelecida para o TLD-100. Estes resultados concordam com os de outros autores e são explicados.

THERMOLUMINESCENCE AND OPTICAL ABSORPTION COMPARATIVE

STUDIES WITH TLD-100 AND PURE LiF

ABSTRACT

Optical absorption (OA) studies were carried out with LiF:Mg,Ti (TLD-100) and pure LiF exposed to X radiation, 77.4 C.kg^{-1} ($3 \times 10^5 \text{ R}$) with the aim of relating the thermoluminescent (TL) peaks presented by TLD-100 to its intrinsic and irradiation defects. After a 280°C thermal treatment for 15 minutes, an absorption band at 225 nm is observed in the TLD-100 OA spectrum. This band is not observed in the case of pure LiF. A correlation between TL peak 5 and the absorption band at 310 nm is established for TLD-100. These results agree with other publications and are explained.

INTRODUÇÃO

O fluoreto de lítio dopado com aproximadamente 100 ppm de magnésio e 10 ppm de titânio (LiF:Mg,Ti) é um ótimo fósforo termoluminescente (TL) e reúne propriedades que fazem com que este material seja amplamente empregado

* Trabalho apresentado parcialmente na 39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso de Ciência, realizada em Brasília, 1987.

¹ Pesquisador do Instituto de Radioproteção e Dosimetria, RJ.

do na dosimetria das radiações ionizantes, com aplicações industriais e médicas. Em escala comercial o LiF:Mg,Ti é produzido pela HARSHAW CHEMICAL COMPANY (Estados Unidos da América) com o cognome de TLD-100, sendo que este material já alcançou um prestígio tal entre os profissionais de radioproteção e dosimetria, que para muitos deles TLD-100 é sinônimo de dosímetro termoluminescente. A despeito disto, a termoluminescência exibida por este material é ainda um fenômeno complexo, carecendo de explicações congruentes, uma vez que existem diferentes modelos que tentam explicá-la (3,4,10,11,13,14).

Estudos das propriedades de absorção óptica do TLD-100 são importantes para um melhor entendimento do mecanismo termoluminescente do material. Sendo possível um relacionamento dos picos do espectro de absorção óptica do TLD-100 com os picos do seu espectro de emissão TL, poder-se-á determinar uma relação entre a termoluminescência exibida pelo fósforo e os centros de cor nele existentes. Kos e Nink⁽⁷⁾ e Caldas e colaboradores⁽²⁾ já lograram algum êxito em estabelecer várias correlações deste tipo. Contudo, dúvidas ainda persistem. Kos e Nink⁽⁷⁾ não fizeram o uso do TLD-100, mas sim de um LiF:Mg,Ti de fabricação própria.

Um dos primeiros modelos surgidos para explicar a termoluminescência do LiF:Mg,Ti irradiado à temperatura ambiente foi o de Mayhugh⁽¹⁰⁾. Neste modelo as entidades móveis são os elétrons e os buracos. Contudo, Sagastibelza e Alvarez Rivas⁽¹⁴⁾ recentemente propuseram um modelo diferente no qual, como em outros haletos alcalinos, o processo termoluminescente no TLD-100 irradiado à temperatura ambiente é causado pela recombinação de átomos halogênicos intersticiais termicamente liberados das armadilhas com centros de vacância (F, Z_2). Irradiações a baixas temperaturas fornecem um único meio para testar a validade destes modelos, já que a estas temperaturas os processos de difusão estão congelados e, portanto, os átomos intersticiais estão imóveis e, assim, as armadilhas TL causadas pela migração e/ou agregação de entidades intersticiais ou impurezas devem estar ausentes. Uma comparação entre as estruturas das curvas de emissão TL e dos es-

pectros de absorção óptica do TLD-100 irradiado à temperatura do nitrogênio líquido e à temperatura ambiente deve revelar quais os picos de emissão TL que são causados por recombinação de átomos intersticiais em movimento com os centros F.

No presente trabalho foram realizadas medidas de absorção óptica de monocristais de LiF:Mg,Ti (TLD-100), expostos à radiação X à temperatura do nitrogênio líquido e à ambiente, e de monocristais de LiF nominalmente puro, expostos à radiação X à temperatura ambiente, objetivando estabelecer-se relações entre os picos de emissão termoluminescente exibidos pelo TLD-100 e os defeitos intrínsecos e os causados pela irradiação do material.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram estudadas amostras monocristalinas de LiF:Mg,Ti (TLD-100) e LiF puro produzidas pela Harshaw Chemical Company, EUA. Na irradiação das amostras utilizou-se um sistema de raios X (60kV). Os espectros de absorção óptica foram obtidos à temperatura ambiente num espectrofotômetro Cary modelo 118. Na determinação da termoluminescência apresentada pelos monocristais de LiF:Mg,Ti utilizou-se um sistema TL Harshaw 2000 A+B acoplado a um registrador gráfico Hewlett Packard 7035B. Nas irradiações à temperatura do nitrogênio líquido, os monocristais de TLD-100 foram colocados em um recipiente de isopor, preenchido com nitrogênio líquido. As amostras de TLD-100 antes da irradiação foram submetidas a um tratamento térmico de 400°C durante 1 hora. No caso do LiF puro o pré-recozimento empregado foi de 500°C durante 15 minutos, conforme a recomendação de Vaughan e Miller⁽¹⁵⁾, comprovada por Caldas⁽¹⁾.

RESULTADOS

Na figura 1 são mostrados o espectro de absorção óptica do TLD-100, exposto à radiação X, 77,4 C.kg⁻¹ (3×10^5 R), à temperatura ambiente, e o espectro de absorção óptica do mesmo material, irradiado com igual exposição

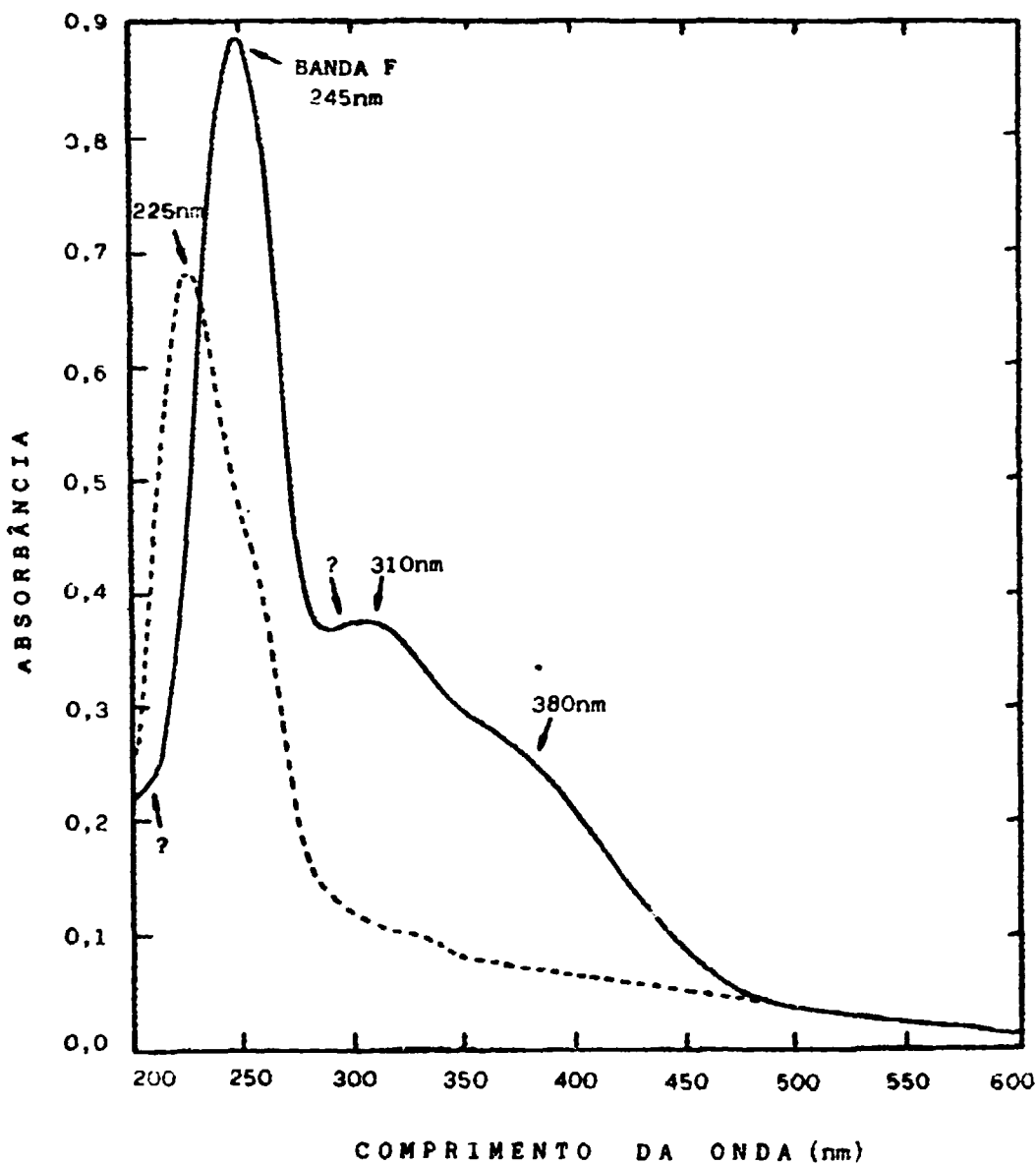


FIGURA 1. ESPECTROS DE ABSORÇÃO ÓPTICA DO TLD-100. (—) MATERIAL EXPOSTO À RADIAÇÃO X, $77,4 \text{ C.kg}^{-1}$ ($3 \times 10^5 \text{ R}$), À TEMPERATURA AMBIENTE. (--) MATERIAL EXPOSTO À RADIAÇÃO X, $77,4 \text{ C.kg}^{-1}$ ($3 \times 10^5 \text{ R}$), À TEMPERATURA AMBIENTE E PÓS-TRATADO A 280°C DURANTE 15 MINUTOS.

à temperatura ambiente, porém submetido a um pós-tratamento térmico de 280°C durante 15 minutos. No espectro de absorção óptica do material não pós-tratado é possível se observar claramente a presença de três bandas de absorção localizadas em 380, 310 e 245 nm (banda F). Adicionalmente é sugerida a existência de mais de duas bandas de absorção em torno de 210 nm e entre 275 e 300 nm. Após um tratamento do material à temperatura de 280°C durante 15 minutos, a forma do seu espectro muda radicalmente, surgindo uma banda de absorção em 225 nm. As bandas de absorção óptica situadas em 310 e 380 nm desaparecem. A banda de absorção óptica localizada em 245nm não é totalmente destruída.

Na figura 2 são mostrados o espectro de absorção óptica do LiF puro, submetido a uma exposição à radiação X de 77,4 C.kg⁻¹ (3×10^5 R), a temperatura ambiente, e o espectro de absorção óptica do mesmo material, irradiado com igual exposição à temperatura ambiente, porém submetido a um pós-tratamento térmico de 280°C durante 15 minutos. Ambos os espectros apresentam uma única banda de absorção de 245 nm, embora no caso do material pós-tratado esta banda pareça estar sobreposta a outra localizada próxima de 280 nm.

Na figura 3 são mostrados o espectro de absorção óptica do TLD-100, exposto à radiação X, 77,4 C.kg⁻¹ (3×10^5 R), à temperatura ambiente, e o espectro de absorção óptica do mesmo material, irradiado com igual exposição à temperatura do nitrogênio líquido. Observa-se uma redução considerável na banda de absorção óptica situada em 245 nm, no caso do espectro do material irradiado à temperatura do nitrogênio líquido. Entretanto, parece que a banda de absorção óptica localizada em 310 nm não sofre uma redução importante, se é que sofre alguma, principalmente considerando-se em primeiro lugar o desaparecimento de uma possível banda de absorção óptica entre 275 e 300nm do espectro do material irradiado à temperatura do nitrogênio líquido e também uma menor influência da banda F na posição da banda de 310 nm.

Na figura 4 são mostradas as curvas de emissão termoluminescente do

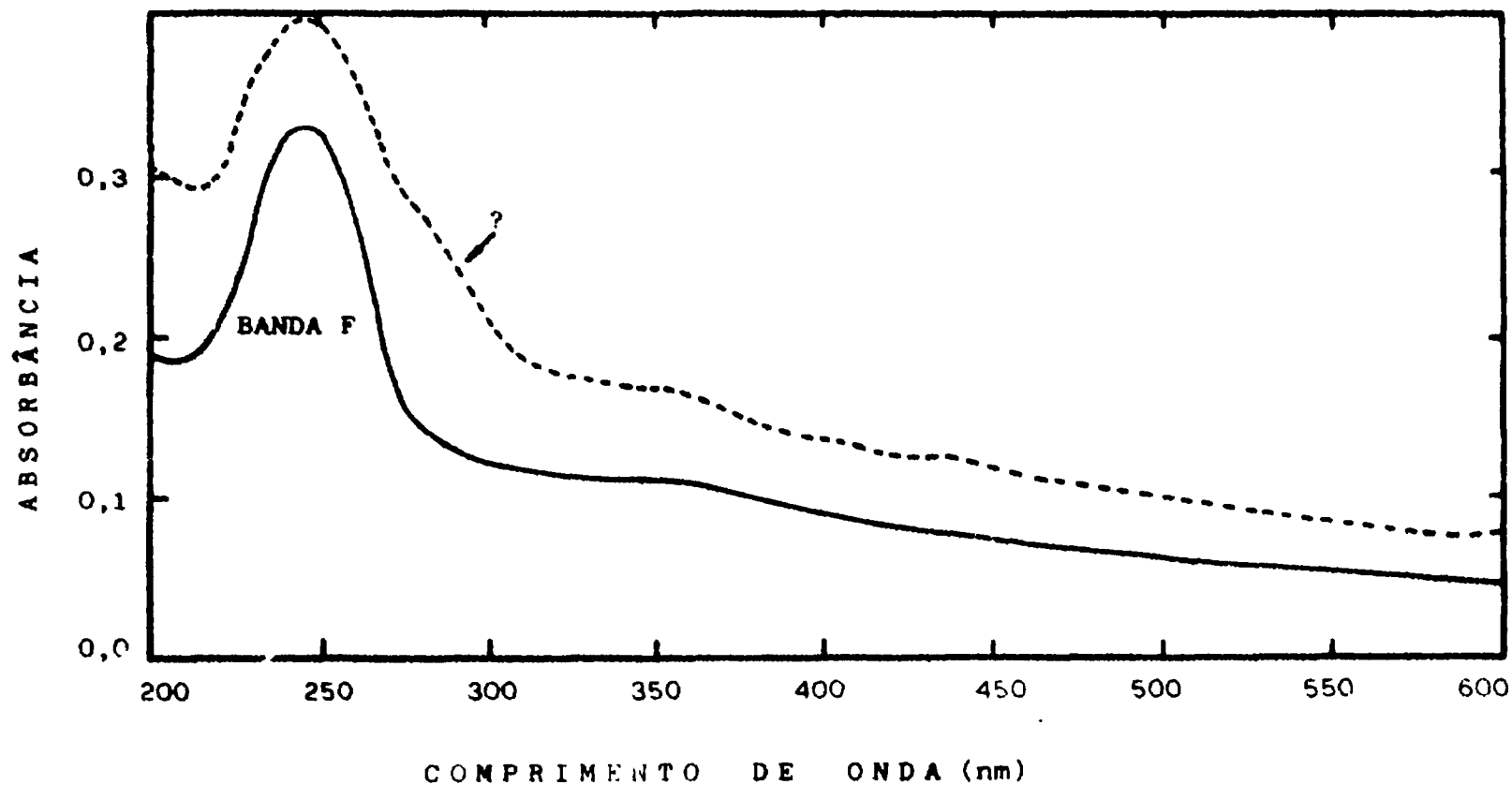


FIGURA 2. ESPECTROS DE ABSORÇÃO ÓPTICA DO LIF PURO. (—) MATERIAL EXPOSTO À RADIAÇÃO X, $77,4 \text{ C.kg}^{-1} (3 \times 10^5 \text{ R})$, À TEMPERATURA AMBIENTE. (--) MATERIAL EXPOSTO À RADIAÇÃO X, $77,4 \text{ C.kg}^{-1} (3 \times 10^5 \text{ R})$, À TEMPERATURA AMBIENTE E PÓS-TRATADO A 280°C DURANTE 15 MINUTOS.

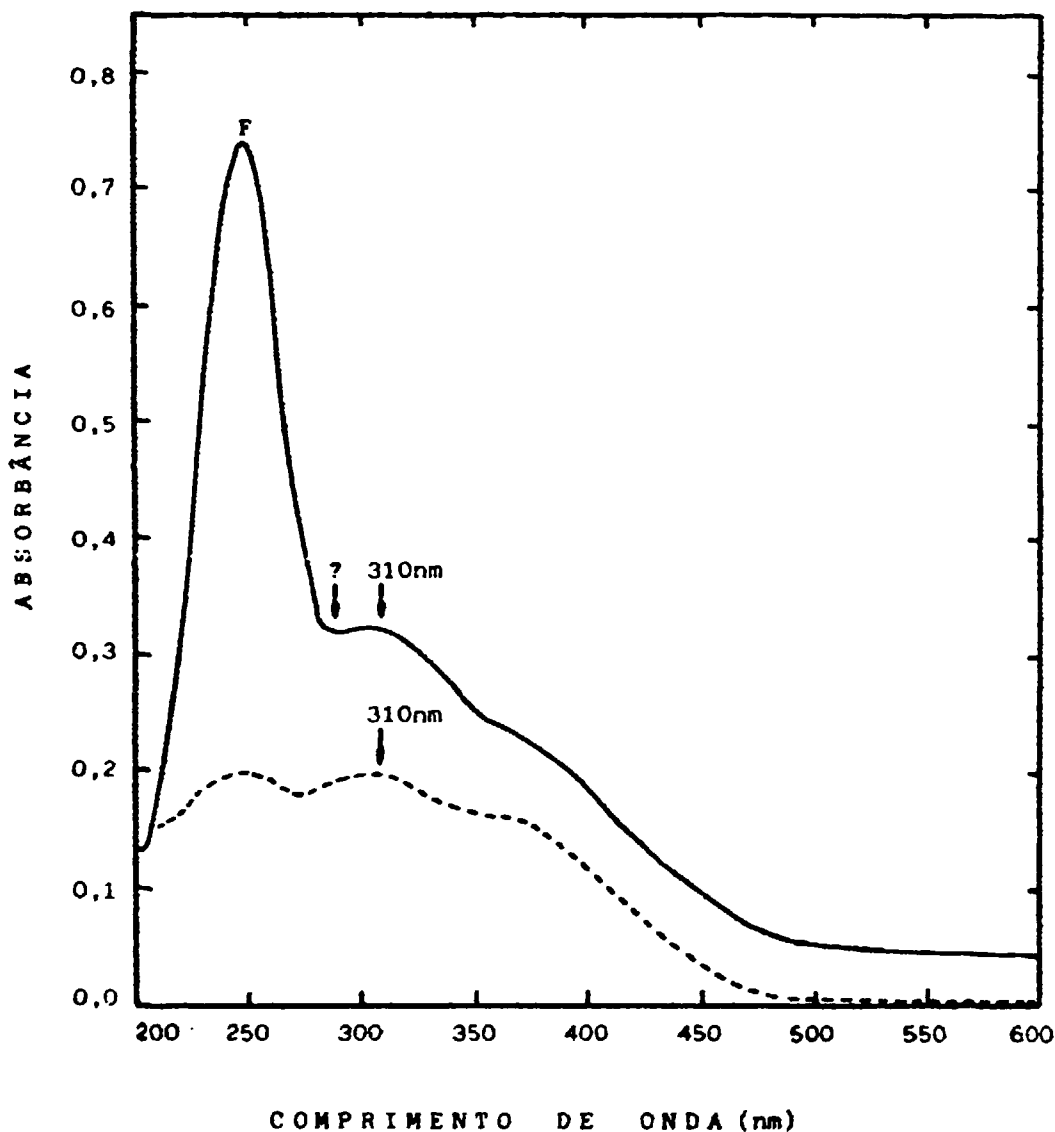


FIGURA 3. ESPECTROS DE ABSORÇÃO ÓPTICA DO TLD-100. (—) MATERIAL EXPOSTO À RADIAÇÃO X, $77,4 \text{ C.kg}^{-1}$ ($3 \times 10^5 \text{ R}$), À TEMPERATURA AMBIENTE. (--) MATERIAL EXPOSTO À RADIAÇÃO X, $77,4 \text{ C.kg}^{-1}$ ($3 \times 10^5 \text{ R}$), À TEMPERATURA DO NITROGÊNIO LÍQUIDO. MEDIDAS REALIZADAS À TEMPERATURA AMBIENTE.

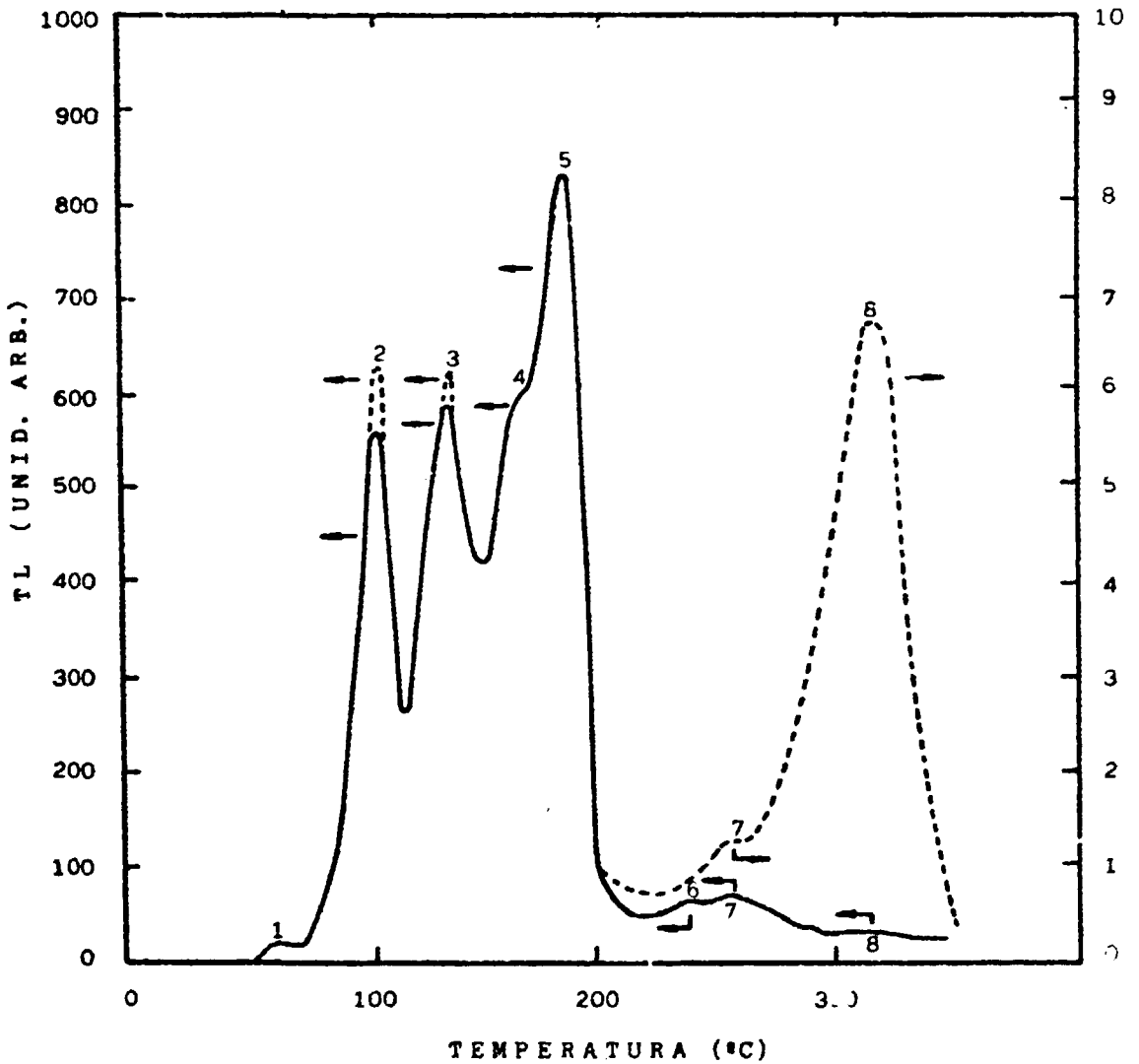
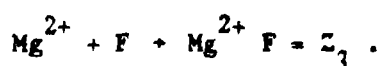


FIGURA 4. CURVA DE EMISSÃO TERMOLUMINESCENTE DO TLD-100 IRRADIADA À TEMPERATURA AMBIENTE (—) E A 77 K (--).

TLD-100 irradiado a temperatura ambiente e à temperatura do nitrogênio líquido. Observa-se que não há variação na intensidade do pico TL 5, um resultado já verificado anteriormente por da Rosa e Caldas⁽⁵⁾. Lakshmanan e colaboradores⁽⁸⁾, através de experiências semelhantes às descritas neste trabalho, observaram um pequeno decréscimo da intensidade do pico TL 5 do LiF:Mg,Ti irradiado à temperatura de 77K. O pico TL 6, por sua vez, desapareceu quase que completamente da curva de emissão do TLD-100 irradiado a 77K, e o pico TL 7 apresentou-se drasticamente reduzido em sua intensidade nesta curva de emissão. O pico TL 8, embora em menor escala, também tem sua intensidade diminuída quando da irradiação do TLD-100 a 77K.

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Comparando-se a figura 1 com a figura 2, observa-se que um pós-tratamento térmico do LiF puro à temperatura de 280°C durante 15 minutos não leva à formação da banda de absorção óptica de 225nm, que aparece no espectro de absorção óptica do TLD-100 após este sofrer um tratamento térmico idêntico. Esta banda de absorção óptica em 225 nm pode ser associada ao centro Z_3 e é explicada, segundo Kos e Nink⁽⁶⁾, pela migração de Mg^{2+} para centros F, segundo a reação:



Tal explicação está coerente com o fato do não aparecimento da banda Z_3 no LiF puro pós-tratado a 280°C durante 15 minutos.

A possível existência de uma banda de absorção óptica entre 275 e 300 nm no espectro do TLD-100 é confirmada pelos resultados de Landreth e McKeever⁽⁹⁾, como também pelos de Lakshmanan e colaboradores⁽⁸⁾. Os dois trabalhos citam a existência de uma banda de absorção óptica em 280 nm. Contudo, enquanto Lakshmanan e colaboradores⁽⁸⁾ atribuem tal banda a centros Z_2 , Landreth e McKeever⁽⁹⁾ questionam este fato. Os resultados disponíveis no presente trabalho não permitem um esclarecimento da questão. Com

respeito à existência de uma banda de absorção óptica em torno de 210nm no espectro do TLD-100, Landreth e Mickeever⁽⁹⁾ determinaram a existência de uma banda em 214 nm no espectro de absorção óptica do material.

A redução drástica da banda F no espectro de absorção óptica do TLD-100 irradiado a temperatura do nitrogênio líquido confirma os resultados anteriores de Nepomnyashchikh e Radzhabov⁽¹²⁾ quanto à ausência de centros F no LiF:Mg irradiado à baixas temperaturas. A banda de 310 nm apresentada pelo TLD-100, por sua vez, parece ter sua intensidade independente da temperatura de irradiação confirmando seu relacionamento, assim, com o pico TL 5 do material, que também não apresenta uma mudança na intensidade significativa com a temperatura de irradiação, como mostra a figura 4. Os resultados desta figura também revelam que a migração de átomos halogêneos intersticiais não é responsável pela formação do pico TL 5 e que seu mecanismo de formação é melhor explicado pelo modelo de Mayhugh⁽¹⁰⁾. As intensidades dos picos TL 6 e 7 estão associadas, todavia, ao movimento de centros F e átomos halogêneos durante a irradiação do material. Seus mecanismos de formação são melhor explicados pelo modelo de Sagastibelza e Alvarez Rivas⁽¹⁴⁾.

Os resultados apresentados neste trabalho ainda são preliminares. Medidas ainda estão sendo efetuadas no sentido de confirmar as relações entre as diversas bandas de absorção óptica apresentadas pelo TLD-100 e centros do tipo Z.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer aos colegas da Divisão de Radiobiologia do IPEN pelo uso do espectrofotômetro Cary modelo 118.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CALDAS, L.V.E. *Termoluminescência rádio e fotoestimulada do LiF:Mg*. São Paulo, 1973. (Tese de mestrado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo).

2. CALDAS, L.V.E.; MAYHUGH, M.R.; STOEBE, T.G. Optical absorption and thermoluminescence in LiF TLD-100. *J. Appl. Phys.*, 54 (6) : 3431-7, 1983.
3. CHRISTY, R.W. & MAYHUGH, M.R. Thermoluminescence mechanism in dosimetry LiF. *J. Appl. Phys.*, 43 (7):3216-7, 1972.
4. COOKE, D.W. The thermoluminescence mechanism in LiF (TLD-100):extension of the Mayhugh-Christy model. *J. Appl. Phys.*, 49 (7):4206-15, 1978.
5. DA ROSA, L.A.R. & CALDAS, L.V.E. Diferença entre os mecanismos de formação dos picos TL dosimétricos (5) e 6, 7 do TLD-100. In: *Física médica Esther Nunes Pereira: simpósio... realizado em Curitiba, 9-16 de julho, 1986*.
6. KOS, H.-J. & NINK, R. Creation and conversion of Z centres in thermoluminescent LiF:Mg, Ti. In: *Luminescence: proceedings of the 5th International conference on... held in São Paulo, 1977*.
7. KOS, H.-J. & NINK, R. Correlation of thermoluminescence and optical absorption of Z₃ centres in LiF:Mg,Ti crystals. *Phys. Status Solid (a)*, 56:593-6, 1979.
8. LAKSHMANAN, A.R.; CHANDRA, B.; BHATT, R.C.; HOFFMANN, W.; SPALLEK, R. Thermoluminescence studies in LiF dosimeters irradiated at 77 K and their implications on theoretical models. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 18:1673-91, 1985.
9. LANDRETH, J.L. & MCKEEVER, S.W.S. Some observations on the optical absorption bands in LiF:Mg, Ti. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 18:1919-33, 1985.
10. MAYHUGH, M.R. Color centers and thermoluminescence mechanism in LiF. *J. Appl. Phys.*, 41 (12):4776-82, 1970.

11. MAYHUGH, M.R.; CHRISTY, R.W.; JOHNSON, N.M. Thermoluminescence and color center correlations in dosimetry LiF. *J. Appl. Phys.*, 41(7): 2968-76, 1970.
12. NEPOMNYASHCHIKH, A.I. & RADZHABOV, E.A. Magnesium electron color centers in LiF:Mg crystals. *Opt. Spectrosc.*, 48(2):154-6, 1980.
13. PODGORSKAK, E.B.; MORAN, P.R.; CAMERON, J.R. Thermoluminescent behavior of LiF (TLD-100) from 77 to 500 K. *J. Appl. Phys.*, 42(7):2761-7, 1971.
14. SAGASTIBELZA, F. & ALVAREZ RIVAS, J.L. Thermoluminescence in LiF (TLD-100) and LiF crystals irradiated at room temperature. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 14:1873-9, 1981.
15. VAUGHAN, W.J. & MULLER, L.O. Dosimetry using optical density changes in LiF. *Health Phys.*, 18:578-9, 1970.