

Caracterização do $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag}$ para dosimetria OSL

Anderson M. B. Silva¹, Danilo O. Junot^{2*}, Luiza F. Souza¹, Divanizia N. Souza¹, Linda V. E. Caldas²

¹ Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, Brazil

² Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/Comissão Nacional de Energia Nuclear, São Paulo, SP, Brazil

Resumo: Embora a dosimetria por OSL seja bem conhecida, o uso dessa técnica tem sido pouco difundido devido à limitação de materiais. Conforme resultados da literatura, a prata como co-dopante em matrizes de CaSO_4 dopado com terras raras proporciona um aumento da intensidade das emissões luminescentes em comparação aos materiais sem a prata. Sendo assim, como não há relatos sobre a caracterização estrutural e dosimétrica do $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$ com a incorporação de prata, a proposta do presente trabalho foi produzir e caracterizar policristais de CaSO_4 dopado com térbio e co-dopado com óxido e nanopartículas de prata. Os fósforos apresentaram uma curva típica de decaimento exponencial de OSL. As amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag}(\text{nanopartícula})$ apresentaram sensibilidade OSL cerca de 4 vezes mais intensa em comparação com $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag}(\text{óxido})$. Ambas as amostras apresentaram curva dose resposta linear na faixa de dose observada e limite inferior de detecção (LID) de 9 mGy para o $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag}(\text{nanopartícula})$ e 32 mGy para o $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag}(\text{óxido})$.

Palavras-chave: detectores de radiação; dosimetria passiva; luminescência opticamente estimulada; CaSO_4 .

Abstract: Although the OSL dosimetry was well-known, the use of these technique has been little diffused due to the limitation of materials. According to literature results, silver as a co-dopant in the CaSO_4 matrix doped with rare-earth provides an increase in the intensity of luminescent emissions compared to materials without silver. Thus, as there are no reports on the structural and dosimetric characterization of $\text{CaSO}_4:\text{Tb}$ with the incorporation of silver, the purpose of this work was to produce and characterize CaSO_4 polycrystals doped with terbium, and co-doped with silver oxide and silver nanoparticles. The phosphors show a typical exponential OSL decay. The samples of $\text{CaSO}_4:\text{Tb, Ag}(\text{nanoparticle})$ showed OSL sensitivity about 4 times greater compared to $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag}(\text{óxido})$. Both samples presented a linear dose response curve in the measured dose range and lower detection limit of 9 mGy for the $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag}(\text{nanoparticle})$ and 32 mGy for the $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag}(\text{oxide})$.

Keywords: radiation detectors; passive dosimeter; optically stimulated luminescence; CaSO_4 .

Introdução: Como dosímetro termoluminescente, o CaSO_4 tem sido um material vastamente estudado nas últimas décadas [1]. Recentemente também têm sido feitas investigações ao incorporar novos elementos como co-dopantes nessa matriz [2]. Levando em consideração que a diversidade de materiais disponíveis para dosimetria OSL (luminescência opticamente estimulada, do inglês *optically stimulated luminescence*) ainda é bastante limitada em comparação com a dosimetria termoluminescente, esse trabalho tem como objetivo abrir novas frentes de estudo, já que, ultimamente, pesquisas comprovam que o CaSO_4 também pode ser utilizado por meio da técnica OSL, o que aumenta a importância desse material no campo da dosimetria de radiação [3-4]. Com o intuito de alcançar as melhores propriedades OSL dos materiais, realizou-se o estudo da emissão OSL em função do dopante e da concentração do co-dopante. Para isso, foram produzidos e caracterizados cristais de CaSO_4 dopado com térbio ($\text{CaSO}_4:\text{Tb}$) e amostras com uma segunda dopagem de óxido de prata ($\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag}(\text{óxido})$) e nanopartículas de prata ($\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag}(\text{nanopartícula})$), com a finalidade de correlacionar e ampliar os conhecimentos sobre este material, levando em consideração que não há relatos, na literatura, do uso dessas amostras na dosimetria OSL.

Métodos: A preparação das nanopartícula de prata (NPsAg) foi realizada através da síntese proposta por Lee e Meisel [5], que se baseia na redução química de íons de prata (AgNO_3), usando citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como reagente redutor e estabilizante. Os policristais de $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag}(\text{óxido})$ e $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag}(\text{nanopartícula})$ foram preparados utilizando a rota de evaporação lenta aprimorada por Junot [6]. Para a co-dopagem com prata, utilizou-se nanopartículas de prata (NPsAg) e óxido de prata (Ag_2O). Os íons de térbio e os co-dopantes foram incorporados na matriz em concentrações de 0,01 mol%, 0,05 mol% e 0,1 mol%. Para a caracterização estrutural das amostras foram realizadas análises de difração de raios X (DRX), absorção UV-Vis e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A avaliação do sinal OSL foi realizada na leitora TL/OSL da Risø (Risø National Laboratory, Denmark). As amostras foram irradiadas com uma fonte beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ com taxa de dose de 0,35 Gy/mim. O sinal OSL foi medido logo após a irradiação, em modo de onda contínua e tempo de integração de 40 s. LEDs azuis (emissão em 470 nm) foram utilizados como luz de estimulação.

Resultados: Índícios da formação das NPsAg foram observados ao longo do processo de síntese. A absorção no UV-Vis mostrou uma banda de ressonância plasmônica característica de nanopartículas de prata, com seu máximo em torno de 425 nm, indicando a presença de nanopartículas aproximadamente esféricas [7]. Análises de DRX confirmaram a formação de prata metálica de estrutura cúbica de face centrada (FCC), de acordo com o padrão de referência JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards de N°:00-004-0783). Usando a equação de Scherrer [8], o tamanho de cristalito para o plano cristalográfico foi estimado em 31,5 nm. No DRX das amostras de CaSO_4 , é possível observar a formação de uma única fase com simetria ortorrômbica de grupo espacial Amma e picos de difração e intensidades relativas correspondentes à estrutura da anidrita. As imagens de MEV denotam pastilhas com superfície homogênea, coesa e com baixa porosidade. Para ambos os materiais, a emissão OSL mais intensa foi exibida para concentrações de 0,1 mol%, sendo que as amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag}_{(\text{nanopartícula})}$ apresentaram sensibilidade 4 vezes maior em comparação com as amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag}_{(\text{óxido})}$. As curvas dose-resposta dos compostos apresentaram comportamento linear dentro do intervalo de dose absorvida analisado (0,169 Gy a 10 Gy). Foi calculada dose mínima detectável de 9,67 mGy para o $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag}_{(\text{nanopartícula})}$ e 31,44 mGy para o $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag}_{(\text{óxido})}$.

Discussão e Conclusões: Conforme esperado, os cristais de $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag}_{(\text{nanopartícula})}$ apresentaram maior sensibilidade OSL que os cristais de $\text{CaSO}_4:\text{Tb,Ag}_{(\text{óxido})}$. As análises de OSL mostraram que a introdução de prata na matriz provoca atraso na exponencial de decaimento OSL dos compostos, apresentando uma taxa de decaimento lenta. Esse comportamento ocorre em decorrência da recaptura das cargas liberadas nas armadilhas mais profundas pelas armadilhas mais rasas antes da recombinação. Isso se dá devido à incorporação da prata na matriz, que favorece o surgimento de centros de recombinação mais profundos. O mesmo comportamento foi observado em amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Eu,Ag}$ [9] e $\text{CaSO}_4:\text{Tm,Ag}$ [10].

Referências

1. Ingle NB, Omanwar SK, Muthal PL, Dhopte SM, Kondawaret VK. Synthesis of $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, $\text{CaSO}_4:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{CaSO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors. *Radiat. Meas.* 2008; 43: 1191-1197.
2. Junot DO, Barros J, Caldas L, Souza DN. Thermoluminescent analysis of $\text{CaSO}_4:\text{Tb, Eu}$ crystal powder for dosimetric purposes. *Radiat. Meas.* 2016; 90: 228-232.
3. Guckan V, Altunal V, Nur N, Depci T, Ozdemir A, Kurt K, et al. Studying $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ as an OSL phosphor. *Nucl. Instrum. Meth. B.* 2017; 407:145-154.
4. Bahl S, Kumar V, Bihari RR, Kumar P. Investigations of OSL properties of $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ phosphor exposed to gamma and beta radiations. *J. Lumin.* 2017; 181: 36-43.
5. Lee P, Meisel D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. *J. Phys. Chem.* 1982; 86(17): 3391-3395.
6. Junot DO. Aprimoramento de rotas e produção de dosímetros à base de CaSO_4 com dopagens não usuais. 105 f. Tese (Pós-Graduação em Física) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2017.
7. Guzmán MG, Dille J, Godet S. Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity. *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 91-98, 2008.
8. Patterson AL. The Scherrer formula for X-ray particle size Determination. *Physical Review*. 1939; 56: 978-982.
9. Junot DO, Couto MA, Antonio PL, Caldas LVE, Souza DN. Feasibility study of $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$, $\text{CaSO}_4:\text{Eu, Ag}$ and $\text{CaSO}_4:\text{Eu, Ag(NP)}$ as thermoluminescent dosimeters. *Radiat. Meas.* 2014; 71:99-103.
10. Junot DO, Santos AGM, Antonio PL, Rezende MVS, Souza DN, Caldas LVE. Dosimetric and optical properties of $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ and $\text{CaSO}_4:\text{Tm, Ag}$ crystals produced by a slow evaporation route. *J. Lumin.* 2019; 210:58-65.