



CaSO₄:Dy e/ou Tm:
ESTUDO DE SUAS PROPRIEDADES PARA APLICAÇÃO EM DOSIMETRIA

Martha Marques Ferreira

DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 106
IEA - DT - 106

MARÇO/1979

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Klaus Reinach — Presidente

Roberto D'Utra Vaz

Helcio Modesto da Costa

Ivano Humbert Marchesi

Admar Cervellini

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Beretta

Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Roberto Pieroni

CaSO₄:Dy e/ou Tm:
ESTUDO DE SUAS PROPRIEDADES PARA APLICAÇÃO EM DOSIMETRIA

Martha Marques Ferreira

Dissertação para obtenção do Título de "Mestre em Ciências" – Área de Concentração: Tecnologia Nuclear. Orientador Dr. Spero Penha Morato. Apresentada e defendida em 9 de junho de 1978, ao Instituto de Energia Atômica.

Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA

INIS Categories and Descriptors

E41

Thermoluminescent dosimeters

Calcium sulfates

Dysprosium

Thulium

Crystal doping

Thermoluminescence

Sensitivity

Nota: A redação, ortografia e conceitos são de responsabilidade dos autores.

SUMÁRIO

Página

CAPÍTULO I

DOSIMETRIA TERMOLUMINESCENTE – CONSIDERAÇÕES GERAIS.	1
I.1 – Introdução e Objetivos	1
I.2 – Termoluminescência e Materiais Termoluminescentes.	2
I.2.1 – Luminescência.	2
I.2.1.1 – Luminescência Provocada por Diferentes Processos	2
I.2.1.2 – Como se Dá a Luminescência.	3
I.2.2 – Termoluminescência (TL)	3
I.2.2.1 – Mecanismo TL	3
I.2.2.2 – Caracterização de um Material TL para Fins Dosimétricos	4
(a) Curva de Emissão Característica.	4
(b) “Fading” ou Decaimento da TL.	5
(c) Sensibilidade	5
(d) Dependência com a Exposição.	5
(e) Dependência com a Energia da Radiação	5
I.2.3 – Fatores que Afetam a TL de um Cristal.	5
(a) Efeito de Impurezas.	5
(b) Efeito de Tratamentos Térmicos.	6
(c) Efeito da Dose de Irradiação	6
(d) Efeito do LET da Irradiação	7
(e) Efeito do “Stress” (Tensões Mecânicas), Cristalização e Tamanho das Partículas.	7
(f) Efeito de Armazenamento.	8
(g) Efeitos de Inibição Térmica.	8
I.2.4 – Requisitos de Schulman.	8

CAPÍTULO II

SULFATO DE CÁLCIO COMO MATERIAL TERMOLUMINESCENTE	10
II.1 – $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$.	10
II.2 – Sulfato de Cálcio Nominalmente Puro	11
II.3 – $\text{CaSO}_4:\text{Sm}$	11
II.4 – CaSO_4 Dopado com Terras Raras.	11
II.5 – Efeito da Rede na Determinação das Propriedades TL de um Material.	11

II.6 – Possível Modelo para o Processo TL	12
II.7 – Características do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$	13
II.8 – Adição de Átomos Estranhos no $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$	13

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS	14
III.1 – Preparação das Amostras	14
III.1.1 – Fluorita ($\text{CaF}_2:\text{nat}$)	14
III.1.2 – Sulfato de Cálcio	15
III.2 – Aparelho Leitor	17
III.2.1 – Curva de Emissão	17
III.2.2 – Espectro de Emissão	17
III.3 – Métodos de Irradiação	21
III.3.1 – Aparelho de Raios-X	21
III.3.2 – Fonte de ^{60}Co	21
III.4 – Tratamentos Térmicos	21

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E CONCLUSÕES	21
IV.1 – Fluorita	23
IV.1.1 – Sensibilidade em Função da Granulação	23
IV.1.2 – Sensibilidade TL e Resistência ao Manuseio	23
IV.1.3 – Características TL	25
IV.1.4 – Uniformidade de Produção	25
IV.1.5 – Linearidade com a Exposição	25
IV.1.6 – Conclusões Preliminares	25
IV.2 – Sulfato de Cálcio	31
IV.2.1 – Crescimento dos Cristais de Sulfato de Cálcio	31
IV.2.2 – Sulfato de Cálcio Nominalmente Puro	31
IV.2.3 – $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$	33
IV.2.3.1 – Inibição por Concentração ("Concentration Quenching") para o $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$	33
IV.2.3.2 – Comparação do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ Crescido em nosso Laboratório com o Produzido pela Harshaw Chemical Co.	37
IV.2.3.3 – Características TL	37
IV.2.4 – $\text{CaSO}_4:\text{Dy} + \text{Tm}$	44
IV.2.5 – Estudo do CaSO_4 Dopado com Outras Combinações de Impurezas	47
IV.2.6 – Conclusões	49
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

$\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ e/ou Tm :

ESTUDO DE SUAS PROPRIEDADES PARA APLICAÇÃO EM DOSIMETRIA

Martha Marques Ferreira

RESUMO

Com o intuito de se obter um dosímetro de estado sólido que apresentasse características: alta sensibilidade, facilidade de obtenção e manuseio, prático e econômico, foi desenvolvido inicialmente uma técnica de obtenção de um dosímetro compactado a frio ("pellet") a partir de um material sensível à radiação ionizante. O material utilizado para a produção desse dosímetro foi inicialmente a fluorita (CaF_2 : natural) por já ter sido esta bastante estudada em dosimetria, uma vez que apresenta o efeito termoluminescente (TL) pós irradiação. A fluorita, entretanto, apresenta duas principais desvantagens: a sua alta sensibilidade à luz ambiente e a impossibilidade de controle das suas impurezas, por ser um cristal natural.

Da necessidade de se encontrar um outro material TL que substituísse, com vantagens, a fluorita, optou-se pelo sulfato de cálcio dopado com terras raras. Este, além de apresentar uma alta sensibilidade TL não tem os mesmos inconvenientes da fluorita, não sendo afetado pela luz ambiente e possibilitando o controle das impurezas nele introduzidas, por ser um cristal crescido em laboratório. Sendo o $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ e o $\text{CaSO}_4 : \text{Tm}$ os cristais mais sensíveis baseados no sulfato de cálcio, resolveu-se introduzir as duas terras raras simultaneamente na rede do CaSO_4 , tendo-se verificado um aumento de aproximadamente 100% na sensibilidade TL em relação ao CaSO_4 dopado individualmente com Dy ou Tm.

CAPÍTULO I

DOSIMETRIA TERMOLUMINESCENTE

Considerações Gerais

1.1 – Introdução e Objetivos

Em vista do crescimento do número de instalações nucleares no Brasil e da utilização, cada vez mais freqüente, da radiação em vários setores como medicina, indústria e agricultura surgiu a necessidade do desenvolvimento de um dosímetro nacional que substituísse com vantagens o filme dosimétrico, atualmente em uso.

Por razões que serão expostas mais adiante optou-se pelo desenvolvimento de um dosímetro de estado sólido e, dentre eles, um que apresentasse efeito termoluminescente (TL). Este efeito, que em poucas palavras consiste na emissão de luz estimulada por aquecimento do cristal, será explicado em detalhes na seção seguinte. Dentre os dosímetros TL comerciais conhecidos destaca-se o TLD-100 da Harshaw. A sua utilização, entretanto, é muito dispendiosa, o que reforça a necessidade de obtenção em nosso país de um dosímetro que além de sensível e prático seja também econômico.

* Aproveada para Publicação em Junho/1978.

Utilizando-se inicialmente a fluorita natural (CaF_2), que já foi extensamente estudada por vários autores^(12,24,35,38,43), foi desenvolvida uma técnica de obtenção de um dosímetro de estado sólido a partir desse material compactado a frio com uma substância agregante. Tal dosímetro apresenta maior facilidade de manuseio para a dosimetria de rotina e evita as perdas que são freqüentes quando se trabalha com pó. A fluorita natural, entretanto, apresenta algumas desvantagens para a dosimetria rotineira, tais como a sua alta sensibilidade à luz ambiente, o que implica na necessidade de cuidados especiais, inconvenientes para um trabalho de rotina eficiente; e a impossibilidade de controle das impurezas, decorrente do fato da fluorita ser um cristal natural, o que implica numa grande variação da sensibilidade TL para diferentes amostragens de fluorita.

Em vista dos problemas apresentados pela fluorita, fez-se a necessidade de obtenção de um dosímetro TL mais confiável. Dentre os vários possíveis candidatos para um ciclo completo de produção e controle em laboratório, o CaSO_4 apresentou-se como o mais conveniente. Estudos anteriores, que serão mencionados oportunamente, demonstraram ser este o material mais indicado para dosimetria TL. Desta forma, estudamos neste trabalho o CaSO_4 com o objetivo principal de se obter um elemento de dosímetros de estado sólido TL que preenchesse os requisitos de sensibilidade e reprodutibilidade e que satisfizesse condições práticas de uso em dosimetria de rotina.

Como se verificou que dosímetros compactados apresentam as mesmas características TL do pó original, o CaSO_4 foi estudado neste trabalho sob a forma de pó, uma vez que para fins de investigação de propriedades TL, o material nesta forma não necessita ser compacto, simplificando então o procedimento experimental. Após a escolha do material mais conveniente, pode-se então utilizar a técnica já desenvolvida de obtenção do dosímetro compactado.

1.2 – Termoluminescência e Materiais Termoluminescentes

1.2.1 – Luminescência

Luminescência é o tempo usado para a radiação eletromagnética emitida em energias acima das que estariam associadas à substância devido somente à sua temperatura absoluta (radiação de corpo negro)⁽⁴¹⁾.

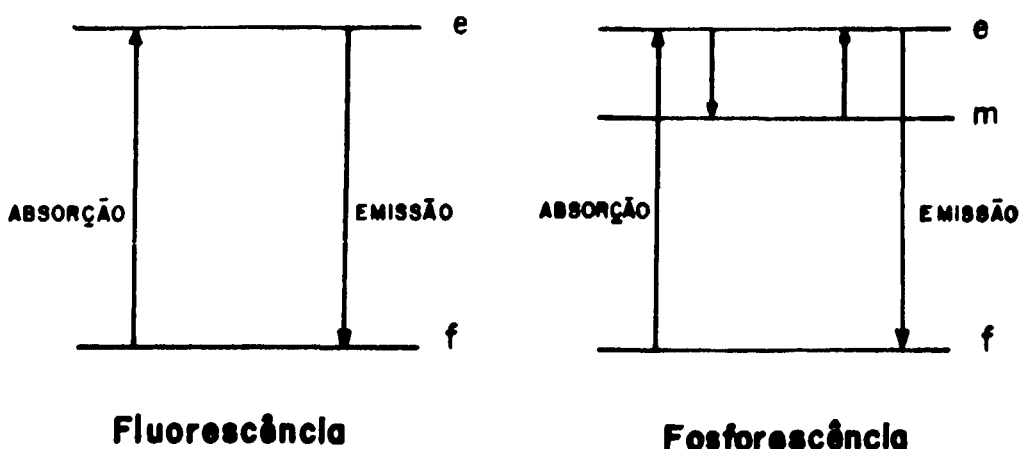
1.2.1.1 – Luminescência Provocada por Diferentes Processos

A excitação (forte) da substância luminescente é um pré-requisito para que haja emissão de luz. Para diferentes excitações temos^(13,20).

- a) fotoluminescência: produzida pela absorção de luz;
- b) luminescência excitada por partículas aceleradas:
 - catodoluminescência por elétrons energéticos ou raios catódicos;
 - radioluminescência por radiação de alta energia – raios-X ou raios γ e partículas tais como partículas α e β , prótons, fragmentos de fissão (todas essas emissões são devidas à excitações por elétrons secundários produzidos);
- c) eletroluminescência: produzida pela aplicação de um campo elétrico;
- d) triboluminescência: produzida quando a substância é submetida a forças mecânicas, por exemplo, a trituração;
- e) bioluminescência e quimiluminescência: nas quais a emissão acompanha um processo biológico ou uma reação química;
- f) lyoluminescência: produzida pela dissolução em água.

1.2.1.2 – Como se dá a Luminescência⁽¹³⁾

Embora um centro de luminescência possa ser excitado por diferentes mecanismos, sua desexcitação ocorre com a emissão de luz. Essa emissão se dá num tempo t após a excitação, sendo t a vida média de permanência do centro no estado excitado. Se o retorno ao estado fundamental ocorre por emissão espontânea, sendo a vida média da emissão luminescente da ordem de 10^{-8} s, a emissão é denominada fluorescência. Se, por outro lado, um estado meta-estável está envolvido no processo, atrasando a emissão luminescente (da ordem de $\sim 10^{-3}$ s) esta é denominada fosforescência. Nesse caso, o elétron no estado excitado e pode fazer uma transição para o estado m , que sendo metaestável não permite uma transição imediata $m \rightarrow f$. Dessa maneira o sistema não mudará de estado a menos que ele receba uma energia E deixando-o no estado "excitado" e . Então, se o elétron não for recapturado pela armadilha ocorre fosforescência.



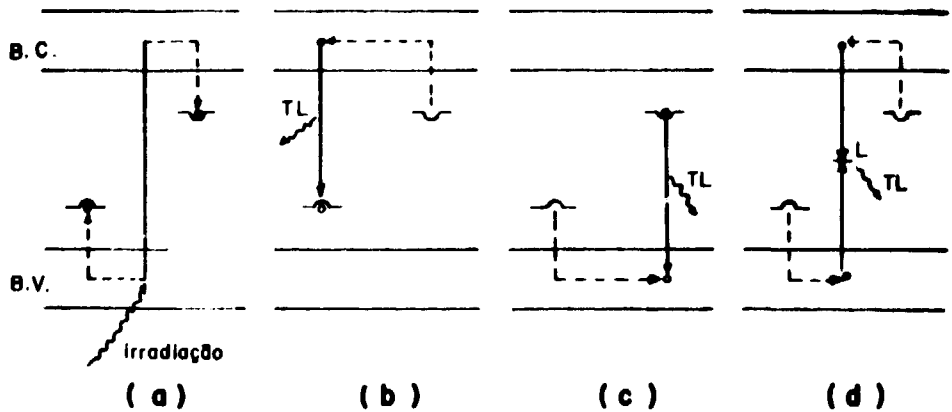
Podemos também distinguir fluorescência e fosforescência com relação à sua dependência com a temperatura. Enquanto o decaimento da fluorescência é pouco dependente da temperatura, a duração da fosforescência depende da temperatura.

1.2.2 – Termoluminescência (TL)

1.2.2.1 – Mecanismo TL

Quando um cristal iônico é exposto à radiação ionizante vários processos de interação podem ocorrer. Uma certa quantidade de elétrons da sub-rede aniônica, por exemplo, é liberada deixando em seu lugar buracos autoaprisionados. Os elétrons "livres", ao vagarem pelo cristal, podem ser capturados por impurezas ou imperfeições na rede cristalina, que criam poços de potencial locais. Uma vez aprisionados, os elétrons permanecerão nesses poços de potencial ou armadilhas, numa situação metaestável até que recebem energia térmica suficiente para vencerem essas barreiras de potencial local e tornarem-se novamente "livres". Uma vez liberados, estes elétrons eventualmente interagem com um anticentro (buraco autoaprisionado) formando uma entidade no estado excitado. A seguir, a de-excitação desta configuração (por exemplo: elétron + buraco excitado) para o estado fundamental libera energia na forma de fótons. Um cristal que apresente este ciclo completo de efeitos é chamado termoluminescente e a emissão de luz característica proveniente deste processo é chamada de termoluminescência.

O fenômeno de TL pode ser explicado qualitativamente com o auxílio de um esquema fenomenológico simples que emprega o conceito de bandas dos sólidos com relação aos seus níveis de energia eletrônicos. Pode-se imaginar a banda proibida contendo alguns níveis metaestáveis que são basicamente pela TL observada, conforme esquema abaixo⁽³⁰⁾.



- a) irradiação do material: o elétron é arrancado da sub-rede aniônica e aprisionado por uma impureza;
- b) ativação térmica da armadilha + elétron e recombinação luminescente elétron—buraco com a restituição da rede;
- c) recombinação elétron—buraco ocorre na armadilha de elétron;
- d) elétron e buraco são liberados mais ou menos simultaneamente e se recombinam num novo local chamado centro de recombinação ou centro luminescente.

1.2.2.2 – Caracterização de um Material TL para Fins Dosimétricos^(1,10)

a) Curva de Emissão Característica

O registro da emissão de luz como função da temperatura (ou tempo de aquecimento) resulta numa "curva de emissão", que consiste de um ou mais "picos de emissão", dependendo do número de estados metaestáveis distintos e suas respectivas energias de ativação envolvidas em todo o processo. Uma alteração na dose, transferência linear de energia (LET), tratamento térmico e mecânico do material, razão de aquecimento ou sistema de leitura pode modificar a posição e a altura desses "picos termo-luminescentes". Entretanto, a área total sob a curva, que é proporcional ao número de fótons emitidos, pelo material, permanece constante. Esta área, por sua vez, está relacionada com a dose de radiação absorvida, podendo ser utilizada para fins de dosimetria.

b) "Fading" ou decaimento da TL

A razão da liberação da energia absorvida a partir de uma irradiação prévia, na forma de luz visível ou ultravioleta depende exponencialmente da temperatura na qual o material é mantido. Não havendo liberação espontânea dos elétrons para uma determinada temperatura, diz-se que o material não exibe "fading" nessa temperatura.

Para fins de dosimetria, é importante que um cristal não apresente "fading" à temperatura ambiente. Outros fatores que podem ocasionar "fading" são: luz ambiental, umidade, etc.

c) Sensibilidade

A sensibilidade de um material TL pode ser definida como a quantidade de luz liberada pelo material por unidade de exposição à radiação. O limite inferior da sensibilidade útil depende das características do cristal. Quanto menor for esse limite inferior, mais útil será esse cristal para fins dosimétricos.

d) Dependência com a exposição

Para a simplificação na utilização do material TL é conveniente que sua curva de resposta TL à exposição seja linear no intervalo útil de exposição, pois se isso não ocorrer será necessária uma cuidadosa calibração na região de interesse.

e) Dependência com a energia da radiação

Absorção fotoelétrica é normalmente o processo predominante na interação da radiação com a matéria para energias de fóton abaixo de cerca de 100 KeV. Esta interação, que envolve os elétrons da camada interna do átomo, é dependente da carga do núcleo atômico, isto é, do número atômico Z. Consequentemente, materiais TL com Z elevado apresentam uma resposta TL para energias baixas superior à resposta TL acima de 250 MeV.

Para energias mais altas devemos considerar o efeito Compton que é predominante quando as energias de fóton estão entre 0.8 e 4.0 MeV para materiais com qualquer Z. Em materiais com Z baixo, o efeito Compton predomina num intervalo de energia muito maior. Em materiais cujos valores de Z são maiores que ~20 o efeito fotoelétrico estende-se para energias muito pequenas ($\leq 0,1$ MeV) e a produção de pares domina para energias muito altas (≥ 10 MeV).

Em termos de dosimetria TL é conveniente utilizar-se um material cuja resposta por roentgem* praticamente não apresente mudança com a energia do fóton. No caso de monitoração pessoal, um material TL cujo Z efetivo seja equivalente ao do tecido humano é o mais indicado, embora esse problema possa ser contornado com o uso de filtros adequados. Na Tabela 1.1 temos Z efetivo do osso, tecido humano e de alguns materiais mais utilizados em dosimetria TL.

1.2.3 - Fatores que Afetam a TL de um Cristal

Alguns fatores que podem afetar a termoluminescência de um material são⁽³⁰⁾:

a) Efeito de impurezas

Serão consideradas apenas as impurezas que afetam a sensibilidade TL do material. Uma impureza que "ocasiona" TL num material que anteriormente não apresentava esse fenômeno é chamada "ativador";

* Uma exposição de raios-X ou raios γ necessária para produzir no ar uma unidade eletrostática de qualquer sinal por 0,001293g de ar sob pressão e temperatura normais.

Tabela 1.1

Número Atômico Efetivo de Diversos Materiais

Material	Nº Atômico Efetivo
Ar	7,6
Tecidos	7,4
Ossos	14,3
LiF	8,2
CaF ₂ :nat	16,3
CaF ₂ :Mn	16,3
CaSO ₄	15,3

aquela que "extingue" a luminescência apresentada anteriormente pelo material é chamada "inibidor"; aquela que "aumenta" a luminescência que já existia no material é chamada "sensibilizador". No processo da luminescência, um "ativador" é o centro de emissão luminescente, um "inibidor" evita a transferência de energia para o centro de emissão e um "sensibilizador" aumenta a absorção de energia para conversão em emissão luminescente útil. Um aspecto importante sobre o papel da ativação é o fenômeno da inibição por concentração ou "concentration quenching". Isto significa que um átomo ativador, para ser um centro de emissão efetivo deve ter um espaço livre mínimo da rede ao redor dele sem que outro átomo ativador do mesmo tipo esteja presente. Desta forma, quando a concentração do ativador no cristal aumenta, a luminescência inicialmente aumenta, atinge um máximo na "concentração ótima" correspondente ao parâmetro mínimo da rede mencionado acima e então começa a diminuir para incrementos na concentração devido à interação entre os ativadores.

b) Efeito de tratamentos térmicos

Em geral, as propriedades TL exibidas por um cristal dependem muito do tipo de tratamento térmico a que ele foi submetido antes da irradiação/excitação. Obviamente, qualquer tratamento térmico após a excitação elimina o sinal TL cujos picos estejam em temperaturas inferiores à temperatura do tratamento térmico.

O número de defeitos retidos pela rede cristalina depende muito da razão de resfriamento empregada para trazer o cristal da temperatura do tratamento térmico para a temperatura ambiente. Como os defeitos estão frequentemente envolvidos no processo TL, os tratamentos térmicos anteriores de um material tornam-se importantes na história da TL desse material. Portanto, para se obter resultados reproduzíveis em estudos de TL deve ser adotado um tratamento térmico padrão. Deve-se também ter o cuidado de eliminar toda TL após cada ciclo de leitura pois essa TL residual pode interferir com medidas posteriores de mesma amostra.

c) Efeito da dose de irradiação

Em muitos cristais as propriedades TL mudam consideravelmente dependendo da irradiação total recebida na sua história anterior. As mudanças são significativas quando esta dose integral é bastante alta e dada uma exposição muito intensa ($> 10^5$ R). O efeito pode ser estudado irradiando-se o material, removendo-se em seguida a TL por aquecimento e então estudando as propriedades TL em níveis mais baixos de dose de irradiação. Os efeitos mais significativos dessa irradiação são:

(i) Sensibilização da TL

A sensibilização, ou seja, o crescimento da sensibilidade TL pode ser real ou aparente. A sensibilização aparente quando, após uma pré-irradiação $\geq 10^4$ R, o material é submetido a um tratamento térmico insuficiente para que as armadilhas mais profundas sejam esvaziadas. Os elétrons aprisionados nessas armadilhas profundas podem ser transferidos para armadilhas mais rasas⁽²³⁾ e ao se obter a resposta TL desse material, após irradiação prévia, observa-se uma resposta TL maior que a obtida anteriormente.

(ii) Mudanças espectrais TL

Mudanças espectrais na emissão TL têm sido observadas para doses intensas ($> 10^3$ R). Enquanto no LiF o espectro se desloca para comprimentos de onda maiores com o aumento da irradiação, na fluorita ocorrem mudanças na região ultravioleta. Tais mudanças podem ser explicadas considerando-se que sob doses intensas são formados novos centros luminescentes agregados, cuja emissão característica é distinta da emissão individual dos centros componentes. A criação de novos centros luminescentes (incluindo mudanças de simetria e campo cristalino ao redor do ativador) sob doses intensas de radiação pode causar uma mudança no espectro de emissão característico.

(iii) Dano da TL

Para doses de irradiação mais intensas ($\sim 10^5$ R) podem ocorrer danos no cristal como produção de lacunas, agregados, tensões locais, etc., que podem reduzir a resposta TL provocando ou não mudanças no espectro de emissão TL.

d) Efeito do LET da irradiação

A capacidade de ionização de uma radiação num meio é geralmente representada pela energia que é transferida linearmente ao meio pela radiação incidente (LET* expresso em KeV/μ). Geralmente se observa, na maioria dos detectores TL, um decréscimo da sensibilidade com o aumento do LET da radiação incidente. Dentre os vários argumentos que podem ser dados temos:

- a) efeitos térmicos ao longo do caminho que resultam numa estabilidade reduzida dos portadores aprisionados ;
- b) produção de novos centros devido aos deslocamentos iônicos, etc.

Mas a principal razão parece ser a saturação dos centros disponíveis num canal central estreito ao longo do caminho com ou sem mudanças estruturais dependendo das características da rede cristalina. No caso da radiação com LET alto, há saturação e perda de energia e a resposta a uma radiação com um dado LET será diretamente dependente da capacidade de saturação de um material TL considerado.

e) Efeito do "stress" (tensões mecânicas), cristalização e tamanho das partículas

O "stress" pode se originar de operações tais como trituração, pulverização, empacotamento, "pelletização", etc. Os diferentes processos de deformação que podem provir de tais operações podem ser microfendas, formação e aniquilação de deslocações do cristal, fratura, etc. Essas deformações podem, em geral, afetar a TL exibida pelo material.

Alguns dos processos físico-químicos como cristalização e decomposição podem resultar num armazenamento de energia material que pode aparecer na forma de TL quando o material for aquecido. Também a temperatura de cristalização bem como outras condições físico-químicas decidem essencialmente

* A transferência linear de energia (LET) de partículas carregadas num meio é o quociente de $dE_L/d\ell$, onde dE_L é a energia média transferida localmente ao meio por uma partícula carregada de energia especificada atravessar uma distância $d\ell$.

o tipo e a quantidade de defeitos da rede presentes no cristal e estes, por sua vez, decidem a sensibilidade TL do material. Dessa maneira compreende-se facilmente porque o cristal TL crescido no laboratório apresenta TL intrínseca mesmo antes de qualquer irradiação e também porque um mesmo cristal, preparado em condições ligeiramente diferentes, apresenta sensibilidades diferentes.

O efeito do tamanho das partículas assume importância quando são estudados materiais sob a forma de pó, pois o tamanho das partículas influencia muito a excitação do material bem como a emissão por espalhamento e as características de auto-absorção. Esse efeito foi bastante estudado somente para o $\text{LiF}^{(14)}$ mas, pelo menos teoricamente, ele deve ser o mesmo para todos materiais e extremamente dependente da energia no intervalo de 20 a 30 KeV para o menor tamanho de partícula (2, 3 μ comparado com 100 μ). Isso provém de considerações de balanço energético entre a energia total dos elétrons que entram e saem do grão durante a irradiação.

f) Efeito de armazenamento

O efeito de armazenamento é essencialmente um efeito de "fading" da TL (de um cristal previamente irradiado) numa temperatura constante (ambiente ou outra). Há, entretanto, casos especiais onde se observa um ligeiro aumento inicial da TL emitida e por isso, de uma maneira geral, esse efeito será tratado como efeito de armazenamento.

g) Efeitos de inibição térmica

A eficiência de luminescência geralmente é um fator dependente da temperatura da rede, sendo que a eficiência diminui com um aumento na temperatura. Isso ocorre por causa da competição entre transições radiativas (que são quase independentes da temperatura) e transições não radiativas — de excitação do material por agitação térmica — e cuja probabilidade aumenta com a temperatura. No caso de um material TL tendo um tipo de centro luminescente e várias energias de ativação térmica, os picos de temperatura maior são observados sob condições de eficiência de luminescência mais baixas regidas pela inibição térmica.

1.2.4 – Requisitos de Schulman

Para que um material possa ser útil para a dosimetria termoluminescente ele deve apresentar as seguintes características (requisitos de Schulman)^(5,40):

- 1) Uma "concentração ótima" de armadilhas de elétrons ou buracos, levando-se em conta o efeito de inibição por concentração ("concentration quenching").
- 2) Uma eficiência alta na emissão de luz associada a processos de recombinação.
- 3) Armazenamento estável dos elétrons ou buracos na temperatura em que o material vai ser utilizado.
- 4) Um espectro de emissão TL para o qual o sistema detetor (combinação fotomultiplicadora e filtro) responda eficientemente e cuja interferência com a emissão incandescente (infravermelha) do material aquecido seja a menor possível. Desta forma, comprimentos de onda entre 300 a 600 nm são os mais desejados, a menos que sistemas sensíveis a ultravioleta sejam utilizados.
- 5) Uma distribuição simples de armadilhas, de preferência que consista numa curva de emissão com um único pico, para maior simplicidade de operação e interpretação da leitura.
- 6) Resistência a diversos fatores ambientais, potencialmente perturbadores, tais como luz, umidade, gases, etc.

- 7) Baixa dependência com a energia dos fótons e resposta linear num amplo intervalo de dose.
- 8) Alta ou baixa sensibilidade a nêutrons térmicos, dependendo do uso a que se destina.
- 9) Baixo custo.

Uma comparação das características dos dosímetros mais utilizados em dosimetria de rotina, dosímetros fotográficos, radiofotoluminescentes (RFL) e termoluminescentes (TL) é feita a seguir⁽¹⁴⁾:

Dosímetros fotográficos:

- a) dose mínima detetável muito alta (~ 100 m R).
- b) dependência com a energia da radiação.
- c) resposta não linear com a expansão.
- d) pouco práticos.
- e) "fading elevado" (~ 50% em 2-4 semanas numa umidade relativa de 80%).
- f) dependência com a direção de incidência da radiação.
- g) não equivalência ao tecido humano.
- h) alto custo (são usados somente uma vez).
- i) preservam a exposição recebida (podem ser lidos várias vezes).

Dosímetros RFL:

- a) dose mínima detectável muito alta (~ 100 m R).
- b) resposta linear com a expansão até 3kR.
- c) dependência com a energia.
- d) baixo "fading" (~ 1% em 3 meses).
- e) não equivalência ao tecido humano.
- f) baixo custo (podem ser reutilizados).
- g) exigem muitos cuidados antes de serem reutilizados para que não haja erros nas leituras.
- h) preservam a exposição recebida (podem ser lidos várias vezes).

Dosímetros TL:

- a) boa sensibilidade:

dose mínima detetável	TLD-100	:	~ 35 m R
	hot-press	:	~ 18 m R
	CeSO ₄	:	~ 2 m R

- b) a resposta é linear para os valores de exposição de interesse na dosimetria pessoal.
- c) a leitura é simples.
- d) podem ser reutilizados após um tratamento térmico e por tanto são materiais de baixo custo a longo prazo.
- e) cada leitura destrói os efeitos da radiação.
- f) conforme o material TL, pode ser equivalentes ao tecido humano.

Em resumo, pode-se dizer que os dosímetros TL apresentam várias vantagens sobre outros sistemas dosimétricos, mostrando-se promissores para aplicação em dosimetria de rotina.

Além disso, um mesmo material TL, com dopantes diferentes, pode ser utilizado para monitoração de diferentes campos como nêutrons, raios β , raios γ , raios X ou mesmo de campos mistos.

CAPÍTULO II

SULFATO DE CÁLCIO COMO MATERIAL TERMOLUMINESCENTE

A aplicação dos fósforos TL $\text{CaSO}_4:\text{TR}$ (TR = terras raras) na dosimetria de radiação é de origem recente e eles estão sendo cada vez mais favorecidos por causa de sua alta sensibilidade e da facilidade com que eles podem ser produzidos no laboratório.

II.1 – $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$

O sulfato de cálcio dopado com manganês atraiu a atenção de vários pesquisadores^(6,7,37,42) por causa de sua notável sensibilidade. Ele não encontrou, entretanto, larga aplicação porque seu pico principal situa-se numa temperatura baixa, podendo aparecer entre 100 e 160°C para razões de aquecimento no intervalo de 32 a 2400°C por minuto⁽¹⁸⁾, causando um rápido "fading" da resposta TL à temperatura ambiente após a irradiação. Portanto, o uso do $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ é limitado a medidas de laboratório de curta duração e/ou baixa temperatura. Entretanto, exceto por essa desvantagem, esse fósforo satisfaz essencialmente todos os outros requisitos de Schulman. Isso equivale dizer que, se pudermos diminuir o "fading" dos picos de baixa temperatura ou então escolhermos outras impurezas que aumentem as temperaturas dos picos dosimétricos, um fósforo consistindo basicamente de CaSO_4 estará bem próximo de um material termoluminescente ideal, exceto por sua não equivalência ao tecido.

Foram então investigadas várias impurezas para a dopagem do sulfato de cálcio: chumbo, zinco, bismuto, prata, tálio, cobalto, estrôncio, samário, etc. Estudos preliminares mostraram que dentre esses fósforos somente o $\text{CaSO}_4:\text{Sm}$ combinou um baixo "fading" com uma baixa sensibilidade satisfatória^(22,27).

Em vista disso, o primeiro ativador alternativo para o sulfato de cálcio investigado com detalhes foi o samário^(8,22,46).

11.2 – Sulfato de Cálcio Nominalmente Puro

Investigações em amostras de sulfato de cálcio nominalmente puro, provenientes de diferentes origens⁽³²⁾, revelaram que suas curvas de emissão são similares, enquanto que as diferenças observadas no espectro de emissão TL podiam ser atribuídas às diferentes impurezas residuais de terras raras existentes originalmente no material crescido. Esse estudo mostrou claramente o papel que as impurezas de terras raras desempenham como centros de emissão no CaSO_4 e como conseqüência, qualquer impureza de terra rara no CaSO_4 não pode ser ignorada ao se explicar sua termoluminescência.

11.3 – CaSO_4 : Sm

A principal diferença do CaSO_4 : Mn para CaSO_4 : Sm é que o pico principal de emissão para o CaSO_4 : Sm aparece numa temperatura mais alta ($\sim 230^\circ\text{C}$ para razão de aquecimento $40^\circ\text{C}/\text{min.}$)⁽⁴⁶⁾. Entretanto, o CaSO_4 : Sm apresenta uma séria desvantagem: a luz emitida pelo cristal é de comprimento de onda alto ($\sim 6200 \text{ \AA}$), numa região onde há interferência com a emissão infravermelha da prancheta^(23,26).

11.4 – CaSO_4 Dopado com Terras Raras

O efeito das terras raras, como dopantes do CaSO_4 , nas curvas de emissão TL e espectros de emissão TL foi estudado individualmente^(33,46). Um estudo comparativo das curvas de emissão TL do sulfato de cálcio dopado com ítrio e terras raras da série dos lantanídeos^(33,46) mostrou que a maioria destes cristais de CaSO_4 apresentava curvas de emissão semelhantes com um pico principal em torno de 230°C (para razão de aquecimento $40^\circ\text{C}/\text{min.}$) exceto CaSO_4 : Ce e CaSO_4 : Eu que apresentam um pico principal aproximadamente em 130°C com mais um ou dois picos em temperaturas diferentes. Isso mostra que diferentes dopantes de terras raras praticamente não alteram o efeito de aprisionamento dos elétrons e sua energia de ativação térmica; eles somente implicam em diferentes eficiências de luminescência. Nesse caso, os cristais dopados com terras raras que implicam em maiores eficiências de luminescência apresentarão maior sensibilidade TL.

Os dopantes que apresentaram maior sensibilidade termoluminescente foram Dy e Tm^(4,31,32,33,44,45,46) enquanto que La, Yb e Lu apresentaram a menor sensibilidade^(33,46). Considerando-se que os íons de terras raras trivalentes entram na rede substitucionalmente no lugar dos íons Ca^{2+} , o que é geralmente aceito, e levando-se em conta que os raios iônicos do Dy^{3+} e Tm^{3+} estão mais próximos do raio iônico do Ca^{2+} enquanto que os raios iônicos do La^{3+} , Yb^{3+} e Lu^{3+} estão mais distantes desse valor, essa diferença na sensibilidade poderia ser explicada pois a proximidade dos raios favorece a substituição⁽³³⁾.

11.5 – Efeito da Rede na Determinação das Propriedades TL de um Material

Para se avaliar o efeito da rede nas propriedades TL de um material foi feito um estudo comparativo das curvas de emissão TL do CaSO_4 , SrSO_4 e BaSO_4 dopados com terras raras^(16,17,21,25,33,44) embora o CaSO_4 tenha simetria e estrutura cristalina diferentes das do SrSO_4 e BaSO_4 . Esses últimos são isoestruturais e portanto podem ser usados para se observar os efeitos da mudança do espaçamento atômico nas suas propriedades TL.

Os espectros de emissão TL obtidos são características do íon TR^{3+} (com exceção do Eu em alguns casos) e o espectro de um dado íon TR^{3+} é essencialmente o mesmo nas diferentes redes cristalinas. As várias linhas dos espectros desses cristais têm sido indentificadas como transições entre os níveis pertencentes à configuração $4f^n$ dos íons TR^{3+} , como já foi mencionado para o caso da TL no CaF_2 : TR⁽²⁸⁾. As linhas de emissão observadas no CaSO_4 : TR⁽³³⁾ forem comparadas com níveis de íons de TR trivalentes que são fluorescentes na rede de LaCl_3 ⁽¹⁵⁾ e com as linhas de emissão obtidas para o CaF_2 ⁽²⁸⁾, havendo pequenas diferenças nos níveis assinalados.

Essa notável concordância observada pode ser explicada considerando-se que os níveis de energia 4f dos íons TR são tão blindados que praticamente não sofrem qualquer influência do campo cristalino ao redor. Este afeta apenas as probabilidades de transição, como é evidenciado pela diferença na intensidade das linhas obtidas para um mesmo íon de TR em redes diferentes⁽²⁶⁾. Verifica-se portanto que, enquanto o número de picos e a forma da curva de emissão TL não são dependentes dos dopantes, mas somente características da rede, o espectro de emissão TL é característico do estado trivalente da impureza adicionada^(17,26,31,33). Portanto, a rede influencia muito pouco os comprimentos de onda de emissão da TR mas afeta significativamente os centros armadilhadores.

Assim, as diferenças nas temperaturas dos picos de emissão dos sulfatos, dopados com uma determinada TR, são explicadas de duas maneiras:

- à medida que aumenta o raio iônico do cátion da rede a temperatura do pico de emissão diminui⁽⁴⁴⁾
- um aumento no espaçamento interatômico implica num deslocamento do pico de emissão para temperaturas mais baixas⁽¹⁶⁾.

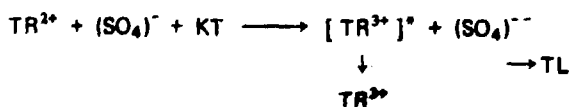
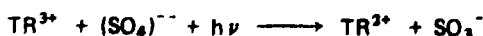
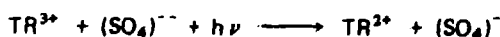
Essas considerações podem ser aplicadas ao SrSO₄ e BaSO₄ que possuem a mesma estrutura cristalina. Entretanto, justificar o aparecimento do pico de emissão do CaSO₄ numa temperatura mais alta extrapolando-se esses resultados é mera especulação. Isto porque o CaSO₄ possui uma simetria cristalina diferente e a natureza das armadilhas produzidas pelas TR³⁺ pode ser bem diferente nesta rede. Uma possível armadilha para elétron, comum às duas redes, seria a TR³⁺ por si própria. Isto é, a TR³⁺ substituindo o Ca²⁺ ou Sr²⁺ (Ba²⁺) representaria uma carga efetiva local positiva que poderia aprisionar um elétron, tornando-se TR²⁺⁽¹⁶⁾.

II.6 - Possível Modelo Para o Processo TL^(3,30,33)

Para que possam ocorrer as emissões observadas correspondentes à desexcitação dos íons TR³⁺ é necessário que esses íons adquiram energia durante o aquecimento e sejam subsequentemente desexcitados para o estado fundamental dando origem à emissão TL observada.

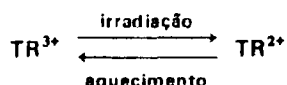
Considerando-se que um elétron é removido do íon (SO₄)²⁻ por irradiação e é aprisionado pelos íons de impureza TR³⁺; correspondente teremos um buraco aprisionado nos locais de sulfatos numa variedade de configurações, tais como SO₄⁻, SO₃⁻, etc. Esses buracos autoaprisionados são menos estáveis termicamente que os elétrons aprisionados pelas terras raras. Quando o material é aquecido, os buracos são liberados em estágios provenientes das várias diferentes configurações resultando num conjunto de energias de ativação térmica como observado nas curvas de emissão com vários picos exibidas por esses materiais. Os buracos "liberados" recombinaem com os elétrons aprisionados nos locais de terras raras deixando os íons de terras raras em estados excitados. Esses íons de terras raras excitados ao se desexcitarem emitem uma luminescência característica. A emissão característica observada nas curvas de emissão espectrais TL desses cristais corresponde aos diferentes níveis eletrônicos excitados dos íons TR³⁺.

Assim o processo TL total pode ser representado pelas seguintes equações:



A redução de valência induzida por radiação e reoxidação induzida termicamente dos íons TR^{3+} foi de fato observada no caso $CaF_2:TR^{(28)}$.

Estudos de correlação TL-ESR⁽³³⁾ indicaram que buracos aprisionados são responsáveis pelas curvas de emissão TL observadas e que a eficiência de aprisionamento é muito influenciada pela impureza de TR. Desta maneira, infere-se que o processo TL no $CaSO_4:TR$ é muito semelhante ao dos fósforos $CaF_2:TR$ envolvendo reações



com simultâneo aprisionamento e liberação respectivamente de buracos nos locais de sulfatos.

11.7 – Características do $CaSO_4:Dy$ e $CaSO_4:Tm$

O $CaSO_4:Dy$ praticamente não é afetado por agentes ambientais como luz, umidade, etc.⁽³⁴⁾. O efeito da umidade foi investigado embebendo-se amostras não irradiadas e outras expostas a 0,1 rad em vapor de água saturado a 60°C por várias horas e nenhum efeito foi encontrado. Quanto à luz ambiental, além de um aumento do "background" ela pode causar um "fading" da TL induzida por radiação. Isso foi investigado usando-se uma lâmpada fluorescente de 2000 lux. O $CaSO_4:Dy$ irradiado com uma dose de 0,1 rad exibiu 2,5% de "fading" da resposta TL após uma hora de exposição à essa luz.

Em termos de sensibilidade, quando comparado com dosímetros comerciais, o $CaSO_4:Tm$ e $CaSO_4:Dy$ são cerca de 30 a 40 vezes mais sensíveis que o TLD-100. Entretanto, o $CaSO_4:Tm$ sofre a desvantagem de um "fading" alto de 12,3% após armazenamento a 32°C durante 6 semanas, para o pico de ~215°C, quando comparado a 1,5% para o $CaSO_4:Dy^{(4)}$.

O $CaSO_4:Tm$ apresenta uma baixa resposta a nêutrons térmicos devido à seção de choque de captura para nêutrons térmicos do Tm ser relativamente baixa ($\sigma = 130$ b) enquanto que o $CaSO_4:Dy$ apresenta uma alta resposta a nêutrons térmicos devido à alta seção de choque de captura de nêutrons térmicos do Dy ($\sigma = 930$ b). Por isso, para dosimetria de raios gama em campos mistos é mais conveniente que o sulfato de cálcio contenha uma baixa porcentagem de Dy⁽²⁾.

O $CaSO_4:Dy$ ou Tm também pode ser utilizado para medir exposição à radiação ultravioleta. Após exposição do material à radiação ultravioleta foram observados três picos a 145, 215 e 265°C. O pico escolhido para as medidas de exposição à ultravioleta foi o de 215°C, que coincide com o pico dosimétrico para radiação gama⁽¹¹⁾.

11.8 – Adição de Íons Estranhos no $CaSO_4:Dy$

Para investigar a influência da adição de íons estranhos nas propriedades do $CaSO_4:Dy$ (o fósforo baseado no sulfato de cálcio que apresentou maior sensibilidade TL) vários elementos foram examinados, sendo obtidos os seguintes resultados⁽³⁹⁾:

- Magnésio, estrôncio e bário não têm influência notável na forma da curva de emissão e na altura do pico até a concentração de 1% por grama de $CaSO_4:Dy$.
- O aumento da concentração de sódio bem como da concentração de potássio e lítio causa um considerável deslocamento do pico de emissão principal para temperaturas mais baixas e uma redução de sua altura. Simultaneamente, ocorre um aumento considerável no pico de baixa temperatura.

- Cobre, níquel, cobalto, cromo e ferro apresentam um efeito de "aniquilação", reduzindo a termoluminescência do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$.
- Influências especiais são exercidas pelos elementos chumbo, manganês e prata. As propriedades termoluminescentes são reduzidas em concentrações de mais que 3×10^{-2} g Pb/grama de fósforo. Aumentando-se o conteúdo de chumbo, as curvas de emissão tornam-se mais largas, sendo esse fenômeno acompanhado por uma redução pronunciada da altura do pico. A adição de manganês causa um aumento significativo na intensidade do pico de baixa temperatura, ao redor de 100°C . Com o aumento da concentração de manganês aparece uma banda larga adicional ao redor de 350°C . Um aumento da concentração de prata extingue completamente os picos principal e de baixa temperatura do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$. Simultaneamente, um pico de temperatura alta aparece aproximadamente em 375°C .

Como essas investigações mostraram, não há costivador que melhore as propriedades dosimétricas do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, especialmente sua sensibilidade. Os resultados indicam, entretanto, que há necessidade de uma alta pureza nos materiais utilizados na produção dos cristais, para que se possa obter alta sensibilidade e baixo "fading".

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 – Preparação das Amostras

III.1.1 – Fluorita (CaF_2 : nat)

As propriedades da fluorita brasileira de Criciúma, Santa Catarina, foram estudadas com esses cristais na forma de pó^(12,24,35,38,43). Esses estudos mostraram que grãos cristalinos entre 85 e 185μ apresentam sensibilidade TL máxima e que um tratamento térmico a 580°C por 10 min. para remover a TL de origem geológica, seguido por um a 400°C por 2 horas é indicado para produzir leituras TL reproduzíveis. Com o intuito de facilitar a utilização desse material TL na dosimetria rotineira, visto que o manuseio dos cristais em forma de pó é difícil, moroso, além de causar perdas sucessivas a cada leitura, foram feitos estudos para obtenção de um dosímetro compacto.

Para a fabricação dos discos compactados a frio utilizou-se a fluorita de coloração verde em forma de pó, tratada como acima descrito. À fluorita acrescentou-se o cloreto de potássio da Baker P.A., com pureza de 99,5% com igual granulação, de 85 e 185μ . Vários haletos alcalinos foram misturados com a fluorita e prensados a frio para produzir discos policristalinos a fim de se encontrar o mais conveniente para a dosimetria rotineira, ou seja, aquele que formasse um disco mais resistente ao manuseio. O KCl foi o material que se mostrou mais conveniente porque é menos hidrocópio e menos quimicamente ativo.

Os dosímetros foram compactados com um pastilhador Perkin Elmer, aplicando-se uma pressão de 2000 libras/cm² por cerca de 5 minutos. Depois de prontos, os dosímetros eram submetidos a um tratamento térmico de 430°C por 2 horas no ar para eliminar a TL espúria devida à compactação. Entre exposições sucessivas, após a leitura, era feito um tratamento térmico a 430°C durante 15 min.

III.1.2 – Sulfato de Cálcio

Os cristais de sulfato de cálcio anidro utilizados neste trabalho foram sintetizados e crescidos em nosso laboratório, sendo utilizada a técnica de crescimento de cristais a partir de uma solução, por evaporação.

O material empregado foi:

- CaCO_3 – “Baker Analysed” Reagent – 99,3%
- H_2SO_4 – Carlo Erba – PA–ACS
- dopantes: Tm_2O_3 – JMC – Specpure;
- Dy_2O_3 – JMC – Specpure;
- Eu_2O_3 – BHD – 99,9%
- Pr_6O_{11} – BHD – 99,9%
- Y_2O_3 – BHD – 99,9%

O ácido sulfúrico é colocado num erlenmeyer ao qual se adiciona o carbonato de cálcio junto com o dopante até se obter uma solução supersaturada à temperatura ambiente, o que é observado pela insolubilidade do CaSO_4 . A seguir, volta-se ao estado de saturação por aquecimento a 150°C , não mais havendo precipitação.

A solução é então transferida para um sistema constituído de 2 beckers e um funil conforme o arranjo mostrado na Figura III.1. A solução é aquecida até $\sim 250^\circ\text{C}$ sofrendo uma evaporação lenta durante ~ 24 horas, o que ocasiona o crescimento de monocristais. Após a formação desses monocristais mantém-se o aquecimento ainda por algum tempo para evitar que moléculas de ácido sulfúrico fiquem aderentes à superfície dos monocristais formados.

Todas evaporações foram feitas numa capela de PVC especialmente construída para esse fim, com um sistema de exaustão ao ar livre. Em média, 24 horas eram suficientes para o crescimento dos cristais.

Depois de formados, os cristais eram lavados várias vezes com álcool para eliminar o ácido sulfúrico remanescente e a seguir colocados para secar (temperatura $\sim 80^\circ\text{C}$).

Os cristais assim obtidos foram triturados e selecionados com granulação entre 80 e 200 mesh (185 a 85μ).

Nestes estudos foram utilizados cristais de CaSO_4 dopados com Dy, Tm, Eu, Pr e Y nas seguintes concentrações:

- CaSO_4 : Dy – 0,02% molar
- CaSO_4 : Dy – 0,05% molar
- CaSO_4 : Dy – 0,08% molar
- CaSO_4 : Dy – 0,10% molar
- CaSO_4 : Dy – 0,20% molar
- CaSO_4 : Tm – 0,10% molar
- CaSO_4 : Dy – 0,01% ; Tm – 0,09% molar
- CaSO_4 : Dy – 0,02% ; Tm – 0,08% molar
- CaSO_4 : Dy – 0,05% ; Tm – 0,03% molar
- CaSO_4 : Dy – 0,05% ; Tm – 0,05% molar

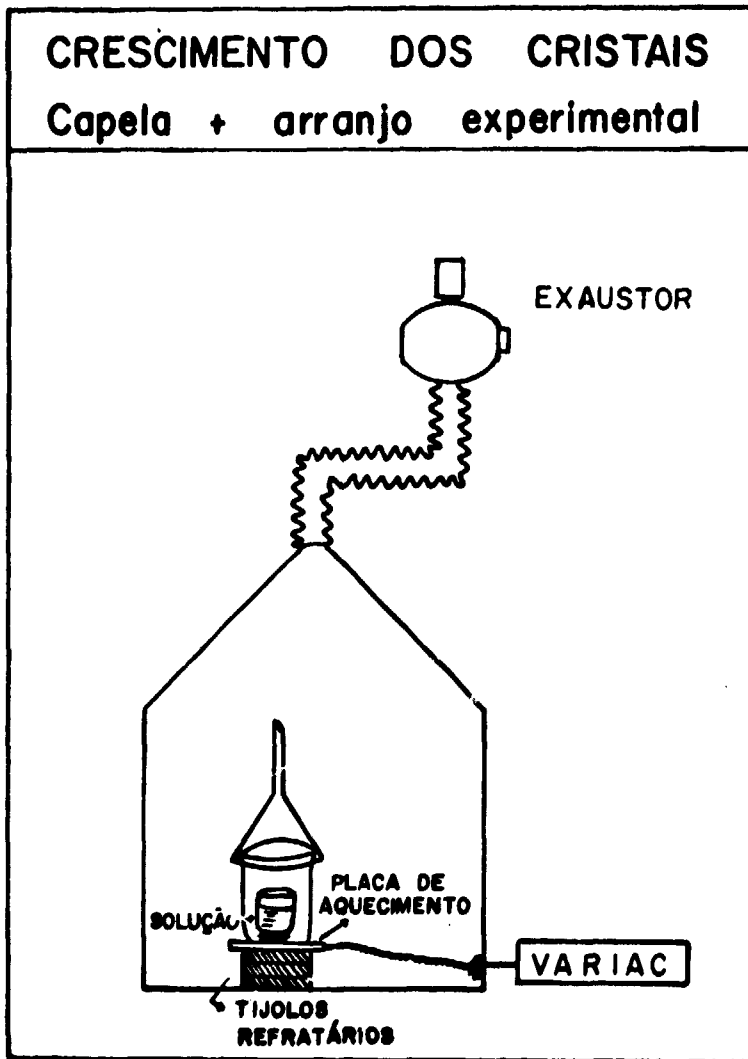


Figura 3.1 — Esquema da Capela e do Arranjo Experimental Utilizado para o Crescimento dos Cristais de Sulfato de Cálcio

- CaSO ₄ : Dy	-	0,05%	;	Tm	-	0,08% molar
- CaSO ₄ : Dy	-	0,08%	;	Tm	-	0,08% molar
- CaSO ₄ : Dy	-	0,10%	;	Tm	-	0,10% molar
- CaSO ₄ : Tm	-	0,05%	;	Pr	-	0,05% molar
- CaSO ₄ : Tm	-	0,05%	;	Y	-	0,05% molar
- CaSO ₄ : Tm	-	0,05%	;	Eu	-	0,05% molar

III.2 – Aparelho Leitor

III.2.1 – Curva de Emissão TL

Utilizamos um aparelho leitor TL construído em nosso laboratório e que consta basicamente de um sistema de aquecimento da amostra, de um sistema detector da luz emitida e de um registrador (Figura 3.2).

O sistema de aquecimento consiste em uma prancheta de Kantal de aproximadamente 5,3 cm de comprimento por 1,8 cm de largura, com uma reentrância para conter a amostra. Essa prancheta está ligada a um transformador, sendo alimentado por meio de um variador de voltagem e de um estabilizador de tensão, pela rede. A razão de aquecimento utilizada na obtenção das curvas de emissão foi 30°C/s. Para medidas da curva de emissão TL com uma razão de aquecimento mais lenta (~35°C/min.), para que se pudesse observar melhor a estrutura dos picos termoluminescentes observados, foi utilizado o controlador de temperatura SETARAM-RT 3000. Para a leitura dos dosímetros compactados utilizou-se também o aparelho leitor CONRAD, com aquecimento linear até 400°C e razões de aquecimento lentas desde 0,3°C/s até 2,5°C/s.

A geometria de leitura é tal que a luz emitida pela amostra atravessa um filtro conveniente e é transformada em corrente elétrica por uma válvula fotomultiplicadora EMI-6256S-S11. A escolha desse filtro "conveniente" está vinculada a um compromisso entre a eficiência quântica da fotomultiplicadora e a região de transferência do filtro, dando uma combinação fotomultiplicadora/filtro adequada ao espectro de emissão do cristal considerado. Isso pode ser visualizado melhor por meio da Figura 3.3.

Para o sulfato de cálcio utilizou-se o filtro 4-70 da Corning Glass Co. e para a fluorita o filtro BP-40 da Oriel Corporation.

Um eletrômetro Keithley modelo 610C mede a corrente da fotomultiplicadora e a converte em mV que é registrada num gráfico versus tempo com o auxílio de um registrador Keithley modelo 370. Num outro registrador idêntico, pode ser obtida, simultaneamente com a curva de emissão, a curva de aquecimento da amostra, permitindo assim uma monitoração da temperatura da amostra em cada instante, o que também pode ser feito num registrador xy.

Uma fonte de corrente, construída no IEA, foi utilizada para suprir a corrente de fundo da fotomultiplicadora.

Em cada leitura, a quantidade de CaSO₄: TR lida foi ~10 mg. Curvas de emissão típicas do CaSO₄: Dy e CaSO₄: Tm podem ser vistas na Figura 3.4.

III.2.2 – Espectro de Emissão TL

Para obtenção do espectro de emissão o aparelho de leitura é essencialmente o mesmo, sendo que um monocromador é acoplado à fotomultiplicadora, permitindo registrar-se a intensidade TL em

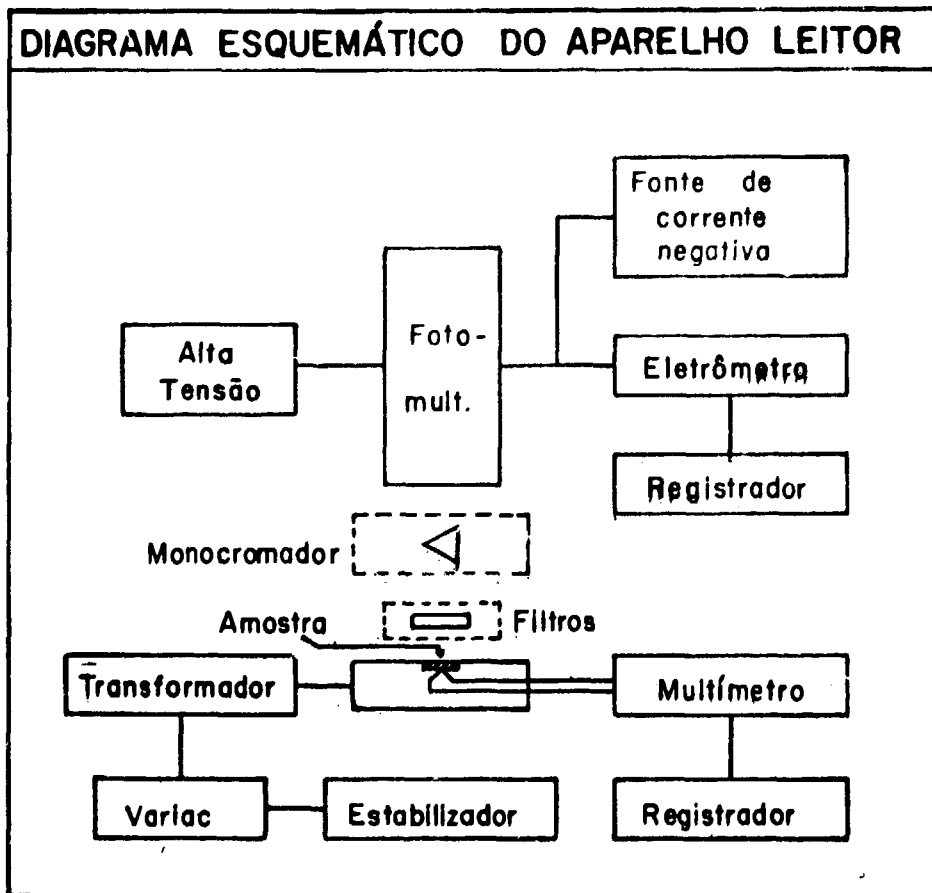


Figura 3.2 – Diagrama Esquemático do Aparelho leitor Utilizado: para Obtenção de Curvas de Emissão TL não é Utilizado o Monocromador e para Obtenção de Espectros de Emissão TL não são Utilizados Filtros

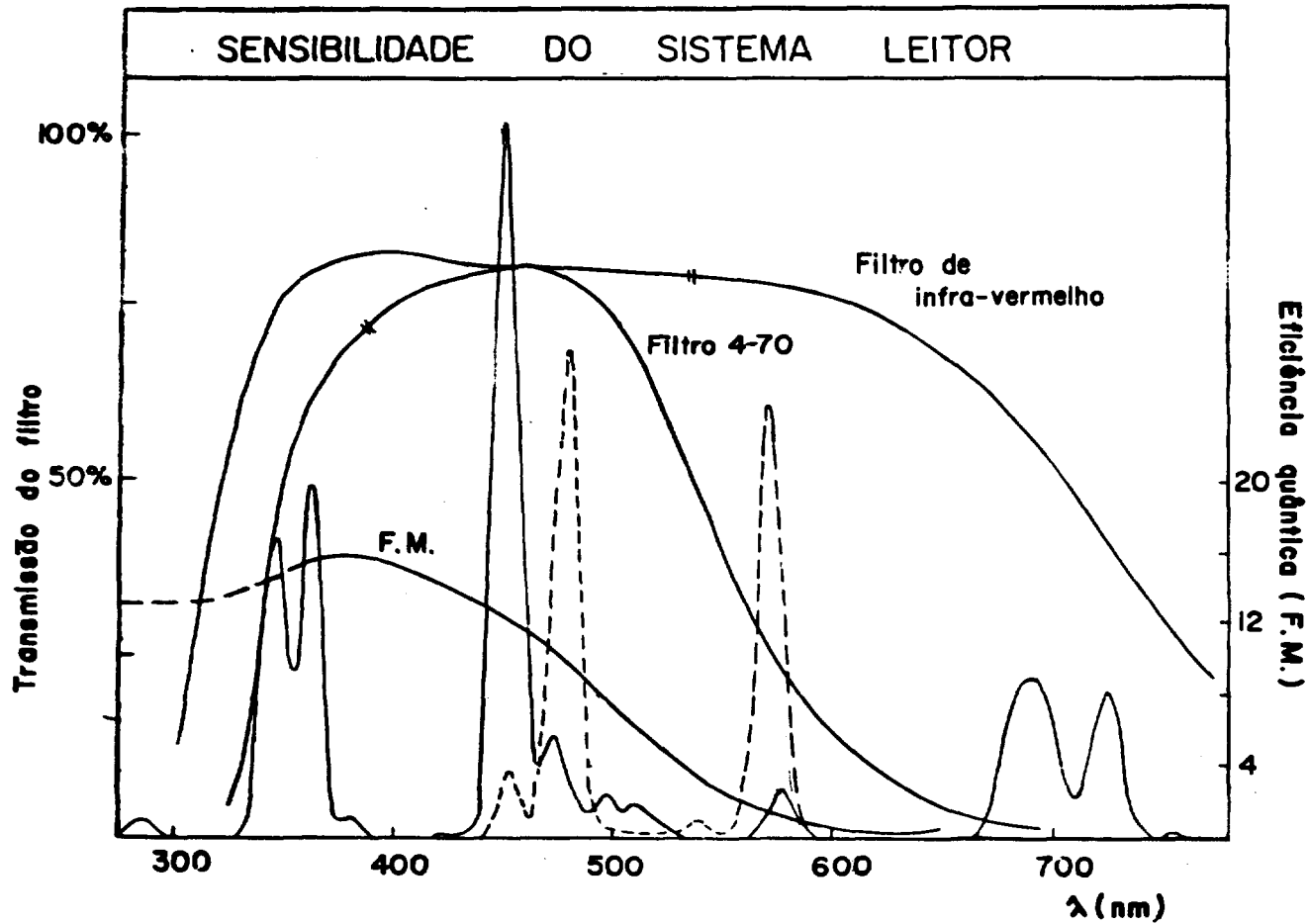


Figura 3.3 — Eficiência Quântica da Fotomultiplicadora, Região de Transferência do Filtro Utilizado para Medidas de Curva de Emissão TL e Espectro de Emissão TL dos Cristais de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ (— $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$; - - - $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$)

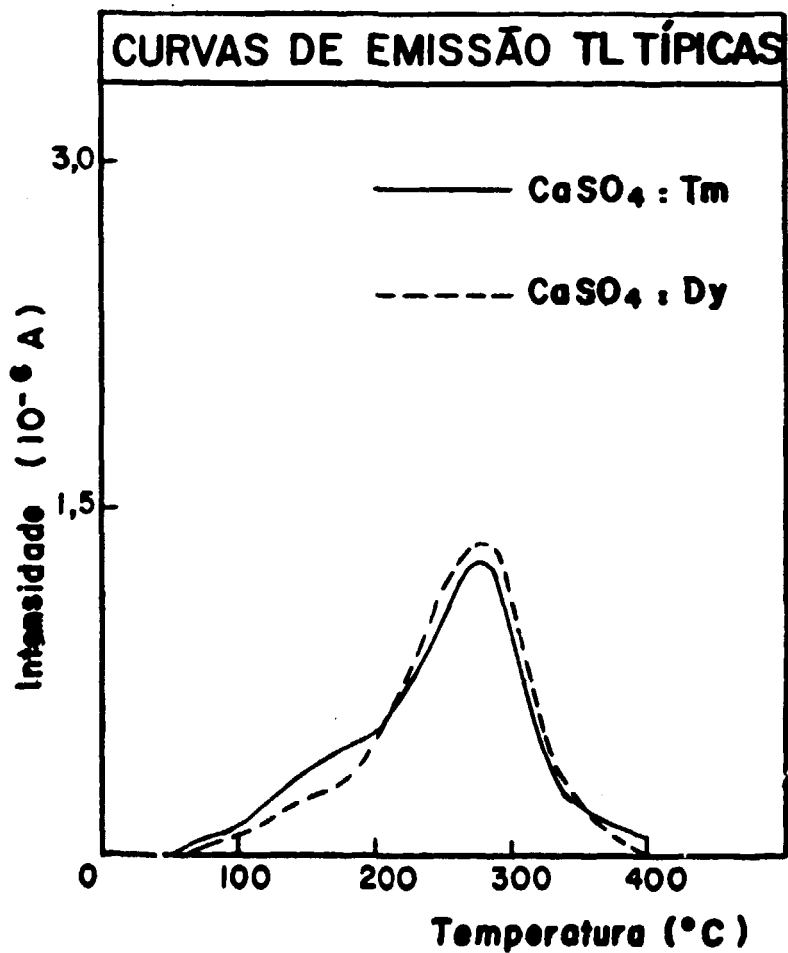


Figura 2.4 - Curvas de Emissão TL Típicas do $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ e $\text{CaSO}_4 : \text{Tm}$. Curvas Obtidas Após Irradiação-X das Amostras com uma Exposição de $\sim 10^4 \text{ R}$

função do comprimento de onda (Figura 3.2). O monocromador utilizado foi o modelo 82-410 da Jarrel-Ash. Para o registro desses espectros, uma certa quantidade do material (~57mg) é aquecida e mantida numa temperatura constante (um pouco inferior à temperatura do pico de emissão TL considerado). Em seguida, o motor acoplado ao monocromador é ligado, iniciando-se a varredura do espectro de emissão TL. A velocidade típica de varredura utilizada foi 100 nm/min., sendo percorrido o intervalo de 200 a 800 nm. Como cada leitura do espectro TL dura 6 minutos, o decaimento da TL ocasiona uma variação nas intensidades relativas dos máximos que compõem o espectro de emissão. Espectros de emissão TL típicos do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ podem ser vistos na Figura 3.5

III.3 – Métodos de Irradiação

III.3.1 – Aparelho de Raios-X

Para medidas comparativas, onde não era necessário o conhecimento do valor exato da exposição recebida pela amostra, foram feitas irradiações com gerador de raios-X da Rigaku Cat. Nº 4053 A3. O tubo utilizado contém alvo de tungstênio e janela de berílio.

Todas irradiações nesse aparelho foram feitas nas seguintes condições: 50 kV, 25 mA, 2 kW, por um intervalo de $\sim 10^4$ R. As amostras ao serem irradiadas eram colocadas em pequenas cápsulas de polietileno.

As irradiações foram feitas utilizando-se um porta-amostras que possibilitava a fixação das amostras na altura da janela, sempre numa mesma posição no compartimento de irradiação. As amostras eram dispostas num raio de 9 cm em relação à janela. Utilizando-se esse sistema era possível irradiar até 8 amostras simultaneamente. Foi feito um estudo prévio para verificar se a exposição recebida pelas 8 amostras de um mesmo material e em seguida obtidas as curvas de emissão TL dessas amostras. Os resultados obtidos mostram que, dentro de um erro de 10%, a exposição recebida pelas 8 amostras foi a mesma.

III.3.2 – Fonte de ^{60}Co

Irradiações onde a exposição recebida pelo material precisava ser bem conhecida foram feitas utilizando-se uma fonte de ^{60}Co de ~ 40 mCi. Para as irradiações os dosímetros eram mantidos dentro dos badges utilizados na monitoração pessoal do IEA, quando necessário. Esse badge consiste de uma caixa de plástico cujas paredes têm aproximadamente 4 mm de espessura, uma janela aberta e filtros de chumbo de 0,5 mm de espessura.

III.4 – Tratamentos Térmicos

Os tratamentos térmicos a que as amostras foram submetidas foram feitos no ar em fornos de temperatura regulável. As amostras eram colocadas em recipientes de alumínio ou porcelana apropriados e o tempo de resfriamento até a temperatura ambiente era de aproximadamente 2 min.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E CONCLUSÕES

Tendo em conta que estudos preliminares (como mencionado no Capítulo I) já evidenciaram o CaSO_4 e o CaF_2 como excelentes candidatos à dosimetria pessoal de estado sólido, nosso trabalho se

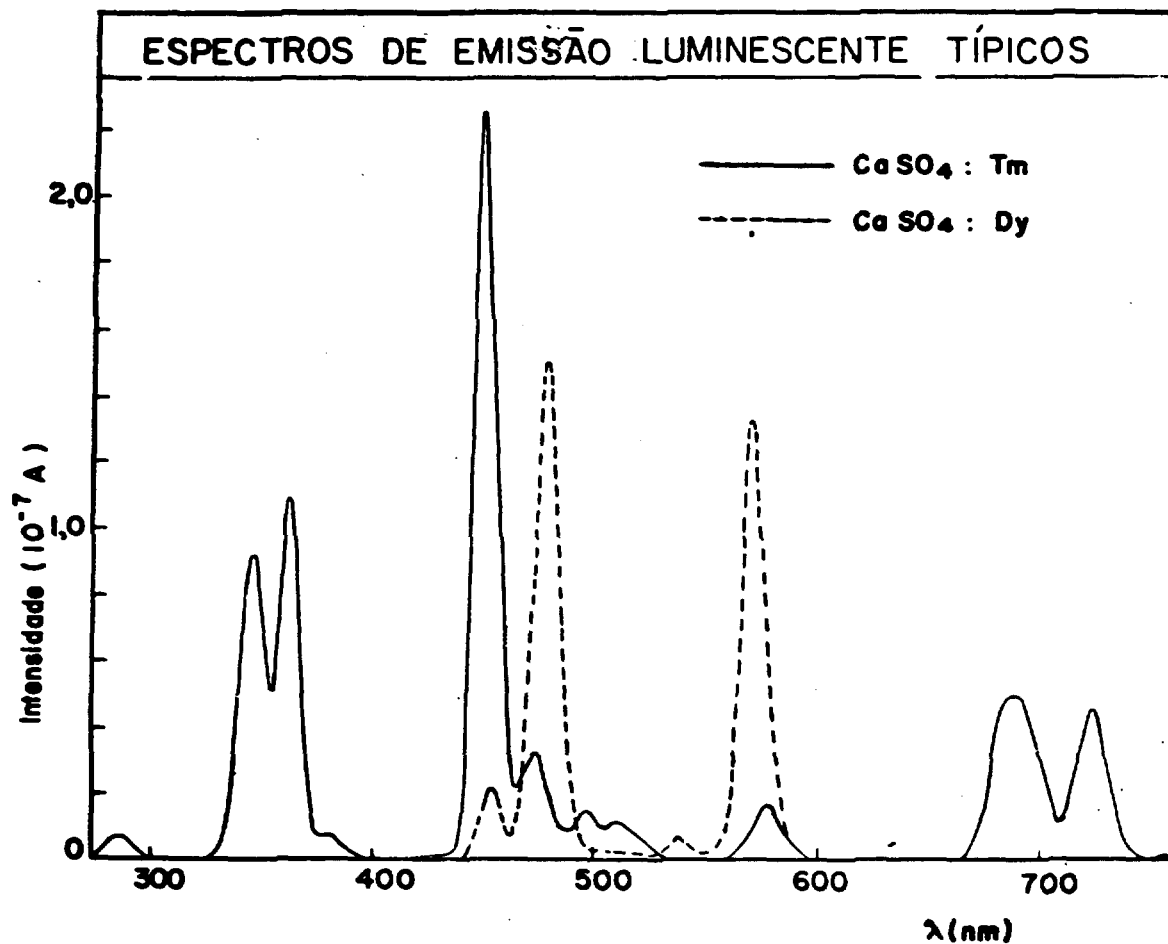


Figura 3.5 - Espectros de Emissão Luminescente Típicos dos Cristais de $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ e $\text{CaSO}_4 : \text{Tm}$

desenvolveu no sentido de se obter um protótipo de elemento de dosímetro sensível, reprodutível, prático econômico. Nesse sentido, uma série de investigações suporte se desenvolveram em paralelo ao estudo do efeito TL no CaSO_4 em si. Embora a fluorita apresentasse os problemas já mencionados (efeito da luz, composição de impurezas não reprodutíveis, etc. . .), ela serviu como base para o estudo da obtenção de dosímetros compactados a frio ("pellets"). Vamos a seguir apresentar os resultados obtidos com as investigações iniciais realizadas com a fluorita e seu amalgamante, o KCl, para a obtenção dos "pellets".

IV.1 – Fluorita

IV.1.1 – Sensibilidade em Função da Granulação

Observou-se que, de uma maneira geral, tanto para a fluorita como para o KCl, quanto menor a granulação, menor a sensibilidade TL. O decréscimo na sensibilidade observado para a granulação menor ($< 85\mu$) em relação à maior (entre 85 e 185μ) é de 14% para o KCl, enquanto que para a fluorita é de 31%. Essa diferença na sensibilidade devida ao tamanho de grão tem sido atribuída a efeitos combinados do aumento na região não efetiva para TL dos grãos do material e do aumento da densidade inicial de armadilhas com o decréscimo do tamanho de grão^(9,29). Essa região não efetiva para TL está relacionada a diferenças no poder de freamento ("stopping power") para elétrons no ar e no material considerado e também à dependência com a energia do poder de freamento dos elétrons. Sabe-se, também, que os defeitos da rede dos cristais iônicos são principalmente do tipo Schottky. O defeito Schottky é criado pelo deslocamento dos átomos de locais da rede no interior dos cristais para locais na superfície. De acordo com isso, a densidade de defeitos em cristais tratados termicamente seria mais baixa em grãos de maior diâmetro que em grãos menores, e os cristais ganhariam sensibilidade com a diminuição do tamanho do grão. Essas duas tendências se combinam para produzir um ponto de sensibilidade máxima num tamanho de grão "ótimo".

IV.1.2 – Sensibilidade TL e Resistência ao Manuseio

Foi feito um estudo para obtenção da proporção ideal entre as massas do KCl (amalgamante) e da fluorita, bem como da massa total do corpo do dosímetro, de modo que os dosímetros obtidos tivessem boa sensibilidade TL bem como resistência ao manuseio. Sabia-se de antemão que deveria haver uma proporção ideal, pois, se a massa de KCl fosse muita e a de fluorita pouca, a sensibilidade TL seria baixa, mas o inverso faria com que os dosímetros fossem frágeis. Fixando-se inicialmente a massa total em 200 mg foram fabricados discos dosimétricos com diferentes proporções de KCl e fluorita. O resultado obtido foi o previsto, conforme pode ser visto na Figura 4.1: a resposta TL à exposição de 1R cresce linearmente com o aumento da massa de fluorita e KCl, atingindo o máximo para 130 e 70 mg respectivamente, para decrescer em seguida. Esse decréscimo final é explicável pois quanto maior a massa de fluorita mais opaco se torna o dosímetro.

Como os dosímetros com máxima sensibilidade TL apresentada eram frágeis no manuseio, a massa de fluorita foi convenientemente diminuída mantendo-se um compromisso entre sensibilidade TL e resistência ao manuseio. Observou-se, por exemplo, que uma proporção 1:1 acarretou um aumento conveniente na resistência com uma perda de 17% na sensibilidade.

Não sendo ainda suficiente a resistência ao manuseio apresentada pelo dosímetro, passou-se ao teste de fabricação de discos dosimétricos com massa total de 300 mg, aumentando-se para 200 mg a massa de KCl mas mantendo-se a de fluorita em 100 mg. Observou-se que a sensibilidade TL praticamente não foi alterada, o que é de se esperar, uma vez que a massa de CaF_2 não muda. Além disso, há pouca influência do KCl nas curvas de emissão.

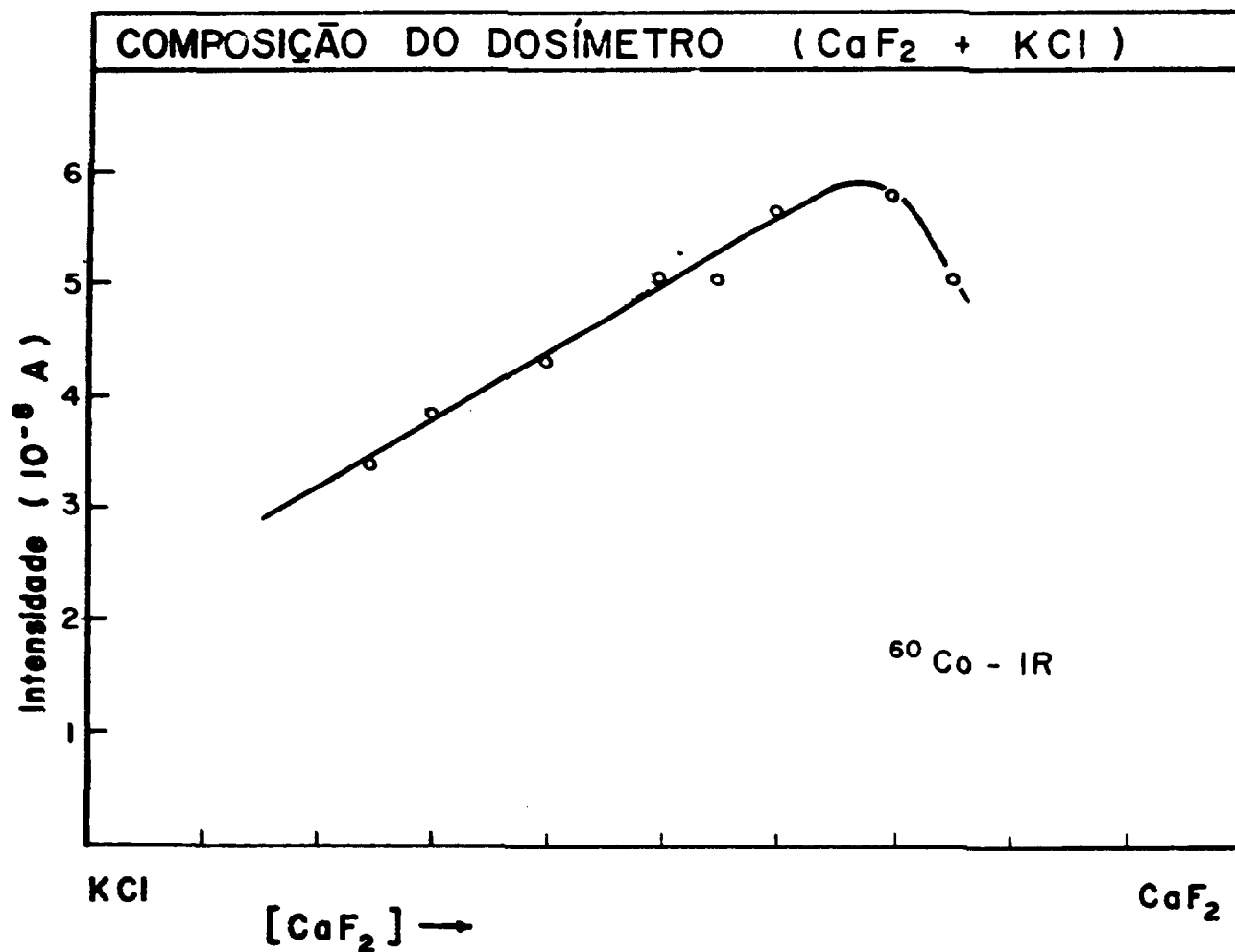


Figura 4.1 — Intensidade TL em Função da Porcentagem de CaF_2 e KCl para um Dosímetro com Massa Total de 200 mg

IV.1.3 – Características TL

Como foi dito anteriormente, o KCl influenciou muito pouco ($\sim 10\%$) na resposta TL, as curvas de emissão sendo semelhantes para dosímetros policristalinos com massa total de 200 a 300 mg, como se pode verificar pela Figura 4.2. Observou-se que o dosímetro de 300 mg apresenta um acréscimo de $\sim 10\%$ na sensibilidade TL em relação ao dosímetro de 200 mg. Essa diferença pode ser explicada em termos da transparência do "pellet" que é melhorada com o aumento da quantidade de KCl.

As Figuras 4.3 e 4.4 mostraram, respectivamente, as curvas de emissão da fluorita sob a forma de pó e sob a forma de dosímetro compactado, obtidas usando-se razões de aquecimento lentas. Deve-se notar que os mesmos picos TL são observados nas curvas de emissão tanto na forma de pó como de disco policristalino. Como esperado, os picos tornam-se mais altos e se deslocam para temperaturas maiores com o aumento da razão de aquecimento.

IV.1.4 – Uniformidade de Produção

Para testar a uniformidade dos "pellets" produzidos foram utilizados 442 dosímetros de um mesmo lote de crescimento. Para comparação, utilizou-se também 414 dosímetros LiF: TLD-600 de um único lote produzido pela Harshaw Chemical Co.

Após um tratamento térmico a $400^\circ\text{C}/2$ horas os dosímetros foram submetidos a uma exposição de 1,23 R de radiação gama da fonte de ^{60}Co .

A Figura 4.5 mostra a resposta dos "pellets" junto com a resposta dos dosímetros TLD-600. Como se pode observar, tanto para os dosímetros de CaF_2 como para os TLD-600, 83% dos dosímetros apresentaram resposta TL dentro de 10% do valor médio. O desvio padrão do valor médio é 7% e 8% para os dosímetros de CaF_2 e TLD-600 respectivamente.

IV.1.5 – Linearidade com a Exposição

Para obtenção da curva da resposta TL em função da exposição recebida utilizou-se dosímetros compactados de 300 mg, selecionados de modo que o desvio da média fosse inferior ou igual a 10%. A curva obtida pode ser vista na Figura 4.6 onde cada ponto corresponde a uma média de 3 leituras. A exposição mínima detetável é ~ 10 mR e a resposta TL varia linearmente de 10 mR a 10^4 mR.

IV.1.6 – Conclusões Preliminares

- 1) Os resultados obtidos deste estudo inicial com a fluorita mostraram que os discos policristalinos de fluorita e KCl são baratos, fáceis de serem produzidos, manuseados e eficientes para serem usados na monitoração pessoal.
- 2) A fluorita possui características dosimétricas que são preservadas pelo dosímetro compactado, sendo sua principal desvantagem a alta sensibilidade à luz ambiente, o que torna necessário o manuseio e a leitura desses dosímetros numa sala escura.
- 3) A técnica utilizada para obtenção desses dosímetros compactados tendo como base a fluorita pode ser aplicada a outros materiais TL, como por exemplo o sulfato de cálcio dopado com terras raras, objetivo central de estudo do presente trabalho.

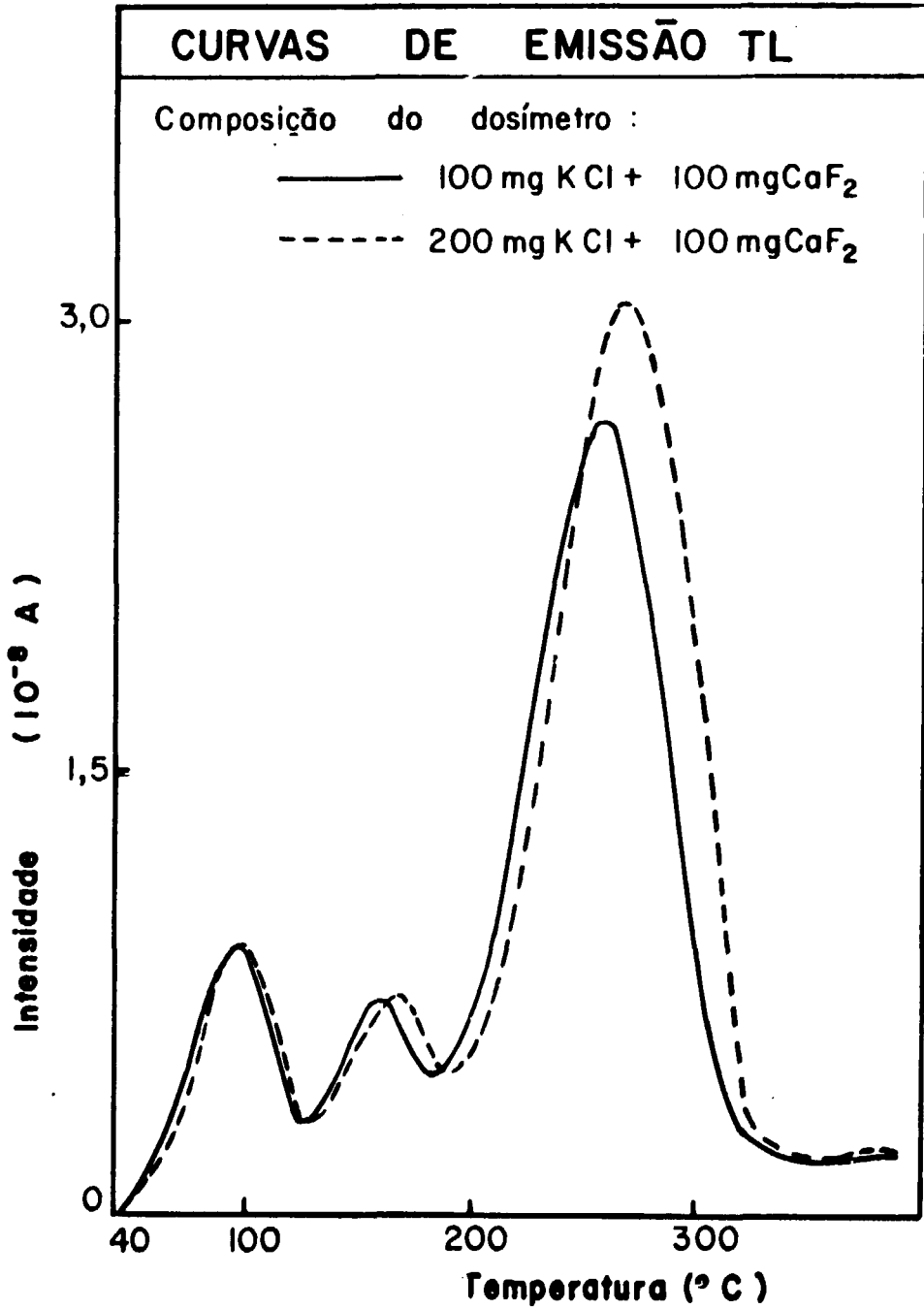


Figura 4.2 - Curvas de Emissão TL de Dosímetros Compactados de 200 mg (100 mg de KCl + 100 mg de Fluorita) e de 300 mg (200 mg de KCl + 100 mg de Fluorita)

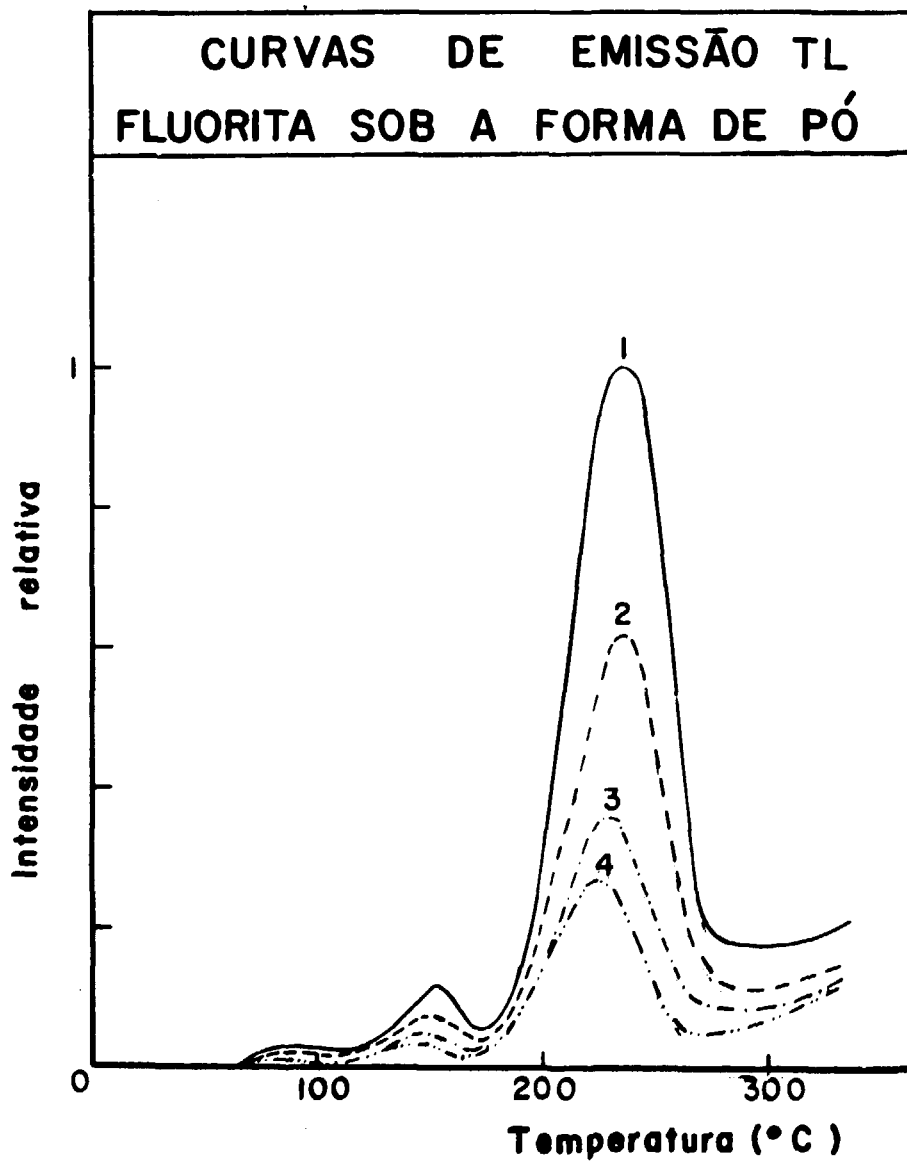


Figura 4.3 – Curvas de Emissão TL Obtidas com Diferentes Razões de Aquecimento para a Fluorita Sob a Forma de Pó, Normalizadas para a Curva nº 1. Razão de Aquecimento: 1–2,5°C/s; 2–1,5°C/s; 3–1,0°C/s; 4–0,6°C/s.

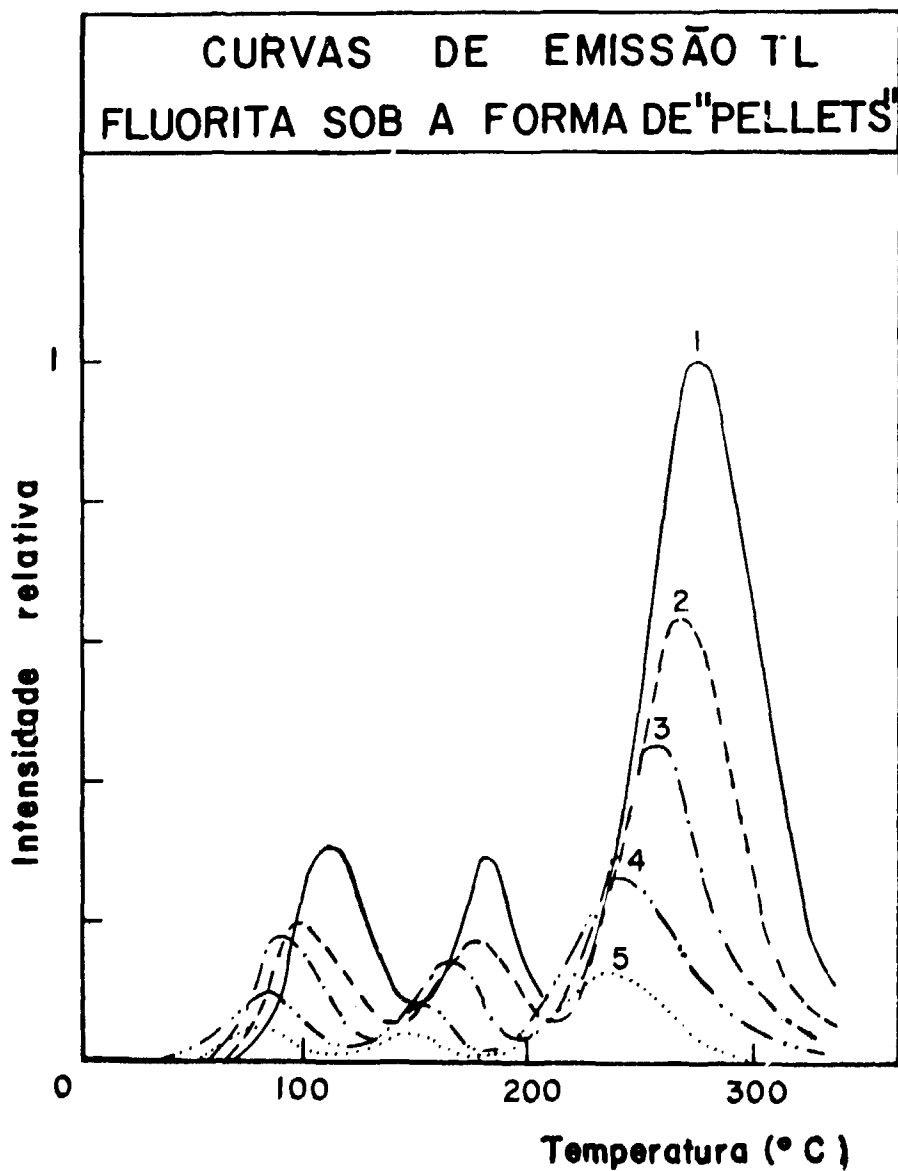


Figura 4.4 - Curvas de Emissão TL Obtidas com Diferentes Razões de Aquecimento para Diâmetros Compactados ("pellets") de Fluorita, Normalizadas para a Curva nº 1. Razão de Aquecimento: 1-2,5 °C/s; 2-1,5 °C/s; 3-1,0 °C/s; 4-0,6 °C/s; 5-0,3 °C/s.

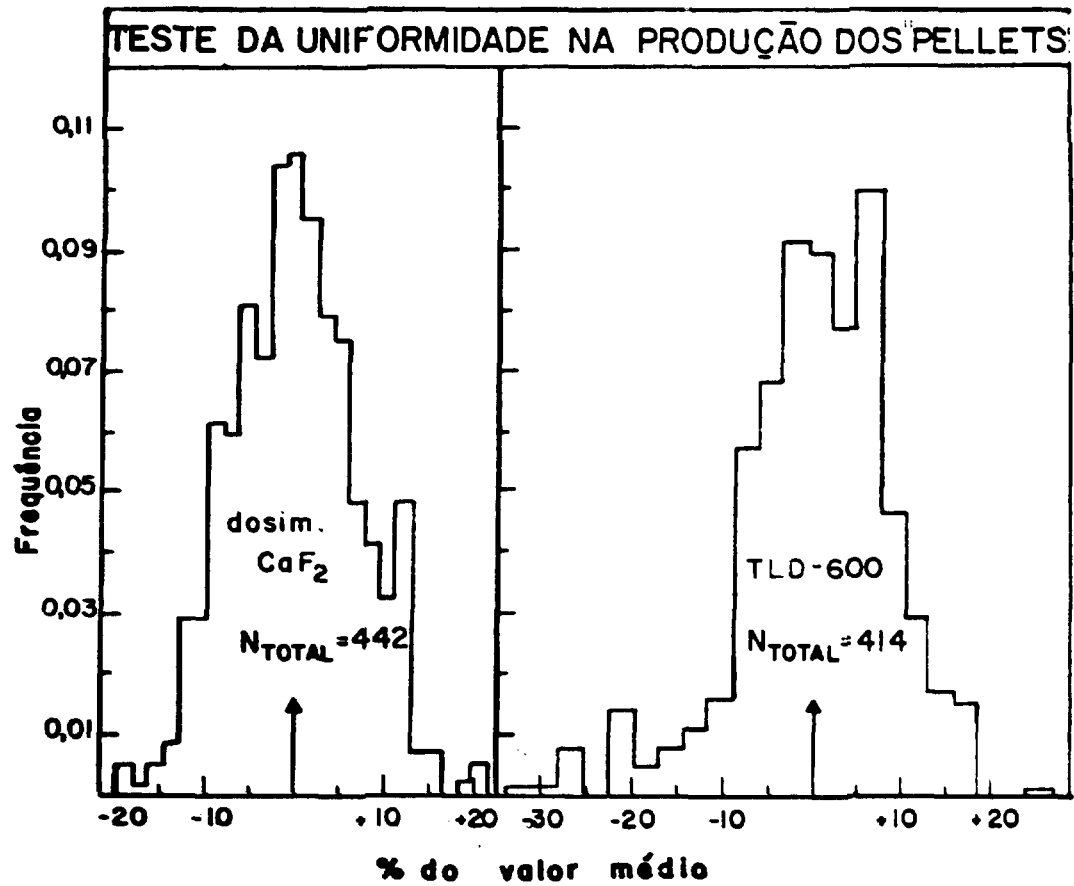


Figura 4.5 — Resposta TL de 442 "pellets" de CaF₂ e 414 dosímetros TLD-600, Após serem Submetidos a uma Exposição de ~ 1,23 R por Radiação Gama

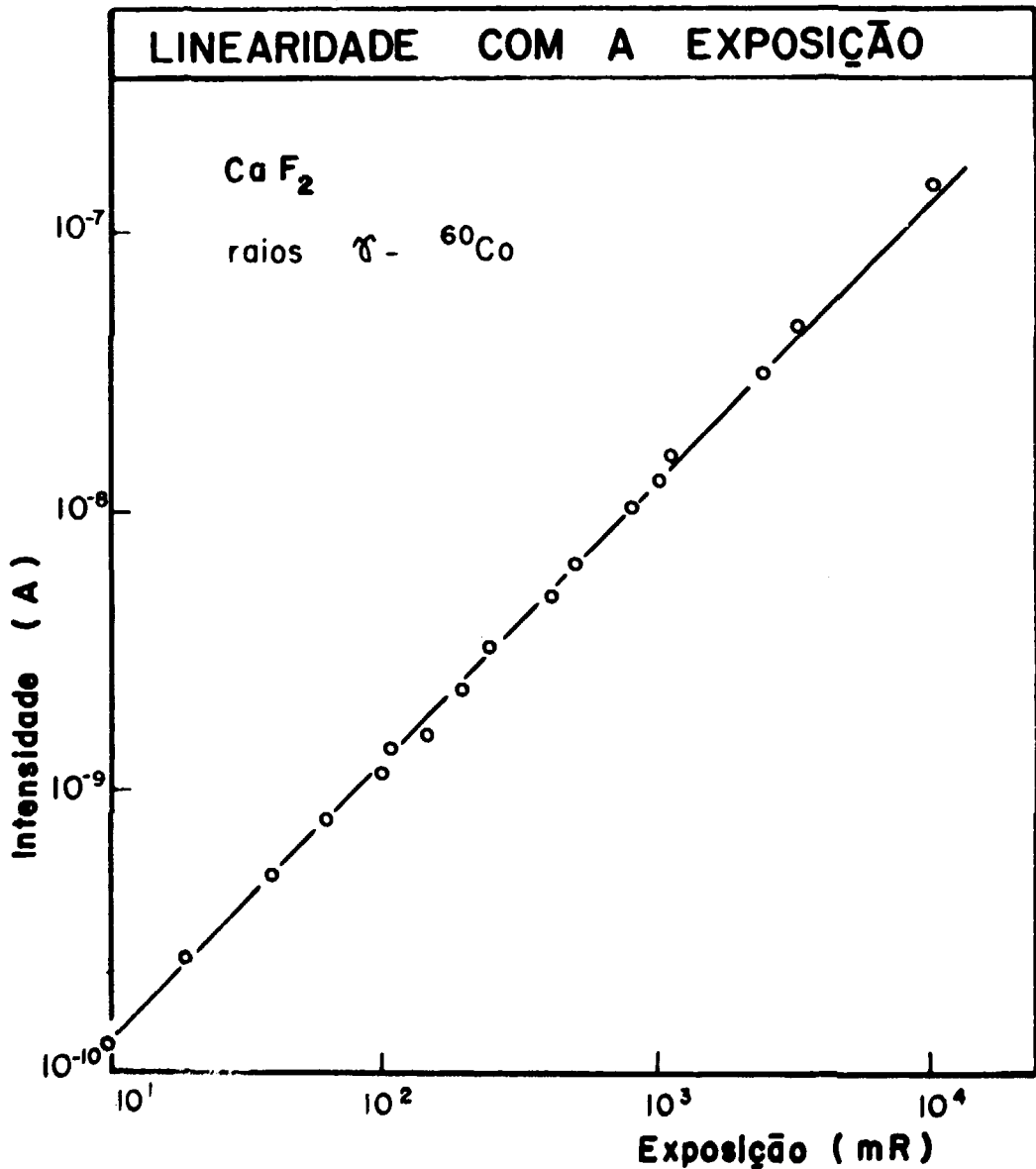


Figura 4.6 - Linearidade da Intensidade TL em Função de Exposição e Raios Gama de Fonte de ⁶⁰Co para Dosímetros Compactados de 300 mg

IV.2 – Sulfato de Cálcio

O CaSO_4 dopado com terras raras apresenta duas grandes vantagens sobre a fluorita:

- a) é obtido em laboratório por crescimento a partir da solução, tendo-se conseqüentemente, um controle das impurezas e reprodutibilidade em sua obtenção;
- b) não apresenta efeitos espúrios sob a influência da luz ambiente, podendo ser manipulado sem maiores precauções.

Do crescimento, já descrito anteriormente, obtivemos cristais de CaSO_4 que foram utilizados no nosso estudo sob a forma de pó, com granulação entre 85 e 185 μ , pelas mesmas razões mencionadas anteriormente.

A seguir, serão apresentados alguns resultados obtidos do crescimento dos cristais e das características TL do sulfato de cálcio dopado com várias terras raras.

IV.2.1 – Crescimento dos Cristais de Sulfato de Cálcio

Os monocristais obtidos, utilizando-se a técnica de crescimento descrita anteriormente, eram de dimensões de grão pequenas (~ 1 a 2 mm de diâmetro) e portanto não podiam ser utilizados para medidas ópticas, sendo feitas, em nosso estudo, apenas medidas de emissão termicamente estimulada.

A uniformidade na produção dos cristais foi testada utilizando-se amostras de cristais de $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ 0,1% molar provenientes de diferentes lotes de crescimento e que foram submetidas a uma exposição de $\sim 1\text{R}$ com uma fonte de ^{60}Co . O desvio máximo das respostas TL observado foi da ordem de 10%. Isso mostra que há uma reprodutibilidade razoável no método de produção dos cristais de CaSO_4 .

IV.2.2 – Sulfato de Cálcio Nominalmente Puro

Foram crescidos cristais de sulfato de cálcio sem dopantes para que se pudesse verificar se os efeitos observados nos cristais dopados eram realmente devidos às impurezas introduzidas e não às outras impurezas porventura já presentes nos reagentes P.A. utilizados. Esses cristais foram então submetidos a uma exposição da ordem de 10^4R , cujos resultados serão descritos como segue:

a) Curva de emissão TL

Observa-se que a curva de emissão TL do CaSO_4 sem dopante apresenta um pico de baixa temperatura: em 140°C aproximadamente (Figura 4.7). Entretanto, quando comparada com a resposta TL dos cristais dopados, verifica-se que a resposta TL dos cristais não dopados é cerca de 100 vezes menor, como veremos mais adiante. Logo, a adição controlada de impurezas implica numa sensibilização da TL do CaSO_4 .

b) Espectro característico de emissão luminescente

Com o objetivo de se identificar as impurezas já presentes nos cristais não dopados foram feitas medidas do espectro de emissão TL desses cristais, visto que o espectro de emissão TL é característico da impureza contida no material e não da rede. Dessa maneira pode-se identificar os picos de emissão obtidos com os já conhecidos para impurezas bem determinadas, e assim tomar conhecimento das impurezas contidas no material.

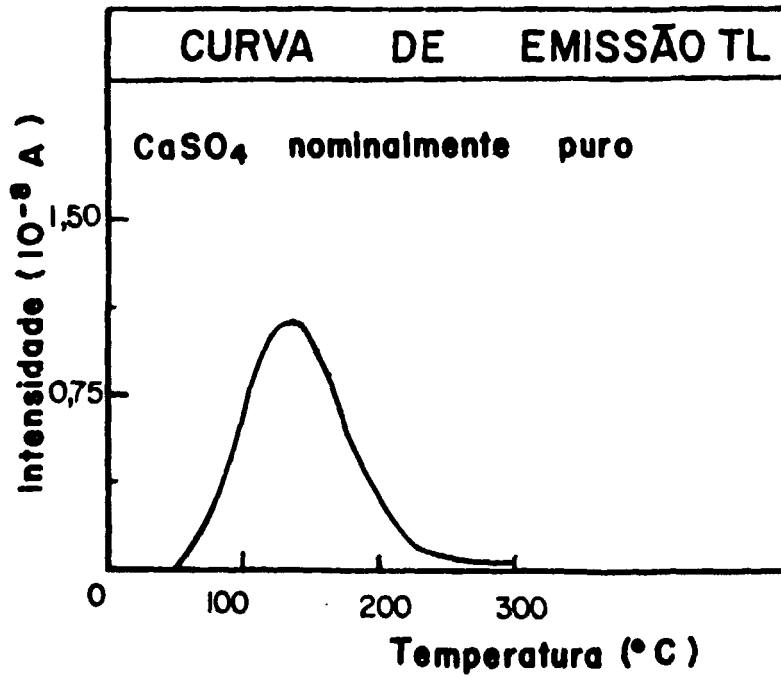


Figura 4.7 – Curva de Emissão TL do Sulfato de Cálcio Nominalmente Puro Após Exposição de $\sim 10^4$ R por Radiação-X ; Leitura Feita Sem Filtro com Razão de Aquecimento de 30°C/s

O espectro de emissão luminescente foi obtido mantendo-se o cristal numa temperatura aproximadamente constante ($\sim 130^{\circ}\text{C}$), podendo ser visto na Figura 4.8. A variação nas intensidades relativas dos máximos que compõem o espectro de emissão, ocasionada pelo aquecimento da TL durante a leitura de cada espectro luminescente, foi considerada, sendo que esse espectro e todos outros espectros de emissão luminescente que aparecerão a seguir se encontram corrigidos.

Observam-se picos principais de emissão nos comprimentos de onda aproximados: 347 nm, 363 nm, 453 nm, 482 nm e 573 nm, este último não aparece na figura, que foram identificados com picos de emissão do Tm e do Dy, o que indica a presença destas impurezas na amostra não dopada.

De qualquer forma, a intensidade desses picos é ~ 100 vezes menor que a intensidade dos picos de emissão para amostras dopadas, de maneira que as impurezas já contidas no cristal não afetam os efeitos observados com a introdução de terras raras ou de outras impurezas.

IV.2.3 – $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$

Experiências anteriores feitas com sulfato de cálcio dopado com várias terras raras^(33,46) mostraram que os mais sensíveis são o $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ conforme pode ser visto nas Figuras 4.9 e 4.10. Esses foram portanto os materiais inicialmente escolhidos para serem estudados.

IV.2.3.1 – Inibição por Concentração ("Concentration Quenching") para o $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$

Para avaliar o efeito da concentração de Dy na Sensibilidade do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ foram crescidos cristais de sulfato de cálcio dopado com diferentes concentrações de disprósio. Esses cristais, já triturados e selecionados na granulação entre 85 e 185 μ , foram irradiados com $\sim 1\text{R}$ de radiação gama. Na Tabela IV.1 temos a resposta TL obtida em função da concentração de disprósio.

Tabela IV.1

Resposta TL em Função da Concentração para os Cristais de CaSO_4 Dopado com Disprósio

Concentração de Disprósio (% em mol)	Resposta TL (normalizada para a concentração 0,10%)
0,02	0,36
0,05	0,45
0,08	0,79
0,10	1,00
0,20	0,38

Verifica-se que o cristal que apresentou maior sensibilidade TL foi o $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ 0,10% molar, o que concorda com o resultado obtido por outros autores^(33,45).

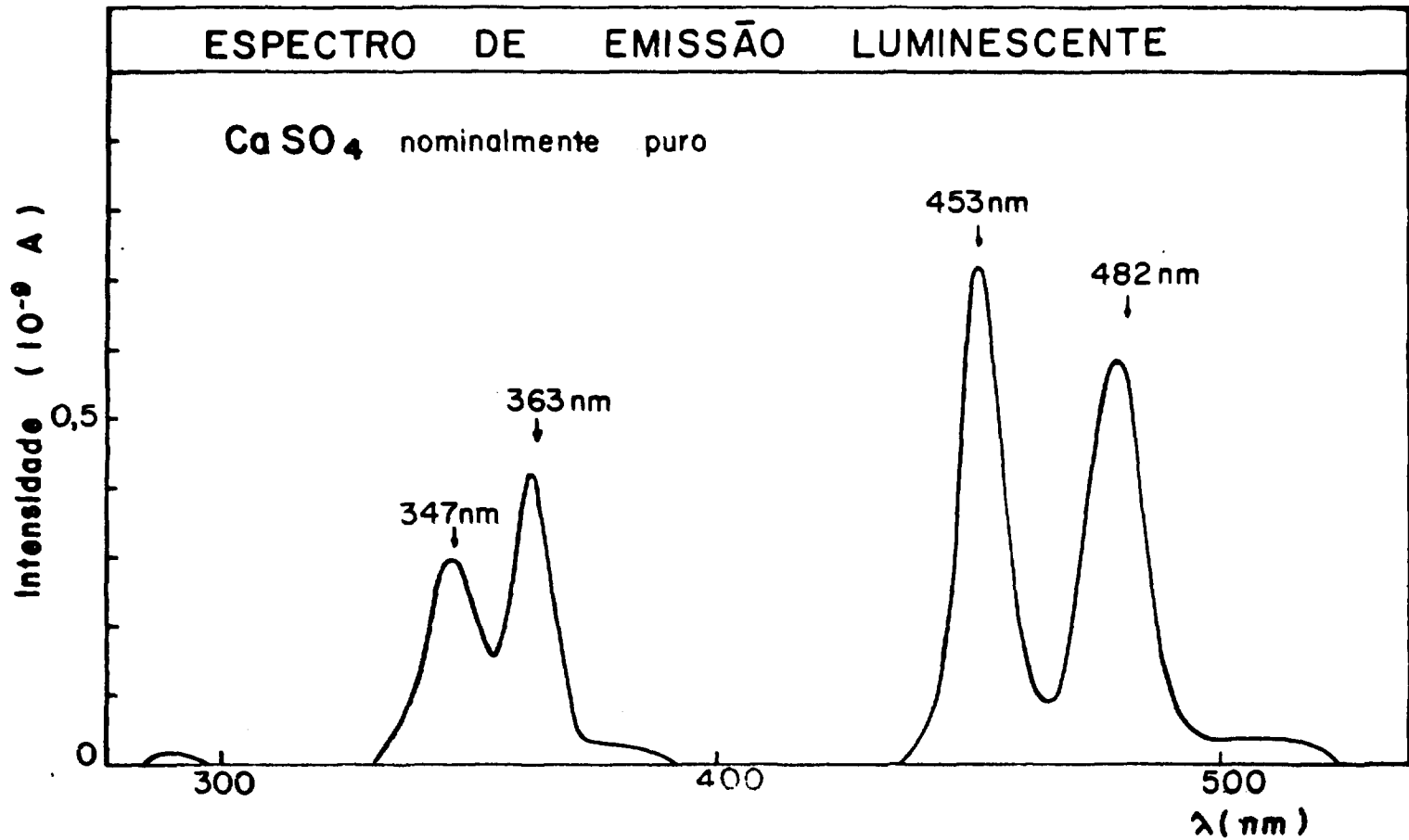


Figura 4.8 – Espectro de Emissão TL do Sulfato de Cálcio Nominalmente Puro, Obtido Mantendo-se a Amostra Numa Temperatura Aproximadamente Constante (~130°C) Após ser Submetida a uma Exposição de ~10⁴ R por Radiação-X

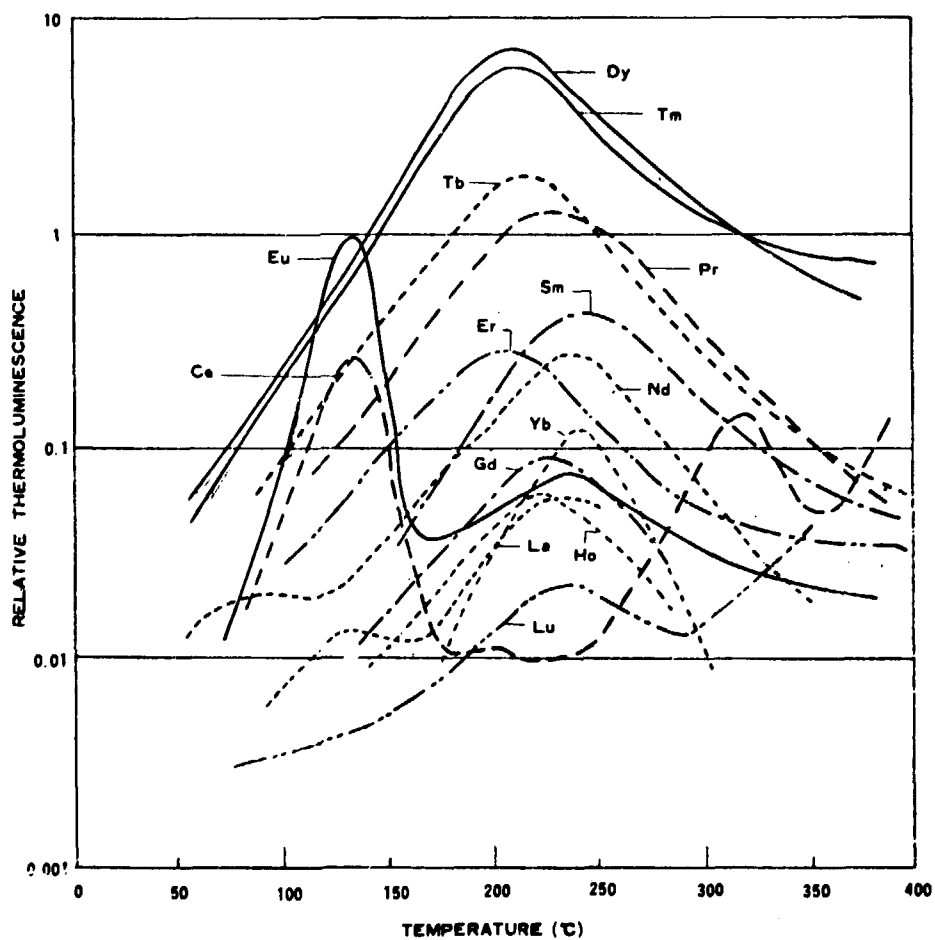


Figura 4.9 - Curvas de Emissão TL do Sulfato de Cálcio Dupado com Terras Raras Obtidas por Yamashita⁽⁴⁶⁾

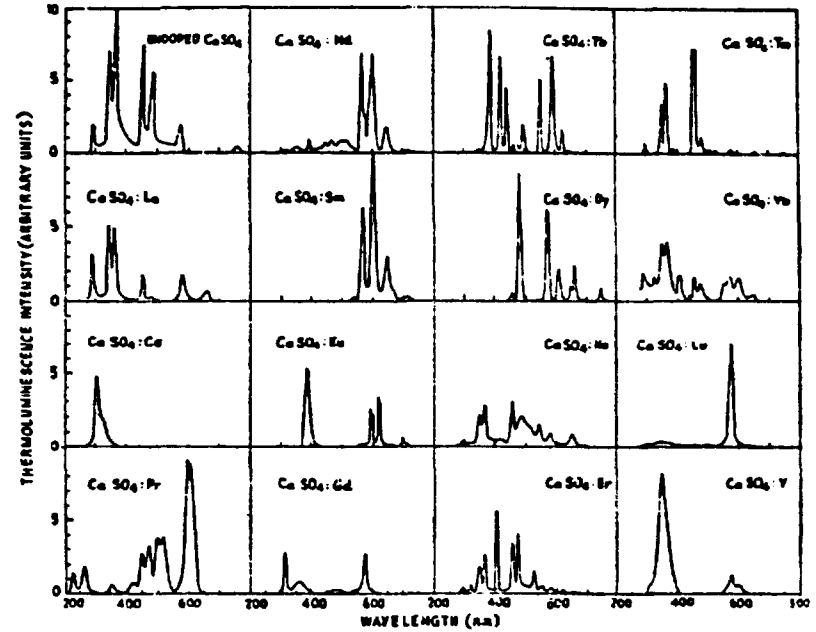
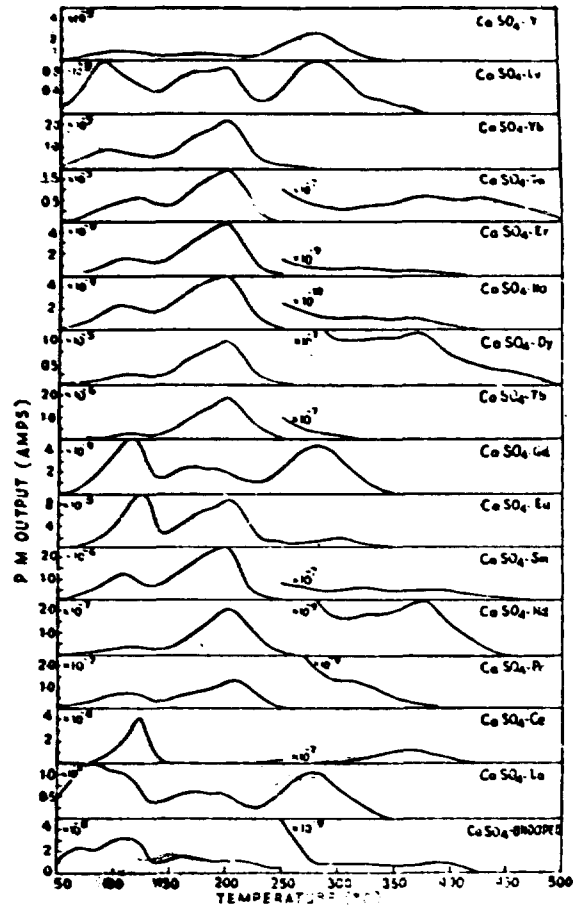


Figura 4.10 - Curvas de Emissão TL e Espectros de Emissão TL do Sulfato de Cálcio Dopado com Terras Raras Obtidos por NAMB⁽³³⁾

IV.2.3.2 – Comparação do $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ Crescido em Nosso Laboratório com o Produzido pela Harshaw Chemical Co.

Para se ter uma idéia da qualidade dos nossos cristais quando comparados com cristais disponíveis comercialmente, foi feito um estudo comparativo da sensibilidade TL dos cristais de $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ 0,1% crescidos em nosso laboratório e dos produzidos pela Harshaw Chemical Co. Esses cristais, sob a forma de pó, foram submetidos a uma exposição de $\sim 10^4 \text{ R}$ por radiação X. As curvas de emissão obtidas são semelhantes, como pode ser visto pela Figura 4.11, e a sensibilidade TL é a mesma, dentro de um erro experimental de 15%.

IV.2.3.3 – Características TL

Um estudo detalhado das características TL gerais foi feito com amostras de $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ 0,1% e $\text{CaSO}_4 : \text{Tm}$ 0,1% que foram submetidas a uma exposição de $\sim 10^4 \text{ R}$ por radiação X. Obteve-se então:

a) Curvas de Emissão TL

As curvas de emissão TL para o $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ e $\text{CaSO}_4 : \text{Tm}$ foram obtidas nas seguintes condições:

- i) razão de aquecimento: 30°C/s $\left\{ \begin{array}{l} \text{sem filtro} \\ \text{com filtro} \end{array} \right.$
- ii) razão de aquecimento: 35°C/min ; com filtro.

O motivo pelo qual foram utilizadas duas razões de aquecimento tão distintas é que o aquecimento de 30°C/s é um aquecimento razoavelmente rápido mas conveniente para dosimetria de rotina, enquanto que a razão de aquecimento de 35°C/min foi utilizada para uma melhor observação da estrutura energética em temperatura dos picos termoluminescentes obtidos.

Quanto ao uso do filtro, ele é necessário para evitar interferência de fundo da emissão infravermelha da prancheta e da amostra quando aquecidas. Essa interferência é evidenciada nas medidas de doses baixas, o que é frequente em dosimetria de rotina quando torna-se imprescindível a utilização desse filtro.

As curvas de emissão TL obtidas para o $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ 0,1% e $\text{CaSO}_4 : \text{Tm}$ 0,1%, com razão de aquecimento rápida, podem ser vistas nas Figuras 4.12 e 4.13 respectivamente. Observa-se que o $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ apresenta dois picos termoluminescentes, um de baixa temperatura (pico 1: entre 120 e 150°C para razões de aquecimento entre 35°C/min e 30°C/s) e outro numa temperatura mais alta (pico 2: entre 220 e 275°C para razões de aquecimento entre 35°C/min e 30°C/s), sendo que o pico 2, de alta temperatura, é o pico utilizado como pico dosimétrico. O $\text{CaSO}_4 : \text{Tm}$ apresenta também dois picos termoluminescentes, com estrutura semelhante aos do $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ e nas mesmas temperaturas, dentro de um desvio de 5%.

As curvas de emissão TL para o $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ e $\text{CaSO}_4 : \text{Tm}$ obtidas com razão de aquecimento lenta podem ser vistas na Figura 4.14. Comparando-se essas curvas de emissão TL com as das Figuras 4.12 e 4.13 verifica-se que os picos termoluminescentes aparecem numa temperatura mais baixa para a razão de aquecimento mais lenta.

b) Espectros de Emissão Luminescente

Para se verificar se a impureza de terra rara introduzida, Dy ou Tm, havia realmente entrado na rede de CaSO_4 , obteve-se o espectro de emissão luminescente dos cristais de $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ e $\text{CaSO}_4 : \text{Tm}$ pois, como foi dito anteriormente, por meio dos picos de emissão luminescente observados pode-se identificar a terra rara presente no material. Os espectros de emissão desses cristais foram obtidos mantendo-se o cristal numa temperatura aproximadamente ($\sim 220^\circ \text{C}$), podendo ser vistos nas Figuras 4.15 e 4.16.

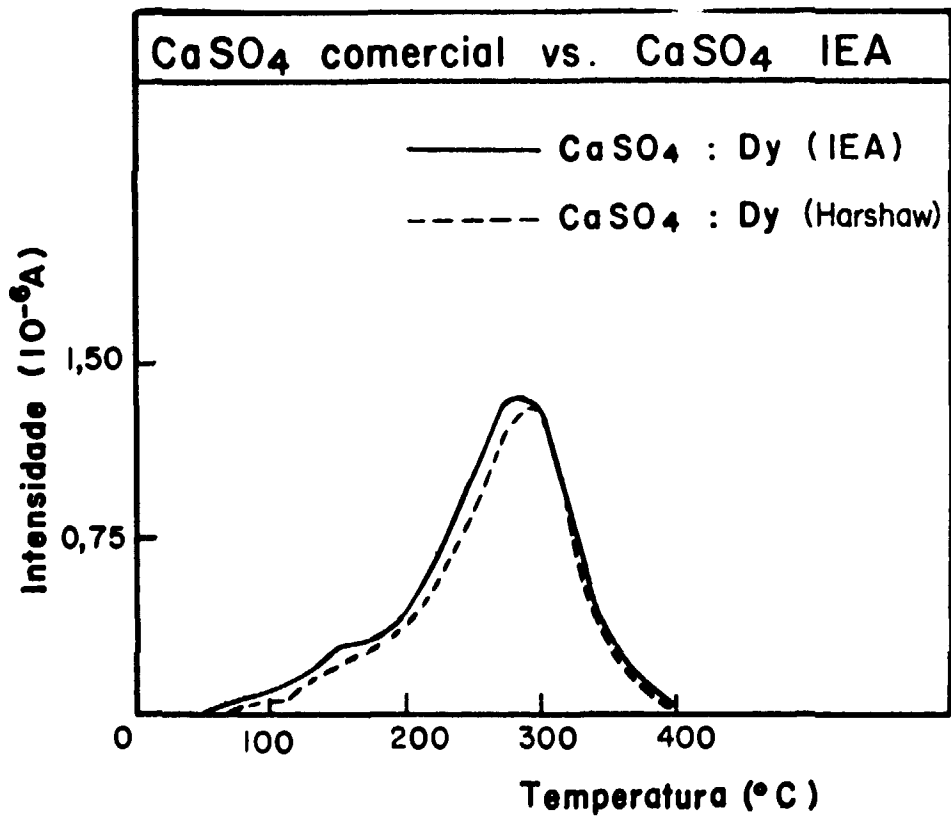


Figura 4.11 — Comparação das Curvas de Emissão TL do CaSO₄:Dy Produzido no IEA e do CaSO₄:Dy Produzido pela Harshaw. Essas Curvas Foram Obtidas Após as Amostras Serem Submetidas a uma Exposição de $\sim 10^4$ R por Radiação-X.

CURVAS DE EMISSÃO TL:CaSO₄ : Dy

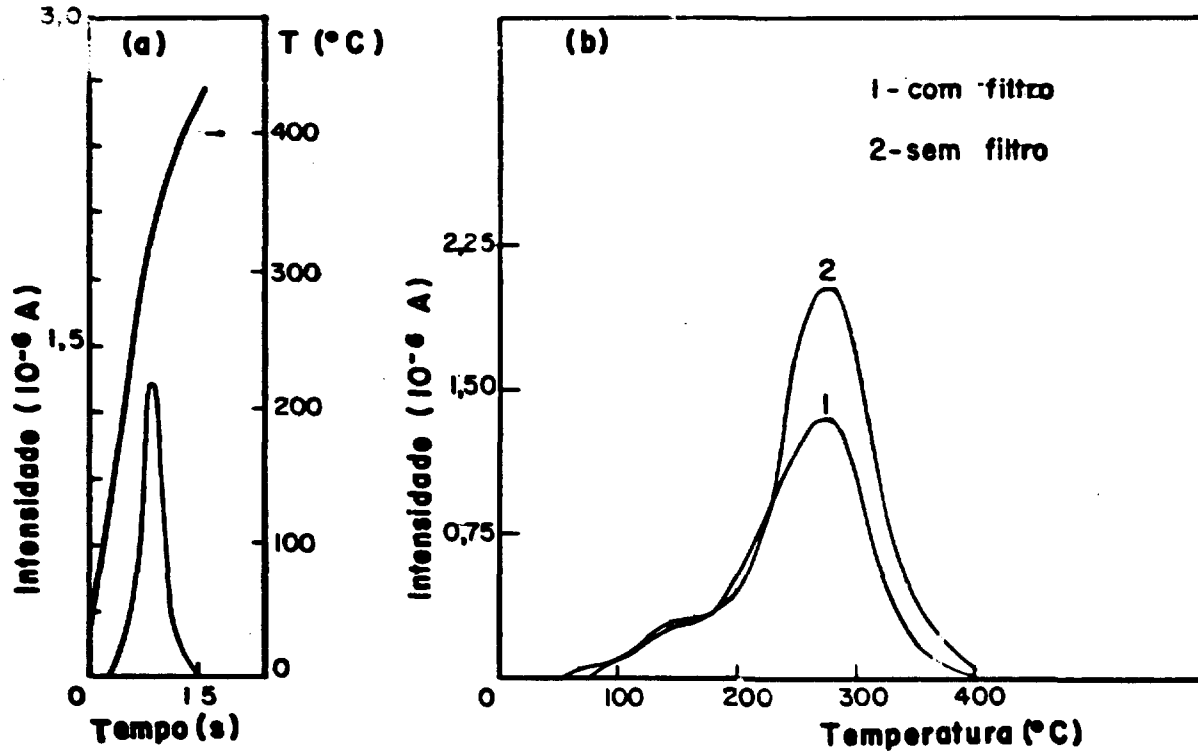


Figura 4.12 — (a) Curva de Emissão TL para o CaSO₄:Dy em Função do Tempo Junto com a Razão de Aquecimento da Amostra Após Exposição de ~10⁴ R por Radiação-X.
 (b) Curva de Emissão TL do CaSO₄:Dy em Função da Temperatura (Mesma Curva (a) Colocada em Função da Temperatura com o Auxílio da Curva de Aquecimento).

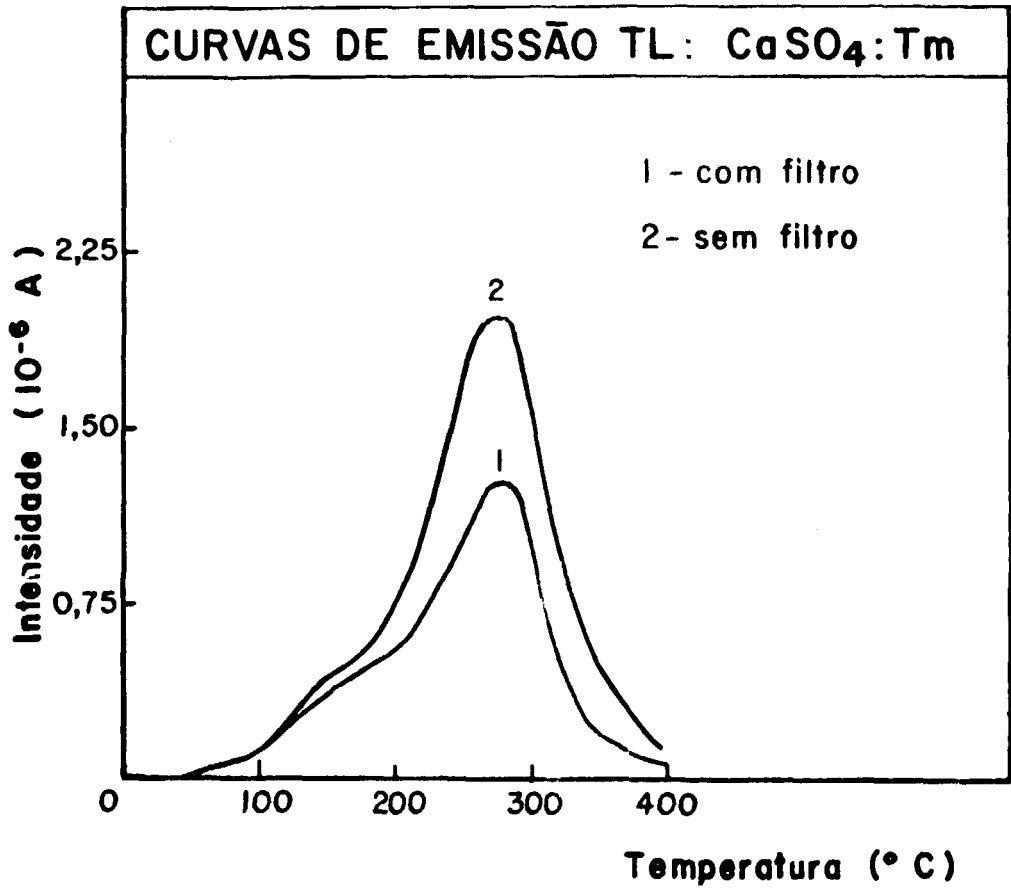


Figura 4.13 – Curvas de Emissão TL do $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ 0,1% Obtidas com Razão de Aquecimento 30°C/s , Leituras Feitas com Filtro e sem Filtro (Exposição: $\sim 10^4$ R por Radiação-X).

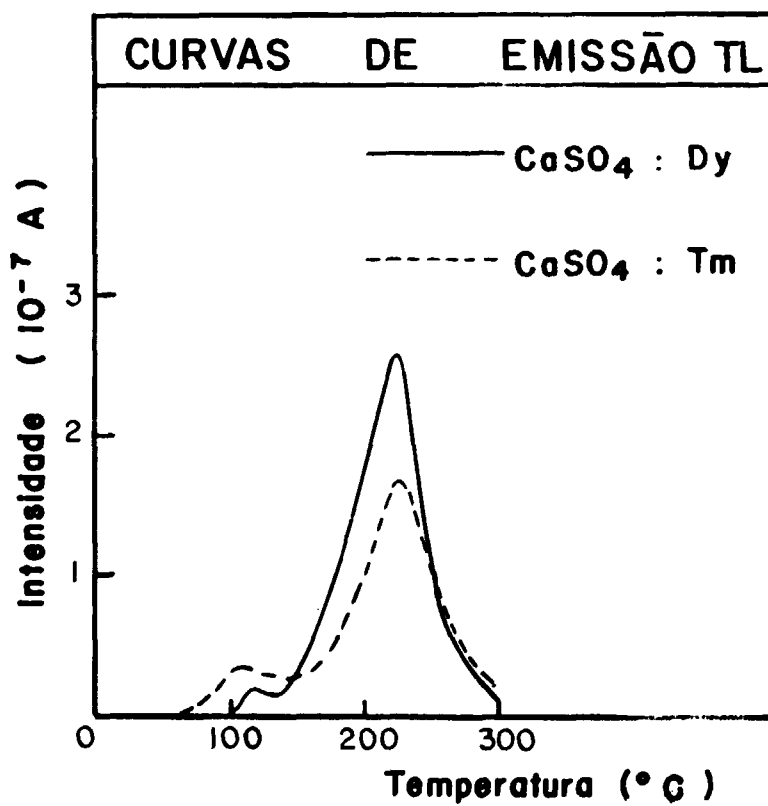


Figura 4.14 – Curvas de Emissão TL do $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ 0,1% e $\text{CaSO}_4 : \text{Tm}$ 0,1 % Obtidas com Razão de Aquecimento Lenta ($35^{\circ} \text{C}/\text{min}$) Após Exposição de $\sim 10^4 \text{ R}$ por Radiação-X.

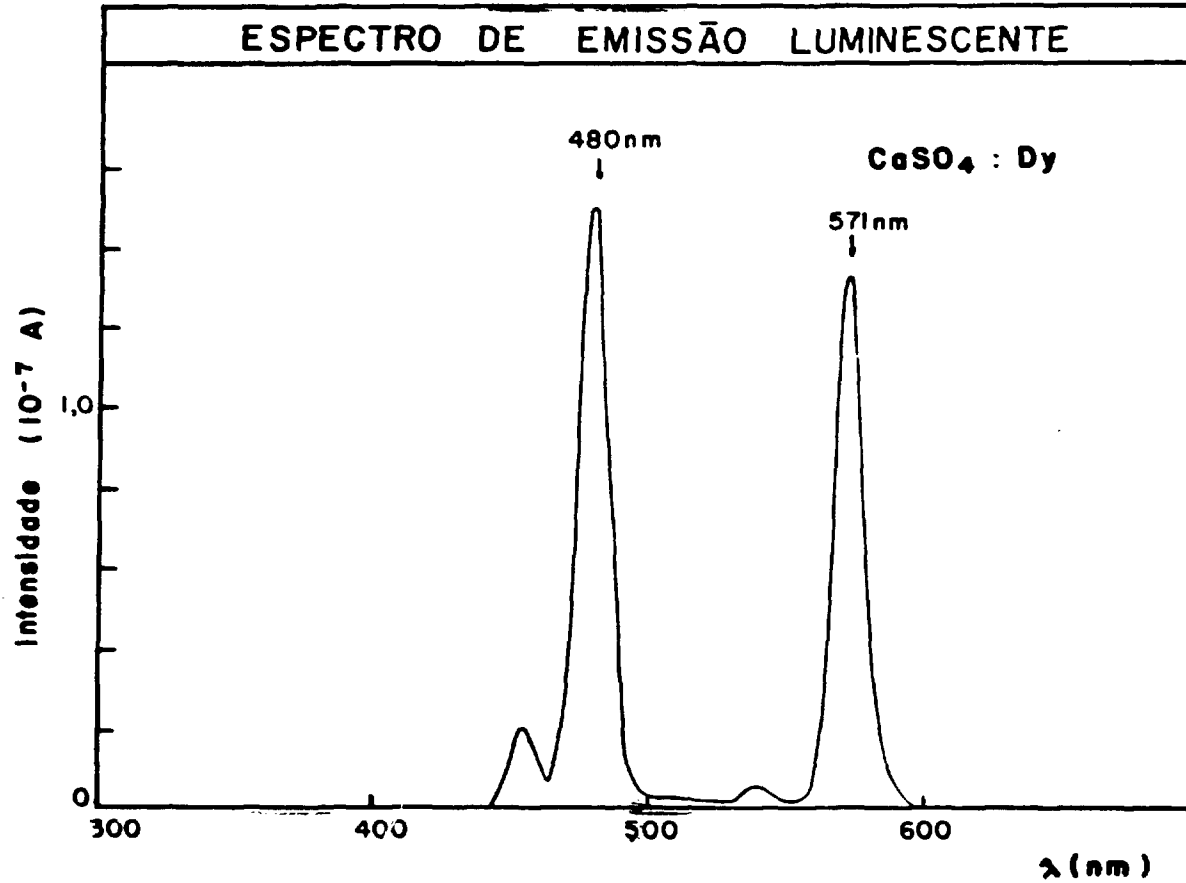


Figura 4.15 – Espectro de Emissão TL do CaSO₄: Dy Obtido Mantendo-se a Amostra numa Temperatura Aproximadamente Constante (~220°C) (Exposição: ~10⁴ R por Radiação-X).

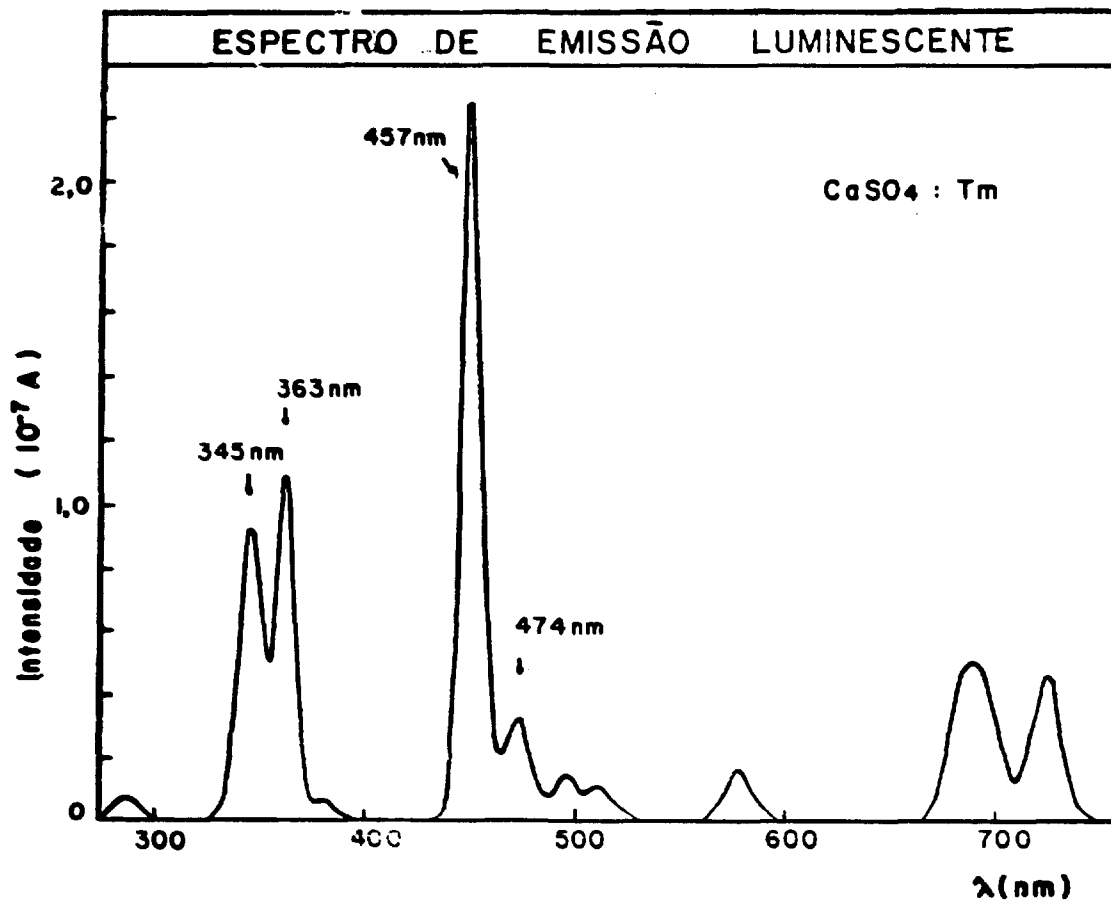


Figura 4.16 – Espectro de Emissão TL do CaSO₄: Tm Obtido Mantendo-se a Amostra numa Temperatura Aproximadamente Constante (~220°C). Após Ser Submetida a uma Exposição de ~10⁴R por Radiação-X.

Observa-se que o espectro de emissão do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, que consiste de linhas bem resolvidas, apresenta picos principais de emissão luminescentes em 480 nm e 571 nm. Esse resultado concorda com o obtido por Yamashita⁽⁴⁶⁾. No espectro de emissão do $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$, que também consiste de linhas bem resolvidas, observam-se picos principais de emissão aproximadamente em 345, 363, 457 e 474 nm, que concordam com os obtidos por Nambi⁽³³⁾. Os picos de emissão observados, tanto do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ como do $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ são característicos da fluorescência 4f do íon TR^{3+} como já foi mencionado para o caso da TL em $\text{CaF}_2:\text{TR}^{(28)}$.

Em vista da alta sensibilidade TL apresentada por esses dois cristais, $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$, resolveu-se introduzir simultaneamente as duas terras raras, Dy e Tm, na rede do sulfato de cálcio e verificar se ocorriam mudanças significativas favoráveis na sensibilidade TL do cristal, levando à obtenção de um material mais sensível. Isto é de grande interesse para a monitoração pessoal, onde o conhecimento exato de pequenas exposições recebidas é cada vez mais necessário pois o estudo, cada vez mais profundo, do efeito da radiação sobre o homem, faz com que a dose mínima mensal que uma pessoa que trabalha em área de radiação pode receber seja cada vez menor.

Foram então crescidos cristais de sulfato de cálcio dopados com concentrações variáveis de Dy + Tm, cujos resultados serão discutidos a seguir.

IV.2.4 – $\text{CaSO}_4:\text{Dy} + \text{Tm}$

Inicialmente foram crescidos cristais com concentrações de Dy e Tm cuja soma fosse igual a 0,1% (concentração de Dy na CaSO_4 que apresentou maior sensibilidade TL).

Para se verificar se as duas terras raras haviam realmente entrado na rede do sulfato de cálcio, obteve-se o espectro de emissão dos cristais de $\text{CaSO}_4:\text{Dy} + \text{Tm}$. Para isso, os cristais que são mencionados a seguir, há na granulação adequada, foram submetidos a uma exposição de $\sim 10^4 \text{ R}$.

– $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ 0,08 ; Tm 0,02

– $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ 0,05 ; Tm 0,05

– $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ 0,02 ; Tm 0,08

sendo obtidos os espectros de emissão luminescentes, mantendo-se o cristal numa temperatura aproximadamente constante ($\sim 220^\circ\text{C}$). Esses espectros podem ser vistos na Figura 4.17.

Comparando-se esses espectros de emissão luminescente com os do $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ e $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ individualmente constata-se que as duas terras raras entraram na rede de CaSO_4 pois observa-se a presença de picos de emissão característicos das duas terras raras que, de uma certa forma se somam pois são coincidentes.

Para verificarmos qual o efeito dessa soma de picos de emissão na sensibilidade TL dos cristais de $\text{CaSO}_4:\text{Dy} + \text{Tm}$, obteve-se as curvas de emissão desses cristais com razão de aquecimento rápida (30°C/s), fazendo-se leituras com filtro e sem filtro.

As curvas de emissão TL obtidas para esses cristais junto com as curvas de emissão obtidas para o $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ e para o $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ produzido no IEA e pela Harshaw, depois de submetidos a uma exposição de $\sim 10^4 \text{ R}$ por radiação X podem ser vistas na Figura 4.18. Comparando-se as curvas de emissão TL do $\text{CaSO}_4:\text{Dy} + \text{Tm}$ entre si, observa-se que a maior sensibilidade TL é apresentada pelo $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ 0,02 ; Tm 0,08. Uma comparação da resposta TL desse cristal com os resultados obtidos para os cristais de CaSO_4 dopado individualmente mostra que houve um aumento na sensibilidade TL, em relação ao $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ 0,1%, de 100% para leituras feitas com filtro e de 50% para leituras feitas sem filtro. Observa-se também que os cortes de transmissão ocasionados pelo uso do filtro são maiores para os cristais dopados individualmente do que para os cristais de $\text{CaSO}_4:\text{Dy} + \text{Tm}$. Uma comparação mais geral pode ser vista na Tabela 4.2.

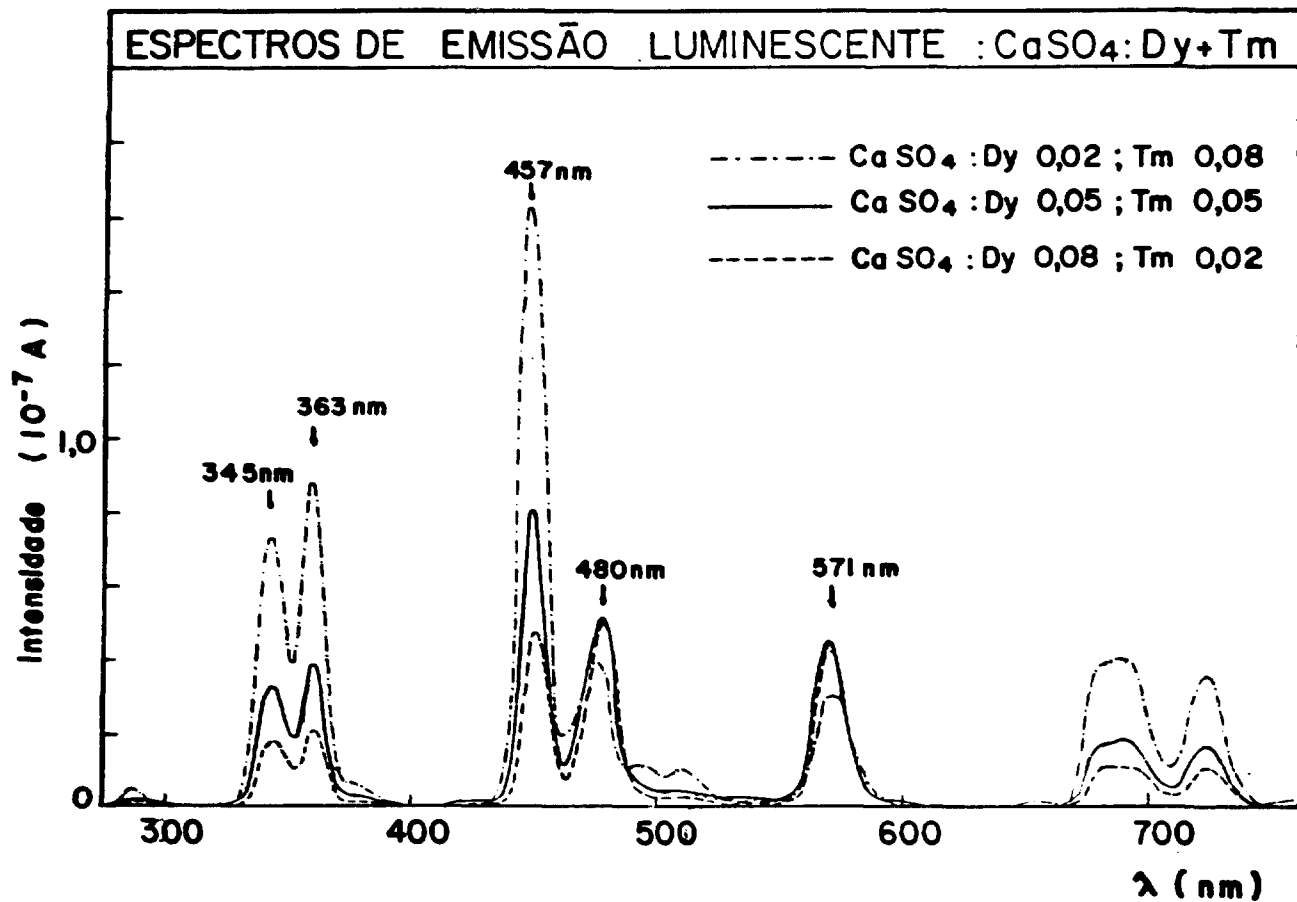


Figura 4.17 — Espectro de Emissão Luminescente do $\text{CaSO}_4:\text{Dy} + \text{Tm}$ Obtidos Mantendo-se as Amostras numa Temperatura Aproximadamente Constante ($\sim 220^\circ\text{C}$), Após Serem Submetidas a uma Exposição de $\sim 10^4 \text{ R}$ por Radiação-X.

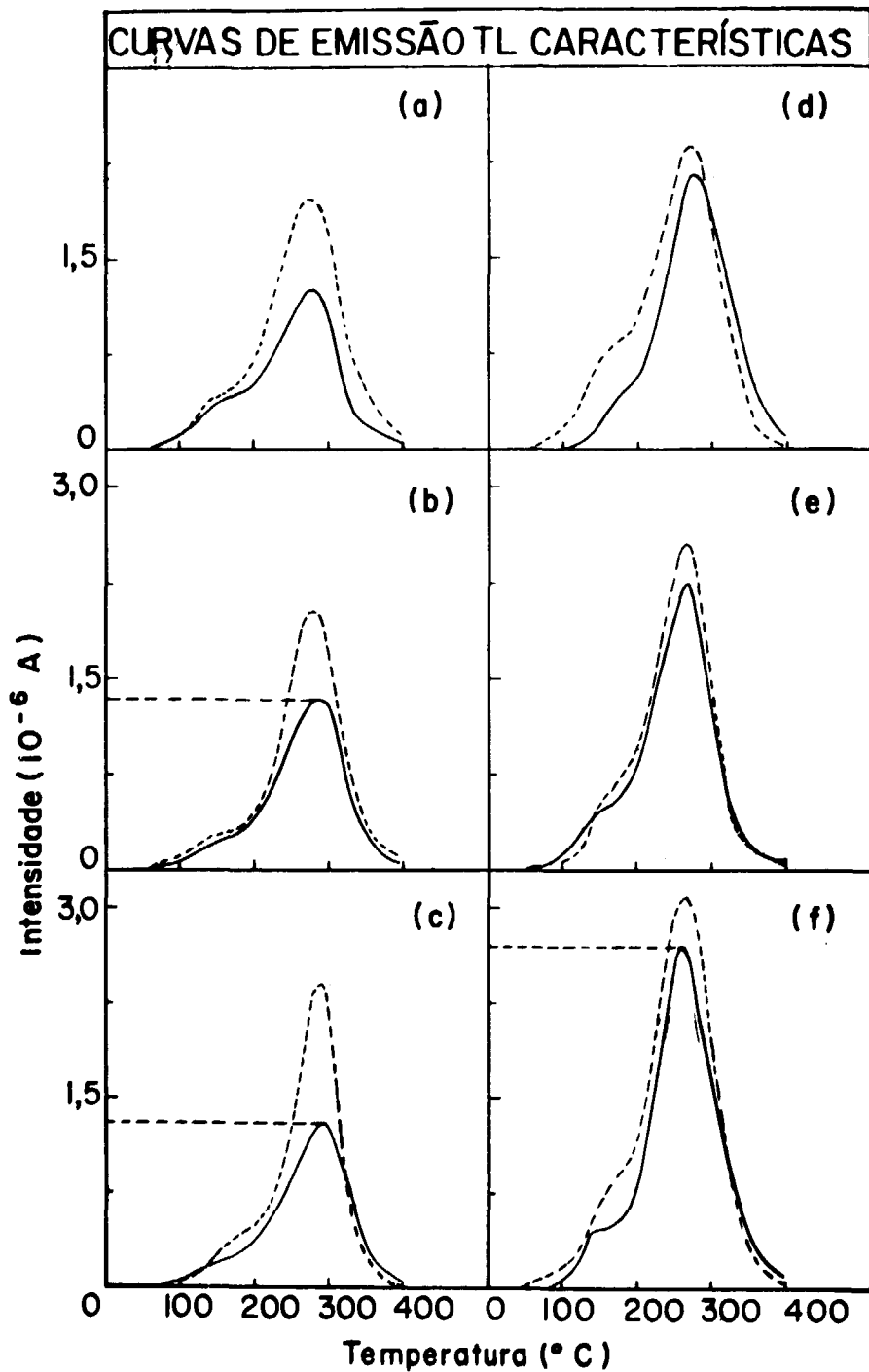


Figura 4.18 — Curvas de Emissão TL Características: (a) CaSO_4 : Tm 0,10%; (b) CaSO_4 : Dy 0,10% (IEA); (c) CaSO_4 : Dy (Harshaw); (d) CaSO_4 : Dy 0,08%; Tm 0,02%; (e) CaSO_4 : Dy 0,05%; Tm 0,05%; (f) CaSO_4 : Dy 0,02%; Tm 0,08%; Essas Curvas Foram Obtidas com Razão de Aquecimento 30°C/s , Após Irradiação-X das Amostras com uma Exposição de $\sim 10^4 \text{ R}$ (— Leituras Feitas com Filtro; - - - Leituras Feitas sem Filtro).

Tabela IV.2

Comparação das Respostas TL dos Cristais com Dopagens Individuais e Duplas

CRISTAL	Resposta TL (normalizada para Dy 0,1%)	
	Sem Filtro	Com Filtro
CaSO ₄ : Tm 0,1	0,92	0,95
CaSO ₄ : Dy 0,1	1,00	1,00
CaSO ₄ : Tm 0,02; Dy 0,08	1,16	1,58
CaSO ₄ : Tm 0,05; Dy 0,05	1,26	1,71
CaSO ₄ : Tm 0,08; Dy 0,02	1,49	2,02

Como o uso de filtro é essencial na monitoração pessoal, onde é importante a leitura de doses baixas, que são bastante afetadas pela emissão infravermelha da prancheta e da amostra, temos na realidade um aumento de 100% na sensibilidade TL do CaSO₄: Dy 0,02 ; Tm 0,08 em relação ao CaSO₄:Dy 0,1, o que é uma melhoria considerável.

Pode-se fazer uma avaliação melhor da variação da resposta TL com a concentração dos dopantes (Dy e Tm) por meio da Figura 4.19 (a). Constata-se que, para concentrações de Dy e Tm cuja soma é 0,1%, a maior sensibilidade TL é apresentada pelo CaSO₄: Dy 0,02 ; Tm 0,08.

Para se verificar se a soma das concentrações dos dopantes (Dy e Tm) que fornecia maior resposta TL era realmente 0,10%, fixou-se a concentração de Tm em 0,08% em mol (concentração que apresentou maior resposta TL) e variou-se a concentração Dy. O resultado obtido pode ser visto na Figura 4.19 (b). Observa-se que, mantendo-se a concentração de Tm em 0,08% molar, a maior sensibilidade TL é apresentada para a concentração 0,02% molar de Dy.

IV.2.5 – Estudo do CaSO₄ Dopado com Outras Combinações de Impurezas

Em vista do aumento na sensibilidade TL obtido com a introdução simultânea de Dy e Tm na rede de CaSO₄, resolveu-se introduzir outras impurezas, juntamente com o Tm. Essas outras impurezas foram escolhidas com base nos resultados obtidos por Nambi e Yamashita (Figura 4.9 e 4.10 (b)) e na disponibilidade desses materiais no IEA.

Foram então crescidos os cristais:

- CaSO₄: Tm 0,05 ; Y 0,05
- CaSO₄: Tm 0,05 ; Pr 0,05
- CaSO₄: Tm 0,05 ; Eu 0,05

As curvas de emissão para esses cristais, já na granulação adequada, foram obtidas com razão de aquecimento rápida (30°C/s) e sem filtro, pois queríamos comparar a emissão total de luz, sem os cortes

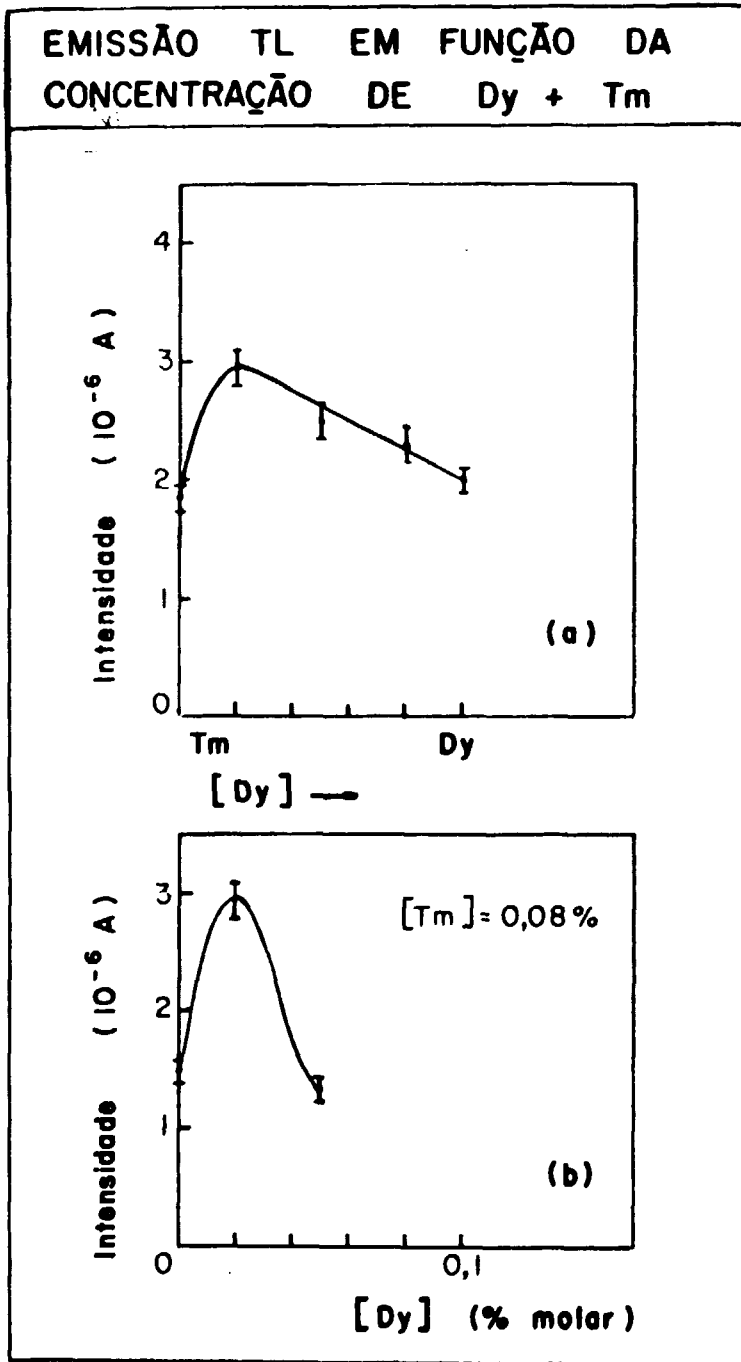


Figura 4.19 – (a) Variação da Intensidade TL em Função da Concentração de Dy e Tm no CaSO_4 , sendo $[\text{Dy}] + [\text{Tm}] = 0,1\%$ molar.

(b) Variação da Intensidade TL em Função da Concentração de Dy Mantendo-se Constante a Concentração de Tm (0,08% molar).

As amostras foram submetidas a uma Exposição de $\sim 10^4$ R por Radiação-X e as Barras de Erro Indicam um Desvio de 10% para a Resposta TL de Cristais Provenientes de Diferentes Remessas.

de transmissão que seriam efetuados pelo filtro. As curvas de emissão TL obtidas para esses cristais, juntamente com a do CaSO_4 : Tm 0,05 ; Dy 0,05, para comparação, podem ser vistas na Figura 4.20. Uma comparação da sensibilidade TL desses cristais pode ser vista na Tabela IV.3.

Tabela IV.3

Comparação da Resposta TL de Cristais de CaSO_4 Dopados com Tm + X (X = Dy, Pr, Y, Eu)

CRISTAL	Resposta TL (normalizada para Dy + Tm)
CaSO_4 : Tm 0,05; Dy 0,05	1,00
CaSO_4 : Tm 0,05; Pr 0,05	0,75
CaSO_4 : Tm 0,05; Y 0,05	0,41
CaSO_4 : Tm 0,05; Eu 0,05	0,35

Observa-se que, dentre esses, o cristal que apresentou maior sensibilidade TL foi o CaSO_4 : Tm 0,05 ; Dy 0,05.

IV.2.6 – Conclusões

- 1) O método utilizado de crescimento dos cristais proporciona a obtenção de cristais homogêneos (mesma sensibilidade dentro de $\pm 10\%$) provenientes de diferentes lotes de crescimento ("batches").
- 2) Os efeitos observados no sulfato de cálcio dopado são realmente devidos às impurezas introduzidas controladamente, visto que a resposta TL obtida para o sulfato de cálcio crescido sem dopantes é ~ 100 vezes menor que a obtida para o sulfato de cálcio dopado, após serem submetidos a uma mesma exposição de radiação.
- 3) Para os cristais de sulfato de cálcio dopado com disprósio a "concentração ótima", que apresenta maior sensibilidade TL, corresponde ao CaSO_4 : Dy 0,1% molar.
- 4) O CaSO_4 : Dy 0,1% molar crescido em nosso laboratório é equivalente ao CaSO_4 : Dy produzido pela Harshaw Chemical Co., apresentando curva de emissão semelhante e sensibilidade comparável (dentro de um erro experimental $\sim 15\%$).
- 5) O sulfato de cálcio dopado com Dy + Tm mostrou-se consideravelmente (~ 50 – 100%) mais sensível que o sulfato de cálcio individualmente com Dy ou Tm. O cristal que apresentou maior sensibilidade TL foi o CaSO_4 : Dy 0,02 ; Tm 0,08 que é cerca de 2 vezes mais sensível que o CaSO_4 : Dy 0,1%, com a utilização de filtro. Como já foi dito anteriormente, o uso de filtro é necessário para medidas de doses baixas, importantes na monitoração pessoal.
- 6) A introdução de outras impurezas (Y, Pr, Eu) juntamente com o Tm na rede do sulfato de cálcio causou um aumento na sensibilidade TL, em relação ao CaSO_4 : Dy 0,1%, para o CaSO_4 : Tm + Pr, mas essa melhora na sensibilidade não foi superior à apresentada pelo CaSO_4 : Dy + Tm.

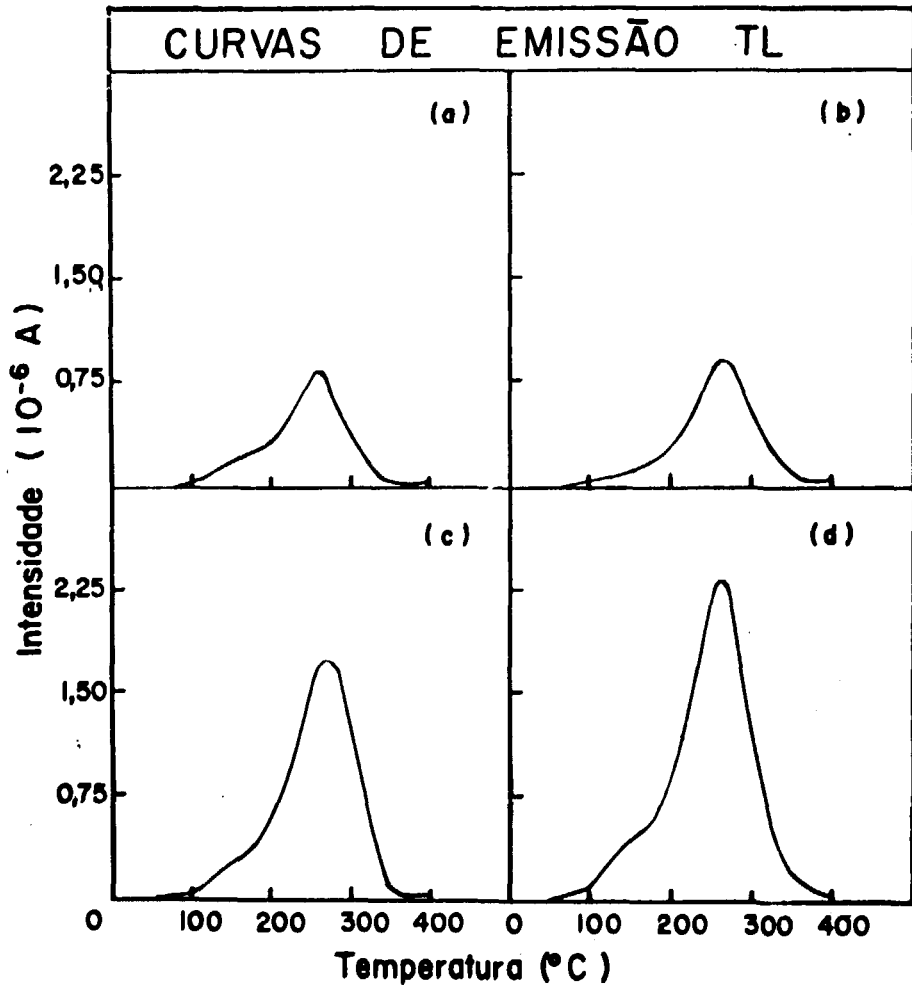


Figura 4.20 – Curvas de Emissão TL para os Cristais: (a) CaSO_4 : Tm 0,05%; Eu 0,05%; (b) CaSO_4 : Tm 0,05%; Y 0,05%; (c) CaSO_4 : Tm 0,05%; Pr 0,05%; (d) CaSO_4 : Tm 0,05%; Dy 0,05%. Leituras Feitas com Razão de Aquecimento 30°C/s , Sem Filtro, Após Exposição das Amostras a $\sim 10^5$ R por Radiação-X.

Portanto, a principal vantagem do $\text{CaSO}_4 : \text{Dy } 0,02 ; \text{ Tm } 0,08$ sobre o $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ ou Tm é que, em vista da alta sensibilidade de TL apresentada pelo primeiro em relação aos dois últimos, ele pode ser utilizado para monitoração pessoal quando níveis muito baixos de exposição recebida precisam ser conhecidos, podendo detectar uma dose mínima duas vezes mais baixa que o $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ ou Tm .

Em resumo, o $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ e/ou Tm é um excelente material TL para fabricação de dosímetros compactados para serem utilizados em dosimetria de rotina, sendo que sua principal desvantagem é o seu Z efetivo que é relativamente alto, o que causa uma dependência da resposta TL com a energia da radiação incidente. Isto, entretanto, pode ser convenientemente contornado com o uso de filtros adequados.

ABSTRACT

In order to obtain a practical and cheap solid state dosimeter with high sensitivity, it was initially developed a technique to cold press a mixture of suitable materials in their powder form sensitive to radiation. The material initially used was natural CaF_2 (fluorite) for this salt was extensively studied in radiation dosimetry since it shows a thermoluminescent (TL) effect after irradiation. However, natural calcium fluorite shows two main disadvantages: its high sensitivity to room light and the impossibility to control its impurity content due to its natural origin.

It was thus used calcium sulphate as a good substitute of fluorite. Rare earths doped calcium sulphate shows a high TL sensitivity and is not disturbed by room light. It is also easily obtained in the laboratory under controlled conditions so to get reproducible impurity content. The best dosimeters that can be produced with rare earth doped calcium sulphate are $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$ and $\text{CaSO}_4 : \text{Tm}$. Calcium sulphate, simultaneously doped with Tm and Dy was produced and 100% increase was obtained in the TL sensitivity when compared with the individually rare earth doped calcium sulphate.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

1. ATTIX, F. H. & RODESCH, W. C., ed. *Radiation dosimetry. v.1: fundamentals*. 2.ed. New York, N. Y., Academic, 1968.
2. AYYANGAR, K.; CHANDRA, B.; LAKSHMANAN, A. R. Mixed field dosimetry with $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$. *Physics Med. Biol.*, 19(5):656-64, Sep. 1974.
3. BAPAT, V. N. Thermoluminescence process in $\text{CaSO}_4 : \text{Eu}$. *J. Phys., C: Solid State Phys. (London)*, 10:L465-7, 1977.
4. BECKER, K. Environmental monitoring with TLD. *Nucl. Instrum. Meth.*, 104:405-7, 1972.
5. BECKER, K. *Solid state dosimetry*. Cleveland, Ohio, Chemical Rubber, 1973.
6. BJARNGARD, B. *Aktiebodaget Atomenergi*, AE109.
7. BJARNGARD, B. *Aktiebodaget Atomenergi*, AE118.
8. BJARNGARD, B. Use of manganese and samarium activated calcium sulfate in thermoluminescence dosimetry. In: ATTIX, F. H., ed. *Luminescence dosimetry: proceedings of the international conference on... held in Stanford, California, June 21-23, 1965*. Oak Ridge, Tenn., Atomic Energy Commission, Apr. 1967. p.195-203. (CONF-650637).

* As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IEA foram revistas e enquadradas na NB-86 de ABNT.

9. BURLIN, T. E.; CHAN, F. K.; ZANALLI, G. D.; SPIERS, F. W. Effect of particle-size on the thermoluminescence of lithium fluoride. *Nature (London)*, 221(5185):1047-8, Mar. 1969.
10. CAMERON, J. R.; SUNTHARALIGHAM, N.; KENNEY, G. N. *Thermoluminescent dosimetry*, Madison, Wis., University of Wisconsin, 1968.
11. CHANDRA, B.; AYYANGAR, K.; LAKSHMANAN, A. R. Ultraviolet response of CaSO₄:Dy. *Physics Med. Biol.*, 21(1):67-73, Jan. 1976.
12. CRUZ, M. T. da; MAYHUGH, M. R.; WATANABE, S. *Thermoluminescence in fluorite: sensitization mechanism*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, nov. 1974. (IEA – Pub-363). (Presented at the 4th Int. Conf. on Luminescence Dosimetry, Krakow, Poland).
13. CURIE, D. *Luminescence in crystals*. ls.l., Methuen, ls.d.l.
14. DEUS, S. F. *Estudo comparativo de dosímetros fotográficos termoluminescentes, e radiofotoluminescentes*. São Paulo, 1971. (Dissertação de mestrado).
15. DIEKE, G. H. *Spectra and energy levels of rare-earth ions*. New York, N. Y., Wiley, 1968.
16. DIXON, R. L. & EKSTRAND, K. E. *J. Lumin.*, 8:382, 1974.
17. DIXON, R. L. & EKSTRAND, K. E. Thermoluminescence of SrSO₄:Dy and BaSO₄:Dy. *Physics Med. Biol.*, 19(2):196-205, Mar. 1974.
18. FACEY, R. A. Heating-rate effects in Glow Park measurements for thermoluminescence dosimetry. *High Phys.*, 12:717-20, 1966.
19. FEOFILOV, P. P. *Izv. Akad. Nauk. SSR. Ser. Fiz.*, 26:435, 1962 apud GORLICH, P.; KARRAS, H.; KOTITZ, G.; IEHMANN, R. Spectroscopic properties of activated laser crystals (I). *Phys. Status Solidi*, 5:457, 1964.
20. GOLDBERG, P. *Luminescence of inorganic solids*. New York, N. Y., Academic, 1966.
21. GUPTA, N. M.; LUTHRA, J. M.; SHANKAR, J. Trapping and emission centers in thermoluminescent barium sulphate. *Radiat. Eff.*, 21(2):151-6, Mar. 1974.
22. KRASNAYA, A. R.; NOSENKO, B. M.; REVZIN, L. S.; YASKOLKO, V. Y. *Sov. J. atom. Energy*, 10:625, 1961/1962.
23. LAS, W. C. *Mecanismo proposto de termoluminescência induzida pela luz UV no CaF₂ natural*. São Paulo, 1975. (Dissertação de Mestrado).
24. LAS, W. C. & WATANABE, S. In: PROCEEDINGS fourth international conference luminescence dosimetry, Krakow, 1974. ls.n.t.l. p.62.
25. LUTHRA, J. M. & GUPTA, N. M. *J. Lumin.*, 9:94, 1974.
26. LUTHRA, J. M.; GUPTA, N. M.; NAMBI, K. S. V.; BAPAT, V. N. Basic mechanisms of thermoluminescence in alkaline earth sulphate phosphors. In: BHABHA ATOMIC RESEARCH CENTRE. *Thermoluminescence and its applications: proceedings of the national symposium on... held in Kalpakkam, Madras, India, 12 Feb. 1975*. Bombay, 1975. p.147-67.

27. MEDLIN, W. L. *J. Phys. Chem. Solids*, 18:238, 1961.
28. MERZ, J. L. & PERSHAN, P. S. Charge conversion of irradiated rare-earth ions in calcium fluoride I. *Phys. Rev.*, 162(2):217-47, Oct. 1967.
29. NAKAJIMA, T. Correlation of optical absorption with thermoluminescence of thermally treated LiF crystals. *J. appl. Phys.*, 39(10):4811-6, Sep. 1968.
30. NAMBI, K. S. V. *Thermoluminescence: its understanding and applications*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1977. (IEA-Inf-54).
31. NAMBI, K. S. V. & BAPAT, V. N. In: INDO-SOV. conf. solid state mat., Bangalore, India, 1972. is.n.t.l.
32. NAMBI, K. S. V. & BAPAT, V. N. In: PROCEEDINGS fourth international conference luminescence dosimetry, Krakow, 1974. is.n.t.l. p.303.
33. NAMBI, K. S. V.; BAPAT, V. N.; GANGULY, A. K. Thermoluminescence of CaSO₄ doped with rare earths. *J. Phys., C: Solid State Phys. (London)*, 7:4403-15, 1974.
34. NIEWIADONSKI, T. Comparative investigation of characteristics of various dosimeters. Part II. Low dose measurements. *Nukleonika*, 21(9):1097-109, 1976.
35. OKUNO, E. *Propriedades termoluminescentes do fluoreto de cálcio natural*. São Paulo, 1971. (Tese de doutoramento).
36. OKUNO, E. & WATANABE, S. U.V. induced thermoluminescence on natural calcium fluoride. *High Phys.*, 23:377-82, 1972.
37. PATTERSON, D. A. & FRIEDMAN, H. *J. opt. Soc. Am.*, 47:1136, 1957.
38. SCHAYES, R.; BROOKE, C.; KOZLOWITZ, I.; LHEUREUX, M. Thermoluminescent properties of natural calcium fluoride. In: ATTIX, F. H., ed. *Luminescence dosimetry: proceedings of the international conference on... held in Stanford, California, June 21-23, 1965*. Oak Ridge, Tenn., U.S. Atomic Energy Commission, Apr. 1967. p.138-57. (CONF-650637).
39. SCHMIDT, T.; LINEMAN, H.; GIESSING, R. In: PROCEEDINGS fourth international conference luminescence dosimetry, Krakow, 1974. is.n.t.l. p.237.
40. SCHULMAN, J. H. Survey of luminescence dosimetry. In: ATTIX, F. H., ed. *Luminescence dosimetry: proceedings of the international conference on... held in Stanford, California, June 21-23, 1965*. Oak Ridge, Tenn., U. S. Atomic Energy Commission, Apr. 1967. p.3-33 (CONF-650637).
41. SPURNY, Z. Thermoluminescent dosimetry. *Atomic Energy Rev.*, 3(2):61-115, 1965.
42. WATANABE, K. Properties of a CaSO₄:Mn phosphor under vacuum ultraviolet excitations. *Phys. Rev.*, 83(4):785-91, Aug. 1951.

43. WATANABE, S. & OKUNO, E. Thermoluminescent response of natural Brazilian fluorite to ^{137}Cs gamma-rays. In: MEJDAHL, V., ed. *Luminescence dosimetry: proceedings of the international conference on . . . held in Risoe, 11-14 October, 1971*. Risoe, Danish Atomic Energy Commission, Dec. 1971. p.380-91. (RISO Report-249, Pt. 1).
44. YAMASHITA, T. In: PROCEEDINGS fourth international conference luminescence dosimetry, Krakow, 1974. Is.n.t.l. p.467.
45. YAMASHITA, T.; NADA, N.; ONISHI, H.; KITAMURA, S. Calcium sulphate activated by thulium or dysprosium for thermoluminescence dosimetry. *Hi-th Phys.*, 21 295-300, 1971.
46. YAMASHITA, T.; NADA, N.; ONISHI, H.; KITAMURA, S. Calcium sulphate phosphors activated by rare earth. In: AUXIER, J. A.; BECKER, K.; ROBINSON, E. M.; ed. *Luminescence dosimetry: proceedings of second international conference on . . . held in Gatlinburg, Tennessee. September, 23-26, 1968*. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Is.d.l. p.4-17. (CONF-608920).



INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal, 11049 – Pinheiros
CEP 05508
01000 – São Paulo – SP

Telefone: 211-6011
Endereço Telegráfico – IEATOMICA
Telex – 011-23592 IENA BR