

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR**

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR  
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE**

**Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares**

**ESTUDO POR ESPECTROSCOPIA RPE DO EFEITO DAS  
ALTAS DOSES DE RADIAÇÃO GAMA NO SINAL  
TERMOLUMINESCENTE DO LiF:Mg,Cu,P**

**BOISGUILLEBERT PHILLIP ANDRADE GORGÔNIO DA NÓBREGA**

**Orientador: Prof. Dr. Pedro Luiz Guzzo**

**Recife, PE  
Junho, 2017**

**BOISGUILLEBERT PHILLIP ANDRADE GORGÔNIO DA NÓBREGA**

**ESTUDO POR ESPECTROSCOPIA RPE DO EFEITO DAS  
ALTAS DOSES DE RADIAÇÃO GAMA NO SINAL  
TERMOLUMINESCENTE DO LiF:Mg,Cu,P**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares para obtenção do título de Mestre em Ciências, Área de Concentração: Dosimetria e instrumentação nuclear.

**Orientador: Prof. Dr. Pedro Luiz Guzzo**

**Recife, PE**

**Junho, 2017**

Catálogo na fonte  
Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4 / 1502

- N754e Nóbrega, Boisguillebert Phillip Andrade Gorgônio da.  
Estudo por espectroscopia RPE do efeito das altas doses de radiação gama no sinal termoluminescente do LiF:Mg,Cu,P. / Boisguillebert Phillip Andrade Gorgônio da Nóbrega. - Recife: O Autor, 2017.  
94 f. : il., tabs.  
  
Orientador: Prof. Dr. Pedro Luiz Guzzo.  
  
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2017.  
Inclui referências bibliográficas.  
  
1. Fluoreto de lítio. 2. Termoluminescência. 3. Ressonância paramagnética eletrônica. 4. Centros de defeitos. 5. Emissão TL. 6. Radiação ionizante. I. Guzzo, Pedro Luiz, orientador. II. Título.

UFPE CDD 621.48 (21. ed.) BDEN/2017-26

**Boisguillebert Phillip Andrade Gorgônio da Nóbrega**

**Estudo por Espectroscopia RPE do Efeito das Altas Doses de Radiação Gama no Sinal Termoluminescente do LiF:Mg,Cu,P**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares para obtenção do título de Mestre em Ciências, Área de Concentração: Dosimetria e instrumentação nuclear.

**APROVADA EM 27.06.2017**

**ORIENTADOR: Prof. Dr. Pedro Luiz Guzzo**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

---

**Prof. Dra. Helen Jamil Khoury – DEN/UFPE**

---

**Prof. Dr. Vinícius Saito Monteiro de Barros – DEN/UFPE**

---

**Prof. Dra. Carmen Cecilia Bueno – IPEN-CNEN/SP**

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida.

Ao Professor Dr. Pedro L. Guzzo pela proposição do tema desta Dissertação de Mestrado, pelo tempo e atenção dedicados, os quais foram determinantes na qualidade deste trabalho, e pelo auxílio nas medidas RPE e UV-Vis.

À Professora Dra. Helen Khoury pelas inúmeras sugestões construtivas para meu sucesso como pesquisador, por ter acreditado desde o início e principalmente por fornecer e manter uma estrutura de trabalho impecável, sempre à custa de muito esforço. Professora Barbra Obryk por ceder o material utilizado neste trabalho.

Ao professor Dr. Vinícius Saito Monteiro de Barros por se fazer disponível sempre que necessário ao Dr. Leonardo Bruno Ferreira de Souza pela orientação indireta, por se fazer disponível sempre que necessário, pela amizade sincera e respeitosa e principalmente por acreditar no meu potencial para conclusão desta etapa e Dra. Renata Libonati Azevedo pelas discussões indispensáveis que ajudaram muito na realização deste trabalho.

A professora Dra. Viviane Khoury Asfora pelo apoio indispensável na realização de medidas TL e discussões que ajudaram na realização deste trabalho.

Ao aluno de iniciação científica Rodrigo Kreismann por iniciar o trabalho operacional, pesagem e separação de alíquotas.

Aos que fazem e fizeram parte do GDOIN – DEN/UFPE, Ana Dayse, André, Charles, Clemanzy, Égita, Elias, Janeide, Itaiana, Pércles e Taislanne, que de alguma forma contribuíram e auxiliaram com o desenvolvimento e andamento desse trabalho.

Aos amigos de jornada: Willian, Caio, Max, Regina, Edielly, Taqmeem, Jorge e Yellina que através de conversas e discussões contribuíram para manter o ambiente de estudo e pesquisa em um nível elevado de conhecimento. Em especial ao meu amigo Msc. Robson Alves dos Santos que desde antes desta etapa já acreditava ser possível vencer.

Ao PROTEN e ao DEN/UFPE em conjunto com Lab. Tec. Minerais do Dep. de Eng. de Minas pela oportunidade efetuar este trabalho.

Aos meus pais e irmãos pelo suporte, compreensão, carinho, especialmente nos dias mais difíceis e que foram tão especiais e essenciais durante toda minha trajetória. Em especial à minha mãe, que foi uma das maiores incentivadoras com palavras confortantes e animadoras durante a jornada.

Meu agradecimento mais especial é dedicado a minha esposa que esteve o tempo todo ao meu lado, incondicionalmente. Nos momentos mais difíceis, que foram muitos, sempre me fazendo acreditar que chegaria ao final desta difícil, porém gratificante etapa. Este período nos mostrou a verdade sobre nosso relacionamento: somos mais fortes agora! Sou grato por cada gesto carinhoso, cada sorriso, e ansioso por estar sempre ao seu lado. Obrigado Marcella Danielly.

## RESUMO

O fluoreto de lítio dopado com Mg, Cu e P é muito utilizado na dosimetria termoluminescente (TL) das radiações ionizantes devido sua sensibilidade e linearidade da resposta TL em ampla faixa de doses, de  $\mu\text{Gy}$  até  $\text{kGy}$ . Porém, tem-se verificado que sua curva TL se altera significativamente mediante irradiação com doses de raios gama  $>1 \text{ kGy}$ . A principal alteração é a destruição do pico dosimétrico que ocorre a aproximadamente  $220^\circ\text{C}$  e o surgimento de um novo pico TL (denominado pico "B") próximo a  $450^\circ\text{C}$ . Embora as alterações na forma da curva TL estejam bem caracterizadas até  $1 \text{ MGy}$ , as armadilhas e o centro de recombinação relacionados ao pico B são desconhecidos. Além disso, o papel desempenhado por cada dopante no mecanismo TL ainda não é bem compreendido. Até então, a origem destas modificações foi investigada por medidas de emissão TL e espectroscopia de absorção óptica. A espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica (RPE) foi empregada apenas em amostras irradiadas com doses não suficientes para produzir o pico B. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi investigar as alterações causadas pelo efeito de altas doses de radiação gama na estrutura de centros paramagnéticos do  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$ . O material empregado neste estudo é utilizado pelo Instituto de Física Nuclear da Polônia (IFJ, Cracóvia) para fabricar os dosímetros MCP-N. Alíquotas  $\sim 50 \text{ mg}$  foram irradiadas com doses distintas (1, 100, 227 e  $500 \text{ kGy}$ ); irradiador gammacell ( $^{60}\text{Co}$ ;  $2,7 \text{ kGy/h}$ ). Em seguida, foram realizados tratamentos térmicos entre  $50$  e  $500^\circ\text{C}$  para acompanhar a estabilidade dos defeitos paramagnéticos e a eliminação progressiva do sinal TL. Os sinais de EPR foram medidos com um espectrômetro Bruker EMX operando na banda X na temperatura ambiente e do  $\text{N}_2\text{liq}$ . Curvas de absorção óptica e espectros de emissão TL foram obtidos. Os espectros RPE mostraram a presença de intensos sinais com simetria axial, cujos fatores g ( $g_{\perp}=2,1937$ ;  $g_{\parallel}=2,0765$ ) são compatíveis com os centros de  $\text{Cu}^{2+}$  na estrutura do LiF. Estes sinais foram observados em amostras naturais e suas intensidades diminuíram para doses  $>100 \text{ kGy}$  nos espectros medidos à temperatura ambiente. Dois sinais menos intensos, com fatores g iguais a  $2,008$  e  $1,989$ , provavelmente relacionados a centros de  $\text{Mg}^{2+}$ , foram observados após irradiação com doses  $\geq 100 \text{ kGy}$ . As intensidades destes sinais diminuíram com o aumento do tratamento térmico da mesma forma como foi observado para o pico B. Como nenhum outro sinal RPE foi observado a baixa temperatura, concluiu-se que a coexistência de centros relacionados com os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  é uma condição essencial para a ocorrência do pico B. O comprimento de onda da luz emitida ( $\sim 380 \text{ nm}$ ) confirmou que o centro de recombinação tanto para o pico dosimétrico quanto para o pico B são os mesmos. Em contradição com os modelos TL de  $1^{\text{a}}$  e  $2^{\text{a}}$  ordem, constatou-se que o pico B deslocou-se para temperaturas mais elevadas com doses  $\geq 100 \text{ kGy}$ . Estes resultados sugerem que a origem do pico B pode ser explicada por um mecanismo de transições semi-localizadas em centros paramagnéticos relacionados aos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ .

**Palavras-chave:** Fluoreto de lítio. Termoluminescência. Ressonância paramagnética eletrônica. Centros de defeitos. Emissão TL. Radiação ionizante.

## ABSTRACT

Lithium fluoride doped with Mg, Cu and P is widely used in ionizing radiation thermoluminescent (TL) dosimetry due to its very high sensitivity and linear dose-response range from  $\mu\text{Gy}$  to  $\text{kGy}$ . However, it has been found that its TL glow curve changes significantly by irradiation with gamma radiation doses greater than 1  $\text{kGy}$ . The major change is the destruction of the dosimetric peak occurring at approximately  $220^\circ\text{C}$  and the appearance of new TL peak (peak "B") centered near  $450^\circ\text{C}$ . Although the changes in the pattern of the TL curves are well characterized up to 1  $\text{MGy}$ , the origin of capture and recombination centers related to peak B is unknown. In addition, the role played by each dopant (Mg, Cu and P) in the TL mechanism is still not well understood. Recently, the origin of these modifications was investigated by TL emission and optical absorption spectroscopy. Until now, electron paramagnetic resonance (EPR) was employed only in samples irradiated with doses that were not enough to produce TL signal from the "B" peak. In this context, the objective of this work was to investigate the changes caused by high doses of gamma radiation on the structure of paramagnetic centers in  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$  by EPR spectroscopy. The material used for this study is the same as used by the Institute of Nuclear Physics of Poland (IFJ, Krakow) to manufacture MCP-N detectors. Aliquots of 50 mg were irradiated with four doses (1, 100, 227 and 500  $\text{kGy}$ ); gammacell irradiator ( $^{60}\text{Co}$ ; 2.7  $\text{kGy/h}$ ). Thermal treatments were performed between 50 and  $500^\circ\text{C}$  to monitor the stability of the paramagnetic defect and the progressive elimination of the TL signal. EPR signals were measured with a Bruker EMX spectrometer operating at X-band at room and  $\text{N}_2\text{Liq}$  temperatures. Optical absorption curves and TL emission spectra were also obtained. EPR spectra showed the presence of intense axial signals, whose factors originate mainly from Cu-related centers with axially symmetric spectroscopic g-factors ( $g_{\perp}=2.1937$ ;  $g_{\parallel}=2.0765$ ). This signal was observed in as-received samples and its intensity decreased for doses  $>100$   $\text{kGy}$ . Two less intense signals with g-factors equal to 2.008 and 1.989 probably related to Mg-centers, were observed after irradiation with doses  $\geq 100$   $\text{kGy}$ . Their intensities decreased with the increase of the preheat similarly as it was observed for the "B" peak. As no other EPR signal appeared in low temperature measurements, it was concluded that the coexistence of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  related centers is an essential condition for the occurrence of the "B" peak. The wavelength of emitted light ( $\sim 380$  nm) has confirmed that recombination occurs along the same path for both the dosimetric peak and the "B" peak. In contradiction to TL models based on transitions of 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> – order kinetics, it was found that the position of the "B" peak shifted towards higher temperatures with increasing dose. These results show that the origin of the "B" peak can be explained by a mechanism of semi-localized transitions in paramagnetic centers related to  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  ions, activated by high doses.

*Keywords:* Lithium fluoride. Thermoluminescence. Electron paramagnetic resonance, Defect center. TL emission. Ionizing radiation.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	(a) Sistema de energia para um elétron numa rede cúbica com parâmetros de redes igual a $a$ . (b) Esquema do modelo de bandas de energia.....	19
Figura 2 –	Processo de absorção de energia e emissão de luz.....	20
Figura 3 –	Transições permitidas (excitação térmica, recaptura e recombinação) para modelo simples de termoluminescência.....	21
Figura 4 –	Curvas de intensidade TL características do LiF:Mg,Cu,P (TLD100H) (a) e do LiF:Mg,Ti (TLD-100) (b). Dose:1,5 mGy (raios $\gamma$ , $^{60}\text{Co}$ ); Leitura:24h após irradiação, (2 °C/s).....	24
Figura 5 –	(a) Estrutura cúbica de face centrada do LiF. (b) Estrutura octaédrica de íons compartilhados em arestas (KLEIN e DUTROW, 2012).....	26
Figura 6 –	Defeitos pontuais na estrutura: (a) Lacuna e auto-intersticial. (b) Átomos de impureza substitucional e intersticial.....	28
Figura 7 –	Defeitos pontuais na estrutura cristalina dos halogenetos alcalinos.....	29
Figura 8 –	Clusters de dímeros e trímeros de íons substitucionais formados a partir da interação de dipolos de impurezas.....	31
Figura 9 –	Agrupamento de defeitos pontuais na forma de clusters na estrutura do LiF (adaptado de HOROWITZ et al. 2003).....	33
Figura 10 –	Curvas de intensidade TL de dosímetros MTS-N (LiF:Mg,Ti) irradiado com doses de radiação gama ( $^{60}\text{Co}$ ). (a) 1 - 20 kGy; (b) 100 - 1200 kGy.....	35
Figura 11 –	Curvas TL de dosímetros MTS-N e MCP-N irradiados com doses de radiação gama ( $^{60}\text{Co}$ ). (a) 5 - 500 kGy. (b) 1,5 mGy curva azul e 100 kGy curva vermelha.....	35
Figura 12 –	Curvas de intensidade TL do dosímetro MCP-N (LiF:Mg,Cu,P) irradiados com diferentes doses de radiação gama ( $^{60}\text{Co}$ ). (a) baixas doses 0,5 – 5 kGy, pico A; (b) doses intermediárias 5 – 50 kGy, redução do pico A; (c) altas doses 50 – 500 kGy, pico B; (d) intervalo de integração de cada curva TL.....	37
Figura 13 –	Princípio básico da espectroscopia RPE.....	39
Figura 14 –	Desdobramento dos níveis de energia do spin eletrônico na presença de um campo magnético e o sinal de transição de absorção de RPE.....	41
Figura 15 –	Espectro de absorção RPE para diferentes simetrias do material. Sinais RPE da 1ª derivada da absorção.....	42

Figura 16 –	Espectro resultante da interação de um elétron desemparelhado.....	43
Figura 17 –	Largura de linha (a) absorção, (b) primeira derivada.....	44
Figura 18 –	Espectro RPE do LiF (a) Variação do sinal RPE associado ao $\text{Cu}^{2+}$ em relação à concentração do $\text{P}^{5+}$ . (b) Relação dos tratamentos térmicos com o central 1 e 2 do sinal RPE do LiF:Mg,Cu,P.....	46
Figura 19 –	(a) Efeito de diferentes temperaturas no espectro RPE do LiF:Mg,Cu,P irradiado. (b) Efeito da temperatura no Centro 1. (c) Efeito da temperatura do Centro 2.....	47
Figura 20 –	Sinal RPE do MTS-N irradiado com altas doses de radiação gama $^{60}\text{Co}$ . (a) Intensidade do espectro RPE em relação ao fator g. (b) Relação da intensidade do sinal RPE com a dose de radiação.....	48
Figura 21 –	Difratograma característico indexado do MCP-N.....	50
Figura 22 –	Relação entre a temperatura do forno e a temperatura do termopar externo conectado a um multímetro.....	52
Figura 23 –	Curva ilustrativa do tratamento térmico empregado após irradiação dos lotes.....	53
Figura 24 –	Sinais RPE característicos do LiF:Mg,Cu,P (MCP-N pulverizado) irradiado com 227 kGy, sem tratamento térmico, medido à temperatura ambiente. $\Delta L$ – Largura de linha.....	55
Figura 25 –	Estudo da potência dos sinais RPE.....	56
Figura 26 –	Arranjo utilizado para obtenção dos espectros UV-Vis por reflexão (a); amostras de MCP-N pulverizadas colocadas entre lâminas de quartzo (b). A: amostra não irradiada.....	58
Figura 27 –	Espectro de absorção UV-VIS do porta-amostra de quartzo.....	59
Figura 28 –	Curva de intensidade TL obtidas com diferentes tensões da fotomultiplicadora da leitora Harshaw 3500 para alíquotas irradiadas com 100 kGy, tratada termicamente a 500 °C. Atenuação do sinal: 93%; taxa de aquecimento: 2 °C/s.....	60
Figura 29 –	Curvas de intensidade TL do MCP-N pulverizado, irradiado com 100 e 227 kGy obtidas com diferentes leitoras Harshaw 3500.....	61
Figura 30 –	Curvas das intensidades TL de alíquota irradiada com 100 kGy tratada a 500 °C obtidas com diferentes leitoras. A resposta TL obtida com a leitora 2 foi corrigida.....	61
Figura 31 –	Sinal RPE do MCP-N pulverizado, não irradiado, medido a temperatura ambiente (a) e sinal do LiF:Mg,Cu,P sintetizado e medido por Sun et al.	

	(1994) (b).....	64
Figura 32 –	Sinal RPE característico do MCP-N em pó irradiado com raios $\gamma$ do $^{60}\text{Co}$ . (a) Temperatura ambiente. (b) Baixa temperatura.....	65
Figura 33 –	Efeito do tratamento térmico no sinal 1 do espectro RPE do MCP-N irradiado com raios $\gamma$ .....	67
Figura 34 –	Intensidade RPE do sinal 1 normalizada pela respectivas massas e intensidades das alíquotas sem tratamento térmico.....	68
Figura 35 –	Efeito do tratamento térmico nos sinais 2 e 3 do espectro RPE do MCP-N irradiado com raios $\gamma$ .....	69
Figura 36 –	Intensidade RPE relativa dos sinais 2 e 3 normalizados pela massa das alíquotas.....	70
Figura 37 –	Sinal RPE do dosímetro MTS-N irradiado com 100 kGy e do MCP-N pulverizado irradiado com 227 kGy.....	72
Figura 38 –	Imagens de alíquotas de MCP-N pulverizado irradiado com doses de 1 kGy e 227 kGy.....	73
Figura 39 –	Espectros de absorção UV-VIS do MCP-N. (a) Efeito da dose (b) Efeito do tratamento térmico na amostra irradiada com 227 kGy. Identificação dos centros $F2$ , $F3$ , $F3 +$ e $F4$ segundo Remy et al. 2016.....	74
Figura 40 –	Curvas de intensidade TL do MCP-N irradiado com diferentes doses de raios $\gamma$ ( $^{60}\text{Co}$ ). (a) pulverizado; (b) dosímetros (OBRYK et al. 2014). Taxa de aquecimento: $2^\circ\text{C/s}$ .....	77
Figura 41 –	Curvas de intensidade TL do MCP-N irradiado com raios $\gamma$ ( $^{60}\text{Co}$ ) e submetidos a tratamentos térmicos entre 50 e $500^\circ\text{C}$ .....	79
Figura 42 –	Intensidade TL dos picos A (a) e B (b), em função da dose e do tratamento térmico no MCP-N. No detalhe da figura (a) é mostrado a variação da intensidade do pico A em função da dose para duas temperaturas distintas.....	80
Figura 43 –	(a) Curvas de intensidade TL do MCP-N com diferentes doses de radiação gama. (b) Sinal RPE do MCP-N obtidos com diferentes doses de radiação gama.....	81
Figura 44 –	Espectros de emissão TL do MCP-N irradiado com raios gama do $^{60}\text{Co}$ .....	83
Figura 45 –	Efeito da temperatura de tratamento térmico na reposta TL e no sinal RPE do MCP-N irradiado com 500 kGy.....	84

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Propriedades dosimétricas de alguns materiais termoluminescentes.....	25
Tabela 2 –	Propriedades físicas do LiF.....	27
Tabela 3 –	Natureza das variantes dos centros F em halogenetos alcalinos.....	30
Tabela 4 –	Composição por peso dos compostos a base de LiF.....	32
Tabela 5 –	Tipo de radiação, energia e intervalo de dose utilizada em dosímetros MCP-N.....	36
Tabela 6 –	Identificação de lotes e doses de radiação gama $^{60}\text{Co}$ .....	51
Tabela 7 –	Tratamentos térmicos em alíquotas de MCP-N irradiados com diferentes doses de raios gama ( $^{60}\text{Co}$ ).....	53
Tabela 8 –	Condições de medida dos sinais RPE com diferentes parâmetros de varredura.....	54
Tabela 9 –	Reprodutibilidade da intensidade dos sinais RPE em função da dose de radiação gama, tratamento térmico de 200°C.....	56
Tabela 10 –	Fator $g_{\parallel}$ e $g_{\perp}$ do $\text{Cu}^{2+}$ em diferentes materiais.....	64
Tabela 11 –	Bandas de absorção na faixa do UV-Vis identificados por Remy et al. (2016) para os dosímetros MCP-N irradiados com 200 kGy e os valores encontrados nesse trabalho para o MCP-N pulverizado.....	76

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

CFC – Cúbica de faces centrada

FC – Fator de correção

IFJ – Instituto de Física Nuclear

LiF – Fluoreto de lítio

MCP-N – Dosímetro LiF dopado com Mg, Cu e P

MTS-N – Dosímetro LiF dopado com Mg e Ti

UV-Vis – Ultravioleta visível

TL – Termoluminescência

$\Delta L$  – Largura de linha do espectro RPE

RPE – Ressonância paramagnética eletrônica.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>18</b>
<b>2.1 Termoluminescência: Fundamentos e propriedades.....</b>	<b>18</b>
2.1.1 Modelo de Randall e Wilkins da emissão TL .....	20
2.1.2 Curvas de intensidade TL .....	23
<b>2.2 Fluoreto de Lítio: Estrutura, defeitos e dopantes .....</b>	<b>25</b>
2.2.1 Estrutura e composição.....	26
2.2.2 Defeitos pontuais .....	28
2.2.3 Dopantes e obtenção do LiF.....	31
2.2.4 LiF:Mg,Ti e LiF:Mg,Cu,P irradiados com altas doses.....	34
<b>2.3 Espectroscopia RPE.....</b>	<b>37</b>
2.3.1 Fundamentos .....	38
2.3.2 Largura de linha e defeitos paramagnéticos em halogenetos alcalinos .....	43
2.3.3 Defeitos paramagnéticos e sinais RPE do LiF.....	45
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>50</b>
<b>3.1 Descrição e preparação da amostra .....</b>	<b>50</b>
<b>3.2 Irradiação com raios gama .....</b>	<b>51</b>
<b>3.3 Tratamentos térmicos .....</b>	<b>51</b>
<b>3.4 Espectroscopia RPE .....</b>	<b>53</b>
<b>3.5 Espectroscopia UV-Vis.....</b>	<b>57</b>
<b>3.6 Curvas de intensidade TL .....</b>	<b>59</b>
<b>3.7 Espectros de emissão TL .....</b>	<b>61</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>63</b>
<b>4.1 Caracterização dos sinais RPE .....</b>	<b>63</b>
4.1.1 Sinal da amostra na condição natural .....	63
4.1.2 Efeito da radiação no sinal RPE .....	65
4.1.3 Efeito do tratamento térmico no sinal RPE.....	66
<b>4.2 Efeito da radiação nos espectros de absorção UV-VIS.....</b>	<b>72</b>
<b>4.3 Análise da intensidade TL.....</b>	<b>75</b>
4.3.1 Efeito da radiação no sinal TL.....	76
4.3.2 Efeito do tratamento térmico no sinal TL .....	78

<b>4.4 Análise conjunta dos resultados .....</b>	<b>81</b>
4.4.1 Pico B e defeitos paramagnéticos .....	81
4.4.2 Origem do pico B.....	85
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>86</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>88</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Um material é dito termoluminescente (TL) quando, ao receber estímulo térmico, após exposto às radiações ionizantes, emite luz com intensidade proporcional à dose de radiação absorvida pelo material. O uso e aplicações dessa técnica com diversos materiais originaram a dosimetria TL (TLD, do inglês *thermoluminescent dosimetry*). O mecanismo de emissão TL está associado à presença de impurezas que geram defeitos pontuais na estrutura do cristal. Alguns desses defeitos atuam como armadilhas nos quais os portadores de carga podem ser aprisionados, criando níveis de energia metaestáveis. Estes níveis podem ser modificados pela radiação e/ou por tratamentos térmicos (DANIELS et al., 1953; MCKEEVER, 1985).

Dentre os materiais produzidos e considerados adequados para dosimetria TL, o fluoreto de lítio (LiF) é um dos mais utilizados. O LiF é um halogeneto alcalino e, assim como o NaCl, possui estrutura cúbica de face centrada (CFC). Desde 1960 o LiF dopado com Mg e Ti (LiF:Mg,Ti) é utilizado comercialmente como um dosímetro TL. Devido à substituição de íons  $\text{Li}^+$  por  $\text{Mg}^{2+}$ , o excesso de cargas positivas na estrutura cristalina implica na formação de armadilhas para elétrons. As propriedades do LiF:Mg,Ti, comercialmente conhecido como TLD-100, que o tornaram muito utilizado em dosimetria TL são: a) número atômico efetivo ( $Z_{\text{eff}} = 8.2$ ) próximo àquele do tecido humano ( $Z_{\text{eff}} = 7$  a  $7,5$ ); b) alta sensibilidade TL; c) baixa dependência energética; d) linearidade da intensidade TL para uma ampla faixa de dose; e) reprodutibilidade da resposta TL (MCKEEVER, 1985).

Em 1978, Nakajima e colaboradores utilizaram Mg, Cu e P como dopantes do LiF obtendo o LiF:Mg,Cu,P (NAKAJIMA et al. 1978). Em comparação com LiF:Mg,Ti, a intensidade TL desse material é cerca de 25 vezes maior para baixas doses e não possui supralinearidade na dependência entre a resposta TL e a dose acima de 10 Gy (BOS, 2001; MOSCOVITCH e HOROWITZ, 2007). Comercialmente, o LiF:Mg,Cu,P pode ser encontrado com as seguintes denominações: GR-200 (produzido pelo *Beijing Radiation Detector Works; China*); TLD-100H (produzido originalmente pela *Harshaw Chemical Company*; e atualmente pela *Harshaw-Bricon*) e MCP-N (produzido pelo *Instituto de Física Nuclear, IFJ - Polônia*).

Segundo Mckeever et al. (1993), os elementos dopantes do LiF:Mg,Cu,P possuem papéis muito distintos no processo de emissão TL desse material. Os íons  $\text{Mg}^{2+}$  desempenham papel importante na formação de armadilhas para os elétrons; acredita-se que os íons de  $\text{Cu}^{2+}$  desempenham um papel na recombinação de elétrons-buracos. McKeever et al. (1995) e Chen et al. (1999) associaram o  $\text{P}^{5+}$  a alta sensibilidade do dosímetro. Contudo, não é bem

conhecido o papel dos dopantes no mecanismo de emissão TL (se armadilhas de elétrons, centros de recombinação ou armadilhas competidoras). Também pouco se sabe sobre o efeito das altas doses de radiação sobre a estrutura de defeitos pontuais nos dosímetros à base de LiF (MOSCOVITCH e HOROWITZ 2007).

Atualmente, um dos desafios para a dosimetria TL é que o mesmo material possa ser empregado em uma ampla faixa de doses; por exemplo: de micrograys a megagrays (KHOURY et al. 2011 e OBRYK et al. 2013). Contudo, a irradiação com altas doses (> kGy) pode induzir novos defeitos na estrutura cristalina do material e alterar os níveis de armadilhas e conseqüentemente o deslocamento e/ou surgimento de novos picos TL. Obryk et al. (2009), utilizando dosímetros MCP-N produzidos pelo IFJ (Polônia), observaram a diminuição do pico dosimétrico principal (chamado pico A, que ocorre a ~220 °C) e simultaneamente o crescimento de um pico a ~450 °C (denominado pico B). O pico B só é claramente observado quando o material é irradiado com doses absorvidas maiores que 100 kGy. Este pico não foi observado em dosímetros LiF:Mg,Ti (MTS-N) quando irradiados com altas doses de radiação gama (KHOURY et al., 2011). Até o presente, não há estudos relacionando as mudanças causadas pelas altas doses de radiação nas curvas de intensidade TL do LiF:Mg,Cu,P com a estrutura de defeitos pontuais do material.

Uma técnica adequada para estudar os defeitos pontuais em cristais iônicos como o LiF, é a espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica (RPE) (IKEYA, 1993). Uma análise conjunta entre as técnicas de termoluminescência e espectroscopia RPE nos permite identificar os efeitos da radiação ionizante, ao criar centros de elétrons e/ou buracos livres e alterar o estado de valência dos defeitos pontuais que atuam como armadilhas e centros de recombinação. A alteração do estado de valência efetivamente cria e/ou destrói centros de defeitos o que pode ser observado pelo surgimento de bandas de absorção óptica características, bandas de luminescência e novos sinais RPE (YUKIHARA, 2001). Shinde et al. (2001) e Gundunrao e Moharil (2007) utilizaram a espectroscopia RPE para estudar a mudança na configuração dos defeitos da estrutura do LiF:Mg,Cu,P. Em função dos tratamentos térmicos e irradiação os autores analisaram como a concentração de dopantes interfere no sinal RPE e na emissão TL do material sintetizado por eles mesmos. Em decorrência de doses de radiação elevada os autores observaram a formação de defeitos que implicam na alta sensibilidade do material e em alterações no mecanismo TL. Porém, esses estudos utilizaram doses inferiores a 2,56 kGy, e os resultados foram pouco conclusivos.

O objetivo deste trabalho foi realizar uma análise dos sinais de espectroscopia RPE do LiF:Mg,Cu,P pulverizado que permita contribuir para o esclarecimento das mudanças constatadas nas curvas TL deste material quando irradiado com doses de radiação ionizante superior a 100 kGy. Medidas de espectroscopia UV-Vis e do espectro de emissão TL foram realizadas de forma complementar para analisar os efeitos da radiação e da temperatura de tratamento térmico, nos centros de defeitos. Especificamente, os objetivos do trabalho foram: (i) caracterizar os sinais RPE do LiF:Mg,Cu,P pulverizado, medidos à temperatura ambiente e baixa temperatura, irradiado com doses entre 1 e 500 kGy; (ii) acompanhar a variação dos sinais RPE e das curvas TL em alíquotas irradiadas e tratadas termicamente entre 50 e 500 °C; (iii) realizar um estudo para identificar a natureza dos defeitos paramagnéticos associando os sinais RPE e medidas de espectroscopia UV-Vis; (iv) correlacionar a natureza dos sinais RPE com as mudanças das intensidade de emissão TL em alíquotas irradiadas e tratadas termicamente; (v) propor, através de uma análise conjunta dos resultados, uma explicação para a destruição do pico dosimétrico e o surgimento do pico B nas curvas TL do MCP-N.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica dos fundamentos e propriedades da emissão TL; modelos de bandas e dosimetria TL. É realizada uma revisão da estrutura cristalina e da natureza dos dopantes do LiF. Em seguida são analisadas as curvas TL características do LiF:Mg,Ti e LiF:Mg,Cu,P. Esta revisão é finalizada apresentando os fundamentos da espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica (RPE); técnica espectroscópica mais adequada para estudar os defeitos pontuais em cristais iônicos como é caso do LiF.

### 2.1 Termoluminescência: Fundamentos e propriedades

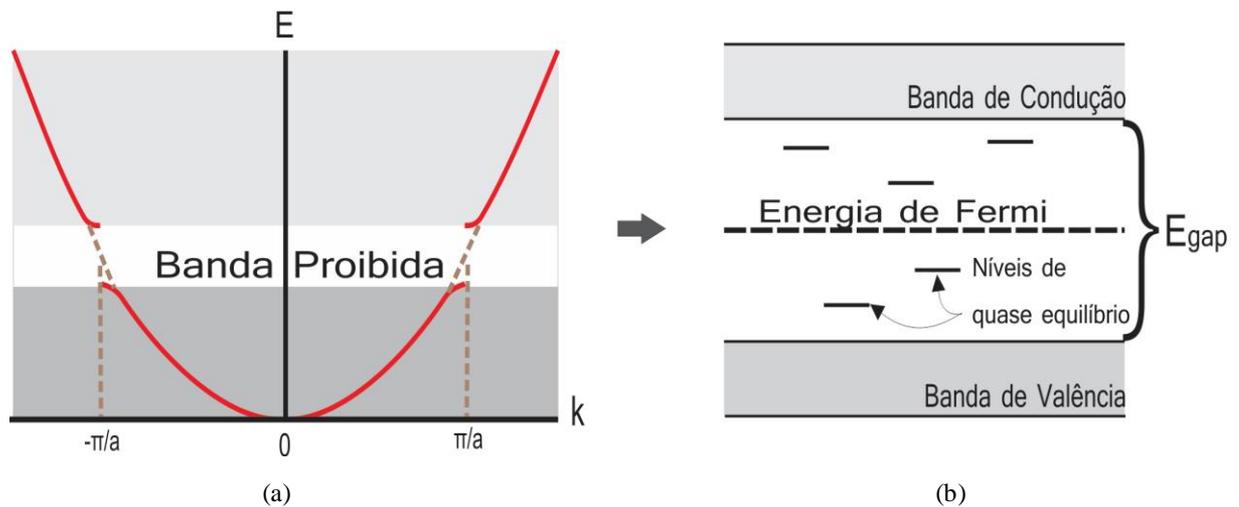
A termoluminescência (TL) é a emissão de luz visível por um cristal durante o seu aquecimento, quando previamente exposto à radiação ionizante. Esse fenômeno não deve ser confundido com a incandescência: luz visível emitida por um material devido ao seu aquecimento. Para ocorrer o fenômeno de emissão TL o material deve possuir algumas características: (a) ser semicondutor ou isolante (metais não possuem propriedades luminescentes); (b) emitir luz proporcional à dose, durante o aquecimento, podendo ser na faixa do espectro visível ou não (McKEEVER, 1985).

Em sólidos cristalinos, os quais apresentam uma estrutura periódica e ordenada de seus átomos, os elétrons são agrupados em bandas de energia, separadas por regiões de energia para quais não é permitida a presença de elétrons. A existência dessas bandas de energia é comprovada a partir da solução da equação de Schrödinger para elétrons sujeitos a um poço de potencial periódico, revelando que há determinados níveis de energia que não são permitidas à presença destes elétrons, denominada de banda proibida (KITTEL, 1996). Em cristais semicondutor ou isolante os elétrons encontra-se em bandas, que podem ser classificadas em: (i) banda de valência (BV), onde as cargas estão em seu estado fundamental; e (ii) banda de condução (BC), onde as cargas possuem energia suficiente para se deslocarem pelo cristal. A diferença entre as energias das bandas de valência e de condução é denominada de *gap* de energia ( $E_g$ ); logo,  $E_g = E_c - E_v$ ; aqui,  $E_c$  é o último nível de energia da banda de condução e  $E_v$  é o primeiro nível de energia da banda de valência.

Existe um nível de energia definido como energia ou nível de *Fermi* ( $E_f$ ), que tem por definição, no zero absoluto (0 K), que os níveis de energia abaixo do  $E_f$  são completamente cheios (presença de cargas), enquanto os níveis acima do  $E_f$  são completamente vazios

(ausência de cargas). A Figura 1 apresenta um sistema de energia para elétrons aproximadamente livres, porém separadas por uma lacuna de energia; a Figura 1(b) apresenta um esquema do modelo de bandas de energia.

**Figura 1 – (a) Sistema de energia para um elétron numa rede cúbica com parâmetros de rede igual a  $a$ . (b) Esquema do modelo de bandas de energia.**



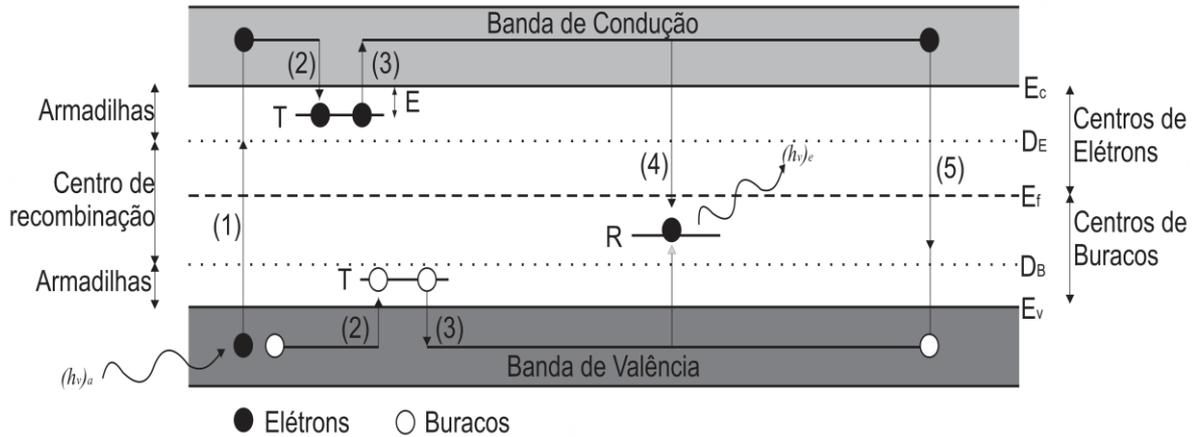
Fonte: Adaptado de McKEEVER (1985) e KITTEL (1996)

Para um sistema próximo ao zero absoluto, é improvável a transição de cargas entre a banda de valência e a banda de condução. O mecanismo de emissão TL, portanto, está relacionado, inicialmente, com a ionização de elétrons pela radiação ionizante, arrancando um percentual de cargas da banda de valência formando pares elétrons-buracos. Alterações na periodicidade da estrutura cristalina (como defeitos, impurezas ou desvios na composição química) podem criar níveis de energia, impurezas, dentro da banda proibida, chamados de níveis metastáveis (KITTEL, 1996); os elétrons ao tentarem retornar para o estado fundamental são aprisionados nesses níveis metaestáveis (CHEN e McKEEVER, 1997). O deslocamento dessas cargas entre as bandas e os estados metaestáveis é demonstrado na Figura 2.

Inicialmente, quando cristal é exposto à radiação ionizante, o elétron ganha energia suficiente para se deslocar para BC, a ausência de elétrons forma um buraco na BV (Transição 1), os elétrons-buracos podem transitar livremente através das respectivas banda até se recombinarem (Transição 5) ou serem capturados em estados metaestáveis de energia, localizados na banda proibida, denominado armadilha (T) (Transição 2). Aquecendo posteriormente o material, os elétrons ou buracos, conforme o tipo de armadilha, absorve energia térmica (E), escapam das armadilhas, indo os elétrons para banda de condução e os

buracos para a banda de valência (Transição 3) transitando livremente no cristal até a recombinação com os buracos havendo emissão de luz (Transição 4) (MCKEEVER, 1985; CAMPOS, 1998).

**Figura 2 – Processo de absorção de energia e emissão de luz**



Fonte: Adaptado de McKEEVER (1985)

### 2.1.1 Modelo de Randall e Wilkins da emissão TL

Randall e Wilkins em 1945 propuseram uma forma matemática que descrevesse o fenômeno TL. Este modelo foi proposto usando apenas dois subníveis de energia, um atuando como armadilha (T) para os elétrons e o outro como centro de recombinação (R), conforme apresentado na Figura 3 (McKEEVER, 1985; BOS, 2001).

Segundo o modelo de Randall e Wilkins é necessário uma energia de ativação (E) para que os elétrons presos nas armadilhas retornem à banda de condução. Esta energia está associada à profundidade das armadilhas, de modo que quanto mais profunda for a armadilha, mais energia o sistema terá que receber para liberar os elétrons. Conhecendo isto, eleva-se a temperatura do material acima da temperatura de equilíbrio  $T_0$ , aumentando a velocidade com que os elétrons retornam ao seu estado de equilíbrio. Esse processo termodinâmico aumenta a probabilidade de liberação dos elétrons. A equação de *Arrhenius* descreve essa probabilidade de desarmadilhamento ( $p$ ), por unidade de tempo, de que um elétron escape de T, ou seja:

$$p = s \cdot \exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\} \quad (1)$$

onde:  $s$  é uma constante característica da armadilha, conhecida como fator de frequência [ $s^{-1}$ ];  $E$  é a profundidade dos centros de captura ou energia de ativação [ $eV$ ];  $k$  é a constante de Boltzmann ( $k = 8,617 \times 10^{-5} eV/K$ ) e  $T$  a temperatura absoluta [ $K$ ]. Em um sistema onde  $E \gg kT_0$  ( $T_0$  é a temperatura do material) o elétron permanece aprisionado por um período de tempo que é proporcional à  $1/p$  (CHEN e McKEEVER, 1997).

O retorno do elétron ao estado fundamental, recombinando com o buraco, pode vir acompanhado de um *quantum* de luz. Neste caso tem-se a termoluminescência como representado na Figura 2. A intensidade TL,  $I(t)$ , é dada em fótons por segundos, durante o aquecimento em qualquer tempo  $t$ . Logo, essa luminescência é proporcional à recombinação de elétrons-buracos por unidade de volume ( $cm^{-3}$ ). Essa intensidade pode ser escrita como:

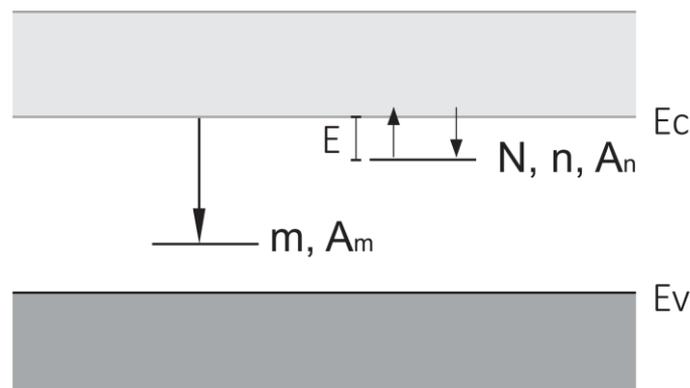
$$I(t) = - \frac{dm}{dt} \quad (2)$$

O sinal negativo da equação acima indica a diminuição do número de buracos em decorrência do processo de recombinação. Considerando que cada recombinação elétron-buraco gera um fóton e todos os fótons emitidos são coletados, temos:

$$I(t) = - \frac{dm}{dt} = n_c mA_{m,n} \quad (3)$$

em que a constante  $A_n$  é a probabilidade de recaptura do elétron e  $A_{m,n}$  a probabilidade de recombinação de elétrons-buracos, ambas em unidade de volume por unidade de tempo [ $cm^3/s$ ].

**Figura 3 – Transições permitidas (excitação térmica, recaptura e recombinação) para modelo simples de termoluminescência.**



Randall e Wilkins consideraram que a recaptura durante o estágio de aquecimento é desprezível, isto é,  $mA_m \gg (N - n)A_n$ . A equação a seguir, descreve a intensidade TL sem rearmadilhamento:

$$I(t) = - \frac{dn}{dt} = ns \cdot \exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\} \quad (4)$$

Tal modelo é denominado *modelo cinético de primeira ordem*. Isto porque a taxa de esvaziamento nesse modelo varia com a primeira potência do número de elétrons aprisionados ( $n$ ). Resolvendo a Equação (4), integrando no intervalo de tempo  $t_0$  a  $t$  (onde  $n = n_0$  e  $t = t_0$ ) e assumindo uma forma de aquecimento linear para uma variação de temperatura em função do tempo ( $T = T_0 + \beta t$ , onde  $\beta = \frac{dT}{dt} [K \cdot s^{-1}]$ ) obtém-se:

$$\frac{dn}{n} = -s \cdot \exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\} dt \quad (5)$$

substituindo  $dt = \frac{dT}{\beta}$  e integrando os dois termos da equação (5), temos:

$$n(T) = n_0 \exp\left[\left(-\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] \quad (6)$$

( $n_0$  em unidade de  $\text{cm}^{-3}$ ) é a concentração de armadilhas preenchidas a uma temperatura de aquecimento  $T_0$  (K). Logo:

$$I(T) = s \cdot n_0 \cdot \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{k\theta}\right) d\theta\right] \quad (7)$$

em que  $I(T)$  é a intensidade TL em função da temperatura de aquecimento no qual o material foi submetido.

O modelo de Randall-Wilkins considera apenas armadilha e um centro de recombinação. Este modelo permite observar apenas uma curva emissão TL em sistemas que descrevem apenas dois níveis de energia (McKEEVER, 1985). Segundo BOS (2001), pode-se considerar esse modelo preciso, sendo de ótima aproximação para descrever o mecanismo TL do LiF:Mg,Ti e LiF:Mg,Cu,P. Contudo, modelos mais complexos consideram vários níveis de energia e várias possibilidades de transição. Posteriormente foi descrito um modelo,

proposto por Garlick e Gibson em 1948, que considera a probabilidade do rearmadilhamento de um portador de carga livre (McKEEVER, 1985).

### 2.1.2 Curvas de intensidade TL

A intensidade da luz emitida pelo material TL pode ser registrada em função do tempo ou da temperatura de aquecimento, sendo, em ambos os casos, denominada de curva de intensidade TL, ou *glow curve* (McKEEVER, 1985). Esta intensidade TL em função do tempo é descrita pela equação (4) e pela temperatura na equação (7).

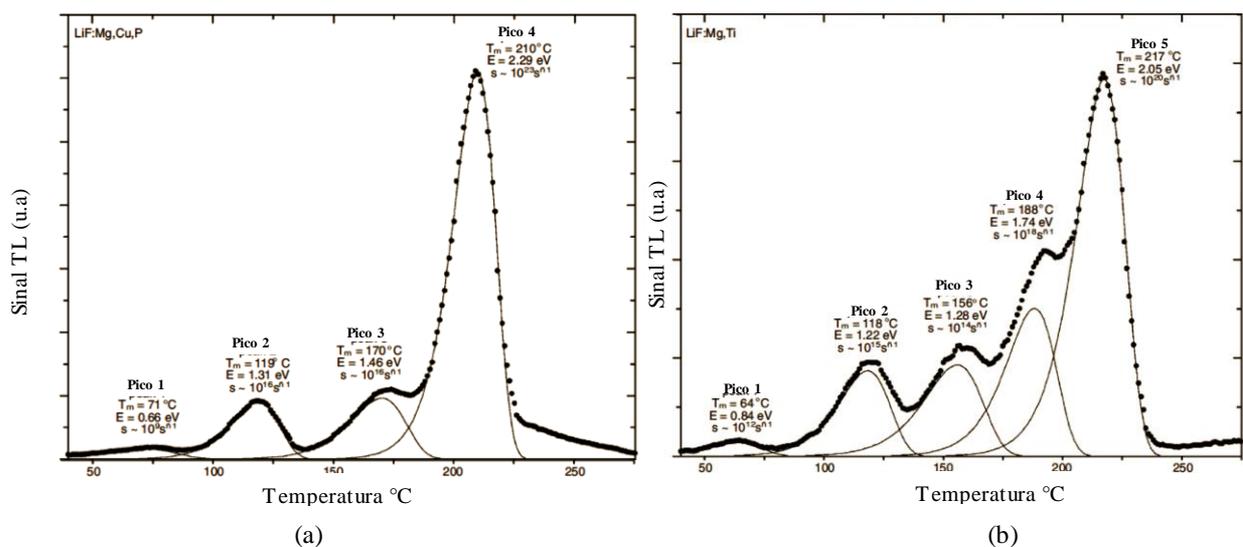
Com o aumento da temperatura, os elétrons são liberados e se recombinam com os buracos reduzindo a concentração de buracos armadilhados e aumentando a intensidade TL. Como as armadilhas eletrônicas são progressivamente esvaziadas, a taxa de recombinação decresce e, conseqüentemente, a intensidade TL decresce. A temperatura em que ocorre o máximo de emissão TL ( $T_{máx}$ ) pode ser determinada pela combinação da energia de ativação ( $E$ ) com o fator de frequência ( $s$ ), tendo em vista que a probabilidade de liberação de um elétron da armadilha depende destes fatores, conforme mostrado na Equação 1. A forma da curva de emissão TL, bem como a quantidade de picos depende de fatores como a natureza das armadilhas e dos centros de recombinação existentes no cristal; a população de portadores de carga armadilhados e a taxa de aquecimento durante a leitura da intensidade TL (McKEEVER, 1985).

A forma da curva de intensidade TL reflete a estrutura do material. A Figura 4 apresenta as curvas de intensidade TL do LiF:Mg,Cu,P e LiF:Mg,Ti. É possível observar uma semelhança entre as curvas, por exemplo, o pico principal encontra-se posicionado acima de 200 °C, precedido de outros picos menores. Em ambas as curvas são realizadas a deconvolução considerando uma cinética de primeira ordem do sistema. Através da deconvolução é possível indicar a quantidade e os parâmetros para cada pico TL. A Figura 4(a) mostra a curva de intensidade TL característica do LiF:Mg,Ti irradiado com uma dose de 1,5 mGy de uma fonte de radiação gama de  $^{60}\text{Co}$ . Para tal curva foram utilizados alguns parâmetros obtidos por deconvolução do modelo de cinética de primeira ordem como; taxa de aquecimento de 2 °C/s, rampa de aquecimento até 280 °C. A curva de intensidade TL do material possui pelo menos 5 picos. O pico principal, pico 5, ocorre a uma temperatura acima de 200 °C, precedida por 4 picos menores. A Figura 4(b) mostra uma curva de intensidade TL característica do LiF:Mg,Cu,P irradiado com uma dose de 1,5 mGy de uma fonte de radiação gama de  $^{60}\text{Co}$ . Para tal curva foram utilizadas alguns parâmetros como taxa de aquecimento

de 2 °C/s e rampa de aquecimento até 280 °C. Diferente da Figura 4(a), onde o gráfico da curva TL apresenta 5 picos; na Figura 4(b) o gráfico apresenta quatro picos. O pico principal, ocorre a uma temperatura acima de 200 °C, precedida por três picos menores. O Pico 4 possui menos contribuição do Pico 3 (BILSKI, 2002).

Em alguns casos, as curvas TL podem ser deconvoluídas pela superposição de um número pequeno de componentes de primeira ordem. Em outros casos mais complexos, contudo, o modelo de primeira ordem não é suficiente para descrevê-lo. Devido à dinâmica dos modelos de armadilhas às variações nas vizinhanças dos defeitos poderem resultar em mudanças dos níveis de energia dos sistemas, é necessário encontrar um formalismo que nos permita determinar quais os parâmetros a partir das curvas TL experimentais (YUKIHARA, 2001).

**Figura 4 – Curvas de intensidade TL características do LiF:Mg,Cu,P (TLD100H) (a) e do LiF:Mg,Ti (TLD-100) (b). Dose:1,5 mGy (raios  $\gamma$ ,  $^{60}\text{Co}$ ); Leitura:24h após irradiação, (2 °C/s).**



Fonte: Adaptado de BILSKI (2002)

A deconvolução computadorizada torna-se um método de escolha de análise de curvas TL. Este método é usado para avaliar parâmetros de cinética TL. Um passo importante no estabelecimento da deconvolução é a intercomparação de análise das curvas TL. Para Bilski (2008) cada pico descreve um sistema de primeira ordem onde ao ser identificado alguns parâmetros como temperatura máxima ( $T_{máx}$ ) em que o pico é formado e energia de ativação ( $E$ ) deste pico, a curva pode ser deconvoluída em  $N$  picos individuais  $i = 1, \dots, N$  (Figura 4).

Alguns materiais são utilizados para dosimetria TL com base no formato e nos parâmetros das curvas de intensidade TL. Outras características de um material TL são: (i) alta concentração de elétrons ou buracos bem como alta eficiência na emissão de luz

associada ao processo de recombinação, (ii) estabilidade de armadilhamento, (iii) curva de emissão TL simples, (iv) fácil tratamento térmico de reutilização, (v) resposta linear para um intervalo de dose absorvida amplo. Diante dessas características, limita-se bastante a quantidade de materiais utilizados na dosimetria TL. Além desses requisitos o material deve apresentar propriedades dosimétricas. A Tabela 1 apresenta alguns materiais TL e algumas de suas características como dosímetros. (CHEN; McKEEVER, 1997 e CAMPOS, 1998).

**Tabela 1 – Propriedades dosimétricas de alguns materiais termoluminescentes.**

<b>Material termoluminescente</b>	<b>Número Atômico Efetivo</b>	<b>Sensibilidade relativa à TLD 100</b>	<b>Dependência Energética 30 keV</b>	<b>Desvanecimento do sinal TL</b>
LiF:Mg,Ti	8,2	1	1,3	< 5% / ano
MgB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :Dy	8,5	7	1,5	2 – 5 % / 3 meses
CaSO <sub>4</sub> :Dy	15,3	38	11,5	7 - 30% / 6 meses
CaSO <sub>4</sub> :Mn	15,0	70	11,5	47 % / dia
CaF <sub>2</sub> :Dy	16,0	16	15,6	25% / 4 semanas
BeO	7,2	3,1	0,87	7% / 2 meses
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,2	5	4,5	5 % / 2 semanas
Quartzo sensibilizado*	11,8	2	3,6	0% / 4 meses
LiF:Mg,Cu,P (TLD-100H)	8,1	22	1,2	< 5% / ano

Fonte: adaptado de CAMPOS (1998, 2007), CARINOU et al. (2008) e \*NASCIMENTO, (2010)

## 2.2 Fluoreto de Lítio: Estrutura, defeitos e dopantes

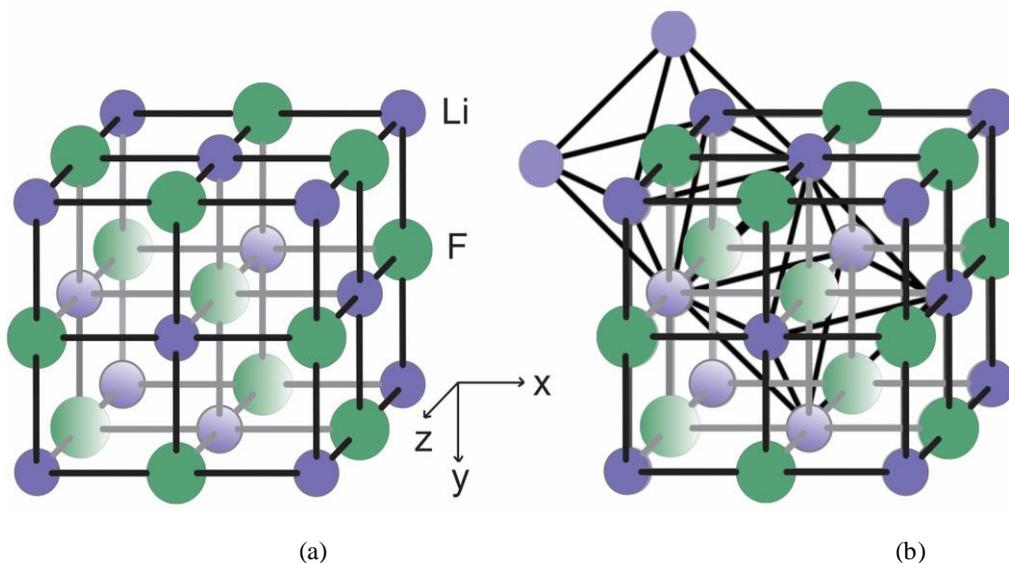
Dentre os materiais produzidos e adequados para dosimetria TL, o fluoreto de lítio (LiF) é o mais usado. Desde 1960, o LiF dopado com Mg e Ti (LiF:Mg,Ti) é empregado como dosímetro em diversas aplicações na medicina e indústria. Este dosímetro foi produzido inicialmente pela Harshaw Chemical Company, e atualmente é produzido pelo Harshaw Bicon, conhecido como TLD-100 e MTS-N produzido pelo (*Institute of Nuclear Physics, IFJ*; Polônia). Em 1978 o LiF dopado com Mg, Cu e P (LiF:Mg,Cu,P) foi introduzido no mercado. Este pode ser encontrado com as seguintes denominações: GR-200 (*Beijing Radiation Detector Works*; China); MCP-N (*IFJ*) e TLD-100H (*Harshaw Bicon*, EUA).

### 2.2.1 Estrutura e composição

Assim como o NaCl, a natureza das ligações na estrutura do LiF é de caráter iônico. Este tipo de ligação corresponde a transferência de um elétron da camada de valência do átomo, menos eletronegativo, para a camada de valência de outro átomo, mais eletronegativo. Esta ligação resulta exclusivamente da interação eletrostática entre íons de cargas contrárias. Os compostos iônicos geralmente existem na forma cristalina (PADILHA, 2000).

Em cristais iônicos a rede é formada por íons alternadamente positivos e negativos. O resultado da interação entre os íons mantém a estabilidade da estrutura cristalina, devido à atração eletrostática. Muitas propriedades desses cristais dependem da estrutura do material, ou seja, a maneira como íons, átomos e moléculas estão arranjados espacialmente, cuja célula unitária é cubica de faces centrada. Nesse tipo de estrutura os íons estão localizados em vértices e nos centros de todas as faces do cubo conforme mostrado na Figura 5(a). Na estrutura CFC, os ânions estão em empacotamento cúbico fechado, com os cátions preenchendo todos os sítios octaédricos Figura 5(b).

**Figura 5 – (a) Estrutura cúbica de face centrada do LiF. (b) Estrutura octaédrica de íons compartilhados em arestas (KLEIN e DUTROW, 2012).**



O arranjo local de empilhamento ou número de vizinhos de átomos em uma determinada estrutura é denominado número de coordenação. Quanto maior a diferença entre os íons, menor é o número de coordenação. Portanto, o número de coordenação para estrutura do tipo CFC é de 6 átomos. Assumindo um modelo de esfera rígida para estes íons, a fração do volume de uma célula unitária representa o fator de empacotamento atômico (*FEA*), que

para o LiF corresponde a 0,65 (CALLISTER, 2002). A simetria dos arranjos na estrutura do LiF é consequência da distribuição de elétrons nos orbitais. Deste modo, é possível associar o composto a um dos grupos de elementos de simetria denominado grupo pontual (grupo de simetria). No LiF, em função da estrutura cúbica com um octaedro ocupando o centro da célula como mostra a Figura 5(b), o índice de Hermann-Mauguin<sup>1</sup> ou grupo pontual da estrutura é  $m\bar{3}m$ . O grupo espacial a qual o LiF pertence é  $Fm\bar{3}m$  em que o **F** indica a natureza da rede (face centrada), **m** o plano de espelhamento e  $\bar{3}$  eixo que combina uma rotação com uma inversão (roto-inversão). A Tabela 2 apresenta algumas propriedades físicas do LiF.

**Tabela 2 – Propriedades físicas do LiF**

Parâmetro de rede	4,03 Å	calor específico	0,37 cal/g.K à 283 K
Peso molecular	25,94 uma	gap da banda proibida	13,6 eV
Ponto de fusão	1140 K; (866,85 °C)	solubilidade	0,27 g/100 gH <sub>2</sub> O à 291 K
Condutividade térmica	11,3 W/m K à 314 K	dureza, Knoop	100 kgf/mm <sup>2</sup>
Expansão térmica	34,4 x 10 <sup>-6</sup> 1/K à 300 K	modulo de cisalhamento	55,12 GPa

Fonte: Adaptado de ALMAZ OPTICS.

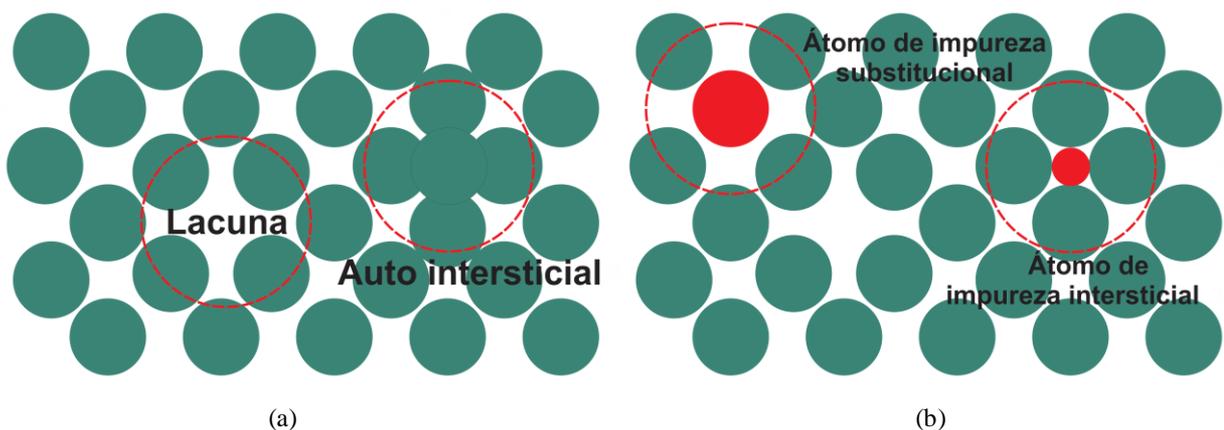
As estruturas tridimensionais dos cristais não são perfeitas. Muitas das propriedades importantes dos materiais cristalinos são determinadas ou alteradas pelas várias imperfeições existentes. Em geral, os cristais reais não são compostos simplesmente de átomos ou íons situados em sítios idênticos, sobre uma rede tridimensional regularmente repetitiva. Eles contêm defeitos ou imperfeições que interrompem a regularidade da estrutura espacial. Como este é um conceito geométrico, é natural classificar geometricamente as imperfeições da rede como sendo imperfeições de dimensões nula (defeitos pontuais), unidimensionais (defeitos lineares) e bidimensionais (defeitos superficiais). Também existem imperfeições volumétricas (espaciais) (CALLISTER, 2002). Neste trabalho, nos deteremos na apresentação dos defeitos pontuais.

<sup>1</sup> A notação de Hermann-Mauguin é usada para representar elementos de simetria em grupos pontuais e espaciais (OLIVEIRA, 2009).

### 2.2.2 Defeitos pontuais

O mais simples dos defeitos pontuais é a lacuna ou vacância, que ocorre devido à ausência de um átomo ou íon da matriz (que estaria presente no cristal perfeito). Outro tipo de defeito pontual é o átomo ou íon auto-intersticial. Este consiste na presença de um átomo ou íon do cristal deslocado para um interstício da estrutura, que sob circunstâncias ordinárias não é ocupado. Átomos e íons estranhos, de impurezas ou adicionados intencionalmente (dopantes) também são considerados defeitos pontuais e podem ser de dois tipos: substitucional e intersticial. No caso dos defeitos substitucionais, os átomos do soluto ou átomos de impurezas ocupam o lugar dos átomos da matriz (CALLISTER, 2002). A Figura 6 mostra a representação dos defeitos puntiformes em um plano.

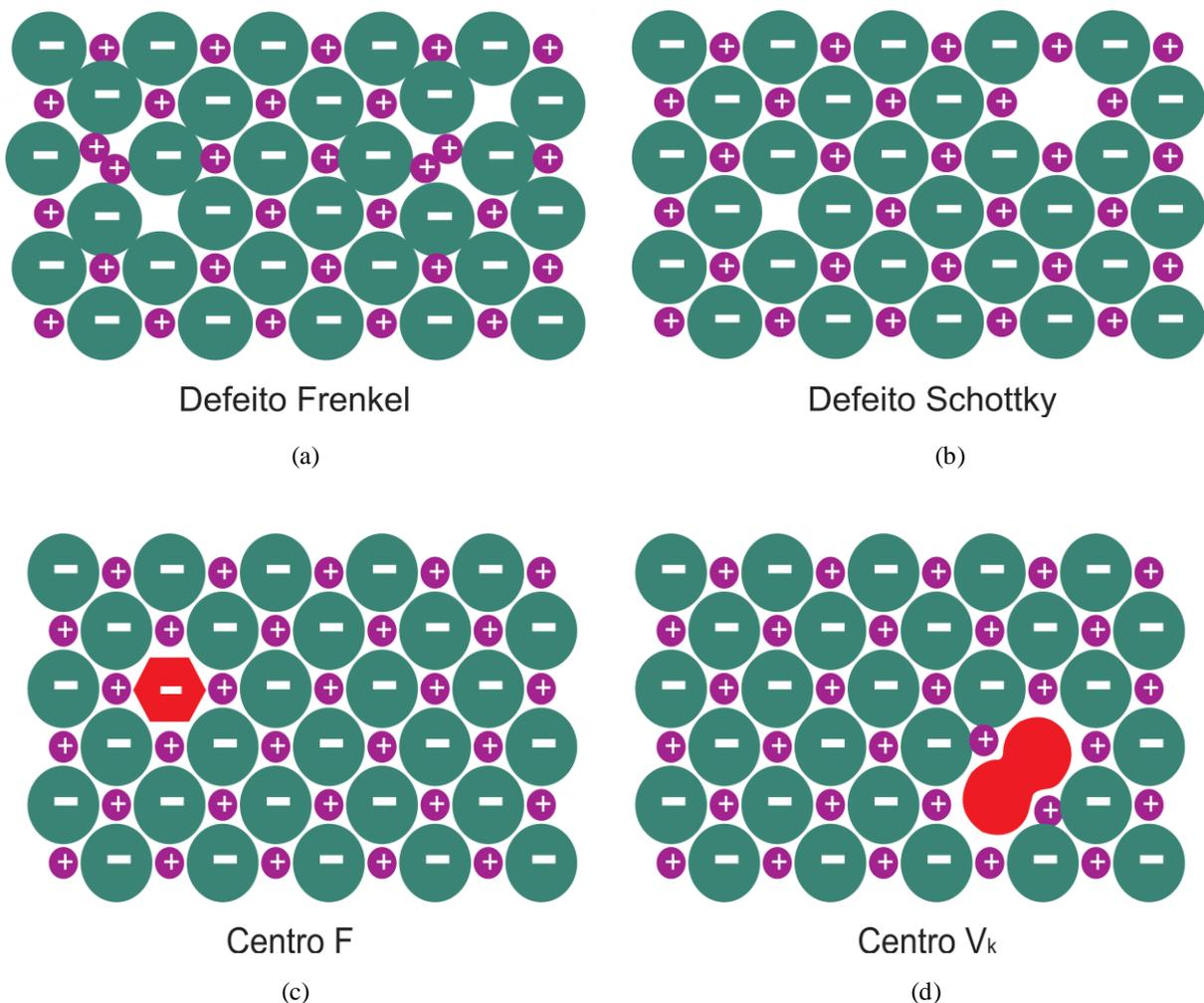
**Figura 6 – Defeitos pontuais na estrutura: (a) Lacuna e auto-intersticial. (b) Átomos de impureza substitucional e intersticial.**



Muitas propriedades importantes são controladas tanto pelos defeitos pontuais quanto pela natureza do cristal. A condutividade de alguns semicondutores é devida inteiramente a traços de impurezas químicas. A cor e a luminescência de cristais são oriundas de imperfeições e impurezas na rede. Em cristais iônicos, o cátion pode abandonar seu sítio, criando uma lacuna catiônica e permanecendo dissolvido intersticialmente na estrutura; este par de defeitos associados (uma lacuna catiônica e um cátion intersticial) é chamado defeito *Frenkel* e é mostrado na Figura 7(a). Quando uma lacuna catiônica é associada a uma lacuna aniônica, ao invés de um cátion intersticial, o par (lacunas aniônica e catiônica associada) é chamado defeito *Schottky* Figura 7(b). Em geral, é mais provável que ocorra defeitos Schottky do que defeitos Frenkel, devido às poucas estruturas com interstícios suficientemente grandes para dissolver cátions sem deformações consideráveis. Entretanto, para estruturas

relativamente abertas como, por exemplo, a fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), em que os interstícios são grandes, é provável que os cátions se dissolvam intersticialmente e produzam defeitos Frenkel (ASKROFT e MERMIN, 1976; KITELL, 1996). Nos halogenetos alcalinos de uma forma geral, a adição de elementos divalentes podem gerar defeitos na estrutura do cristal. Em função disto, o cátion na estrutura pode se deslocar do seu sítio, criando uma lacuna catiônica.

**Figura 7 – Defeitos pontuais na estrutura cristalina dos halogenetos alcalinos**



Fonte: Adaptado de VAN VLACK (1970)

Os cristais alcalinos puros são transparentes na região do espectro visível. O material pode mudar de cor devido à presença de defeitos pontuais e ao efeito da radiação ionizante (KITELL, 1996). O principal centro de defeito relacionado com a cor nos halogenetos alcalinos é o centro F. Este centro é formado por um elétron preso eletrostaticamente a uma vacância aniônica mostrado na Figura 7(c). Na estrutura dos halogenetos alcalinos pode haver a formação de dois centros formados a partir do centro F. O centro M é constituído por dois centros F adjacentes que podem estar dispostos de duas formas distintas: centro M alinhado

ao longo da direção  $\langle 100 \rangle$  e o centro M ao longo da direção  $\langle 110 \rangle$ . A Tabela 3 apresenta as variantes dos centros F que podem ser encontrados na estrutura dos halogenetos alcalinos. Outro centro de defeito comum aos halogenetos alcalinos é o centro  $V_k$  ou centro de buracos aprisionados, ilustrado na Figura 7(d). Este centro é formado por dois haletos vizinhos da rede cuja distância entre eles é menor do que a observada entre íons da rede e que partilham um buraco aprisionado. Essa configuração corresponderia a um íon negativo na estrutura.

**Tabela 3 – Natureza das variantes dos centros F em halogenetos alcalinos.**

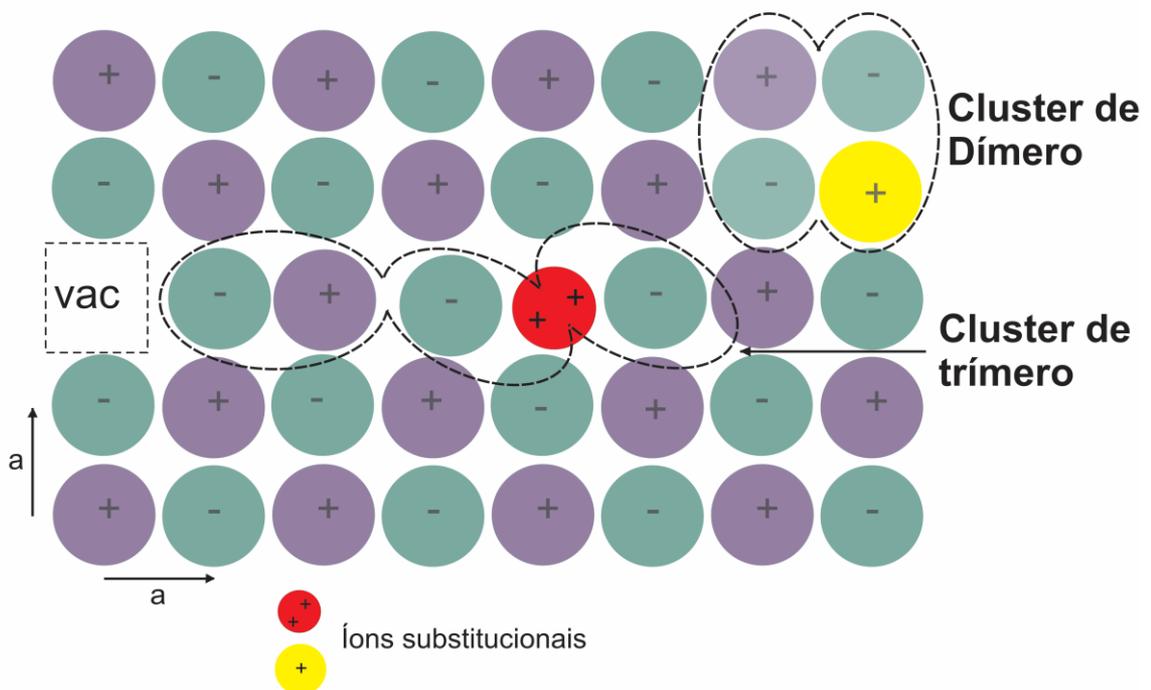
<b>Centro</b>	<b>Descrição dos defeitos</b>
<b>F</b>	Elétron aprisionado em uma vacância aniônica.
<b>F<sub>2</sub></b>	Agregado de dois centros F, i.e, dois elétrons aprisionados em duas vacâncias aniônicas próximas.
<b>F<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	Um elétron removido do centro F <sub>2</sub> .
<b>F<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	Um terceiro elétron aprisionado no centro F <sub>2</sub> .
<b>F<sub>3</sub><sup>+</sup></b>	Agregado de dois centros F e uma vacância.
<b>F<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	Centro F <sub>3</sub> ionizado: dois elétrons aprisionados em um centro F <sub>3</sub> <sup>+</sup> .
<b>F<sub>A</sub></b>	Cluster de um centro F com uma impureza (substitucional) catiônica, i.e, vacância aniônica com e <sup>-</sup> aprisionado com impureza catiônica nas proximidades.
<b>F<sub>H</sub></b>	Cluster de um centro F com uma impureza substitucional aniônica.

Fonte: Adaptado de BALDACCHINI (2007)

A temperatura ambiente, os cristais de LiF são isolantes. Contudo, à medida que a temperatura aumenta a condutividade também aumenta. Portanto, para um sistema onde ocorra uma variação da entropia dar-se-á formação de vacâncias e conseqüentemente um deslocamento de cargas na estrutura cristalina. Em função da variação de energia de ligação dos íons de LiF, é possível descrever que o principal defeito deste composto é do tipo Schottky. Isso acontece devido ao número de vacâncias de ânions e de cátions, mantendo o equilíbrio de cargas da estrutura. Em conseqüência do deslocamento destes íons, devido a temperatura, e em razão do equilíbrio de cargas que a estrutura do LiF proporciona, é possível adicionar íons divalentes, por exemplo Mg<sup>2+</sup>, mantendo a estabilidade termodinâmica da estrutura. Neste caso, a impureza divalente substitui o cátion da rede cristalina. Para que haja uma compensação de carga, uma vacância positiva pode estar presente ao lado do íon divalente, formando um dipolo impureza-vacância (HOROWITZ et al. 2003). Para cada íon (cátion ou ânion) inserido na estrutura do material ocorre uma vacância (positiva ou negativa) associada, formando um dipolo de íon-vacância, interação de Coulomb. A interação entre dois

ou mais dipolos favorece a formação de agregados ou *clusters* (dímeros, trímeros... etc) como ilustra a Figura 8. A estabilidade dos clusters está relacionada com o tamanho dos íons de impureza; se for maior ou igual ao íon substituído à configuração mais estável para a vacância, forma um dímero. No caso de impurezas de menor raio iônico, a configuração mais estável é de trímeros. A probabilidade de encontro simultâneo de três dipolos é muito menor que o de dois dipolos (MATINAGA, 1985).

**Figura 8 – Clusters de dímeros e trímeros de íons substitucionais formados a partir da interação de dipolos de impurezas.**



Fonte: Adaptado de MATINAGA (1985)

### 2.2.3 Dopantes e obtenção do LiF

A variedade dos TLDs a base de LiF está relacionada com os elementos dopantes de cada material e a natureza do isótopo de Li. Os dosímetros TLD-600 e TLD -700 são associados com a concentração do isótopo mais estáveis de  $^6\text{Li}$  e  $^7\text{Li}$  respectivamente. Esses dois detectores são utilizados juntos, em pares, para dosimetria de campos mistos, o TLD-700 é sensível somente à radiação gama e o TLD-600 é sensível tanto à radiação gama como a nêutrons térmicos. Entretanto, o isótopo natural do Li é o mais utilizado nos dosímetro. A Tabela 4 apresenta a composição de TLDs a base de LiF fabricados pela Harshaw-Bricon.

**Tabela 4 – Composição por peso dos compostos a base de LiF.**

Material	Compostos	<sup>7</sup> LiF (%)	<sup>6</sup> LiF (%)	Mg (ppm)	Ti (ppm)	Cu (ppm)	P (ppm)
TLD-100	<sup>Nat</sup> LiF:Mg,Ti	~92,14	~7,36	~2000	~10	-	-
TLD-100H	<sup>Nat</sup> LiF:Mg,Cu,P	~92,14	~7,36	~2000	-	≤40	~3000
TLD-600H	<sup>6</sup> LiF:Mg,Cu,P	~4,38	~95,12	~2000	-	≤40	~3000
TLD-700H	<sup>7</sup> LiF:Mg,Cu,P	~99,74	<0,03	~200	-	≤40	~3000

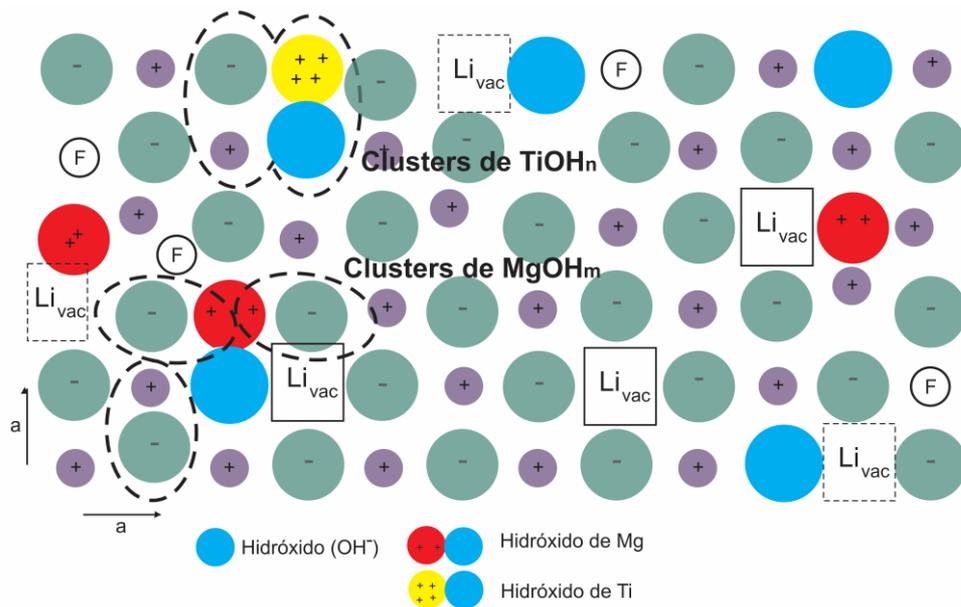
Fonte: Adaptado de HARSHAW-BICRON (2001)

Os íons  $Mg^{2+}$  entram na rede LiF substituindo os íons  $Li^+$ . Para manter a neutralidade de cargas, ocorre uma vacância do  $Li^+$ . A substituição de íons é possível devido às interações coulombianas entre o  $Mg^{2+}$  e a vacância de  $Li^+$  ( $Li^+_{vac}$ ), resultando na formação de um dipolo  $Mg-Li^+_{vac}$  (trímeros) (YOSHIMURA, 1991). Devido à interação entre os dipolos pode ocorrer a formação de clusters os quais são responsáveis pelos centros de armadilhas (BILSKI, 2002; MOSCOVITCH e HOROWITZ, 2007; MANDOWSKI, 2008). Outros dopantes em diferentes concentrações podem ser incorporados na estrutura cristalina do LiF com intuito de se obter uma melhor estabilidade e composição do material (ZHA et al. 1993). Por exemplo, o íon  $Ti^{4+}$  entra na estrutura do LiF substituindo o íon  $Li^+$ . Entretanto, no mecanismo TL, o  $Ti^{4+}$  pode estar associado aos centros de luminescência (MOSCOVITCH e HOROWITZ, 2007). Os íons  $Mg^{2+}$  e  $Ti^{4+}$  podem formar outros tipos de centros de defeitos. Em associação com radicais  $OH^-$  (hidroxila), são capazes de formar agregados e ao se combinar com o  $Mg^{2+}$  formam clusters de  $MgOH_m$ . Este tipo cluster pode reduzir a sensibilidade do material através de novos centros de competição ( $m$ ) no mecanismo de recombinação. Por outro lado, a hidroxila incorporada ao  $Ti^{4+}$  forma clusters de  $TiOH_n$ . Esse tipo de cluster é formado para manter a compensação de cargas, aumentando a sensibilidade do material e a saturação, dos centros de competições ( $n$ ). Portanto, a concentração ótima dos íons  $Mg^{2+}$  e  $Ti^{4+}$  estão associadas com a molécula de  $OH^-$  (MOSCOVITCH e HOROWITZ, 2007). A Figura 9(a) ilustra os clusters que são formados pelo  $Ti^{4+}$  e  $Mg^{2+}$  ligados à hidroxila.

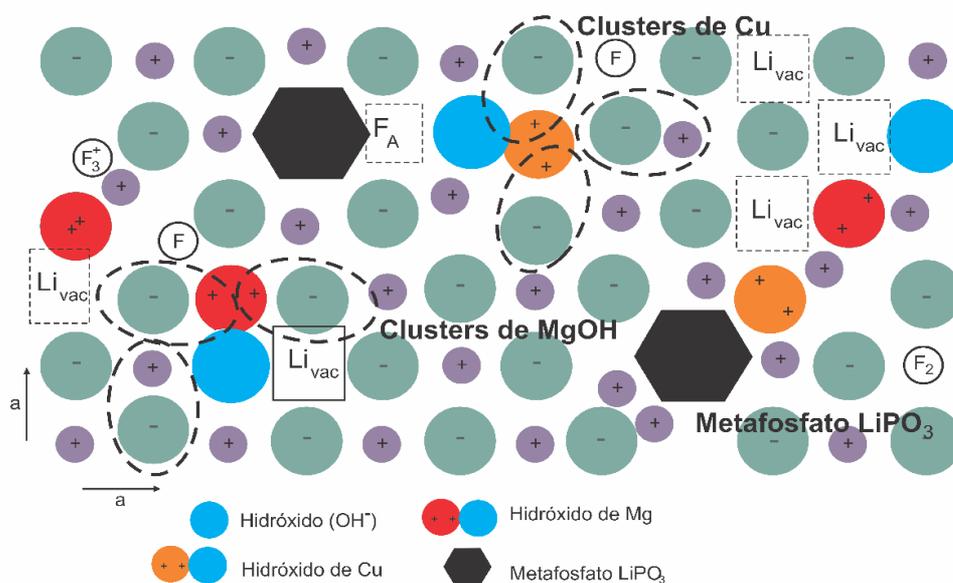
O modo de fabricação do LiF:Mg,Cu,P é semelhante ao LiF:Mg,Ti (FURETTA, 2003). Introduzido por Nakajima (1978), medidas preliminares mostram que o LiF:Mg,Cu,P material era cerca de 20 vezes mais sensível que o LiF:Mg,Ti (DEWERD et al. 1984 e WANG, 1986). Com base em nestes trabalhos, alguns autores modificaram a concentração dos dopantes na estrutura cristalina. A discussão sobre o estado de valência destas impurezas e qual papel desses dopantes analisados de forma isolados e em conjuntos continua. McKeever (1991) relaciona a curva de emissão TL do material com as armadilhas associadas com as impurezas  $Mg^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ . Segundo esse autor, o  $P^{5+}$  é considerado o principal ativador

luminescente. Por sua vez, Wang (1993) e Sun et al. (1994) propõem que o íon  $P^{5+}$  não atua isoladamente, mas na forma de metafosfato ( $PO_3$ ) que se liga ao íon  $Li^+$  formando um metafosfato de lítio ( $LiPO_3$ ). A Figura 9(b) ilustra a formação dos clusters de trímeros de  $Mg^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ , metafosfato de lítio ( $LiPO_3$ ) e os centros F na estrutura cristalina do  $LiF:Mg,Cu,P$ .

**Figura 9 – Agrupamento de defeitos pontuais na forma de clusters na estrutura do LiF**  
(adaptado de HOROWITZ et al. 2003).



(a) Clusters de  $Mg^{2+}$  e  $Ti^{4+}$  ligados a OH no  $LiF:Mg,Ti$ .



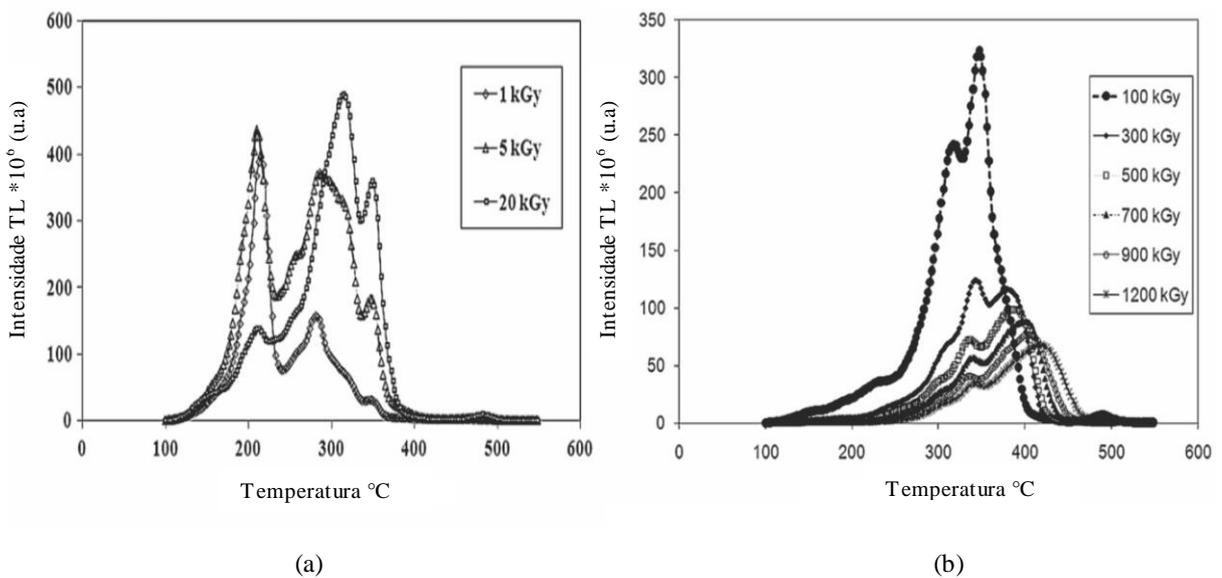
(b) Clusters de  $Mg^{2+}$   $Cu^{2+}$  e metafosfato de Li no  $LiF:Mg,Cu,P$ .  
Fonte: Adaptado de HOROWITZ et al. (2003)

### 2.2.4 LiF:Mg,Ti e LiF:Mg,Cu,P irradiados com altas doses

Atualmente, um dos desafios na caracterização dos materiais TL é que estes sejam utilizados em uma ampla faixa de dose de radiação, por exemplo, de  $\mu\text{Gy}$  a  $\text{kGy}$ . Busca-se, com o aumento dessa faixa de detecção, aplicações nucleares, dosimetria de altas doses, monitoração de instalações de fusão termonuclear, irradiação de alimentos e utilização em trajes espaciais, no qual se exige medições de altas doses. Estudos preliminares envolvendo medidas TL do LiF:Mg,Ti produzido pelo IFJ (comercialmente conhecido como MTS-N) com altas doses de radiação gama de  $^{60}\text{Co}$  em uma faixa de dose de 1 a 5  $\text{kGy}$  foi realizado por Bilski et al. (2008b). Esses autores apresentaram resultados em que o material perde sensibilidade com o aumento da dose.

Para avançar no estudo de altas doses, Khoury et al. (2011) realizaram medidas TL em pastilhas de MTS-N. Neste trabalho foi utilizado doses de radiação gama de  $^{60}\text{Co}$  entre 1 a 1200  $\text{kGy}$ . A Figura 10 apresenta curvas TL características do MTS-N. A observação geral é que, com o aumento da dose, o pico dosimétrico, próximo da temperatura de 220  $^{\circ}\text{C}$ , diminui para uma dose  $>1$   $\text{kGy}$ . Os picos ocorrem a temperaturas elevadas, entre 320 a 350  $^{\circ}\text{C}$ . Para doses maiores que 100  $\text{kGy}$  observa-se uma diminuição considerável da intensidade TL do material.

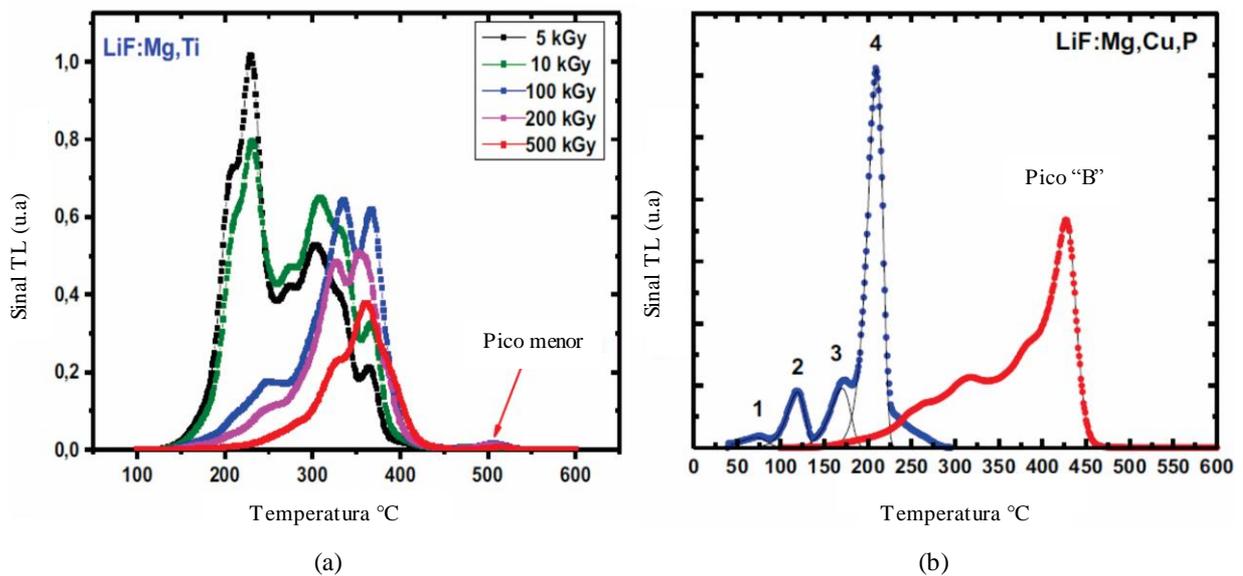
**Figura 10 – Curvas de intensidade TL de dosímetros MTS-N (LiF:Mg,Ti) irradiado com doses de radiação gama ( $^{60}\text{Co}$ ). (a) 1 - 20  $\text{kGy}$ ; (b) 100 - 1200  $\text{kGy}$ .**



Fonte: Adaptado de KHOURY et al. 2011

Trabalhos anteriores realizados com altas doses de radiação gama do  $^{60}\text{Co}$  (1 a 1000 kGy), apresentam o surgimento do pico B nos dosímetros MCP-N (OBRYK et al. 2009). Além da alta dose que caracteriza o aparecimento do pico B, este é ativado em uma faixa de temperatura mais elevada, começando a surgir a partir de 400 °C, (OBRYK et al. 2013b). Resultados mostraram que a presença do pico B nas curvas de intensidade TL nos dosímetros MCP-N ocorrem para doses de radiação superiores a 30 kGy. A Figura 11 apresenta um comparativo entre as curvas de intensidade TL de dosímetros MTS-N e MCP-N irradiados com doses de radiação gama ( $^{60}\text{Co}$ ). Na Figura 11(a) observa-se curvas de intensidade TL do MTS-N com doses que variam de 5 a 500 kGy. Para estas curvas é possível analisar que ocorre uma diminuição do pico principal com o aumento da dose de radiação e em decorrência da dose, ocorre também uma mudança na temperatura de ativação do pico TL. Na Figura 11(b) é observada duas curvas de intensidade TL do MCP-N; a curva em azul está relacionada com dose de 1,5 mGy e a temperaturas de ativação do pico entre ~210 °C; a curva em vermelho esta associada com dose de 100 kGy e a temperatura de ativação do pico B é de ~420 °C.

**Figura 11 – Curvas TL de dosímetros MTS-N e MCP-N irradiados com doses de radiação gama ( $^{60}\text{Co}$ ). (a) 5 - 500 kGy. (b) 1,5 mGy curva azul e 100 kGy curva vermelha.**



Fonte: Adaptado de OBRYK et al. (2014)

A Tabela 5 apresenta alguns trabalhos que utilizaram diferentes tipos de radiação, energias e intervalos de doses de radiação no MCP-N. Os autores analisaram os efeitos das altas doses de radiação no formato e na intensidade das curvas TL. A finalidade destes trabalhos foi de identificar, no processo de emissão TL, qual o papel dos dopantes, bem como

analisar se este material possuía uma resposta satisfatória quando utilizado outros tipos de energia de radiação.

**Tabela 5 – Tipo de radiação, energia e intervalo de dose utilizada em dosímetros MCP-N.**

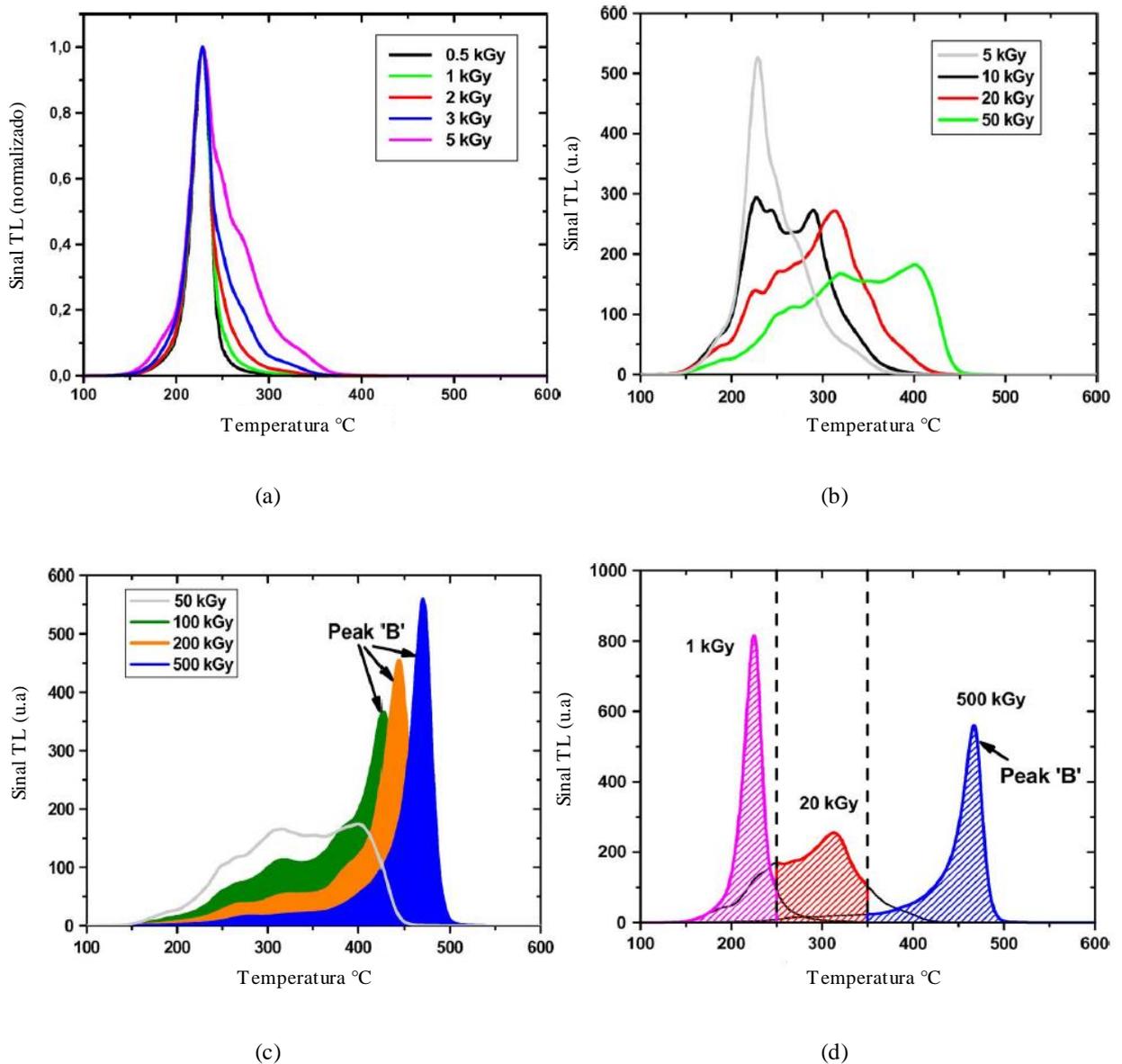
<b>Tipo de radiação</b>	<b>Energia de Radiação</b>	<b>Dose Absorvida</b>	<b>Referência</b>
Gama	1,25 MeV	1 Gy – 1 MGy	Bilski et al. 2007, 2008b; Obryk et al. 2009
Elétrons	6 MeV, 10 MeV	5 kGy – 1 MGy	Bilski et al. 2010; Obryk et al. 2010; Mrozik et al. 2014
Prótons	25 MeV, 24 GeV/c	1 Gy – 1 MGy	Obryk et al. 2009; Obryk et al. 2010a
Nêutrons	Térmicos e Epitérmicos	$3 \times 10^{11} - 3,10^{15} \text{ n/cm}^2$	Obryk et al. 2011a

Fonte: Adaptado de OBRYK et al. (2014)

A dinâmica da formação dos centros de defeitos e aprisionamento de cargas é mais complexa para dosímetros de MCP-N do que para os dosímetros de MTS-N, quando aplicado altas doses de radiação ionizante (OBRYK et al. 2014). Em função dessa complexidade e da alta sensibilidade, a temperatura utilizada como tratamento (pre-heat), afeta diretamente o MCP-N (BILSKI et al. 1997; MIJVOGEL e BOS 1995). Paralelamente, a alta temperatura de leitura TL pode estar causando mudanças reversíveis ou irreversíveis na sensibilidade do material e conseqüentemente, causando variações nas curvas TL, além das alterações provocadas pela alta dose de radiação. Para esclarecer esses efeitos estudos adicionais devem ser realizados.

A Figura 12 apresenta curvas de intensidade TL do MCP-N irradiado com diferentes doses. Na Figura 12(a) é apresentada a curva de intensidade TL do material em que há o surgimento apenas do pico A, típico de doses consideradas “baixas” (0,5 – 5 kGy). Na Figura 12(b), com aumento da dose até 20 kGy há uma diminuição da intensidade do pico A e ocorre uma mudança acentuada quanto ao formato da curva TL (OBRYK et al., 2009). A Figura 12(c) apresenta curvas de intensidade TL para doses mais elevadas (50 – 500 kGy). Para estas doses ocorre o surgimento do pico B. A Figura 12(d) indica a região de integração do sinal TL para a faixa de temperatura de ativação de cada curva. O pico com dose de 1 kGy ocorre entre 150 e 250 °C; para dose de 20 kGy a temperatura é entre 250 e 350 °C e para o surgimento do pico B a faixa de temperatura é entre 350 e 500 °C. O mecanismo de formação deste novo pico ainda não foi esclarecido. Entretanto, a mudança do seu máximo de temperatura para doses mais elevadas é observada; o que não pode ser explicado pelos modelos cinéticos mais simples (BOS, 2001 e OBRYK et al. 2014).

**Figura 12 – Curvas de intensidade TL do dosímetro MCP-N (LiF:Mg,Cu,P) irradiados com diferentes doses de radiação gama ( $^{60}\text{Co}$ ). (a) baixas doses 0,5 – 5 kGy, pico A; (b) doses intermediárias 5 – 50 kGy, redução do pico A; (c) altas doses 50 – 500 kGy, pico B; (d) intervalo de integração de cada curva TL.**



Fonte: OBRYK et al. (2009)

### 2.3 Espectroscopia RPE

A espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica (RPE), (em inglês, *electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy*), é uma técnica não destrutiva que consiste na absorção de energia ressonante de micro-ondas por átomos, íons ou moléculas paramagnéticas quando submetidas a um campo magnético. A espectroscopia RPE proposta

por Zavoiky em 1945 quando mediu o primeiro sinal RPE proveniente de um complexo de cobre. Atualmente, ela tem ampla aplicação em estudo de defeitos pontuais em minerais e materiais sintetizados; dosimetria das radiações ionizantes; protocolos de datação geológica e arqueológica; marcadores de spins em substâncias orgânicas e caracterização de radicais livres e estados de oxidação em processos industriais devido à oxidação/irradiação de alimentos, fármacos e polímeros. Vugman e Herbst em 2007 utilizaram nestas diversas áreas para mapear a distribuição de elétrons desemparelhados nos materiais, fornecendo valiosas informações sobre os sítios e a simetria em que estão incluídos.

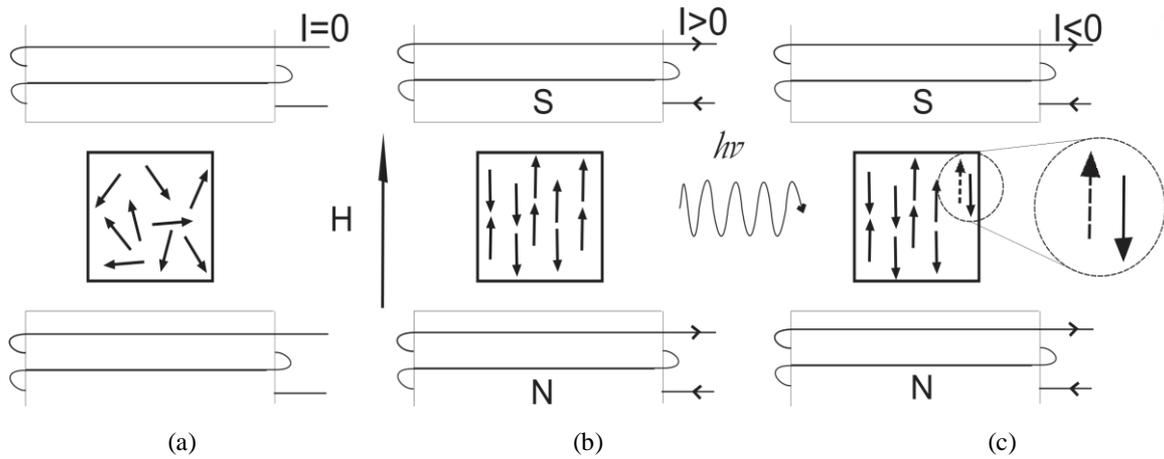
### 2.3.1 Fundamentos

A espectroscopia RPE é uma técnica que consiste na observação da absorção de energia entre subníveis de spin do estado fundamental. Um campo magnético externo é aplicado para remover a degenerescência entre os subníveis de spin ou para aumentar a diferença de energia causada pela interação do momento de dipolos magnéticos pertencentes a um elétron desemparelhado ou a um sistema contendo alguns elétrons, cujo spin total é diferente de zero (YUKIHARA, 2001).

Classicamente, um elétron pode ser considerado uma pequena esfera que ao rotacionar produz uma corrente elétrica em sentido oposto ao de sua rotação, produzindo um campo magnético na sua vizinhança, semelhante a um pequeno ímã, isto é, o elétron possui um momento magnético. Existem átomos e moléculas que possuem elétrons desemparelhados, radicais livres, íons com camadas eletrônicas incompletas nos orbitais (*s*, *p*, *d* ou *f*); elétrons de condução e defeitos em sólidos cristalinos.

A radiação natural ou artificial ioniza átomos e moléculas onde ocorre uma quebra de um par de elétrons emparelhados, esta ionização produz centros de elétrons ou buracos. Quando estes elétrons ionizados são armadilhados por outros átomos, são formados centros com excesso de elétrons e outros com deficiência de elétrons. Inicialmente, cada elétron capturado na armadilha tem um momento magnético não nulo, diferente de zero (Figura 13(a)). Em seguida, submetendo o material à presença de um campo magnético externo os spins tendem a se alinharem, paralelamente ao campo H (Figura 13(b)). Na Figura 13(c) ao incidir um campo de micro-ondas de frequência  $\nu_0$ , alguns spins podem mudar de direção. (IKEYA, 1993; ASFORA, 2014). Quando a intensidade do campo é tal que a diferença de energia é igual à energia do fóton de micro-ondas  $h\nu$  a que o material está exposto, a condição de ressonância é estabelecida e ocorre absorção de micro-ondas pelo material.

**Figura 13 – Princípio básico da espectroscopia RPE**



Fonte: Adaptado de IKEYA, (1993)

Cada elétron livre pode estar associado a um momento de dipolo magnético  $\vec{\mu}$ . Equação (9) expressa uma função em termos do momento angular orbital  $\vec{L}$ , e o momento do spin  $\vec{S}$  do elétron, através da seguinte relação:

$$\vec{\mu} = -\beta(\vec{L} + g\vec{S}) \quad (9)$$

onde  $\beta$  é o magnéton de Bohr ( $\beta = eh/4\pi mc$  ou  $\beta = 9,27410 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ ) e  $g$  é fator de desdobramento espectroscópico ou fator  $g$ .

A aplicação de um campo magnético externo  $\vec{H}$  entre os dois níveis possíveis para um elétron, ( $S = 1/2, m_s = +1/2$  ou  $-1/2$ ) aumenta a degenerescência entre os estados. A interação desses elétrons com  $\vec{H}$  é conhecida como efeito *Zeeman*, o qual depende do momento magnético externo e do momento magnético do elétron. Pode ser descrita pelo Hamiltoniano:

$$H = -\beta(g\vec{S})\vec{H} \quad (10)$$

Considerando a Equação (9) com  $L = 0$  em um campo magnético  $H_0$  aplicado na direção  $z$  obtém-se:

$$E(m_s) = m_s g \beta H_0 \quad (11)$$

onde  $m_s$  são as possíveis projeções do spin ao longo do eixo  $z$ .

Os spins alinhados pela presença de  $\vec{H}$  ficam nesse estado até sofrerem alguma perturbação. Neste caso, a perturbação ocorre pela incidência de ondas eletromagnéticas na faixa das micro-ondas. A diferença de energia  $\Delta E$  entre os dois subníveis é dado por:

$$\Delta E = g\beta H_0 \quad (12)$$

onde, a condição de ressonância é dada por:

$$h\nu = g\beta H_0 \quad (13)$$

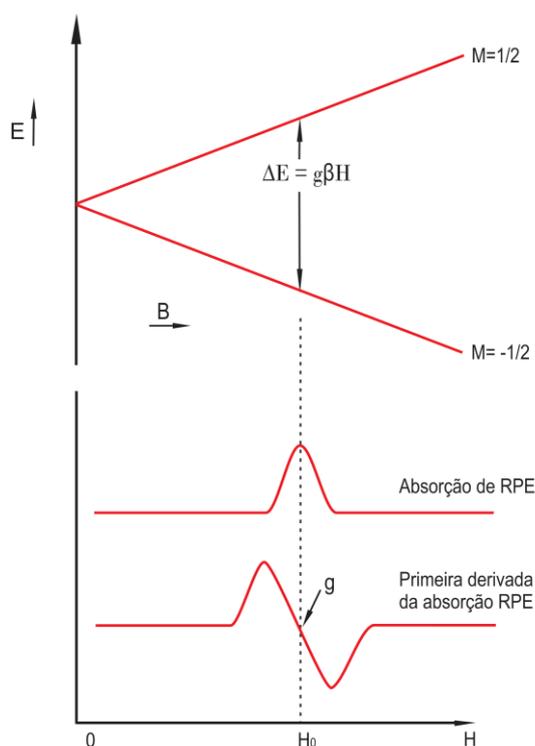
em que  $h$  é a constante de *Planck* ( $6,626 \times 10^{-34}$  J.s) e  $\nu$  é frequência de onda eletromagnética.

A interpretação dos espectros RPE consiste em associar as ressonâncias às transições entre níveis de energia dos centros paramagnéticos. As características de alguns espectros de um dado centro são determinadas pela configuração de elétrons desemparelhados e pela interação do sistema com campo cristalino, com o campo magnético externo aplicado e, em alguns casos, com o momento magnético dos núcleos adjacentes (YUKIHARA, 2001). Portanto, o que se busca é entender como essas interações alteram os níveis de energia para íon livre.

Um fator importante para entender como funcionam as interações entre os subníveis é o fator  $g$  ou fator de desdobramento espectroscópico. Seu valor depende do ambiente em que os elétrons se encontram na estrutura atômica do sólido. Em alguns sólidos, pode haver alta concentração de íons com elétrons desemparelhados, rotações e interações do spin com elétrons vizinhos podem alargar consideravelmente a banda de absorção. Entretanto, uma mudança na vizinhança pode provocar uma alteração na carga efetiva do elétron, devido ao alargamento da função de onda. Para tal, dois métodos podem ser aplicados: um com campo magnético constante, e variando a frequência da radiação eletromagnética e outro mantendo a frequência da radiação eletromagnética constante, e variando o campo magnético; sendo este último método mais facilmente implementável. Uma absorção ocorrerá quando o campo magnético corresponder à diferença entre os dois níveis de energia e se igualar à energia da radiação eletromagnética. A absorção de energia é normalmente registrada como sendo a primeira derivada da curva de absorção. Obtém-se dessa informação uma melhor análise de linhas individuais de espectros complexos (PUTNIS, 1992; IKEYA, 1993).

A Figura 14 mostra o desdobramento dos níveis de energia que os elétrons podem assumir na presença de um campo magnético e o sinal resultante da absorção de energia da radiação durante a transição.

**Figura 14 – Desdobramento dos níveis de energia do spin eletrônico na presença de um campo magnético e o sinal de transição de absorção de RPE.**



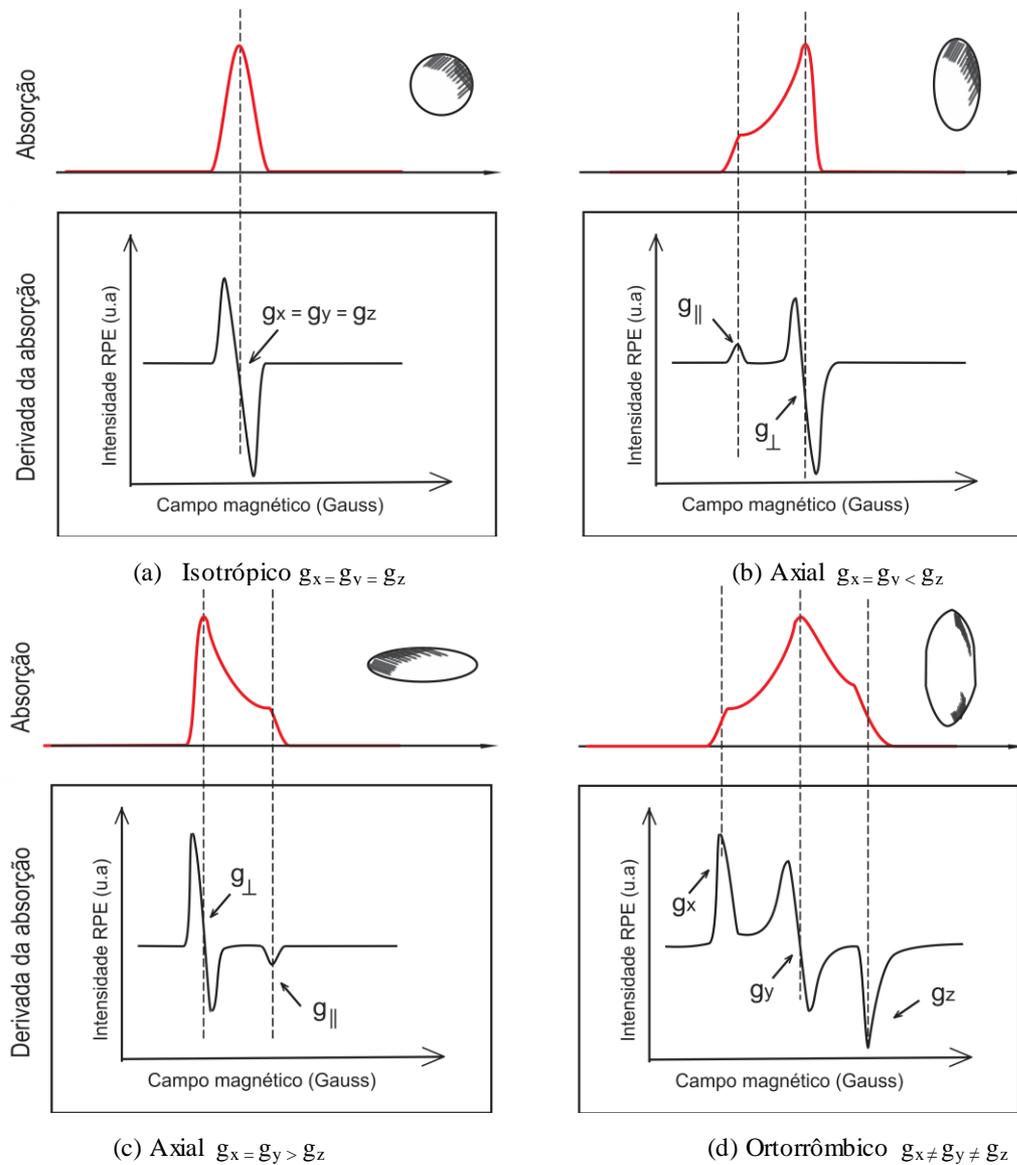
Fonte: Adaptado de PUTNIS, (1992) e MAMANI, (2007).

A interação do elétron não emparelhado com o campo magnético é apenas uma das maneiras em que a interação magnética pode se manifestar em um espectro de RPE. Esta interação mais simples geralmente é caracterizada na forma de uma única linha RPE. No entanto, existem outros tipos de interações magnéticas, geralmente de menor energia, que produzem linhas adicionais nos espectros RPE, a estrutura hiperfina. Esta estrutura surge de interações magnéticas com núcleos magnéticos próximos e interações magnéticas com outros spins de elétrons (DIKANOV e CROFTS, 2006). A observação dessas estruturas em sólidos depende do spin nuclear ( $I$ ) e da distribuição eletrônica ( $s$ ).

Caso um radical possua uma simetria esférica ou cúbica apenas um valor do fator  $g$ , ( $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$ ) será obtido, independente da orientação deste radical em relação ao campo magnético externo (isotropia). Contudo, para radicais de menor simetria o fator  $g$  pode variar em relação ao campo magnético externo (anisotropia), obtendo-se valores de  $g$  orientados aos

eixos x, y e z:  $g_x$ ,  $g_y$  e  $g_z$ . No caso da anisotropia em que  $g_x = g_y$  ambos são designados por  $g_{\perp}$  e  $g_z$  é designado por  $g_{\parallel}$ , temos um sistema então  $g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$  (axial). Para sistemas rígidos não orientados, tais como em amostras sólidas na forma de soluções congeladas, todas as possíveis orientações ocorrerão concomitantemente, mantendo-se, contudo as posições moleculares. Cada molécula com uma orientação particular tem seu próprio fator g:  $g_x \neq g_y \neq g_z$  (ortorrômbico) (WEIL e BOLTON, 2007). A Figura 15 apresenta os sinais de absorção para diferentes simetrias e a 1ª derivada da absorção do espectro RPE.

**Figura 15 – Espectro de absorção RPE para diferentes simetrias do material. Sinais RPE da 1ª derivada da absorção.**



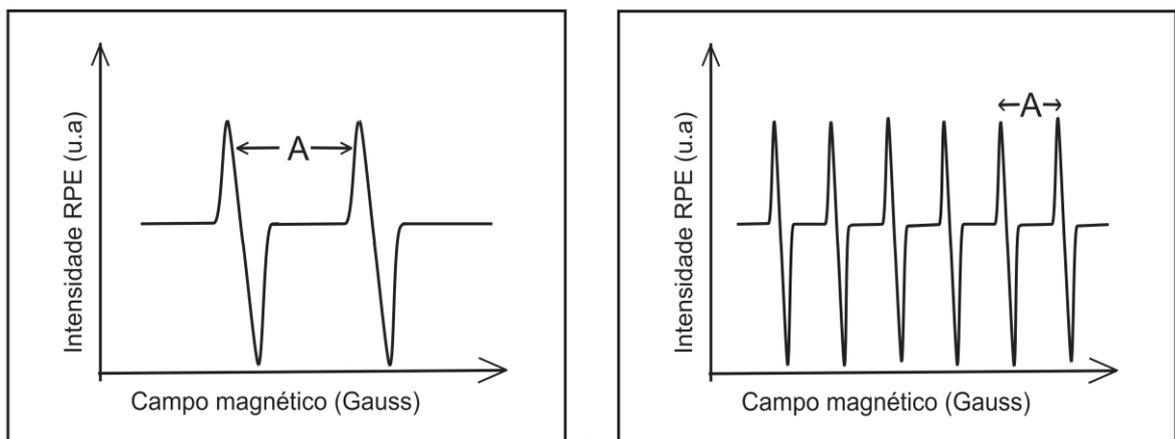
Fonte: Adaptado de HAGEN, (2009)

Um elétron desemparelhado pode interagir como um núcleo com spin diferente de zero ( $I \neq 0$ ), por exemplo H ( $I=1/2$ ), Mn ( $I=5/2$ ). O acoplamento é chamado hiperfino quando o elétron desemparelhado interage com seu próprio núcleo. A magnitude do desdobramento entre as linhas é chamada de constante de desdobramento hiperfino Figura 16.

Este tipo de interação pode ocorrer de dois modos: (a) Não clássica – em que a interação de contato origina-se de uma probabilidade finita de encontrar um elétron (interação isotropia ou interação de *Fermi*); (b) Clássica – interação entre dois dipolos spins dos elétrons e spins dos núcleos (anisotropia).

O resultado da interação hiperfina isotrópica do elétron não emparelhado ocupa apenas o orbital  $s$ . Um exemplo típico é o átomo de  $H^+$  que possui apenas um orbital  $1s$ . Em geral, haverá  $(2I + 1)$  orientações possíveis do spin nuclear no campo magnético como mostra a Figura 16(a). Para o  $Mn^{2+}$ , que possui estado eletrônico  $3d^5$  com  $S = 5/2$ , cada nível de energia do spin  $S$  é dado por  $(2S+1 = 6)$  desdobrando-se em 6 estruturas hiperfinas de íons de  $Mn^{2+}$  - Figura 16(b). O acoplamento de elétrons desemparelhados residentes em orbitais mais distantes do núcleo  $p$ ,  $d$  ou  $f$ , pode provocar uma estrutura hiperfina isotrópica. A estrutura hiperfina anisotrópica é produzida pela interação de um elétron e o núcleo agindo como dipolos magnéticos, o elétron-nuclear forma um acoplamento dipolo-dipolo (FILHO, 2010).

**Figura 16 – Espectro resultante da interação de um elétron desemparelhado.**



(a)  $I = \frac{1}{2}$ , 2 linha espectrais do íon de  $H^+$

(b)  $I = \frac{5}{2}$ , 6 hiperfinas íon de  $Mn^{2+}$

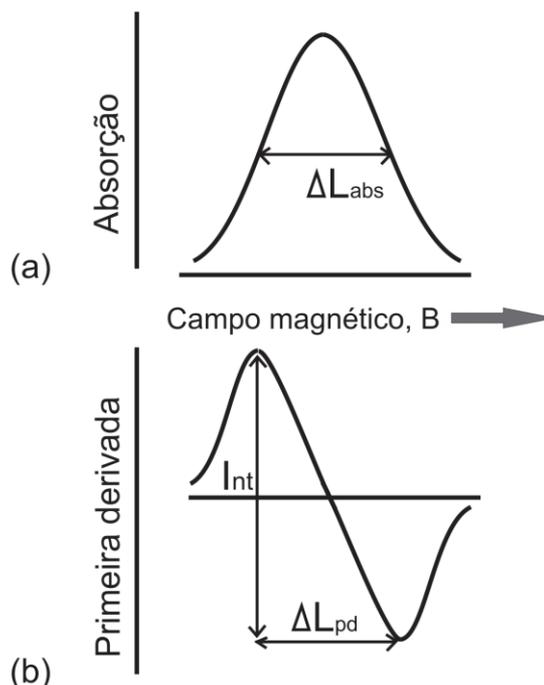
### 2.3.2 Largura de linha e defeitos paramagnéticos em halogenetos alcalinos

A interação entre dipolos magnéticos é geralmente a causa mais importante para o alargamento da linha de ressonância em uma rede rígida de dipolos magnéticos. A largura de

linha é relativamente grande devido a baixa interação do spin com do núcleo dos átomos, e este alargamento diminui devido a alta interação do spin com o núcleo (hiperfinas). A difusão é um exemplo de como um átomo salta de uma posição do sítio para outra aleatoriamente (KITTEL, 1996).

A largura de linha ( $\Delta L$ ) é expressa como a meia altura da linha de absorção do espectro RPE (Figura 17(a)) ou como a largura total entre os extremos da curva da primeira derivada (largura pico-a-pico) (Figura 17(b)). Existem duas razões fundamentais para que uma linha de absorção tenha largura definida: (i) a transição entre os níveis de energia são definidas como finitas (princípio de Heisenberg) e (ii) quando ocorre uma distribuição contínua de linhas individuais de ressonância paramagnética, e forem observadas linhas próximas do sinal principal; no primeiro caso o alargamento é homogêneo, no segundo é não homogêneo (MARTA, 1995).

**Figura 17 – Largura de linha (a) absorção, (b) primeira derivada.**



O desdobramento hiperfino no espectro de ressonância paramagnética eletrônica fornece informação estrutural valiosa sobre os defeitos pontuais paramagnéticos, tais como Centros F em halogenetos alcalinos e os átomos doadores em cristais semicondutores. Os Centros F, discutidos na seção de defeitos pontuais, são comuns em halogenetos alcalinos, estes centros correspondem a uma vacância de íon negativo que é substituído por um elétron ligado na vacância. A função de onda que é descrito pelo elétron aprisionado, é compartilhado

principalmente por 6 íons alcalinos adjacentes ao sítio vazio da rede, como os parâmetros de rede dos halogenetos alcalinos é de 6 íons formam uma camada nos vizinhos mais próximos. Essa descrição se aplica, por exemplo, para cristais do tipo NaCl, KCl e KBr que possuem estruturas semelhantes ao LiF. A largura de linha da ressonância paramagnética associado ao centro F é determinada essencialmente pela interação hiperfina do elétron aprisionado com o momento magnético nuclear dos íons adjacentes aos sítios vazios na rede (KITTEL, 1996; WEIL e BOLTON, 2007). Os íons de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  nos cristais acima citados determinam a constante de acoplamento hiperfina do elétron livre; e para efeito de estimativa os íons de Cl<sup>-</sup> e Br<sup>-</sup> determinam a largura de linha obtida do espectro RPE. Ao serem irradiados estes cristais mudam de cor, devido a formação de centros F. Para o NaCl a largura de linha é de 162 Gauss e KBr é 146 Gauss. Ao relacionar o KCl e KBr observou-se que íon de K assume a mesma função e que Cl e Br estão relacionados com acoplamento constante da estrutura do material. Obtendo a largura de linha do KCl igual 153 Gauss (KIP et al. 1953).

A formação de óxido de magnésio MgO é outro tipo de impureza que pode se formar em cristais iônicos, devido a interação da radiação e a presença de íons de  $\text{Mg}^{2+}$  (WERTZ et al., 1957). Estes íons podem estar presentes em um estado de oxidação maior em alguns cristais, como é o caso dos cristais de LiF; quando há uma compensação de cargas através da substituição de íons  $\text{Mg}^{2+}$  por íons  $\text{Li}^+$ . Em cristais que possuem matriz compatível à incorporação de elementos com estados de valência (geralmente  $2^+$  e  $3^+$ ), são propícios a possuírem MgO como impurezas. Ao ceder ou receber o íon de oxigênio em altas temperaturas os estados de oxidação podem ser alterados ocasionando uma mudança de íon devido a distorção da rede (WERTZ e AUZINS 1957).

### 2.3.3 Defeitos paramagnéticos e sinais RPE do LiF

Os centros relacionados com impurezas e dopantes no LiF:Mg,Ti e LiF:Mg,Cu,P, estes formam defeitos paramagnéticos. O modo de obtenção (concentração de dopantes) do LiF é objeto de estudo em muitos trabalhos. Na busca por um material ideal, Zha et al., (1993) listaram vários procedimentos de preparação adotados na matriz do LiF.

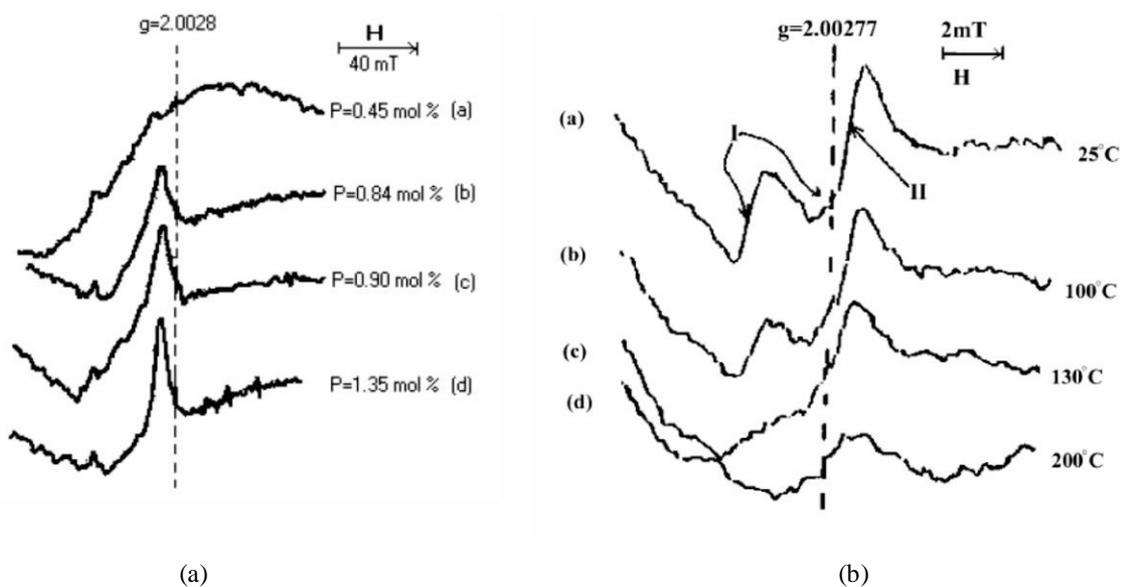
A distribuição de íons paramagnéticos em diferentes materiais pode ser determinada por espectroscopia RPE. Medidas de espectroscopia RPE apontam que há presença de oxigênio no LiF:Mg,Cu,P (Sun et al. 1994). A impureza do tipo  $\text{O}^-$ , perde um elétron que é capturado pelo P após irradiação com raios gamas, formando o metafosfato ( $\text{PO}_3$ ) que possui o papel de alterar a curva de intensidade TL; o Cu por sua vez não perde nenhum elétron,

antes ou depois, do material irradiado e mantem a influência na característica TL do cristal combinado com O e P (Sun et al. 1994).

Shinde e colaboradores (2001) estudaram o espectro RPE do LiF:Mg,Cu,P com diferentes concentrações de P e submetido a diferentes tratamento térmicos (Figura 18). A Figura 18(a) mostra um espectro RPE de uma amostra com 0,4 mol% de Mg, 0,0002 mol% de Cu e com diferentes concentrações de P. Nesta figura, é possível observar que com aumento da concentração de P a intensidade do sinal centrado em  $g = 2,0028$  aumenta, este sinal esta associado com a presença de íon de  $\text{Cu}^{2+}$  na rede.

O efeito do tratamento térmico é outro processo relacionado com a mudança do sinal RPE. A Figura 18(b) sumariza os efeitos da temperatura de tratamentos térmicos. O aumento da temperatura de tratamento de 25 °C para 200 °C elimina o Central 1 e reduz significativamente o Central 2. Durante o aquecimento os elétrons são liberados de armadilhas mais instáveis e se recombina com os buracos, em seguida ocorre destruição dos centros responsáveis por aprisionamento destes elétrons proximidades dos íons de  $\text{Cu}^{2+}$  o qual atua como centro luminescente. Os autores relacionam o Central 1 ( $g = 2,0096$ ) como centro isotrópico e no Central 2 ( $g = 2,0040$ ) a largura da linha de ressonância é relativamente grande para o centro de defeito em questão.

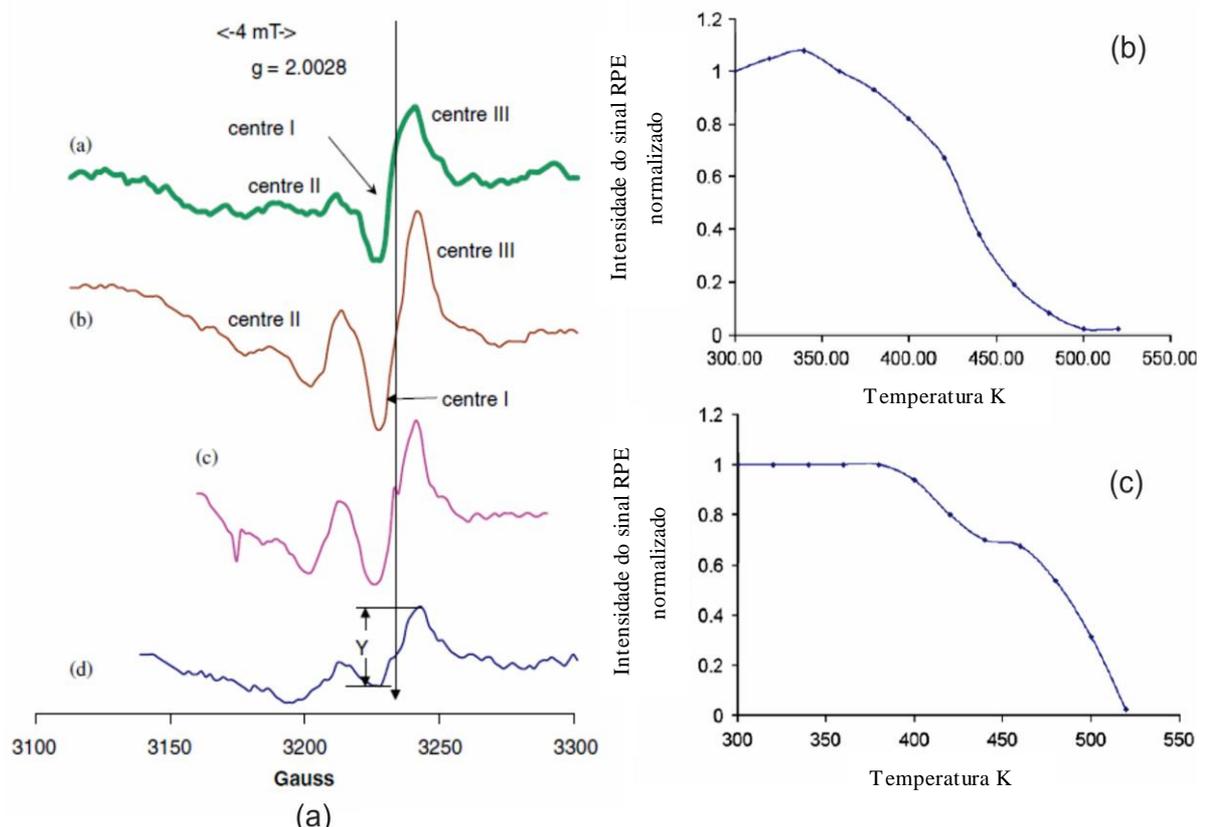
**Figura 18 – Espectro RPE do LiF (a) Variação do sinal RPE associado ao  $\text{Cu}^{2+}$  em relação à concentração do  $\text{P}^{5+}$ . (b) Relação dos tratamentos térmicos com o central 1 e 2 do sinal RPE do LiF:Mg,Cu,P.**



Fonte: SHINDE et al. (2001)

Gundurao e Moharil (2007) relacionaram a mudança do sinal RPE em função de diferentes tratamentos térmicos, empregando uma dose de 3 kGy de radiação gama de  $^{60}\text{Co}$ . Os tratamentos térmicos foram utilizados a fim de determinar a intensidade das linhas de RPE, em função da temperatura. A Figura 19(a) mostra a intensidade do sinal no espectro RPE do  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$  em diferentes condições de leitura: (a) amostra na condição natural e medida à temperatura ambiente; (b) amostra na condição natural, medida à baixa temperatura ( $\sim -120^\circ\text{C}$ ); (c) e (d) amostras tratada termicamente a  $126^\circ\text{C}$  e a  $176^\circ\text{C}$ , respectivamente, medidas à baixa temperatura. Variando a temperatura de medida e aumentando a temperatura de tratamento, os autores concluíram que o Centro 1 é uma sobreposição de dois centros distintos relacionados estruturas hiperfina não resolvidas. O Centro 1 pois uma largura de linha de 13 G, centrado em  $g = 2,0018$ .

**Figura 19 – (a) Efeito de diferentes temperaturas no espectro RPE do  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$  irradiado. (b) Efeito da temperatura no Centro 1. (c) Efeito da temperatura do Centro 2.**



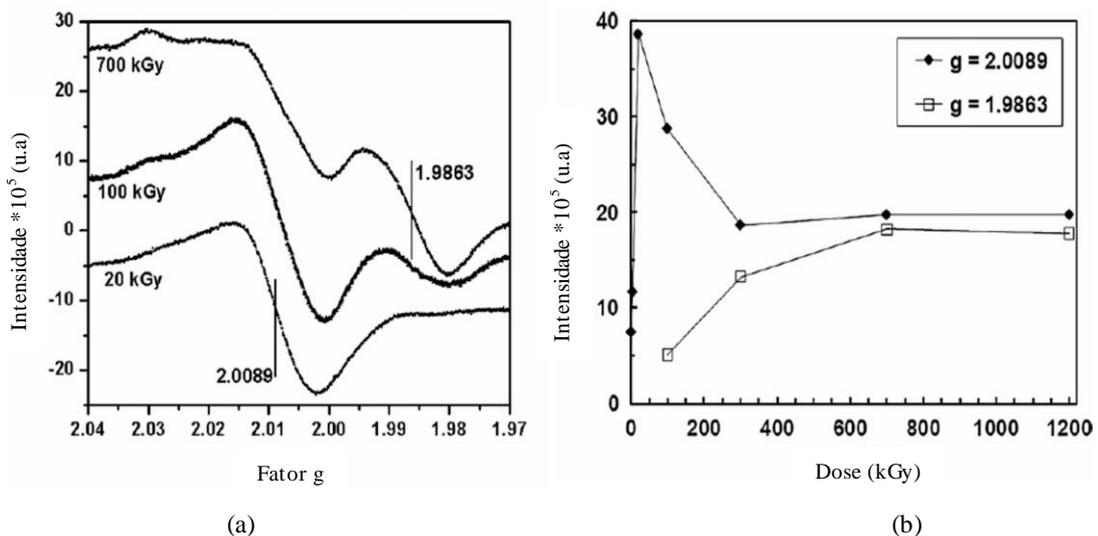
Fonte: GUNDURAO e MAHARIL, (2007).

Os autores atribuíram o Centro F outrora abordado na seção de defeitos pontuais deste trabalho é caracterizado por: um pequeno deslocamento de  $g$  que pode ser positivo ou negativo, largura entre as linhas espectrais e saturação de propriedades características de não

homogeneidade das linhas RPE ampliadas (GUNDURAO e MOHARIL, 2007). É conhecido que o Centro F consiste de um elétron preso numa vacância. Os defeitos na estrutura que formam o Centro 1 são caracterizados por um pequeno deslocamento do fator  $g$  e por uma largura de linha relativamente grande para um centro de defeito. Com base nas características dos centros de defeitos propícios num sistema como o LiF:Mg,Cu,P, a Centro 1 está diretamente ligado a Centro F. Na Figura 19 (b) é possível observar que há uma deterioração do Centro 1 devido aos tratamentos térmicos. A temperatura de 500 K é suficiente para eliminar os centros de defeitos responsáveis pelo sinal. A Figura 19(c) mostra o efeito do tratamento térmico no central 2 o qual possui dois estágios de decomposição, o primeiro por volta de 455 K e o segundo por volta de 500 K é nesta temperatura que se encontra o pico dosimétrico do material.

O trabalho conduzido por Khoury et al. (2011) sumariza resultados obtidos por espectroscopia RPE do MTS-N irradiado com altas doses de radiação gama do  $^{60}\text{Co}$  (Figura 20) e avalia a resposta TL destes detectores. A Figura 20(a) mostra uma dependência do sinal RPE com a dose 20, 100 e 700 kGy. Com base em resultados obtidos pelo grupo GDOIN é possível observar que para o primeiro sinal RPE centrado em  $g = 2,0089$  a intensidade aumenta com a dose até 20 kGy e, em seguida, diminui com aumento da dose, permanecendo constantes para valores iguais e maiores que a 300 kGy (Figura 20(b)). O segundo sinal RPE centrado em  $g = 1,9863$  aparece a 100 kGy, cresce até 700 kGy e permanece constante até 1200 kGy.

**Figura 20 – Sinal RPE do MTS-N irradiado com altas doses de radiação gama  $^{60}\text{Co}$ .**  
**(a) Intensidade do espectro RPE em relação ao fator  $g$ . (b) Relação da intensidade do sinal RPE com a dose de radiação.**



Fonte: KHOURY et al. (2011)

Segundo Ikeya (1993) existe a presença de elétrons livres com ( $g_e^2 = 2,0023$ ) próximo do encontrado no primeiro sinal. De modo que, o valor de  $g$  centrado em 2,0089 corresponde a centro com falta de elétrons (centro de buracos), e o valor de  $g$  centrado em 1,9863 corresponde a um centro com excesso de elétrons (centro de armadilhas).

Portanto, os sinais RPE, observados no MTS-N, surgem em função das altas doses de radiação gerando defeitos paramagnéticos. Em função do papel que cada dopante desempenha quando incorporado na matriz de LiF o primeiro sinal pode está associado a íons de  $Mg^{2+}$  e o segundo sinal a íons de  $Ti^{4+}$ . Em virtude do trabalho realizado com MTS-N utilizando altas doses de radiação gama e medidas de espectroscopia RPE, estudos adicionais devem ser realizados, a fim de esclarecer os efeitos das altas doses de radiação gama no LiF:Mg,Cu,P.

---

<sup>2</sup> Para o elétron livre  $g_e = 2,00231930436182$  (52) . Fonte: NistCODATA.

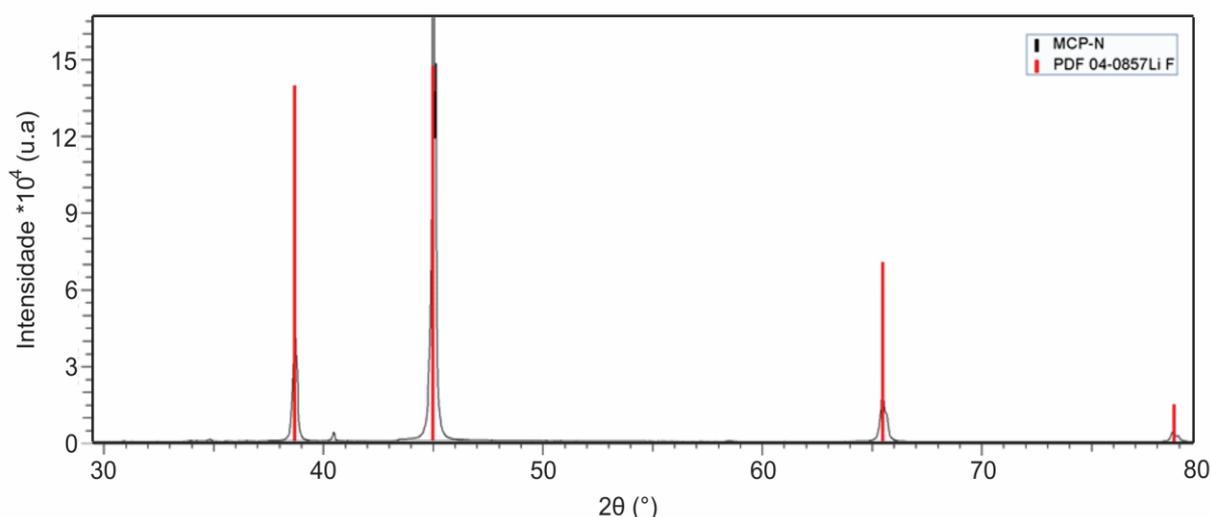
### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta a descrição da amostra de LiF:Mg,Cu,P e os procedimentos utilizados neste trabalho, bem como a descrição dos equipamentos utilizados para caracterizar as amostras em medidas de espectroscopia RPE, espectroscopia UV-Vis e termoluminescência.

#### 3.1 Descrição e preparação da amostra

O fluoreto de lítio dopado com magnésio, cobre e fósforo (LiF:Mg,Cu,P) utilizado neste trabalho é denominado comercialmente como MCP-N. Aproximadamente 20 g de MCP-N pulverizado foi cedido pela pesquisadora Barbara Obryk do *Institute of Nuclear Physics* (IFJ, Polônia) ao GDOIN em setembro de 2013. Para caracterização prévia do LiF, foi utilizada difração de raios X, obtido com o equipamento Bruker D2 Phaser operando com 30 kV e 10 mA, anodo de Cu-K $\alpha_1$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), detector Bruker-Lynxeye; com  $2\theta$  entre 4 e 80°; fenda primária: 0,4 mm; passo do goniômetro: 0,02019°/s; tempo de contagem por passo: 1,0 s. A amostra foi indexada usando o aplicativo EVA com o banco de dados PDF (REV 2006). A Figura 21 apresenta o difratograma do MCP-N. A comparação das posições dos picos com o padrão de referencia PDF 04-0857LiF ratifica a formação do fluoreto de lítio.

Figura 21 – Difratograma característico indexado do MCP-N.



Para realizar este trabalho foi utilizado cerca de 15 g do material em pó. Inicialmente, o material foi separado em 10 alíquotas com  $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$ . Para isso foi utilizado uma

balança analítica com precisão de 0,1 mg. As alíquotas foram armazenadas em invólucros de papel alumínio e numeradas. Foram preparados 8 lotes identificados por letras entre A e H.

### 3.2 Irradiação com raios gama

Os lotes foram irradiados no Laboratório GamaLab (DEN/UFPE), utilizando um irradiador Nordion Gamma Cell 220, que possui uma fonte de radiação gama de  $^{60}\text{Co}$ , cuja taxa de dose desse irradiador era de 2,934 kGy/h em julho/2015. Cada lote foi fixado entre placas de acrílico com cerca de 5 mm de espessura para garantir o equilíbrio eletrônico durante a irradiação. Todas as alíquotas foram irradiadas uma única vez e todas as doses de radiação foram administradas ininterruptamente. Depois de irradiados, todos os lotes foram armazenados por um período mínimo de 60 horas para permitir o esvaziamento das armadilhas rasas (eliminação de sinais TL instáveis). A Tabela 6 sumariza a identificação dos lotes e as doses ministradas.

**Tabela 6 – Identificação de lotes e doses de radiação gama  $^{60}\text{Co}$ .**

Lote	Dose (kGy)
A, D	1
C, E, F	100
B	227
G, H	500

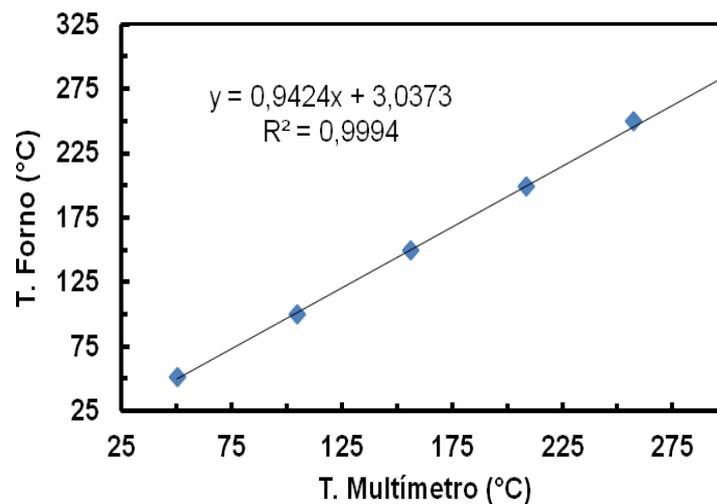
Como o pico B em dosímetros de MCP-N é bem observado a partir de dose de 100 kGy (OBRYK et al. 2014), os lotes foram irradiados da seguinte forma: (i) dois lotes com dose de 1 kGy, para obter resultados de espectroscopia RPE com ausência do pico B; (ii) tres lotes com 100 kGy, visando um estudo mais detalhado sobre os efeitos da radiação e tratamentos térmicos; (iii) um lote com dose intermediária, 227 kGy; (iv) dois lotes com dose 500 kGy, onde se espera apenas a presença do pico B.

### 3.3 Tratamentos térmicos

Para o tratamento térmico das amostras foi utilizado um forno tipo mufla modelo EDG F-3000 à pressão ambiente. Estudos preliminares que utilizam o LiF:Mg,Cu,P em medidas de espectroscopia RPE e TL, analisam o efeito da temperatura de tratamento térmico em sua

resposta (GUNDURAO e MOHARIL, 2007). Baseados nesses estudos foram realizados diferentes tratamentos térmicos que variaram entre 50 e 500 °C. Antes de iniciar os tratamentos térmicos, a calibração do termopar forno foi avaliada usando um termopar externo. Comparando a leitura desse termopar com a leitura da temperatura mostrada no painel do forno pode-se constatar que as temperaturas fornecidas pelo termopar do forno (temperatura nominal) são próximas aos valores medidos pelo termopar externo, com uma variação de aproximadamente 4,0%. A Figura 22 apresenta a relação entre a temperatura do forno e a temperatura medida pelo termopar externo. Esse desvio foi considerado pequeno se for comparado com a variação de temperatura no interior da câmara no momento de inserir amostra. Logo, todos os tratamentos térmicos foram identificados pelas respectivas temperaturas indicadas no painel do forno. Todas as alíquotas foram tratadas termicamente uma única vez, portanto, todas as técnicas utilizadas nesse trabalho foram realizadas com essas alíquotas e/ou frações dessas.

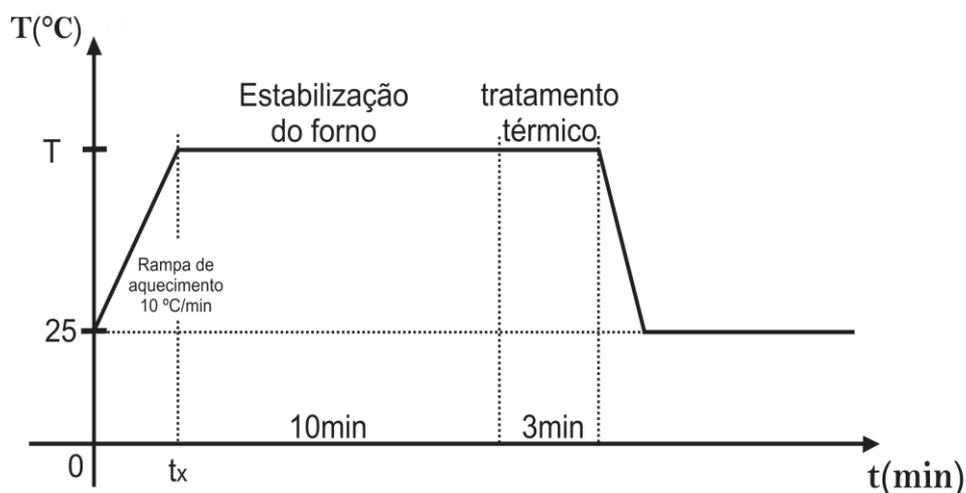
**Figura 22 – Relação entre a temperatura do forno e a temperatura do termopar externo conectado a um multímetro.**



Fonte: KREISMANN, (2015)

A sequência adotada para os tratamentos térmicos foi a seguinte: (1) aquecimento até a temperatura desejada a uma taxa de 10 °C/min; (2) permanência de 10 min para estabilização da temperatura; (3) introdução da alíquota no forno e tratamento durante 3 min; (4) retirada da alíquota e resfriamento à temperatura ambiente. A Figura 23 mostra a curva ilustrativa da sequência utilizada no tratamento térmico para uma temperatura T.

**Figura 23 – Curva ilustrativa do tratamento térmico empregado após irradiação dos lotes.**



A Tabela 7 apresenta as temperaturas utilizadas como tratamentos térmicos. Para o lote com dose de 1 kGy foram realizados 11 tratamentos térmicos; os lotes irradiados com doses de 100, 227 e 500 kGy foram realizados 9 tratamentos térmicos. Para cada lote irradiado foram separadas duas alíquotas, sem tratamento térmico para servir como testemunho e/ou caso houvesse necessidade de repetição de medida. As temperaturas de tratamento térmico de 275 e 325 °C foram realizadas apenas no lote irradiado com 1 kGy, onde foi observado que não houve mudança significativa nas repostas de espectroscopia RPE e na curva de intensidade TL do MCP-N.

**Tabela 7 – Tratamentos térmicos em alíquotas de MCP-N irradiados com diferentes doses de raios gama ( $^{60}\text{Co}$ ).**

Doses kGy	Tratamentos térmicos (°C)											
	25	100	150	200	250	275	300	325	350	400	450	500
1	25	100	150	200	250	275	300	325	350	400	450	500
100	25	100	150	200	250	-	300	-	350	400	450	500
227	25	100	150	200	250	-	300	-	350	400	450	500
500	25	100	150	200	250	-	300	-	350	400	450	500

### 3.4 Espectroscopia RPE

As medidas de espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica (RPE) foram realizadas utilizando um espectrômetro Bruker EMX 10<sup>+</sup>, com cavidade cilíndrica de alta sensibilidade que opera na banda X (~9,83 GHz). Para realizar estas medidas cerca de 50 ± 1 mg do material foi colocado em tubo de sílica vítrea de alta pureza (com diâmetro interno de 2 mm). Após estabilização do equipamento o material foi inserido na cavidade do

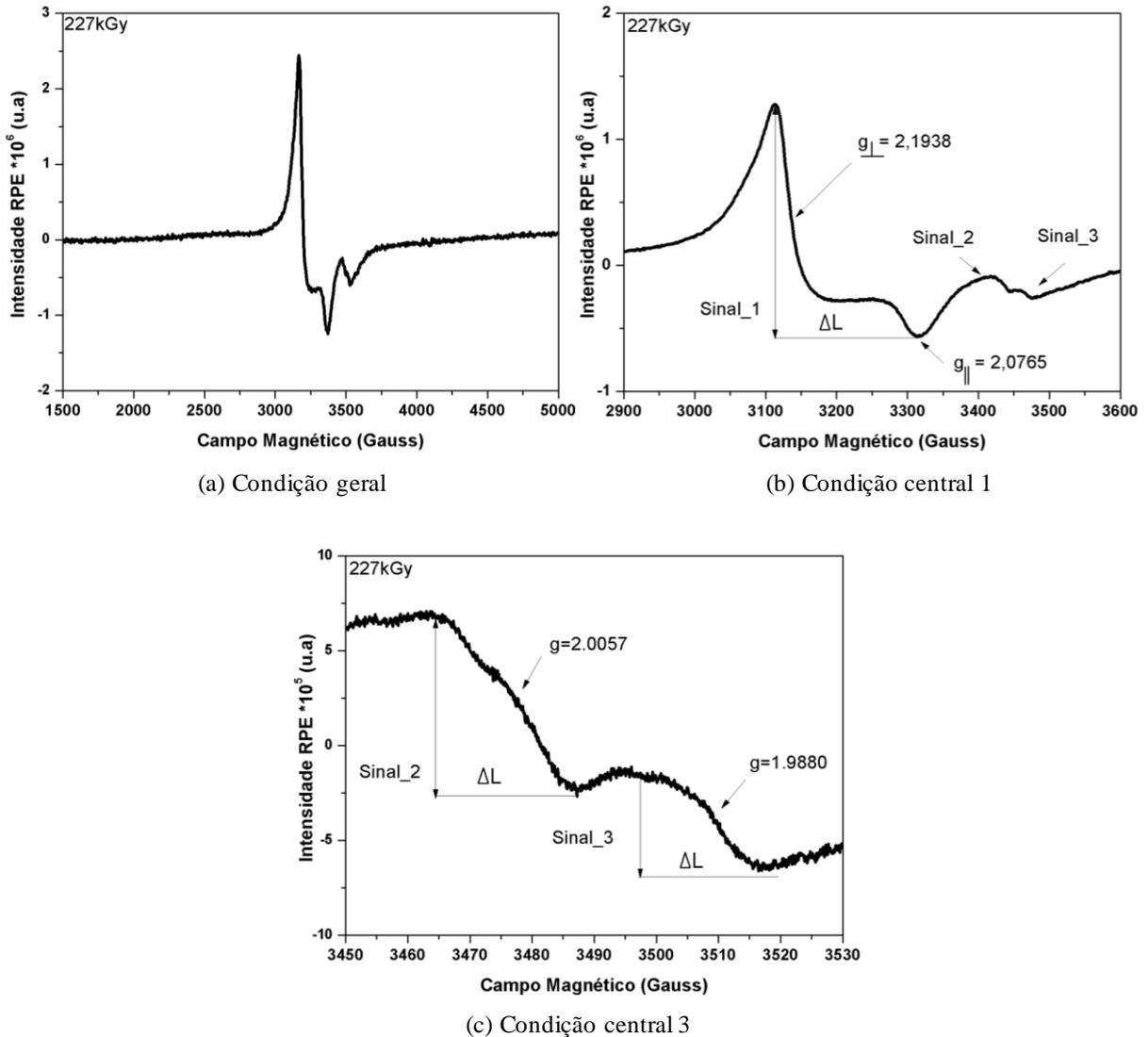
espectrômetro. Em seguida, foram ajustadas as condições de leitura para cada sinal. A Tabela 8 apresenta os parâmetros ajustados para leituras dos sinais RPE das alíquotas de MCP-N. Para todos os lotes foram obtidos espectros em três condições de medida de tal forma a permitir a identificação dos sinais observados após uma varredura entre 1 e 5,5 kGauss. Essas condições de medida foram denominadas Geral, Central 1 e Central 3. Foram realizadas cerca de 70 medidas de espectroscopia RPE ao longo deste trabalho.

**Tabela 8 – Condições de medida dos sinais RPE com diferentes parâmetros de varredura.**

<b>Condição de medida</b>	<b>Condição Geral</b>	<b>Condição Central 1</b>	<b>Condição Central 3</b>
Intervalo de Varredura	3500 G	700 G	80 G
Potência	2 mW	2 mW	2 mW
Amplitude Modulação	5 G	5 G	5 G
Freq. de Modulação	100 kHz	100 kHz	100 kHz
Const. de tempo	5,12 ms	5,12 ms	5,12 ms
Tempo de conversão	20 ms	20 ms	20 ms
Ganho	$10^3$	$10^3$	$10^3$
Nº de varreduras	5	5	20

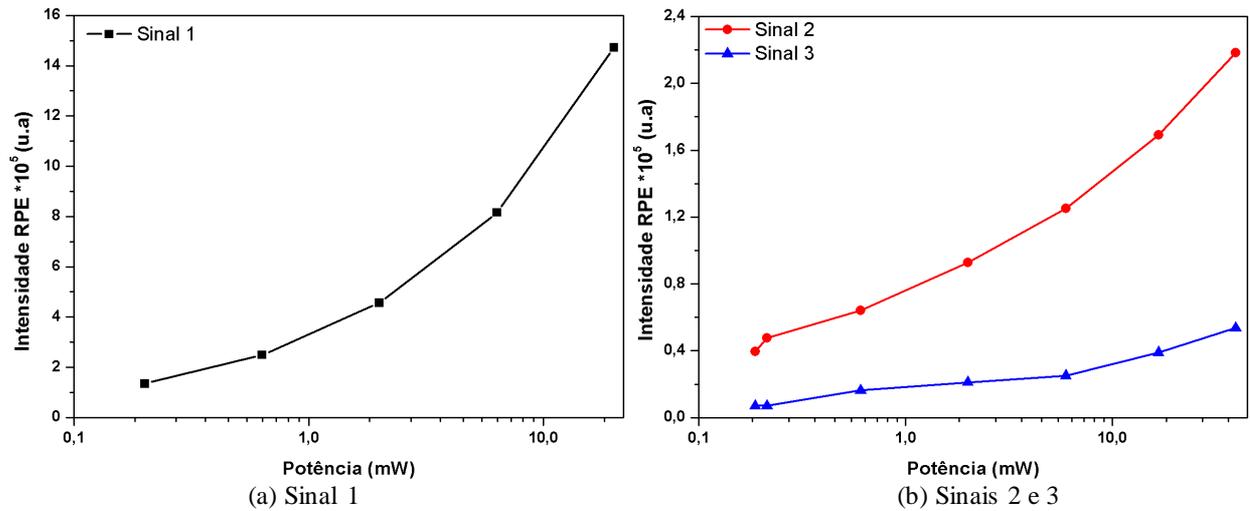
A Figura 24 apresenta os sinais característicos do MCP-N pulverizado irradiado com dose de 227 kGy, sem tratamento térmico condições descritas na Tabela 8. O espectro RPE da Figura 24(a) foi obtido em um intervalo de varredura, condição Geral, do campo magnético maior para verificar a presença de outros sinais. Para as condições “Central 1” e “Central 3” foram reduzidas a região de varredura do campo magnético. Essa redução permitiu medir com maior resolução a intensidade dos sinais e os valores do fator g. A Figura 24(b) apresenta o espectro RPE com o intervalo do campo magnético definido entre 2900 a 3600 Gauss onde são identificados os sinais 1, 2 e 3. O mesmo procedimento de redução da faixa de varredura entre 3450 a 3530 Gauss, foi utilizado para melhor identificação dos sinais 2 e 3, como mostrado na Figura 24(c).

Figura 24 – Sinais RPE característicos do LiF:Mg,Cu,P (MCP-N pulverizado) irradiado com 227 kGy, sem tratamento térmico, medido à temperatura ambiente.  $\Delta L$  – Largura de linha.



Após a identificação dos sinais RPE foi realizado um estudo da potência de micro-ondas. Nesse estudo foi analisado se havia saturação da intensidade dos sinais RPE em função da potência (Figura 25). Para realizar o estudo da potência do sinal 1 (Figura 25(a)), foi selecionado um intervalo de 0,2 a 20 mW; foi utilizada a alíquota na condição natural, não irradiada, em função de existe apenas a presença do sinal 1. A alíquota irradiada com 100 kGy e tratada termicamente a 100 °C foi selecionada para o estudo da potência dos sinais 2 e 3 (Figura 25(b)), pois, nesta condição dose e tratamento térmico existe a presença dos sinais 2 e 3. Portanto, é possível observar que não há saturação dos sinais RPE com o aumento da potência.

Figura 25 – Estudo da potência dos sinais RPE



Em seguida foi realizado um estudo de reprodutibilidade para avaliar a variação relacionada ao fator  $g$  e intensidade dos sinais RPE. Para isso, foram selecionadas alíquotas irradiadas com doses de 100, 227 e 500 kGy e tratadas termicamente a 200 °C. Para cada leitura foi adotado o seguinte procedimento: (i) realização da 1<sup>o</sup> medida na posição de referencia (0°); (ii) cavidade em stand-by; (iii) giro da amostra em 90°; (iv) sintonização e nova medida; (v) cavidade em stand-by e (vi) giro de + 90°. A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos.

**Tabela 9 – Reprodutibilidade da intensidade dos sinais RPE em função da dose de radiação gama, tratamento térmico de 200°C.**

Intensidade dos sinais RPE *10 <sup>5</sup> (u.a)								
Sinal RPE/ Fator $g$	Dose kGy	Posição da amostra				Média	D.P	C.V(%)
		0°	90°	180°	270°			
1 $g_{\perp} = 2,1937$	100	12,64	12,37	9,81	13,26	12,50	1,32	10,53
	227	12,67	13,10	13,25	12,76	12,93	0,24	1,84
	500	18,64	18,63	18,58	18,57	18,61	0,03	0,16
2 $g = 2,0055$	100	4,22	4,06	3,40	4,47	4,14	0,40	9,56
	227	3,60	3,61	3,59	3,62	3,60	0,01	0,28
	500	4,94	4,94	5,06	4,90	4,94	0,06	1,21
3 $g = 1,9880$	100	0,68	0,76	0,58	0,74	0,71	0,07	9,80
	227	2,16	2,28	2,28	2,25	2,26	0,05	2,22
	500	5,61	5,62	5,71	5,54	5,62	0,06	1,04

D.P: Desvio padrão

C.V: Coeficiente de variação

Observa-se que os maiores desvios ocorrem nas alíquotas irradiadas com 100 kGy, aproximadamente 10%, a maior dispersão neste conjunto de medida pode estar associada com o fato do pico B surgir para esta condição de irradiação. O sinal 1, apesar de intenso, apresentou, de fato, maior dispersão; os sinais 2 e 3 possuem pequena intensidade aumentando a incerteza na determinação das intensidades máximas e mínimas destes sinais. Para as alíquotas irradiadas com 227 e 500 kGy, a dispersão é inferior a 2,5% para os três sinais. Logo, podemos concluir que as intensidades RPE apresentadas neste trabalho expõem uma variação que não ultrapassam 10% decorrente do posicionamento e sintonização da amostra na cavidade. Foi observada uma pequena variação nos valores medidos do fator  $g$  dos sinais identificados. No sinal 1 ocorre uma variação na quarta casa decimal do fator  $g_{\perp}$  e nenhuma variação do  $g_{\parallel}$ ; no sinal 2, em função do tipo de centro associado a este sinal, a variação do fator  $g$  é mais acentuada, ocorrendo na terceira e quarta casas decimais; no sinal 3, semelhantemente ao sinal 1, ocorre uma variação na quarta casa decimal.

Inicialmente as leituras de espectroscopia RPE foram realizadas a temperatura ambiente. Posteriormente, foram realizadas algumas medidas a baixa temperatura com emprego de nitrogênio líquido ( $N_2$  Liq) e gasoso ( $N_2$ ). Nas leituras, realizadas a baixa temperatura, foram empregadas as mesmas condições de medidas apresentadas na Tabela 7. Antes de introduzir a alíquota no tubo de sílica vítrea (diâmetro interno de 4 mm) o ar do tubo foi removido com um fluxo de  $N_2$  gasoso, para evitar a condensação e diminuir a pressão interna durante o abaixamento da temperatura. As medidas foram realizadas com um criostato tipo Dewar. Para esta leitura foi utilizado a condição central 1. Nestas medidas não foi possível observar outro sinal RPE além dos já identificados a temperatura ambiente.

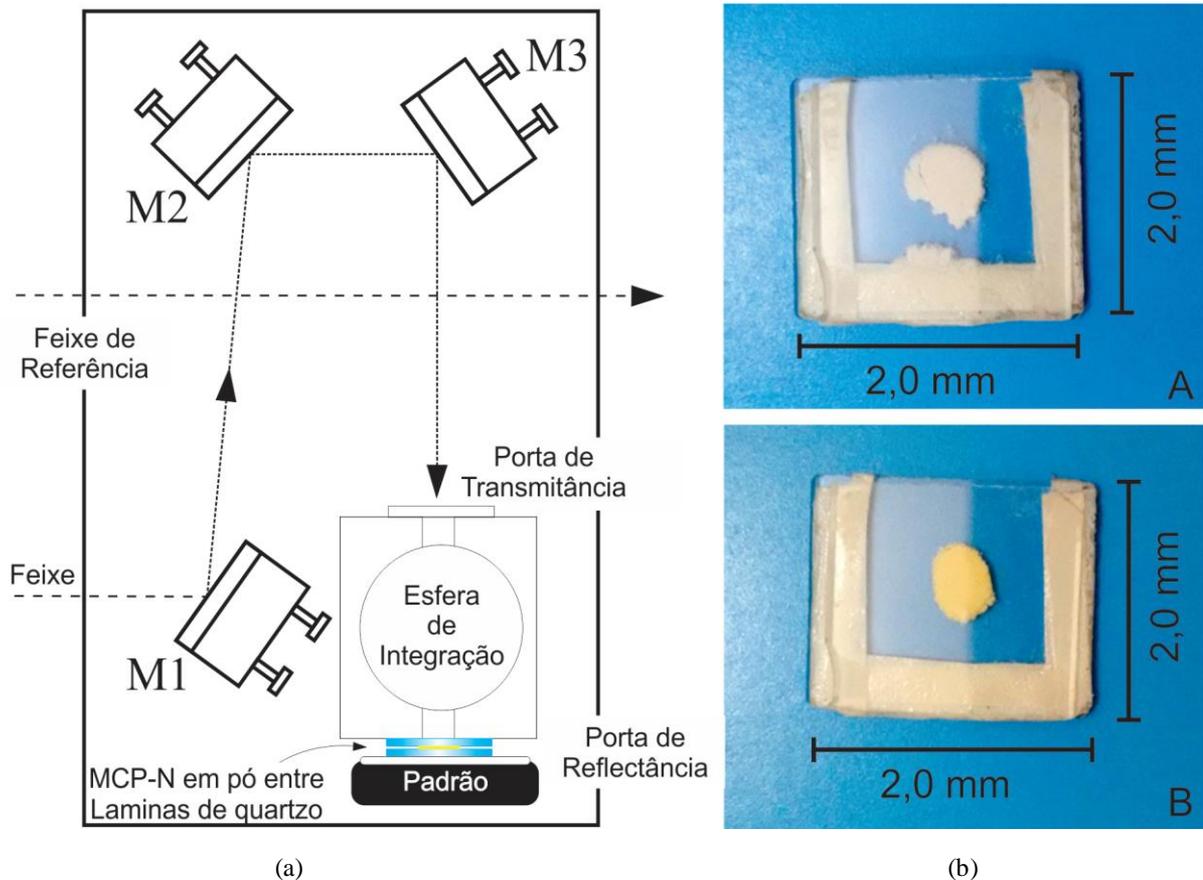
### 3.5 Espectroscopia UV-Vis

Para complementar os estudos dos centros paramagnéticos foram realizadas algumas medidas de espectroscopia na faixa do ultravioleta-visível (UV-Vis). Estudos de bandas de absorção óptica permitem relacionar a concentração relativa de defeitos após irradiação e/ou tratamento térmicos. Devido à introdução de novos estados de energia pela radiação ionizante é possível analisar a absorção do espectro eletromagnético em diferentes regiões. Uma análise conjunta da absorção óptica com a espectroscopia RPE e medidas TL podem contribuir para esclarecer o papel dos centros de defeitos no MCP-N. A absorção de radiação por um material provoca mudança de elétrons de estados fundamentais para orbitais de maior energia. Quando um material é submetido a uma faixa de energia no UV-Vis algumas regiões desta faixa são

absorvidas na chamada banda de absorção. Em algumas situações os centros de defeitos responsáveis por essa absorção podem ser identificados por essa técnica (PUTNIS, 1992).

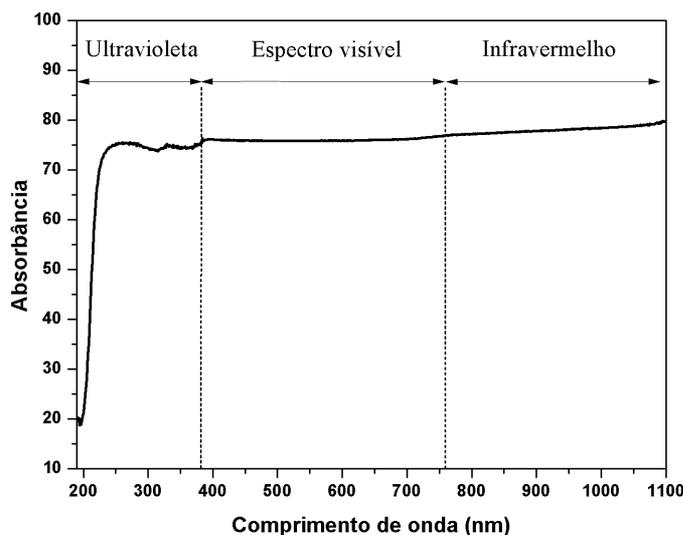
Neste estudo, a obtenção dos espectros UV-VIS foi realizada com um espectrômetro de duplo feixe modelo Perkin Elmer Lambda 35. Os espectros foram obtidos entre 190 e 1100 nm com velocidade de varredura de 120 nm/min e abertura de fenda de 4,0 nm. Por se tratar de amostra pulverizada, os espectros foram obtidos por reflectância utilizando o acessório Labsphere RSA-PE-20. A amostra foi colocada entre duas placas de quartzo polidas com espessura de aproximadamente 1 mm. Optou-se pelo quartzo pelo fato desse material apresentar uma maior faixa de transmitância, na região do ultravioleta, comparado com o vidro. A Figura 26 ilustra o princípio de funcionamento do acessório de reflectância e mostra a imagem do porta-amostra de quartzo.

**Figura 26 – Arranjo utilizado para obtenção dos espectros UV-Vis por reflexão (a); amostras de MCP-N pulverizadas colocadas entre lâminas de quartzo (b). A: amostra não irradiada; B: amostra irradiada com 227 kGy. M1, M2, M3: espelhos.**



Após medidas do sinal de reflectância (branco) foi realizada uma medida do espectro do porta-amostra de quartzo. Em seguida, foi obtido o espectro da amostra. Os espectros obtidos foram subtraídos do espectro do porta-amostra. Este procedimento foi realizado para uma amostra na condição natural, uma amostra irradiada (227 kGy) e tratada termicamente (227 kGy, 450 °C). A Figura 27 apresenta o espectro UV-Vis do porta-amostra de quartzo.

**Figura 27 – Espectro de absorção UV-VIS do porta-amostra de quartzo.**



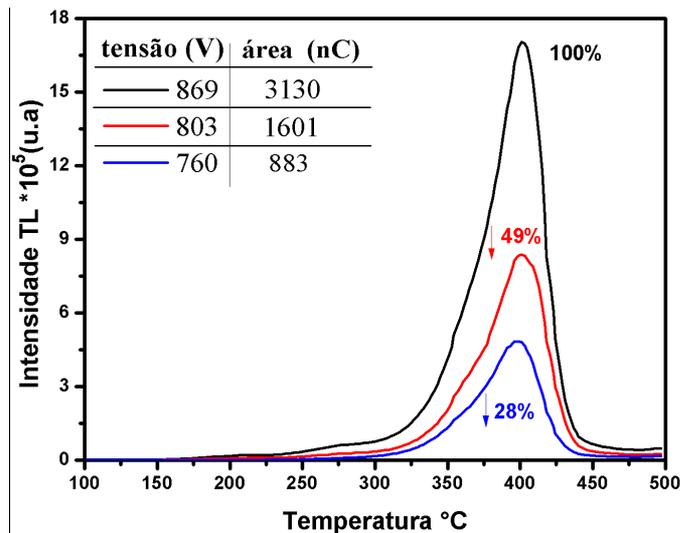
### 3.6 Curvas de intensidade TL

Após realizar as medidas de espectroscopia RPE, as alíquotas foram pesadas novamente e divididas em 4 subalíquotas de 5 mg para realização de medidas TL. Devido à reorganização do laboratório, foi necessário utilizar duas leitoras TL do tipo Harshaw 3500. Em ambas leitoras foi empregado o modo rampa, com uma taxa de aquecimento de 2°C/s. O intervalo de leitura selecionado foi de 100 a 525 °C com a primeira leitora e de 100 a 500 °C com segunda leitora. No decorrer das medidas observou-se que havia um risco de danificar a fotomultiplicadora, devido à intensidade do sinal TL do MCP-N irradiado com altas doses. Portanto, foi necessário diminuir a tensão da fotomultiplicadora. Mesmo com emprego de filtros de atenuação de 93% (28/100 x 25/100) para reduzir a intensidade luminescente, o sinal quase ultrapassou o limite da saturação da fotomultiplicadora. Em seguida, testes preliminares foram realizados com intuito de baixar a tensão da fotomultiplicadora. A tensão utilizada habitualmente é de 869 V. Após os testes preliminares foram obtidas curvas de intensidade TL do material irradiado com doses de 100 kGy. A Figura 28 apresenta as curvas TL em função da diminuição da tensão da fotomultiplicadora. Este procedimento ocasionou

uma redução de cerca de 70 % na intensidade do pico TL. Portanto, a tensão empregada em todas as medidas TL foi 760 V.

**Figura 28 – Curva de intensidade TL obtidas com diferentes tensões da fotomultiplicadora da leitora Harshaw 3500 para alíquotas irradiadas com 100 kGy, tratada termicamente a 500 °C.**

**Atenuação do sinal: 93%; taxa de aquecimento: 2 °C/s.**

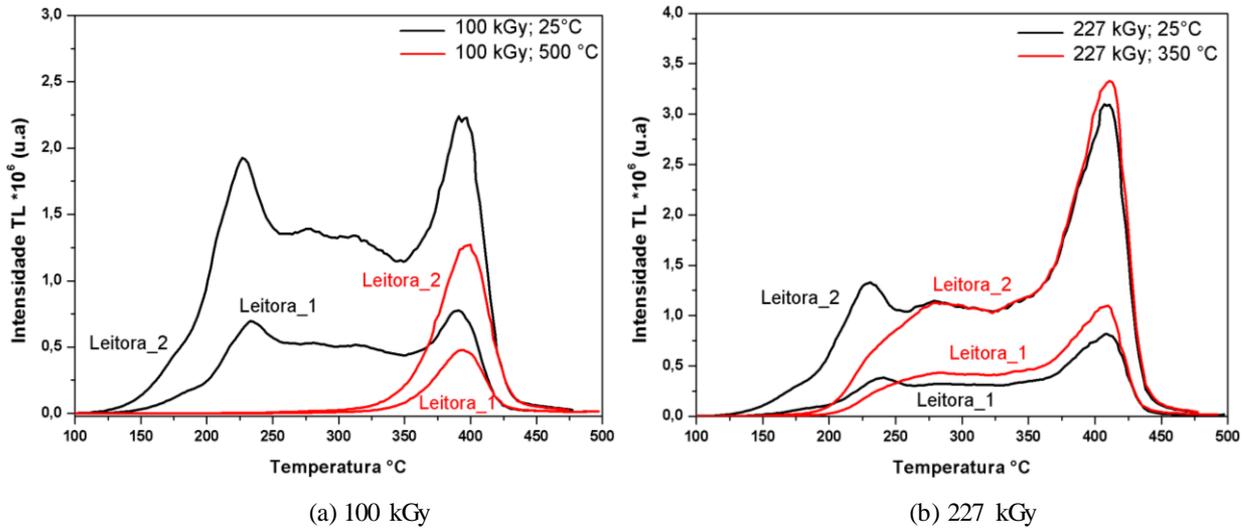


A segunda leitora empregada é do mesmo modelo da primeira. Porém a sensibilidade da fotomultiplicadora é diferente. Na Leitora 1 foram realizadas medidas com alíquotas irradiadas com doses 100 e 227 kGy, tratadas termicamente e com massa de ~5 mg. Antes de realizar medidas na leitora 2 com alíquotas irradiadas com doses de 1 e 500 kGy, foi separado duas alíquotas com doses de 100 e 227 kGy, tratadas termicamente. Os filtros de atenuação e tensão da fotomultiplicadora utilizados na Leitora 2 foram os mesmo empregados na Leitora 1. Devido a maior sensibilidade da fotomultiplicadora da segunda leitora, foi necessário reduzir a massa das alíquotas de 5 mg para 3 mg.

Em seguida foram realizados testes sistemáticos comparativos com as Leitoras 1 e 2, cujo resultado é mostrado na Figura 29. Nesta figura observa-se que a intensidade do pico TL obtido com a Leitora 2 ainda é maior do que o pico obtido com a Leitora 1. Entretanto, não há diferença significativa no formato da curva TL.

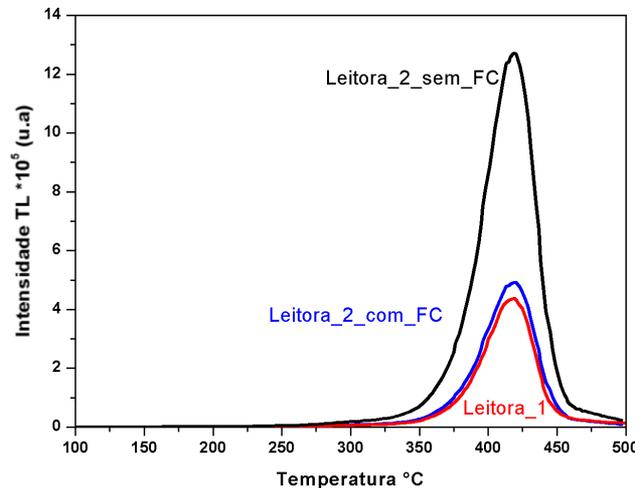
Além de reduzir a massa foi ainda necessário obter um fator para corrigir a diferença de sensibilidade entre as fotomultiplicadoras. No procedimento do laboratório, antes de qualquer medida, é realizada uma calibração da leitora TL utilizando dosímetros TLD-100 irradiados com Sr-90 por 5 minutos. A calibração é realizada utilizando dois dosímetros. Com base nos valores médios foi obtido um fator de correção (FC) igual a **2,586**.

**Figura 29 – Curvas de intensidade TL do MCP-N pulverizado, irradiado com 100 e 227 kGy obtidas com diferentes leitoras Harshaw 3500.**



A Figura 30 apresenta a relação entre as intensidades TL obtidas nas leitoras 1 e 2. Portanto, as medidas TL realizadas nos lotes irradiados com doses de 1 e 500 kGy, na leitora 2, foram corrigidas com o FC.

**Figura 30 – Curvas das intensidades TL de alíquota irradiada com 100 kGy tratada a 500 °C obtidas com diferentes leitoras. A resposta TL obtida com a leitora 2 foi corrigida.**



### 3.7 Espectros de emissão TL

Para o estudo do espectro de emissão TL foram utilizadas alíquotas MCP-N irradiadas com doses de 1 e 500 kGy com ~10 mg. Para a presente análise foram utilizadas as seguintes alíquotas: (a) 1 kGy a temperatura ambiente (25 °C); (b) 100 kGy, tratada a 500 °C; (c) 227 kGy, tratada a 300 °C e (d) 500 kGy, tratadas a 400 e 500 °C.

Os espectros de emissão TL foram obtidos por meio de um espectrômetro da marca Hamamatsu, modelo C10083CA, com um sistema de aquecimento desenvolvido pelo Grupo de Dosimetria e Instrumentação Nuclear (GDOIN) do DEN/UFPE. Os espectros foram obtidos num intervalo de 220 a 1200 nm e um intervalo de aquecimento de 50 a 350 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/s. Cada medida foi realizada uma vez utilizando apenas um detector.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras de MCP-N irradiadas e tratadas termicamente foram analisadas usando as técnicas de espectroscopia RPE e UV-Vis, medidas de intensidade TL e espectros de emissão TL. Inicialmente são discutidos os espectros RPE: efeito da radiação ionizante na formação de centros de defeitos relacionados aos sinais paramagnéticos e o efeito do tratamento térmico. Posteriormente, são apresentados as medidas TL e os espectros UV-Vis, com intuito de auxiliar na discussão relacionada com centros de defeitos responsáveis pelo surgimento do pico B. Por fim, é realizada uma análise conjunta sobre o surgimento do pico B associado a defeitos paramagnéticos e apresentado um mecanismo TL para a origem do deslocamento deste pico TL.

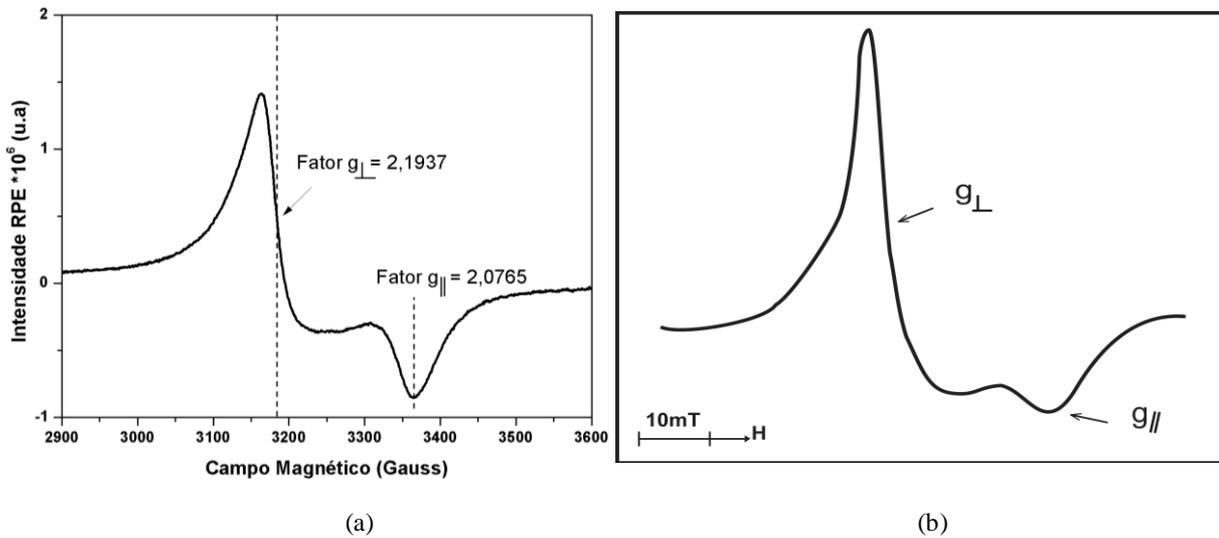
### 4.1 Caracterização dos sinais RPE

Com o objetivo de caracterizar os centros de defeitos envolvidos na resposta TL do MCP-N, essa seção apresenta os resultados de medidas de espectroscopia RPE utilizando radiação gama de  $^{60}\text{Co}$ . Em seguida é analisada a influência da temperatura de tratamento térmico na intensidade dos sinais RPE. Antes, porém, é apresentado o sinal RPE da amostra na condição em que foi recebida (condição de natural).

#### 4.1.1 Sinal da amostra na condição natural

A Figura 31 apresenta o espectro RPE e a identificação dos valores do fator  $g$  para um sinal bem definido observado na amostra MCP-N (não irradiada) com as componentes  $g_{\perp}$  e  $g_{\parallel}$ . A identificação deste sinal encontra-se de acordo com o observado na Figura 15(c), onde, a simetria do centro é axial, ou seja:  $g_x = g_y > g_z$ . É possível observar, qualitativamente, que há uma semelhança entre os sinais do espectro RPE do MCP-N pulverizado (Figura 31(a)) e de um constituinte do  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$  contendo  $\text{Cu}^{2+}$ , com diferentes concentrações, sintetizado por Sun et al. (1994) (Figura 31(b)). A forma como foram identificados, caracterizados e medidos os valores do fator  $g_{\perp}$  e  $g_{\parallel}$  realizados neste trabalho são equivalentes aos realizados por Sun et al. (1994).

**Figura 31 – Sinal RPE do MCP-N pulverizado, não irradiado, medido a temperatura ambiente (a) e sinal do LiF:Mg,Cu,P sintetizado e medido por Sun et al. (1994) (b).**



A Tabela 10 apresenta os valores do fator  $g$  que identificam o sinal característico do  $\text{Cu}^{2+}$  em diferentes sítios, onde ocorre primeiro o fator  $g_{\parallel}$  e em seguida o fator  $g_{\perp}$  em que  $g_{\parallel} > g_{\perp} > g_e$ . Nesta dissertação foi empregado a metodologia de identificação do fator  $g$  de acordo com trabalho de Sun et al. (1994), o qual identifica primeiro o  $g_{\perp}$  e em seguida o  $g_{\parallel}$  (Tabela 10). O sinal RPE (Figura 15(c)) mostra que o material possui uma simetria axial, indicando uma deformação do tipo ‘disco achatado’. Logo, este tipo de simetria (disco achatado) e o ambiente (LiF) em que os íons se encontram apontam que o valor de  $g_x = g_y$  ( $g_{\perp}$ ) é maior do que  $g_z$  ( $g_{\parallel}$ ). A identificação do sinal RPE associados ao  $\text{Cu}^{2+}$  indica que diferentes simetrias em materiais distintos explicam a forma como os íons de cobre se organizam em suas estruturas.

**Tabela 10 – Fator  $g_{\parallel}$  e  $g_{\perp}$  do  $\text{Cu}^{2+}$  em diferentes materiais.**

Autores	Materiais	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$
Valko, et al. 1990	$\text{Cu}(\text{Sal})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,310	2,065
	$\text{Cu}(\text{Sal})_2 \cdot (\text{pycar})_2$	2,304	2,075
	$\text{Cu}(\text{Sal})_2 \cdot (3\text{-pycar})_2$	2,310	2,060
Sun, et al. 1994	Constituinte do LiF:Mg,Cu,P	2,071	2,196
Golcuk, et al. 2004	$[\text{CuBr}^{2-} \cdot (\text{pMA})_2]$	2,18	2,05
Can, et al. 2006	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu,Ag,P}$	2,43	2,07
Kumar, et al. 2011	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2,26	2,10

Sal: íon de silicato; Pycar: Piridinemetanol

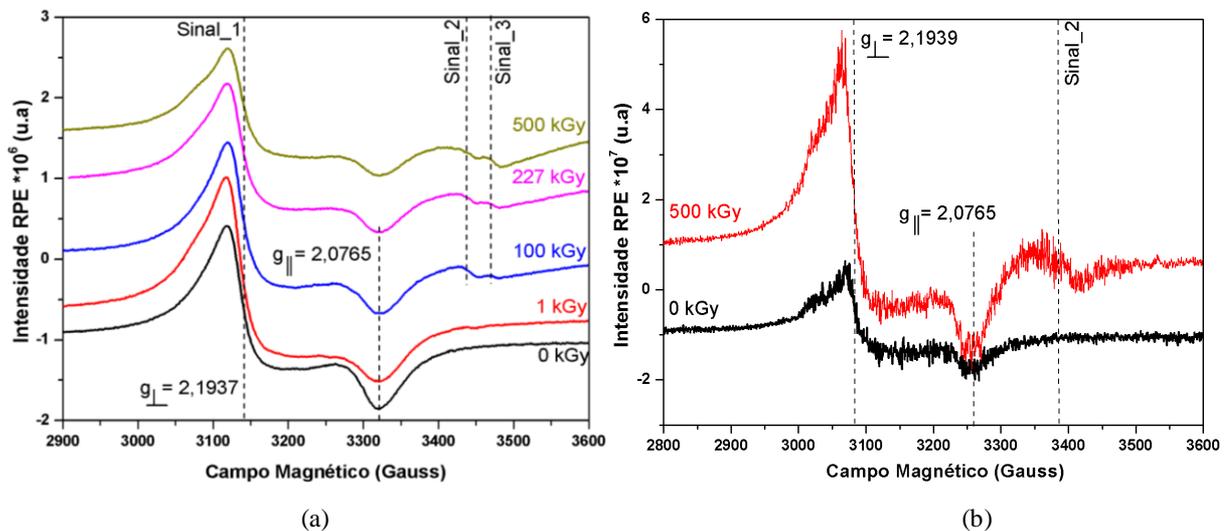
#### 4.1.2 Efeito da radiação no sinal RPE

A Figura 32 apresenta espectros RPE do MCP-N para diferentes doses de radiação gama de  $^{60}\text{Co}$ . Pode-se observar que não há mudança nos fatores  $g_{\perp}$  e  $g_{\parallel}$  do sinal 1. Observa-se também uma redução na intensidade deste sinal e um alargamento da largura à meia altura das componentes  $g_{\perp}$  e  $g_{\parallel}$ . A largura de linha (distância pico-vale) do sinal apresentado na Figura 32(a) é  $201,8 \pm 2,8$  Gauss.

Devido o aumento de dose da radiação no MCP-N ocorre uma variação na intensidade do sinal 1 e o surgimento de dois novos sinais denominados sinais 2 e 3 (Figura 32(a)). Estes sinais só podem ser observados para alíquotas irradiadas com doses a partir de 100 kGy. O fenômeno que pode explicar o surgimento de novos sinais baseia-se na formação de centros de defeitos sobre influência da alta dose de radiação ionizante. Estes centros isolados ou em conjunto com outros defeitos podem constituir centros de luminescência nos materiais TL (McKEEVER, 1985).

**Figura 32 – Sinal RPE característico do MCP-N em pó irradiado com raios  $\gamma$  do  $^{60}\text{Co}$ .**

(a) Temperatura ambiente. (b) Baixa temperatura.



Em medidas de espectroscopia RPE realizadas à baixa temperatura (Figura 32(b)) é possível observar um sinal RPE 10 vezes mais intenso do que o sinal RPE obtido a temperatura ambiente Figura 32(a). Isso pode ocorrer devido ao equilíbrio termodinâmico e a relação entre a quantidade de elétrons que estão em níveis superiores ( $N_+$ ) em relação da quantidade de elétrons em níveis inferiores ( $N_-$ ); segundo a distribuição de Boltzmann. Em função da baixa temperatura, a mobilidade dos elétrons diminui, permitindo que as transições entre os estados de spins se tornem mais localizados, podendo ser melhor observados nos

espectros RPE. As alíquotas utilizadas para estas medidas foram a não irradiada (0 kGy) e com dose de 500 kGy. Ao comparar as leituras a temperatura ambiente e baixa temperatura é possível observar qualitativamente que intensidade dos sinais 1 e 2 possuem dinâmicas diferentes. Na Figura 32(a) a intensidade das componentes do fator  $g$  ( $g_{\perp}$  e  $g_{\parallel}$ ) diminui, se observamos as medidas com doses de 0 kGy e 500 kGy; para as mesmas, condições, alíquotas (Figura 32(b)) ocorre o inverso, um aumento das intensidades destas componentes e nota-se que na região próximo da subida do pico dos sinais 1 e 2 ocorre uma maior flutuação nas linha do espectro RPE, isso pode indicar interações hiperfinas próximo dos centros defeitos.

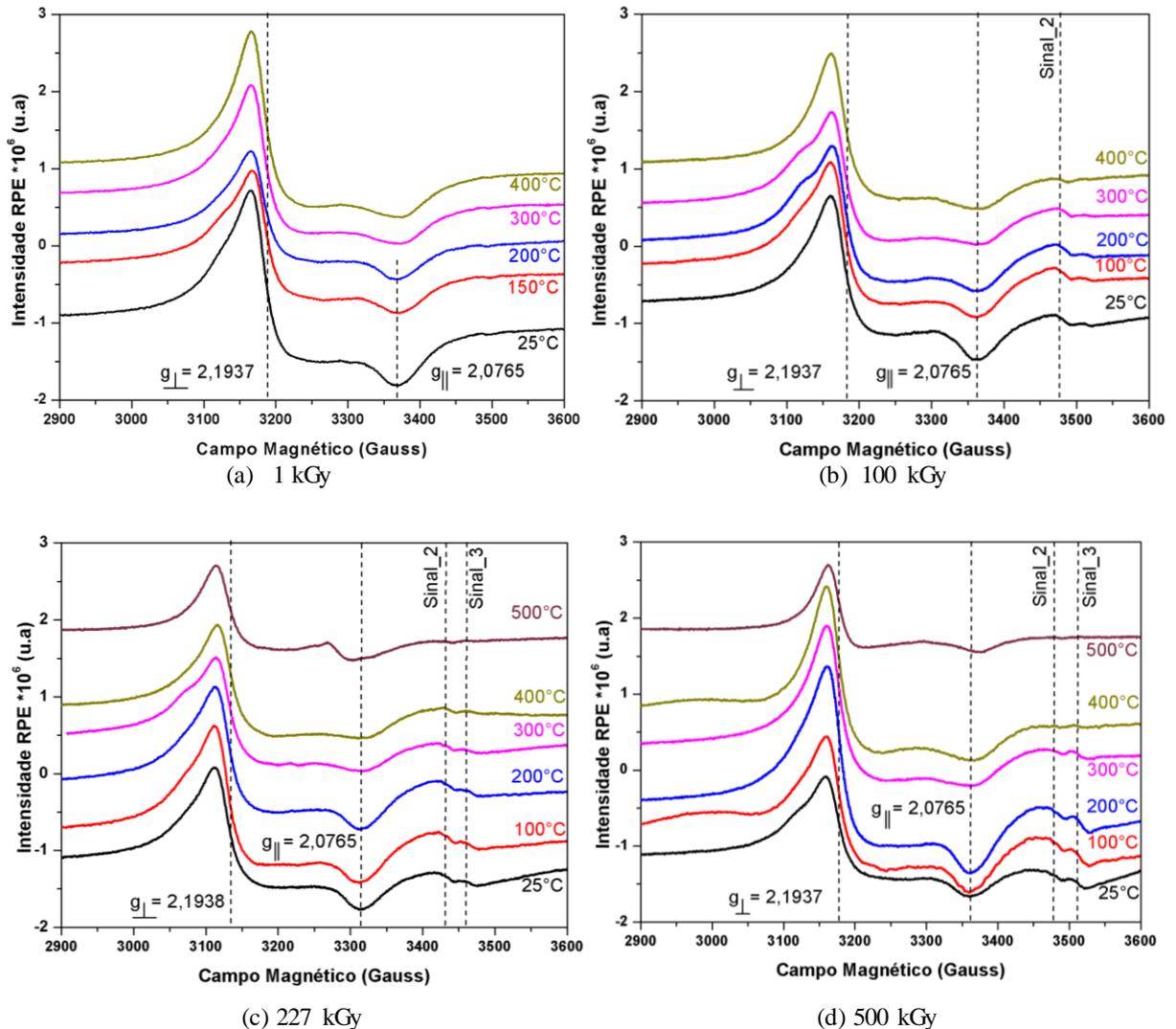
#### 4.1.3 Efeito do tratamento térmico no sinal RPE

O aquecimento pode alterar de forma significativa a população de defeitos pontuais de um material cristalino criando e/ou destruindo centros de defeitos que podem ser identificados por espectroscopia RPE. A Figura 33 apresenta o efeito da temperatura de tratamento térmico nos sinais RPE do MCP-N. A Figura 33(a) apresenta espectros RPE com dose de 1 kGy e diferentes tratamentos térmicos. Observa-se apenas a presença do sinal 1, associado ao  $\text{Cu}^{2+}$ . Na Figura 33(b), para a dose de 100 kGy, observa-se o sinal 1, mas também é observado o surgimento dos sinais 2 e 3. Contudo, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, há uma mudança significativa na intensidade do sinal 3 que desaparece para temperatura de 400 °C. Na Figura 33(c), para as alíquotas irradiadas com 227 kGy, ocorre uma pequena variação no fator  $g$  do sinal 1. Observa-se também uma variação significativa na intensidade dos sinais 1 e 2, após tratamento térmicos de 500 °C; bem como, o desaparecimento do sinal 3. Na Figura 33(d), nos espectros das alíquotas irradiadas com 500 kGy, também ocorre uma diminuição da intensidade dos sinais 1 e 2 seguido de eliminação do sinal 3, após o tratamento térmico a 500 °C.

A Figura 20(a) apresenta o sinal do espectro RPE de dosímetros MTS-N em função da dose de radiação gama. Comparando o efeito das altas doses de radiação na geração de defeitos no espectro do MTS-N e do MCP-N é possível observar que ocorre o surgimento de novos sinais (KHOURY et al. 2011 e OBRYK et al. 2013). Os sinais encontrados nestes materiais possuem valores medidos do fator  $g$  próximos. Para o MTS-N os valores medidos para o fator  $g$  são: 2,0089 e 1,9863; para o MCP-N, os valores medidos para fator  $g$  são: sinal 2 é 2,0057 e do sinal 3 é 1,9880. Devido a proximidade dos valores do fator  $g$  observados para o MTS-N e MCP-N e ressaltando que o íon de  $\text{Mg}^{2+}$  é o único dopante comum aos dois materiais, em uma primeira análise, é possível sugerir que a alta dose ( $> 100$  kGy) de radiação

gama altera os centros relacionados aos íons  $Mg^{2+}$  formando os sinais 2 e 3. Posteriormente, será mais bem discutida a relação destes sinais RPE com os dopantes do material.

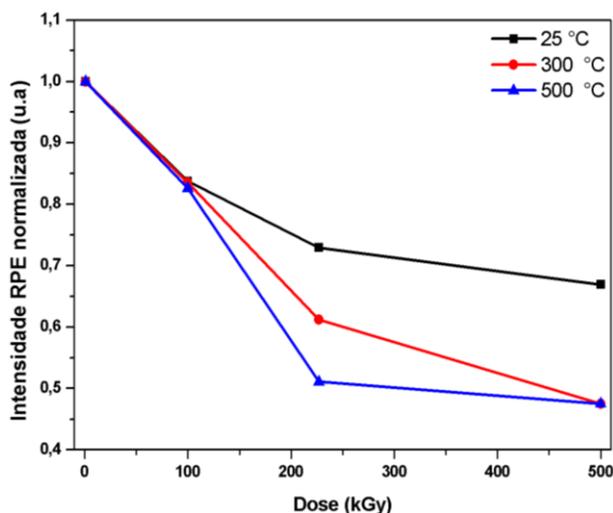
**Figura 33 – Efeito do tratamento térmico no sinal 1 do espectro RPE do MCP-N irradiado com raios  $\gamma$ .**



A Figura 34 apresenta a variação da intensidade do sinal 1 em função da temperatura de tratamento térmico. Esta análise foi realizada de forma a obter a intensidade relativa do sinal 1, considerando o sinal da amostra natural (0 kGy) como referência. Todas as medidas analisadas foram normalizadas pelas massas das respectivas alíquotas. De forma geral, observa-se que, independentemente da dose aplicada, os tratamentos térmicos conduzidos até 500 °C causaram uma redução na intensidade do sinal 1; não podendo ser possível observar um comportamento claro de dependência da intensidade do sinal 1 com a dose e com os

tratamento térmicos. Apesar da redução de até 50% identificada para o tratamento térmico a 500 °C, esse sinal ainda é muito intenso.

**Figura 34 – Intensidade RPE do sinal 1 normalizada pela respectivas massas e intensidades das alíquotas sem tratamento térmico.**



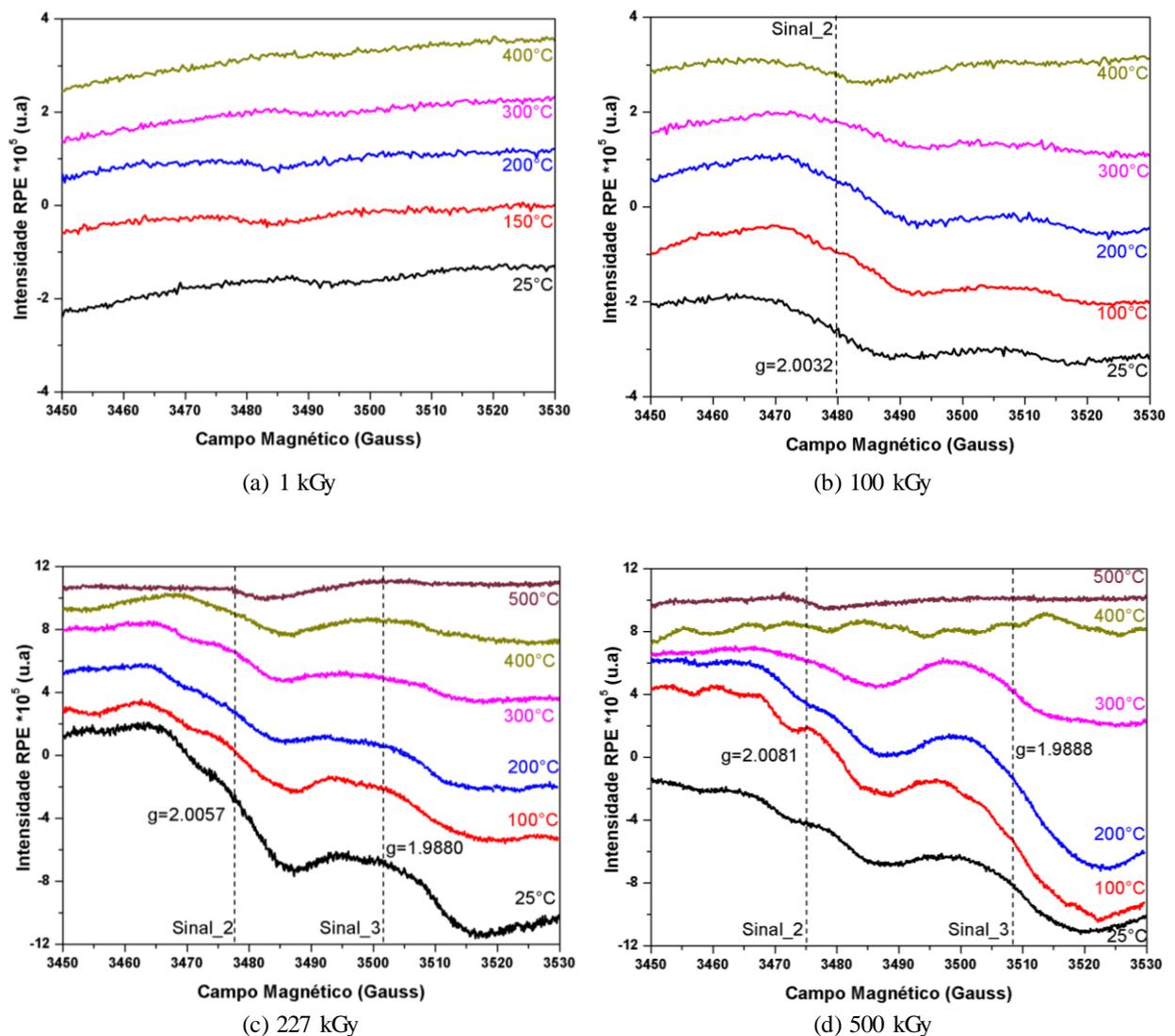
Em virtude dos diversos ambientes de ligação dentro da estrutura do material, o  $\text{Cu}^{2+}$  pode assumir papéis distintos, por exemplo, como ativadores de centros de defeitos. Shinde et al. (2001) observaram o sinal característico do  $\text{Cu}^{2+}$  no  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$ . Entretanto, esses autores não observaram o sinal do  $\text{Cu}^{2+}$  nos espectros RPE do  $\text{LiF:Mg,Cu}$  e do  $\text{LiF:Cu}$ . Portanto, concluíram que o  $\text{Cu}^{2+}$  é ativado somente na presença de íons  $\text{P}^{5+}$ . Em virtude da concentração de  $\text{P}^{5+}$  no  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$  (Figura 18(a)) a intensidade do sinal, relacionado com  $\text{Cu}^{2+}$ , diminui acentuadamente. Contudo, o trabalho desenvolvido por Shinde et al. (2001) não utiliza altas doses de radiação, que pode gerar outros centros de defeitos paramagnéticos.

O tratamento térmico conduzido nesta dissertação foi baseado em estudos preliminares conduzidos por Gundurao e Moharil (2007). Estes autores utilizaram o  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$  e identificaram dois centros, denominados centro I e II. O centro I foi associado ao centro F e o centro II ao metafosfato ( $\text{PO}^{2-}_3$ ) (Figuras 19(b) e 19(c)). Os autores identificaram que há uma diminuição da intensidade dos sinais RPE em função da temperatura (125 – 175 °C) de tratamento térmico. A conclusão sobre o efeito da temperatura de tratamento no sinal do  $\text{Cu}^{2+}$ , com base nos trabalhos anteriormente desenvolvidos, é que: o  $\text{Cu}^{2+}$  é ativado apenas na presença do  $\text{P}^{5+}$  (SHINDE et al. 2001), e o  $\text{P}^{5+}$  por sua vez não ocorre isoladamente, e sim como metafosfato ( $\text{PO}^{2-}_4$ ) (GUNDURAO e MOHARIL 2007). Portanto, é possível sugerir que, se a temperatura de tratamento térmico influencia diretamente a intensidade do sinal

relacionado com o metafosfato, a temperatura afeta indiretamente os centros relacionados com sinal do  $\text{Cu}^{2+}$ .

A Figura 35 apresenta, com maior definição, a variação da intensidade dos sinais 2 e 3 em função da temperatura de tratamento térmico para alíquotas irradiadas com diferentes doses. O sinal 2 ocorre com a dose de 100 kGy e o sinal 3 surge a partir da dose de 227 kGy. Ao realizar o tratamento térmico, os sinais 2 e 3 começam a diminuir de intensidade, o sinal 3 desaparece por completo após 500 °C. Observa-se também que estes sinais assumem uma forma mais complexa nas alíquotas irradiadas com 227 e 500 kGy tratadas até 300 °C.

**Figura 35 – Efeito do tratamento térmico nos sinais 2 e 3 do espectro RPE do MCP-N irradiado com raios  $\gamma$ .**

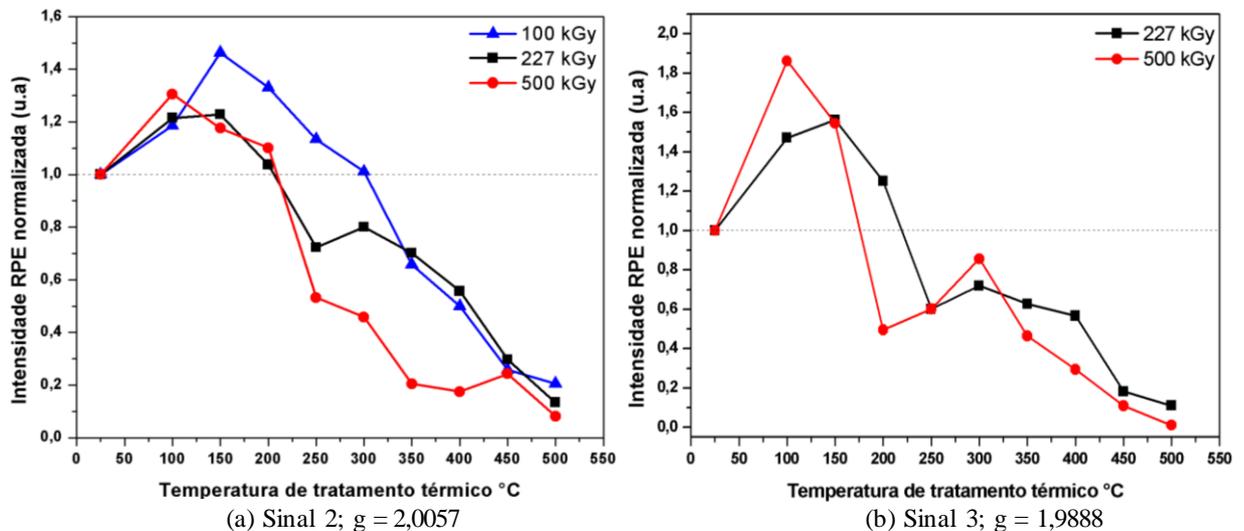


A radiação ionizante pode criar centros de defeitos no material e estímulos térmicos podem causar a aniquilação destes centros, removendo parcialmente ou totalmente esses

defeitos na estrutura cristalina (McKEEVER, 1985). Como mostrado na Figura 35(a), a energia de radiação, 1 kGy, não foi suficiente para produzir outros centros de defeitos na estrutura do MCP-N. Para a dose de 100 kGy, há o surgimento do sinal 2. A intensidade desse sinal diminui com o aumento da temperatura; como mostrado na Figura 35(b). Nas Figuras 35(c) e 35(d), para o material irradiado com doses de 227 e 500 kGy, respectivamente, é possível observar a presença dos sinais 2 e 3 até 200 °C. Contudo, com o aumento da temperatura acima de 300 °C os sinais 2 e 3 começam a diminuir de intensidade. Esses resultados estão de acordo como os resultados obtidos por Shinde et al. (2001) e Gundurao e Moharil (2007) que realizaram medidas semelhantes em LiF:Mg,Cu,P utilizando doses de 1 kGy e 2,56 kGy, respectivamente.

A Figura 36 apresenta a variação relativa dos sinais RPE 2 e 3 em função da temperatura de tratamento térmico para alíquotas irradiadas com 100, 227 e 500 kGy. A intensidade relativa foi calculada considerando a alíquota irradiada (não tratada; 25 °C) de cada lote como referência. A Figura 36(a) mostra que o sinal 2 aumenta cerca de 20% para alíquotas tratadas até 150 °C para os lotes irradiados com 227 e 500 kGy. Acima dessa temperatura a intensidade do sinal 2 começa a diminuir e torna-se menor que a intensidade da alíquota de referência a partir da temperatura de 250 °C. A Figura 36(b) mostra que o sinal 3 aumenta cerca de 50% para alíquotas tratadas a 150 °C para os lotes irradiados com 227 e 500 kGy. Acima da temperatura de 250 °C, a intensidade do sinal 3 começa a diminuir e torna-se menor que a intensidade da alíquota de referência, desaparecendo por completo após 500 °C.

**Figura 36 – Intensidade RPE relativa dos sinais 2 e 3 normalizados pela massa das alíquotas.**



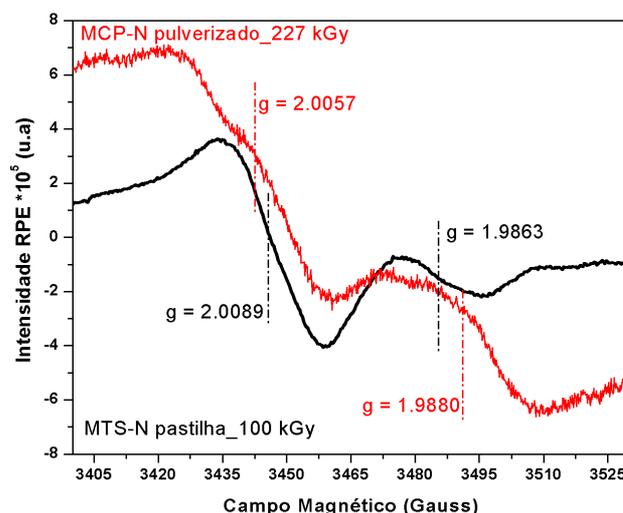
Shinde et al. (2001) propuseram que o sinal do LiF:Mg,Cu,P equivalente ao que denominamos de sinal 2, nomeado pelos autores como centro II, corresponde a um centro F. Este centro foi observado pela primeira vez por Hutchison (1949) irradiando o LiF com nêutrons; que observou uma ampla largura de linha (100 G) com fator  $g = 2,008$ . O trabalho conduzido por Shinde et al. (2001) obteve uma largura de linha igual a 24 G e fator  $g = 2,0040$ . A largura de linha medida, neste trabalho, no sinal 2 do espectro RPE do MCP-N irradiado com 100 kGy foi de 24,8 G e o fator  $g = 2,0032$ . A principal característica dos centros F são: (i) pequeno deslocamento do fator  $g$  (em função do tipo de ligação que os íons formam na estrutura cristalina do material); (ii) largura da linha relativamente grande. A largura de linha grande surge de interações hiperfinas não resolvidas (WERTZ e AUZINS, 1957; SHINDE et al. 2001). Gundurao e Moharil (2007) também associaram um sinal encontrado na mesma região do sinal 2 ao centro F. Os autores observam uma largura de linha igual a 13 G e fator  $g = 2,0018$ . Wertz et al. (1957) propuseram que os elétrons dos íons associados ao centro F passam a maior parte do tempo próximo ao  $Mg^{2+}$  formando  $MgO^{\cdot}$ . Em razão disto, ocorrem grandes valores da largura de linha e o valor do fator  $g$  possui um pequeno deslocamento, próximo do valor do fator  $g$  para o elétron livre (2,0023). Baseado nas características dos centros F, nas observações sobre a formação de  $MgOH^{\cdot}$  (seção 2.2.3) e nas proposições sobre o papel dos íons  $Mg^{2+}$  na formação de centros de defeitos paramagnéticos eletrônicos (WERTZ et al. 1957), é possível associar o sinal 2 ( $Mg^{2+}$ ), observado nos espectros RPE do MCP-N, com os Centros F.

Outro fato que nos leva a correlacionar o sinal 2 com a presença de íons de  $Mg^{2+}$  na estrutura do MCP-N é que, ao compararmos os espectros RPE do MTS-N e do MCP-N, para altas doses (>100 kGy), dentro do mesmo intervalo do campo magnético, que não há uma variação significativa nos valores do fator  $g$  observados. Os materiais possuem a mesma matriz de LiF, a única diferença, de fato, é a concentração dos dopantes, para o MCP-N a concentração de íons  $Mg^{2+}$  é cerca de 10 vezes mais comparando com o MTS-N.

Ao reduzir a faixa de leitura do campo magnético (~130 Gauss), para melhor identificação da intensidade do sinal e a medida do fator  $g$ , qualitativamente, é possível observar que as intensidades dos sinais RPE são semelhantes e que a variação ocorre apenas na terceira e quarta casas decimais nos valores medidos do fator  $g$  (Figura 37). Portanto, ao comparar o fator  $g$  para o MTS-N (2,0089) e o fator  $g$  para o MCP-N (2,0057), corroborando com o descrito por Wertz, conclui-se que o sinal 2 está associado a íons  $Mg^{2+}$  substitucionais ao  $Li^+$  na estrutura do MTS-N e MCP-N.

A Figura 20(a) apresenta a variação da intensidade do sinal RPE do MTS-N com o aumento da dose de radiação, a partir de 100 kGy surge um sinal com fator  $g = 1,9863$ . Este valor é próximo ao valor observado no sinal 3 encontrado no MCP-N ( $g = 1,9880$ ). Para Ikeya, (1993) os valores do fator  $g$  menores que  $g_e = 2,0032$  pode indicar que estes centros de defeitos estão relacionados a centros de recombinação do cristal. Bilski, (2002) sugere que o papel do íon  $Ti^{4+}$  no dosímetros MTS-N pode estar associado à sensibilidade dos dosímetros e envolvido em processos de centros de recombinação. Portanto, como os valores do fator  $g$  para os íons de  $Cu^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  foram identificados e caracterizados, sugere-se que o fator  $g$  do sinal 3 ( $g = 1,9880$ ) está associado aos íons de  $P^{5+}$ .

**Figura 37 – Sinal RPE do dosímetro MTS-N irradiado com 100 kGy e do MCP-N pulverizado irradiado com 227 kGy.**

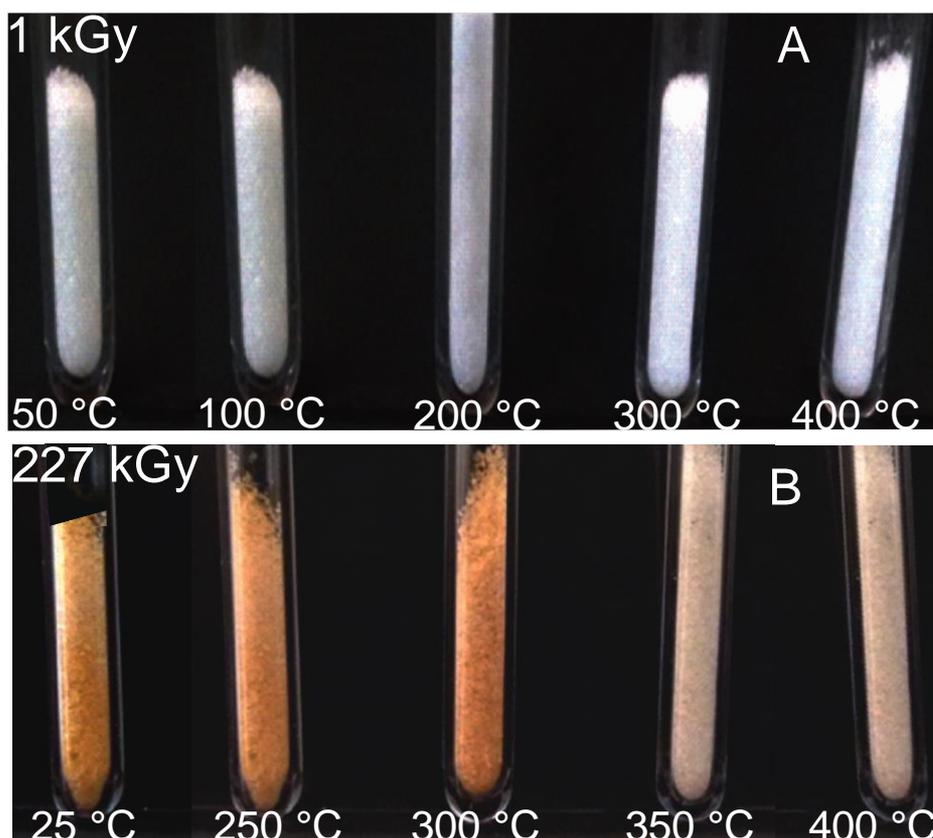


## 4.2 Efeito da radiação nos espectros de absorção UV-VIS

A Figura 38 apresenta a imagem de alíquotas de MCP-N pulverizado em diferentes condições de irradiação e tratamento térmico. As alíquotas foram condicionadas em tubos de sílica vítrea e as imagens obtidas após as medidas de espectroscopia RPE. Esta figura apresenta os efeitos da irradiação com 1 e 227 kGy e de algumas temperaturas de tratamento térmico na coloração do material. A cor do material na condição natural é branca, exatamente como na alíquota irradiada com 1 kGy e tratada a 400 °C. É possível observar que ao administrar a dose de 1 kGy, esta não é suficiente para mudar a coloração da amostra. Para a dose de 227 kGy é possível observar que ocorre significativa mudança na cor. Ao realizar os tratamentos térmicos observa-se que a cor amarelada perde intensidade nas alíquotas tratadas acima de 300 °C. Com o tratamento térmico acima de 400 °C o material volta a coloração

original mesmo para o lote irradiado com 500 kGy. Este resultado sugere que o centro de cor responsável pela coloração amarelada está provavelmente associado aos sinais 2 e/ou 3 dos espectros RPE.

**Figura 38 – Imagens de alíquotas de MCP-N pulverizado irradiado com doses de 1 kGy e 227 kGy.**

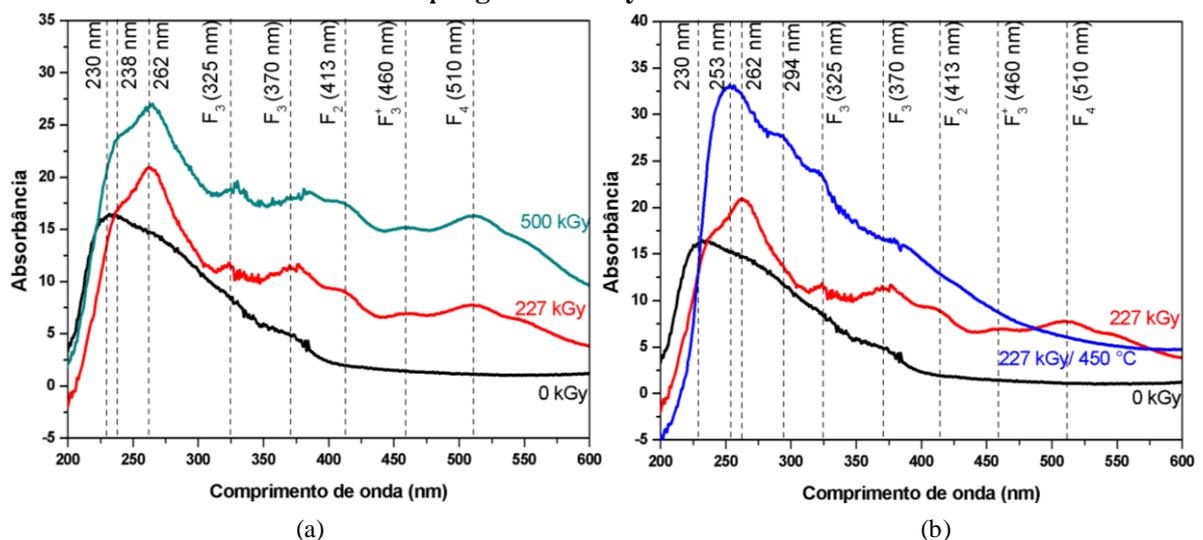


Como se sabe, medidas de absorção ótica podem contribuir para a determinação de centros de cor produzidos em materiais cristalinos pela radiação ionizante. A Figura 39 apresenta espectros de absorção UV-Vis do MCP-N na região de 200 a 600 nm. A Figura 39(a) apresenta espectros de amostras de MCP-N não irradiada (0 kGy) e irradiadas com 227 e 500 kGy. É possível observar a presença de componentes de absorção a 510, 460, 413 e 325 nm nas amostras irradiadas (amarelas) que não ocorrem na amostra não irradiada (branca). Após a irradiação também fica evidente que a banda de absorção que ocorre a 262 nm. Esta banda, com duas outras componentes, centralizadas em torno de 238 e 230 nm, compõe a intensa banda de absorção observada na amostra não irradiada que começa em ~400 nm. A alta dose de radiação torna a banda centralizada a 262 nm mais evidente do que aquela que ocorre a 230 nm na alíquota não irradiada. Este deslocamento de intensidade (da banda centralizada a 230 nm para banda centralizada a 262 nm) é um efeito que não está

associado à mudança de cor do material (pois ocorre na região ultravioleta do espectro), mas que pode estar associado aos centros de  $\text{Cu}^{2+}$ . Com o aumento da dose de 227 kGy para 500 kGy ocorre aumento da absorvância neste comprimento de onda (262 nm).

Na Figura 39(b), observa-se que o tratamento térmico realizado a 450 °C eliminou as componentes de absorção centradas entre 510 e 370 nm, assim como a coloração amarela da amostra irradiada. Observa-se o deslocamento da banda que ocorre a 262 nm para ~253 nm. Observa-se ainda o surgimento de uma componente a ~294 nm. Deve-se ressaltar que, em função do arranjo experimental usado, não foi possível realizar uma análise quantitativa das intensidades das bandas. Porém, é possível sugerir que a eliminação da banda centralizada em 230 nm e a intensificação da banda (262 nm para 253 nm) é uma consequência da ação combinada da alta dose de radiação e do tratamento térmico; assim como o surgimento e o desaparecimento das bandas a 510, 460, 413 e 370 nm. Em estudos recentes, Remy et al. (2016) identificaram várias bandas de absorção presentes no espectro de dosímetros  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$  irradiados com doses de 200 kGy ( $^{60}\text{Co}$ ). Ressalta-se que o estudo de Remy et al. (2016) foi realizado com mesmo material deste trabalho, i. e., dosímetros MCP-N produzido pelo IFJ da Polônia.

**Figura 39 – Espectros de absorção UV-VIS do MCP-N. (a) Efeito da dose (b) Efeito do tratamento térmico na amostra irradiada com 227 kGy. Identificação dos centros  $F_2$ ,  $F_3$ ,  $F_3^+$  e  $F_4$  segundo Remy et al. 2016.**



A Tabela 11 sumariza os valores das bandas de absorção observadas na Figura 38 e as bandas identificadas por Remy et al. (2016). Por meio de uma comparação direta, é possível dizer que as bandas que ocorrem entre 510 e 370 nm, que desaparecem após o tratamento térmico, estão associadas às variantes dos centros F, mais especificamente os seguintes

centros: F<sub>4</sub> (510 nm); F<sub>3</sub><sup>+</sup> (460 nm); F<sub>2</sub> (413 nm) e F<sub>3</sub> (370 e 325 nm). A banda centraliza em 294 nm é identificada apenas no espectro da amostra irradiada (227 kGy) e tratada termicamente (450 °C), este centro não foi observado por Remy et al. (2016) porque os autores não estudaram o efeito do tratamento térmico.

**Tabela 11 – Bandas de absorção na faixa do UV-Vis identificados por Remy et al. (2016) para os dosímetros MCP-N irradiados com 200 kGy e os valores encontrados nesse trabalho para o MCP-N pulverizado.**

Remy et al. (2016)			Este trabalho	
Centros F	λ (nm)	Energia (eV)	λ (nm)	Energia (eV)
F <sub>4</sub>	512,4	2,42	510	2,43
F <sub>3</sub> <sup>+</sup>	447,6	2,77	460*	2,70
F <sub>2</sub>	444,4	2,79	413*	3,00
F <sub>3</sub>	374,6	3,31	370*	3,35
F <sub>3</sub>	323,9	3,95	325	3,82
Relacionado ao P	263,2	4,71	262	4,73
F	249	4,98	238	5,21
Mg/F	216	5,74	230	5,39

Fonte: adaptado de REMY et al. (2016)

\*Componente de absorção mais próximo.

Remy et al. (2016) ao realizar medidas de absorção óptica no LiF puro e no LiF:Mg, relacionam a banda de absorção na faixa de ~263 nm aos íons de P. Neste trabalho foi observado que a banda de absorção centrada em 230 nm, alíquota não irradiada, desloca-se para 262 nm em função da radiação. Portanto, sugere-se que a banda de absorção em 230 nm também esta associada a íons de P<sup>5+</sup>.

### 4.3 Análise da intensidade TL

Esta seção apresenta os resultados de medidas de intensidade TL utilizando radiação gama de <sup>60</sup>Co. Em seguida é analisada a influência de altas doses (>kGy) e o efeito da temperatura de tratamento térmico de forma qualitativa nas respectivas curvas TL e de forma quantitativa nas intensidades dos picos A e B no MCP-N pulverizado.

### 4.3.1 Efeito da radiação no sinal TL

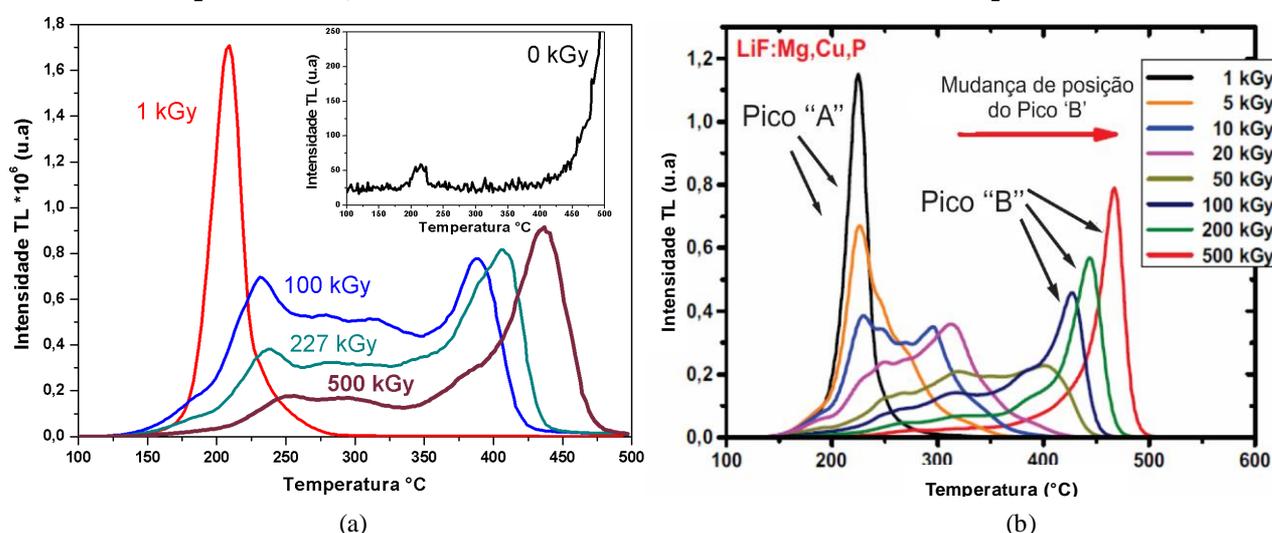
A Figura 40 apresenta curvas de intensidade TL de alíquotas de MCP-N irradiadas com raios  $\gamma$  de  $^{60}\text{Co}$ . Na Figura 40(a) são apresentadas as curvas do material na condição natural e irradiado com doses de 1, 100, 227 e 500 kGy. É possível observar que há uma mudança acentuada quanto ao formato da curva TL. Para 1 kGy, neste trabalho considerado uma baixa dose, há apenas o surgimento do pico A a aproximadamente 210 °C. Para as doses de 100, 227 e 500 kGy, o pico A não é observado e surge um novo pico acima de 380 °C, denominado pico B, cuja intensidade aumenta com a dose. Para a alíquota irradiada com 100 kGy, também é observado um pico de menor intensidade a ~270°C. Nota-se ainda que o pico B é mais intenso para a alíquota irradiada com 500 kGy. Para efeito de comparação, a Figura 40(b) apresenta curvas de intensidade TL obtidas anteriormente com dosímetros MCP-N irradiados com altas doses (OBRYK et al. 2014). Observa-se que os resultados, com MCP-N pulverizado, são qualitativamente semelhantes àqueles apresentados por Obryk et al. (2014). Nota-se um deslocamento para temperaturas maiores em relação à temperatura de intensidade máxima do pico B para amostras na forma de pastilhas (dosímetros). Logo, o material caracterizado por espectroscopia RPE e espectroscopia UV-Vis pode ser empregado para a análise do comportamento TL dos dosímetros MCP-N.

Bilski et al. (2008) e Obryk et al. (2009) utilizando dosímetros MCP-N irradiados com raios gama ( $^{60}\text{Co}$ ), ao variar a dose de 0,5 a 500 kGy observaram que, para as doses de 1 e 2 kGy ocorreu apenas um alargamento na base do pico a 210 °C. Para os dosímetros irradiados com doses de 3 e 5 kGy as curvas TL se tornam mais complexas, sendo constituídas por aproximadamente 10 picos, com um pico dosimétrico saturado (OBRYK et al. 2009). Entre as doses de 10 a 50 kGy o pico a 210 °C é significativamente reduzido e praticamente inexistente. Obryk et al. (2010) e (2011) mostraram que o surgimento do novo pico TL a ~400 °C no MCP-N irradiado ocorre com doses que variam de 100 kGy a 1 MGy. Os autores observaram ainda que há uma dependência do pico B com a dose. Outro fato observado foi que, ocorre diminuição do pico principal simultaneamente com o aumento deste novo pico. Este fato não é observado em dosímetros irradiados com até 1 kGy (OBRYK et al. 2013).

O efeito do deslocamento do pico TL não é previsto em modelos TL padrão. A posição de leitura (temperatura) do pico TL numa cinética de primeira ordem não deve depender da dose. Para a cinética de segunda ordem o pico TL deve mudar com a dose; entretanto, essa mudança deve ser no sentido oposto, para menores temperaturas (Bos, 2007).

Podemos concluir que as teorias cinéticas de primeira e segunda ordem não se aplicam para o caso do pico B. Bilski et al. (2008) sugerem que uma possível explicação para o surgimento de um novo pico TL, proposto por Mandowski (2006), considera que o papel de armadilhas e centros de recombinação ocorrem em um sistema de interação de clusters. Com o aumento da dose, o tamanho dos clusters aumenta e aumenta simultaneamente a energia de ativação e o deslocamento do pico TL. Bilski et al. (2010) sugerem também que o pico B no LiF:Mg,Cu,P não é atribuído aos defeitos intrínsecos da matriz LiF, mas está ligado aos dopantes.

**Figura 40 – Curvas de intensidade TL do MCP-N irradiado com diferentes doses de raios  $\gamma$  ( $^{60}\text{CO}$ ). (a) pulverizado; (b) dosímetros (OBRYK et al. 2014). Taxa de aquecimento:  $2^\circ\text{C/s}$ .**



Obryk et al. (2014) observaram que a alta dose de radiação ionizante altera a coloração dos dosímetros MCP-N, assumindo tonalidade amarelada. Com a crescente da dose o dosímetro escurece, chegando a castanho escuro para doses de 1 MGy. Este fenômeno baseia-se na formação de centros de cor, sobre influência de radiação ionizante, como discutido na seção 4.2. De acordo com a definição de centros F (Tabela 3, seção 2.2.2) os centros  $\text{H}^3$ , formados pela interação da alta dose de radiação, podem estar relacionados com o surgimento do pico B. Contudo, depois de ser aquecida até cerca de 600  $^\circ\text{C}$  durante a leitura TL o dosímetro recupera a cor original. O aquecimento pode eliminar os centros F e H, pela redistribuição dos portadores de cargas na estrutura dos defeitos pontuais (McKEEVER, 1985 e OBRYK et al. 2014). Até o momento foi discutido o efeito da temperatura durante as medidas TL. Esta temperatura como sendo determinante na reordenação e/ou eliminação dos centros de defeitos. Porém, o efeito da temperatura antes da leitura TL, como tratamento

<sup>3</sup> Centros H: Centros F + aglomeração de defeitos do cristal (OBRYK et al. 2014).

térmico (annealing), ainda não foi considerado em trabalhos anteriores que estudam o LiF:Mg,Cu,P irradiados com altas doses de radiação.

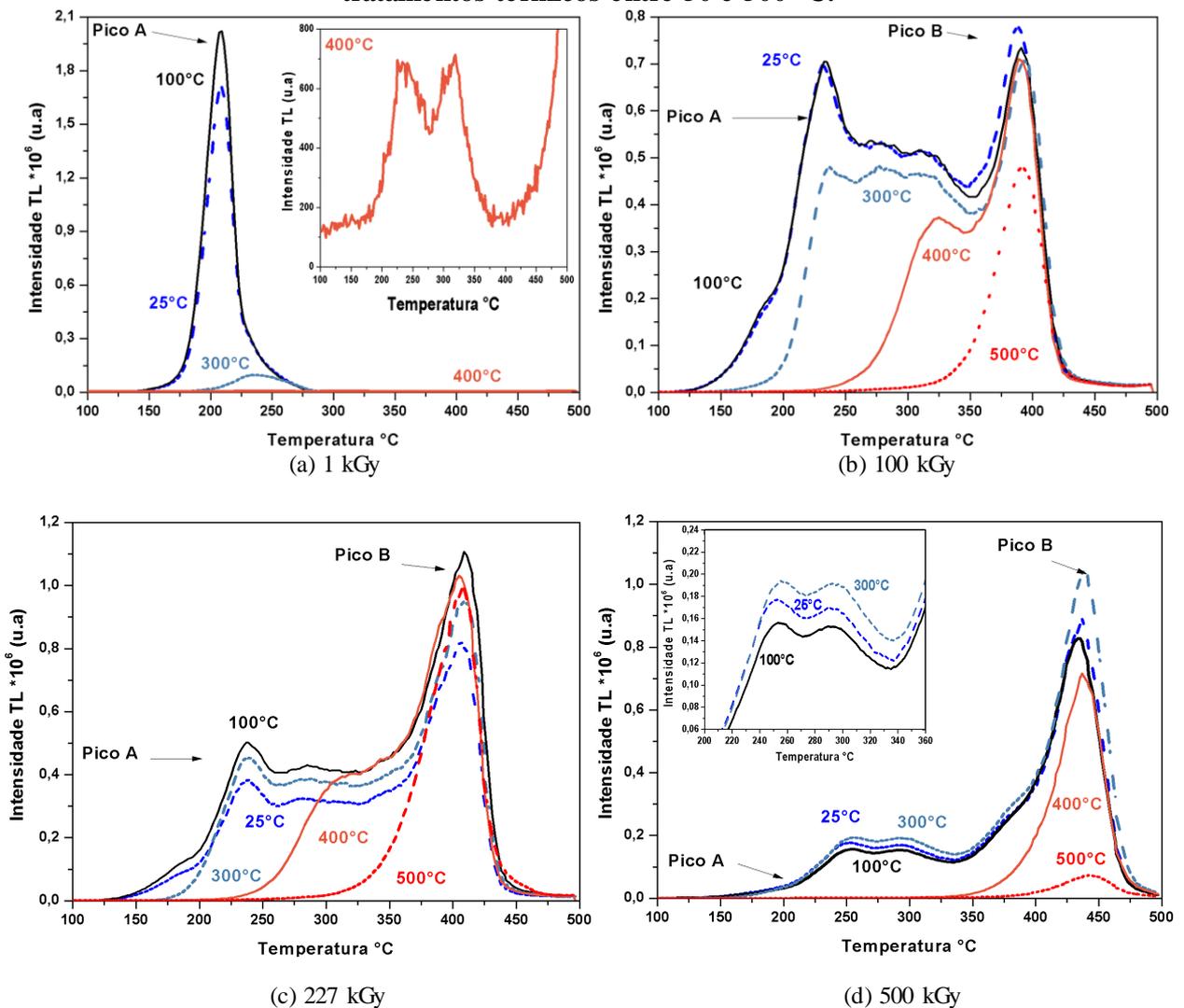
#### 4.3.2 Efeito do tratamento térmico no sinal TL

A Figura 41 apresenta as curvas de intensidade TL do MCP-N em alíquotas irradiadas com 1, 100, 227 e 500 kGy submetidas a tratamento térmico em várias temperaturas antes da leituras TL. A Figura 41(a) apresenta as curvas de intensidade TL do lote irradiado com dose de 1 kGy ,em que ocorre apenas o pico A. Este pico, utilizado para dosimetria TL, é bem definido para alíquota não tratada (25 °C) e para a alíquota tratada a 100 °C. Contudo, ao realizar tratamento térmico a 300 e 400 °C a intensidade do pico A diminui consideravelmente. Isto porque, acima de 225 °C a energia térmica associada ao tratamento térmico com duração de 3 minutos foi suficiente pra promover o completo esvaziamento das armadilhas eletrônicas associadas com o pico A. Na Figura 41(a) também é mostrado o detalhe da curva TL tratada termicamente com 400 °C. Nota-se apenas a presença de um pico de pequena intensidade a ~325 °C.

Na Figura 41(b) é apresentada as curvas de intensidade TL do lote irradiado com 100 kGy. Nesta figura, observa-se um pico a ~245 °C, um pouco deslocado em comparação com pico a ~210°C observado na Figura 41(a). Acredita-se que este seja o pico A ligeiramente deslocado, i. e., associado com armadilhas mais profundas mas de mesma natureza daquelas que são esvaziadas a 210 °C. Para alíquotas não tratadas (25 °) e para alíquotas tratada a 100 °C o comportamento do pico a 245 °C é semelhante aquela do pico A. Entretanto, em função da crescente temperatura de tratamentos observa-se uma diminuição significativa deste pico e isolamento do pico B. Para a temperatura de 500 °C observa-se apenas a presença do pico B. A Figura 40(c) apresenta as curvas TL das alíquotas irradiadas com 227 kGy. Nesta figura, para as temperaturas de 25, 100 e 300 °C observa-se o pico a ~245 °C, não observado no lote irradiado com 1 kGy devido à grande intensidade do pico A. Para a temperatura de 500 °C a contribuição do pico a ~245 °C na curva TL é eliminada por completo, permanecendo apenas o pico B. Para o lote irradiado com 500 kGy (Figura 41(d)) nota-se que, além da ausência do pico A, o pico a ~245 °C é menor do que no lote irradiado com 227 kGy. Isso ocorre para todas as temperaturas de tratamento térmico, sugerindo que a alta dose de radiação pode estar contribuindo para a destruição de armadilhas relativamente mais rasas. Para a alíquota tratadas a 400 °C nota-se apenas a predominância do pico B. A intensidade do pico B diminui significativamente para a alíquota tratada a 500 °C.

DeWerd et al. (1984) ao realizarem tratamento térmico de 400 °C por 1 hora no LiF:Mg,Cu,P irradiado com dose 50 mR (0,4348 mGy) de  $^{137}\text{Cs}$ , observaram a diminuição da intensidade do pico A. Ao irradiar o LiF:Mg,Cu,P com aproximadamente 2,56 kGy e realizar tratamento térmico a 400 °C por 20 minutos, Gundurao e Moharil (2007) também observaram diminuição na intensidade do pico A. Portanto, com base nestes trabalhos e analisando as curvas de intensidade TL da Figura 41, é possível sugerir que a temperatura de tratamento acima de 100 °C altera a significativamente intensidade do pico A e, para temperaturas acima de 400°C, elimina o pico A restando apenas o pico B.

**Figura 41 – Curvas de intensidade TL do MCP-N irradiado com raios  $\gamma$  ( $^{60}\text{Co}$ ) e submetidos a tratamentos térmicos entre 50 e 500 °C.**

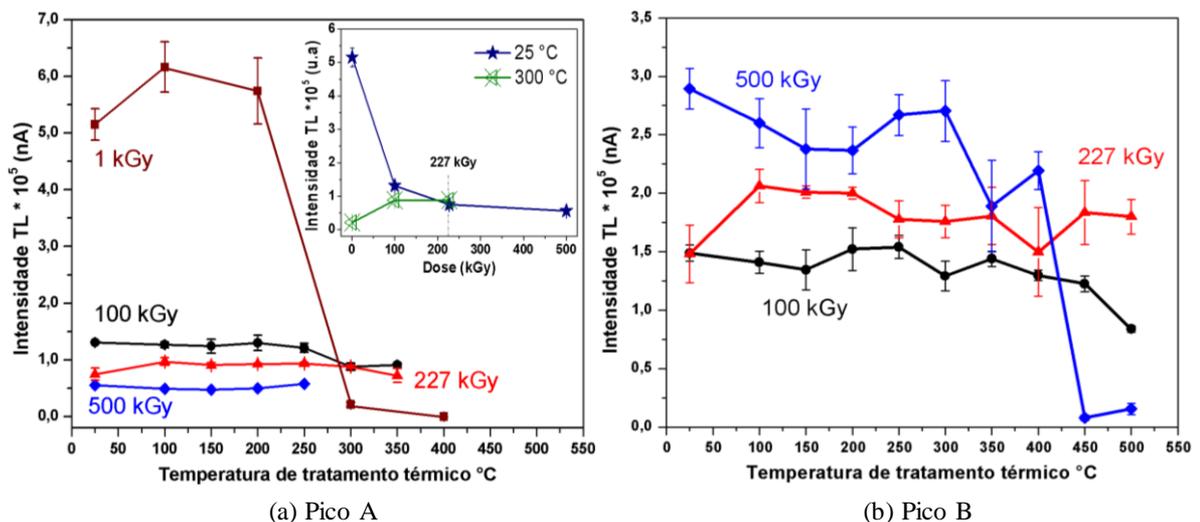


A Figura 42 apresenta a variação da intensidade TL dos picos A e B em função da temperatura de tratamento térmico realizados nas alíquotas irradiadas com diferentes doses. Na Figura 42(a) apresentamos a intensidade TL do pico A. É possível observar que para as

alíquotas irradiadas com 1 kGy a intensidade desse pico praticamente não varia até 200 °C e então diminui consideravelmente após tratamento térmico a 300 °C. O sinal do pico A deixa de existir por completo após 400 °C. Com doses de 100, 227 e 500 kGy, ocorre uma redução na intensidade do pico A, não havendo uma variação significativa da intensidade deste pico em função dos tratamento térmicos; ocorre também um deslocamento da temperatura de leitura deste pico, deixando de existir a ~210 °C (pico A) e ocorrendo entre 245 e 250 °C. No detalhe da Figura 42(a) apresentamos a variação da intensidade do pico A em função da dose de radiação, para duas temperaturas bem distintas: (25 °C) e tratada termicamente a 300 °C. Nota-se que o efeito da radiação ionizante para dose  $\geq 100$  kGy, sobre a intensidade do pico A na alíquota não tratada é semelhante ao efeito do tratamento térmico para temperaturas  $\geq 300$  °C.

A Figura 42(b) apresenta a intensidade TL medida para o pico B em alíquotas irradiadas com 100, 227 e 500 kGy. Com o aumento da temperatura de tratamento observa-se que não há variação significativa na intensidade TL do pico B para o lote irradiado com 100 kGy até a temperatura de 400 °C. Para o lote irradiado com 227 kGy observa-se, grosso-modo, três níveis de intensidade TL: a 25 °C; entre 100 e 200 °C e outro acima de 250 °C. Para o lote irradiado com 500 kGy há uma tendência de diminuição e uma estabilização da intensidade do pico B até 300 °C. Acima de 350 °C ocorre uma redução acentuada na intensidade do pico B. Chegando a reduzir quase que por completo para temperaturas de tratamento de 450 e 500 °C.

**Figura 42 – Intensidade TL dos picos A (a) e B (b), em função da dose e do tratamento térmico no MCP-N. No detalhe da figura (a) é mostrado a variação da intensidade do pico A em função da dose para duas temperaturas distintas.**



Pela análise anterior, pode-se concluir que o comportamento das intensidades dos picos A e B são diferentes em função da dose e da temperatura de tratamento térmico. Uma possível explicação para esse fenômeno é a saturação das armadilhas mais rasas e o preenchimento de armadilhas mais profundas, como será analisado no próximo item.

#### 4.4 Análise conjunta dos resultados

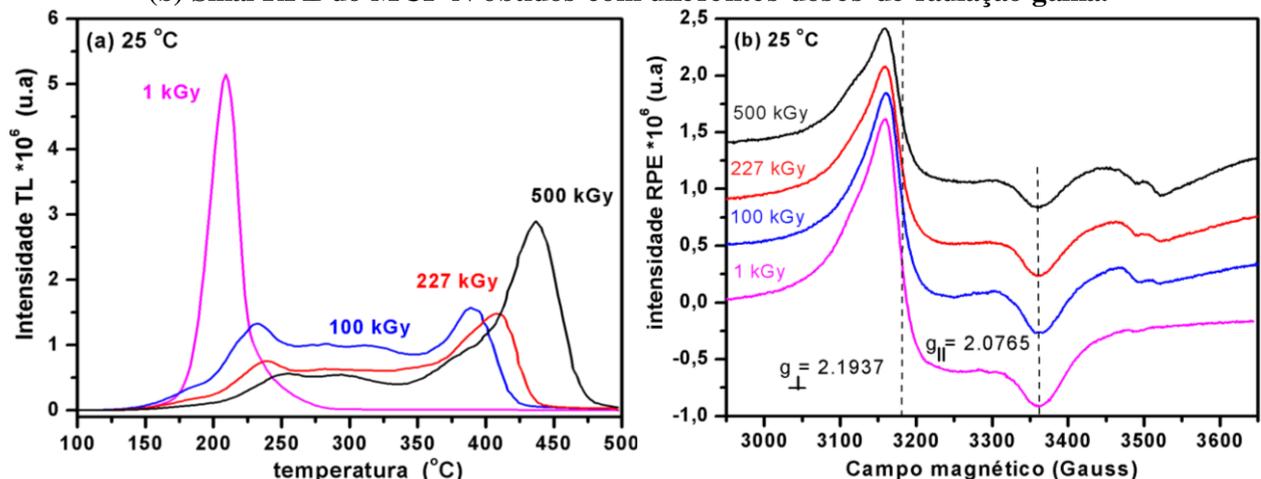
Os resultados apresentados nas seções anteriores são agora analisados de forma conjunta visando melhor compreender as alterações causadas na natureza dos defeitos e nas curvas TL do MCP-N pulverizado. Esta análise é realizada em duas partes, considerando primeiro as condições favoráveis, do ponto de vista dos defeitos identificados por RPE, para ocorrência do pico B e, em seguida, uma possível explicação sobre o mecanismo que esclareça a origem do pico B e que seja compatível com as variações de intensidade observados em função da dose e dos tratamentos térmicos.

##### 4.4.1 Pico B e defeitos paramagnéticos

A condição necessária para que o pico B ocorra é que simultaneamente seja observada a presença dos centros de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  em medidas de espectroscopia RPE. A Figura 43 mostra a relação entre as curvas de intensidade TL e o sinal RPE do MCP-N irradiado com diferentes doses de radiação gama. Para a dose de 1 kGy só é possível observar o pico A (Figura 43(a)) e um sinal mais intenso do  $\text{Cu}^{2+}$  (Figura 43(b)). A partir da dose de 100 kGy surge o pico B; concomitantemente, no sinal RPE, observa-se a diminuição da intensidade do sinal do  $\text{Cu}^{2+}$  ao mesmo tempo que ocorre surgimento do sinal do  $\text{Mg}^{2+}$  e sinal 3.

**Figura 43 – (a) Curvas de intensidade TL do MCP-N com diferentes doses de radiação gama.**

**(b) Sinal RPE do MCP-N obtidos com diferentes doses de radiação gama.**



Bilski, (2002) sugere que a presença do  $\text{Cu}^{2+}$  associado à alta concentração de  $\text{Mg}^{2+}$  no MCP-N, forma agregados, que em decorrência deste agregado de defeitos ocorre um aumento na distorção da estrutura do  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$  formando centros de defeitos de ordem superior. Portanto, é possível sugerir que o pico B só ocorre mediante a presença dos dois centros de defeitos, associados ao  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ .

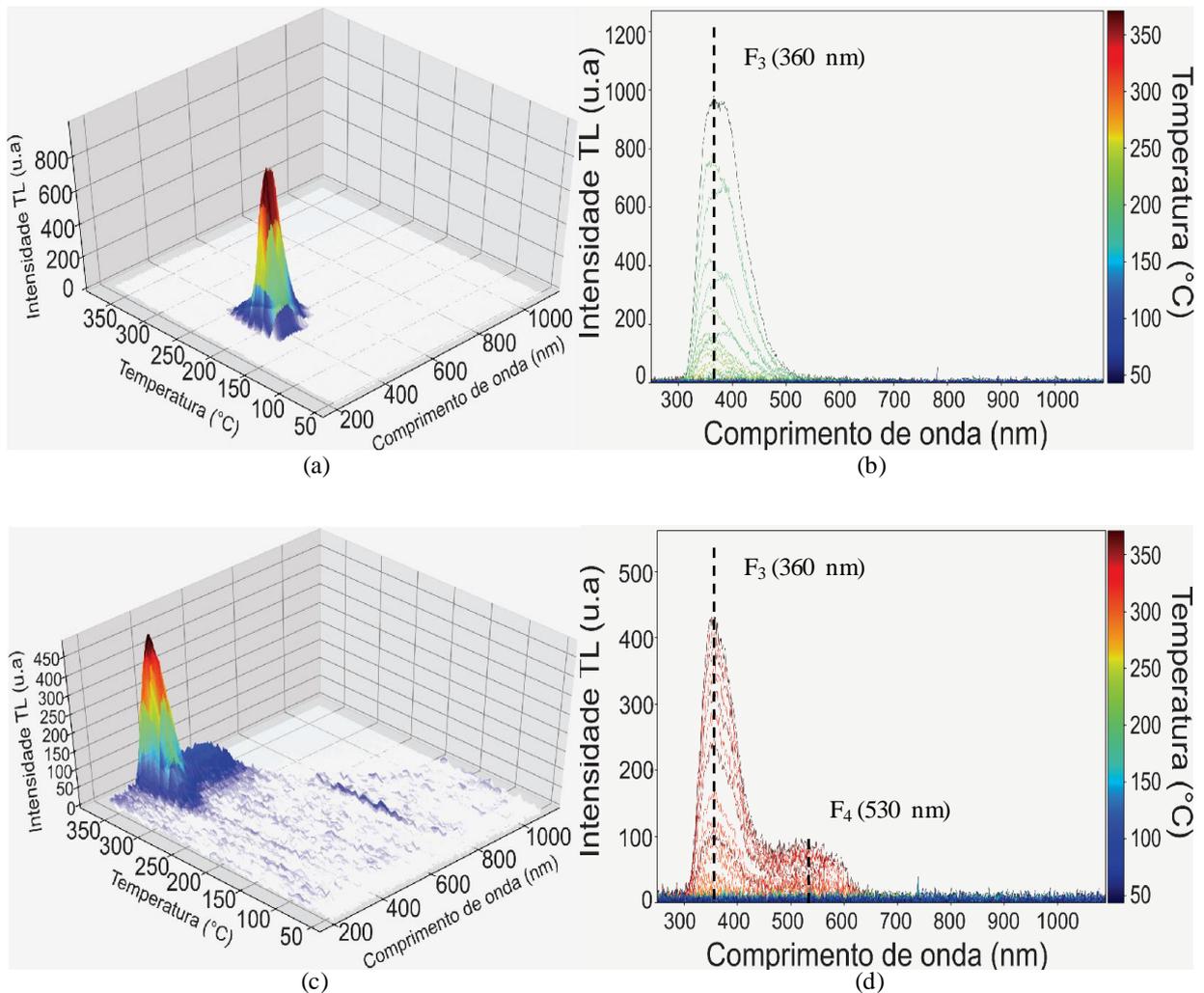
Paralelamente com o surgimento do pico B, é possível observar qualitativamente que o efeito da alta dose de radiação ionizante ocasiona um deslocamento da banda de absorção do espectro na faixa do UV de 230 para 262 nm. Observa-se ainda (Figura 39) o aparecimento de bandas de absorção na faixa visível do espectro a 370, 413, 460 e 510 nm. Isto sugere que a radiação provoca intercâmbio de transições entre os centros de defeitos. Esse intercâmbio de transições também pode ser observado quando ocorre uma diminuição da intensidade do sinal RPE associado ao  $\text{Cu}^{2+}$ , simultaneamente, com aparecimento do sinal  $\text{Mg}^{2+}$  e sinal 3. Ou seja, essas evidências experimentais, indicam que a radiação cria, desloca e/ou reorganiza centros de defeitos relativos aos íons substitucionais de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  na estrutura cristalina do LiF. Outra medida que mostrou essas modificações é aquela do espectro de emissão TL. Na Figura 44 são apresentados os principais resultados das medidas dos espectros de emissão TL do MCP-N pulverizado.

Nas Figuras 44(a) e (b) são apresentados os espectros de emissão TL do MCP-N irradiado com 1 kGy sem tratamento térmico e nas Figuras 44(c) e (d) os espectros de emissão TL do MCP-N de alíquota irradiada com 500 kGy e tratada termicamente a 400 °C. Nas Figuras 44(a) e 44(c) são observados os picos A e B respectivamente. Como demonstrado na Figura 41 o pico A ocorre a ~210 °C e o pico B entre 400 a 440 °C. Observando as Figuras 44(b) e 44(d), pode-se notar que os picos de intensidade TL ocorrem no mesmo comprimento de onda ~360 nm. Esse resultados está compatível com os valores encontrados por Gieszczyk et al. (2013). Na Figura 44(d) observa-se uma emissão TL de menor intensidade na faixa de ~530 nm; igualmente observado por Gieszczyk et al. (2013). Os autores relacionam que a quantidade de energia (radiação) depositada no MCP-N ativa centros de recombinação adicionais. Logo, a ocorrência de banda relacionada a estes centros adicionais pode estar associada à elevada temperatura de leitura.

Portanto, como proposto por Gieszczyk e colaboradores (2013), e observado neste trabalho, podemos concluir que, as impurezas responsáveis pelos centros de recombinação que dão origem aos picos A e B são as mesmas, independente da dose de radiação gama e da temperatura onde ocorre o pico TL, o caminho relacionado ao processo de recombinação

destes picos são os mesmos. Isso está de acordo com as medidas RPE que mostram a presença de poucos defeitos paramagnéticos na estrutura do MCP-N.

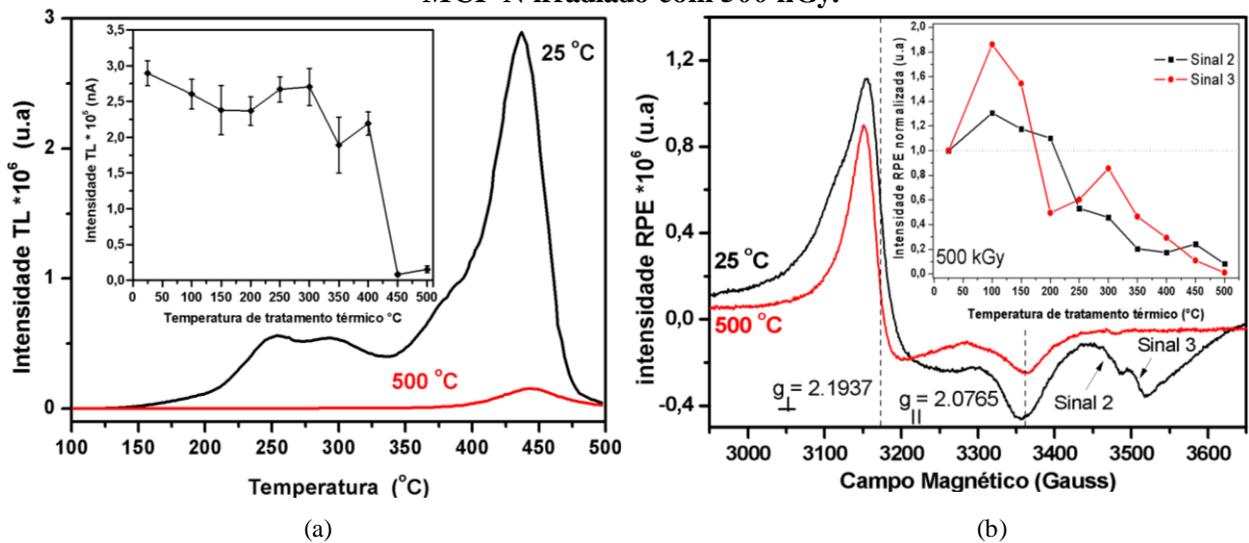
**Figura 44 – Espectros de emissão TL do MCP-N irradiado com raios gama do  $^{60}\text{Co}$ . (a) e (b) alíquota irradiada com 1 kGy sem tratamento térmico; (c) e (d) alíquota irradiada com 500 kGy e tratada termicamente a 400°C.**



Os diversos tratamentos térmicos realizados permitiram contribuir para estabelecer uma relação dos centros de defeitos gerados pela radiação com os dopantes do MCP-N. A Figura 45 apresenta medidas de intensidade TL e espectroscopia RPE, em alíquota irradiada com dose de 500 kGy não tratadas termicamente e tratadas a 500 °C. Observou-se que nesta temperatura o tratamento destruiu parte dos centros relacionados ao pico B. A Figura 45(a), aponta uma eliminação dos picos TL, abaixo da temperatura de 375 °C, seguida de redução da intensidade do pico a ~440 °C. No detalhe da Figura 45(a) é possível observar o quanto a temperatura de tratamento reduz a intensidade do pico B para dose de 500 kGy. A

temperatura de tratamento (500 °C) alterou significativamente os sinais RPE (Figura 45(b)) reduzindo parte dos centros de defeitos relacionados com  $\text{Cu}^{2+}$ ; ocorre também uma redução na intensidade do sinal do  $\text{Mg}^{2+}$ , detalhe da (Figura 45(b)), seguida de eliminação do sinal 3. Portanto, com base nas medidas de RPE, o tratamento térmico a 500 °C destruiu parte considerável dos centros de defeitos gerados pela radiação, o que pode ter causado uma mudança nas transições localizadas entre os estados excitados.

**Figura 45 – Efeito da temperatura de tratamento térmico na resposta TL e no sinal RPE do MCP-N irradiado com 500 kGy.**



O efeito da temperatura pode deslocar, criar e/ou destruir centros de defeitos na estrutura cristalina do LiF. Enquanto que com o tratamento térmico ocorre o esvaziamento progressivo das armadilhas mais rasas (<energia térmica) para as mais profundas (>energia térmica), a irradiação, com doses cada vez maiores causa a saturação dessas armadilhas mais rasas com a banda de condução e, simultaneamente, o surgimento de armadilhas mais profundas.

Acredita-se que o efeito combinado dose e tratamento térmico criam defeitos e os desloca para posições intersticiais na estrutura cristalina do LiF. A mudança desses centros de defeitos dentro da estrutura do MCP-N ocasiona o deslocamento (efeito altas doses de radiação) do pico B, e pode explicar o problema dos valores elevados da energia de ativação (4,47 eV) e do alto valor do fator de frequência ( $5,6 \times 10^{28} \text{ s}^{-1}$ ) observados por Bilski et al. (2008); bem como o isolamento do pico B (efeito tratamento térmico). Uma possível explicação para este fenômeno é formação e interação de um grupo de armadilhas (clusters) correlacionadas com os centros de recombinação e dentro do próprio cluster ocorre um intercâmbio de transições de elétrons.

#### 4.4.2 Origem do pico B

O efeito das altas doses de radiação gama no MCP-N é o fator preponderante na formação de centros metaestáveis, ocasionando transições internas e conseqüentemente em deslocamento do pico B. Esse deslocamento pode estar associado à interação entre os clusters (grupos de armadilhas correlacionadas aos centros de recombinação). Dentro do cluster, por sua vez, ocorre um processo de transição semi-localizadas de cargas (efeito da alta dose de radiação), em que uma porcentagem dessas cargas deixa seus íons iniciais ocupando centros metaestáveis na vizinhança de outros íons (MANDOWSKI, 2006 e 2008).

O comportamento das curvas TL em função do aumento da dose pode ser descrito como uma relação entre o preenchimento e destruição de armadilhas rasas e o surgimento de armadilhas mais profundas. Desse modo, para doses  $\leq 1$  kGy o número de armadilhas vazias é maior do que a de portadores de cargas. Quando a dose é  $\geq 30$  kGy, armadilhas mais profundas são criadas e paralelamente, ocorre uma saturação das armadilhas rasas (BILSKI et al. 2008). O cluster é gerado pelos dopantes (impurezas) existentes no cristal. A interação entre esses clusters, em função da radiação, pode ser observada nos espectros RPE, quando a intensidade do sinal 1 diminui e a intensidade dos sinais 2 e 3 aumentam. Esses intercâmbios de transições semi-localizadas ocorrem deslocando um percentual de portadores de cargas do íon  $\text{Cu}^{2+}$  para próximo da vizinhança dos íons de  $\text{Mg}^{2+}$ . Portanto, o modelo proposto por Mandowski, (2002) e (2006), em que ocorre um processo de transição de cargas, em níveis metaestáveis, semi-localizados que deixam os íons de origem para ocupar outros centros dentro do próprio cluster, em medida TL, pode explicar o mecanismo TL que dá origem ao pico B no MCP-N. Um comportamento semelhante ao do pico B no MCP-N, foi observado no quartzo natural por Sawakuchi e Okuno (2004), posteriormente por Souza et al. (2010) e Guzzo et al. (2011) que empregaram altas doses de radiação para sensibilizar o pico TL medidos a altas temperaturas no quartzo natural.

## 5 CONCLUSÃO

A amostra em pó de MCP-N procedente do IFJ – Polônia possui em sua forma natural (não irradiada) um sinal RPE característico de centros de defeitos paramagnéticos associados aos íons  $\text{Cu}^{2+}$ , cujos valores dos fatores espectroscópicos são  $g_{\perp} = 2,1937$  e  $g_{\parallel} = 2,0765$ . Este sinal também ocorre em amostras irradiadas com raios gama do  $^{60}\text{Co}$ , porém com menor intensidade para doses  $>100$  kGy.

O sinal RPE associado aos íons  $\text{Cu}^{2+}$  só pode ser observado quando houver a presença de íons de  $\text{P}^{5+}$  na estrutura do LiF. A existência e a alta intensidade deste sinal podem indicar que os íons de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{P}^{5+}$  geram centros paramagnéticos no LiF independentemente da amostra ter sido irradiada ou não. A alta dose de radiação gama ( $\geq 100$  kGy) mantém a alta intensidade do sinal do  $\text{Cu}^{2+}$  e cria dois novos centros de defeitos paramagnéticos, um sinal com fator  $g = 2,0057$  associado ao  $\text{Mg}^{2+}$ , e outro denominado sinal 3 com fator  $g = 1,9888$ . O aparecimento destes novos sinais está relacionado com as bandas de absorção óptica que ocorrem a 370, 413, 460 e 510 nm do espectro UV-Vis. O efeito combinado da alta dose radiação ionizante com os diferentes tratamentos térmicos realizados nas alíquotas causou uma pequena variação na intensidade do sinal do  $\text{Cu}^{2+}$  e uma variação significativa no sinal do  $\text{Mg}^{2+}$  e do sinal 3. Essas variações na intensidade no espectro RPE pode ser um indicativo de que a radiação esteja criando um agregado (cluster) de armadilhas. O surgimento de novos centros de defeitos paramagnéticos e a interação entre estes centros em função das altas doses radiação e/ou tratamentos térmicos, sugere um mecanismo de intercâmbio de transições de elétrons dos íons dentro do próprio cluster. Portanto, sugere-se que trabalhos futuros esclareçam o processo de deslocalização de cargas entre íons dentro do próprio *cluster*.

A coexistência dos três centros paramagnéticos é condição necessária para ocorrência do pico B. A mudança do pico TL para temperatura mais elevadas com o aumento da dose  $\geq 100$  kGy pode estar relacionada com a saturação seguida de destruição de parte das armadilhas referentes ao pico dosimétrico. Paralelamente, são formados centros de defeitos que atuaram como armadilhas competidoras mais profundas. Existe uma divergência entre o modelo TL descrito pela cinética de primeira ordem, referente ao pico dosimétrico, com o modelo TL referente ao pico B. Portanto, a coexistência dos três sinais RPE com o deslocamento da curva TL para temperaturas mais elevadas, em função das altas doses de radiação, apontam para um mecanismo TL no qual ocorre um intercâmbios de transições semi-localizadas de um percentual dos portadores de carga de um grande sistema de *clusters*

de defeitos gerados dando origem aos centros  $\text{Cu}^{2+}$ , P e F cercados por dipolos Mg-Livac no detector MCP-N.

Os resultados de RPE e TL sugerem que o início do pico B estejam condicionado à presença dos centros de defeitos responsáveis pelos sinais 2 e 3, ou seja, a presença do centro relacionado com  $\text{Cu}^{2+}$  é necessário, mas não condição suficiente para ocorrência do pico B. Tratamentos térmicos a 450 e 500 °C alteram significativamente as intensidades dos sinais RPE e TL. Este comportamento é especialmente observado para a alíquota irradiada com 500 kGy, onde a fraca intensidade do pico B coincide com a baixa intensidade do sinal 2 e a ausência do sinal 3. O efeito progressivo do tratamento térmico nas intensidades dos sinais RPE indicam que é necessário um nível limiar para os sinais 2 e 3 para existência do pico B. O tratamento a 450 °C elimina os centros  $\text{F}_4$ ,  $\text{F}_3^+$ ,  $\text{F}_2$  e  $\text{F}_3$  e intensifica a banda de absorção centrada em 262 nm, na faixa do UV, devolvendo ao material a coloração natural. Portanto, acredita-se que a temperatura de tratamento reorganiza e/ou destrói os centros de defeitos na estrutura cristalina, modificando o sistema de transições semi localizadas. Sugere-se que trabalhos futuros esclareçam de forma mais detalhada o efeito da temperatura nos centros de defeitos.

Desta forma, conclui-se que o modelo de transições semi localizadas em *clusters*; apresentado como sendo uma possível explicação para o deslocamento do pico B pode explicar o problema dos valores elevados da energia de ativação e do alto valor do fator de frequência. Dentre os procedimentos investigados e analisados conjuntamente, e baseados na literatura, é possível concluir que o  $\text{P}^{5+}$  desempenha um papel duplo na estrutura do MCP-N: (i) ativador do  $\text{Cu}^{2+}$ , esta hipótese torna-se possível quando a banda de absorção centrada em 230 nm (MCP-N não irradiado) se desloque para a banda de 262 nm (MCP-N irradiado); e (ii) foram observados à presença de poucos centros de defeitos na estrutura devido o caminho pelo qual ocorre o processo de emissão TL dos picos A e B serem os mesmo; portanto, os centros de recombinação no cristal ocorrem no sítio de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{P}^{5+}$  e Centros F pertencentes ao mesmo grande cluster.

## REFERÊNCIAS

ALMAZ OPTICS. E-mail: [mail@almazoptics.com](mailto:mail@almazoptics.com), Chadsford, EUA. Disponível em <<http://www.almazoptics.com/LiF.htm>> Acesso em: 25 fev. 2016.

ASHCROFT, N. W. MERMIN, N. D. 1976. **Solid State physics**. Cornell University, EUA.

ASFORA V. K. **Contribuição metodológica para datação de seixos e sedimentos integrando termoluminescência, espectroscopia RPE e luminescência opticamente estimulada**. 2014 Tese (Doutorado) – Departamento de Energia nuclear, Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco

BALDACCHINI, G., DAVIDSON, A. T., KALINOV, V.S., KOZAKIEWICZ, A. G., MONTEREALI, R. M., MICHELATTI, E., VOITOVICH, A. P. Thermoluminescence of pure LiF Crystal and color centers. **Jour. of Luminesc.** 122. 371 – 373. 2007

BILSKI, P. Lithium fluoride: from LiF:Mg,Ti to LiF:Mg,Cu,P. **Radiat. Prot. Dosim.** 100, 196 - 206. 2002.

BILSKI P., BUDZANOWSKI M. and OLKO P. Dependence of LiF:Mg,Cu,P (MCP-N) glow curve structure on dopant composition and thermal treatment. **Radiat. Prot. Dosim.** 69, 187-198. 1997.

BILSKI, P., OBRYK, B., OLKO, P., MANDOWSKA, E., MANDOWSKI, A., KIM, J.I. Characteristics of LiF:Mg,Cu,P thermoluminescence at ultra-high dose range. **Radiat. Meas.** 43, 315-318. 2008.

BILSKI, P., OBRYK, B., STUGLIK, Z. Behaviour of LiFMg,Cu,P and LiF,Mg,Ti thermoluminescent detectors for electron doses up to 1 MGy. **Radiat. Meas.** 45. 576 – 578. 2010.

BOS, A. J. J., MEIJVOGEL, BILSKI, P. and OLKO, P. **Radiat. Prot. Dosim.** 65. 199. 1996

BOS AJJ. High sensitivity thermoluminescence dosimetry. **Nucl. Instr. And Meth. in Phys. Res. B** 184. 3 – 28. 2001.

BOS, A. J. J. Theory of thermoluminescence. **Radiat. Meas.** 41. S45 - S56. 2007.

CALLISTER, W. D. **Ciências e Engenharia de Materiais**. Departament of Metallurgical Engineering, The University of Utah. EUA. Quinta edição. 2002.

CAMPOS LL. Termoluminescência de materiais e suas aplicações em dosimetria das radiações. **Cerâmica**. 44. 1 – 21. 1998.

CAN, N., KARALI, T., TOWNSEND, P. D., and YILDIZ, F. TL and EPR studies of Cu, Ag and P doped  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  phosphor. **J. Phys. D: Appl. Phys.** 39. 2038 – 2043. 2006.

CARINOU, E., BOZIARI, A., ASKOUNIS, P., MIKULIS, A., KAMENOPOULOU, V. Energy dependence of TLD 100 and MCP-N detectors. **Radiat. Meas.** 43. 599 – 602. 2008.

CHEN, R.; MCKEEVER, S. W. S. Theory of thermoluminescence and related phenomena. New Jersey: **World S. Cientific. Dosim.** 65. 199. 1997.

CHEN, T. C., STOEBE, T. G. Role of copper in  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$  thermoluminescent phosphors. **Radiat. Prot. Dosim.** 78. 101 – 106. 1999.

DeWERD, L. A., CAMERON, J. R., WU DA-KE, PAPINI, T., DAS, I. J. Characteristics of a new dosemeter material:  $\text{LiF(Mg,Cu,P)}$ . **Radiat. Prot. Dosim.** Vol. 6. 350 – 352. 1984.

FILHO, L. T. **Estudo de propriedades de luminescência, de ressonância paramagética eletrônica e de centro de cor da pumpelita e de sua correlação com defeitos pontuais**. 2010. Tese (doutorado) – Instituto de física. Universidade de São Paulo. São Paulo.

FURETTA, C. **Handbook of thermoluminescence**. New Jersey: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2003.

GIESZCZYK, W., BILSKI, P., OBRYK, B., OLKO, P. AND BOS, A.J.J. Measurements of high-temperature emission spectra of highly irradiated  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$  (MCP-N) TL detectors. **Radiat. Meas.** 56. 183 – 186. 2013

GOLCUK, K., ALTUN, A., GUNER, S., KUMRU, M., AKTAS, B. Thermal, vibrational and EPR studies of Cu(II) bromide *bis(p-methylaniline)* and *bis(m-methylaniline)* complexes. **Science Direct**. 60. 303 – 309. 2004.

GUNDURAO, T. K., MOHARIL, B. ESR study of phosphorus-related defects in irradiated  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$  and related phosphors. **Radiat. Meas.** 42. 35 – 42. 2007

GUZZO, P. L., SOUZA, L. B. F., KHOURY, H. J. Kinetic analysis of the 300°C TL peak in Solonópole natural quartz sensitized by heat and gamma radiation. **Radiat. Meas.** 46. 1421 – 1425. 2011.

HAGEN, W. R., **Biomelecular EPR Spectroscopy.** CRC Press – Taylor & Francis group. International Standard Book Number – 13. 2009.

HOROWITZ, Y. S. LiF:Mg,Ti versus LiF:Mg,Cu,P: The Competition Heats up. **Radiat. Prot. Dosim.** 47. 135 – 141. 1993.

HOROWITZ, Y. S. Theory thermoluminescence gamma dose response: the unified interaction model. **Nucl. Instrum. and Met. in Phys. Res. B.** v.184, p. 68-84, 2001.

HOROWITZ, Y. S., OSTER, L., BIDERMAN, S. AND EINAV, Y. Localized transitions in the thermoluminescence of LiF:Mg,Ti: potential for nanoscale dosimetry. **J. Phys. D: Appl. Phys.** 36. 446 – 459. 2003.

IKEYA, M. **New applications of electron spin resonance dating, dosimetry and microscopy.** World Scientific Publishing, 1993.

KIP, A. F., KITTEL, C, LEVY, R. A., AND PORTIS, A. M. Electronic Structure of F Centers: Hyperfine Interactions in Electron Spin Resonance. **Phys. Rev.** Vol. 91, Number 5. 1953.

KHOURY, H.J., GUZZO, P.L., BRITO, S.B., HAZIN, C.A Effect of high gamma dose on the sensitization of natural quartz using for thermoluminescence dosimetry. **Radiat. Effec. and Defc. in Sol.** 162. 101 – 107. 2007.

KHOURY, H.J., GUZZO, P.L., SOUZA, L.B.V., FARIAS, T.M.B., WATANABE, S. TL dosimetry of natural quartz sensitized by heat-treatment and high dose irradiation. **Radiat. Meas.** 42. 487 – 491. 2008.

KHOURY, H.J., OBRYK, B., BARROS, V.S., GUZZO, P.L., FERREIRA, C.G., BILSKI, P., OLKO, P., Response of TL lithium fluoride detectors (MTS) to high gamma radiation doses. **Radiat. Meas.** 46. 1778-1881. 2011.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics.** John Wiley & Sons, Inc., New York,Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore. Seventh edition. 1996.

KLEIN, C., DUTROW, B. **Manual de ciências dos materiais**. 23ª Edição, Universidade federal de Rio Grande do Sul, Bookman. 2012.

KUMAR, G. N. H. PARTHASARATHY, G., and LAKSHMANA RAO, J. Low-temperature electron paramagnetic resonance studies on natural calumetite from Khetri copper mine, Rajasthan, India. **Amer. Miner.** 96. 654 – 658. 2011.

MAMANI, N. F. C. **Propriedades de termoluminescência, de ressonância paramagnética eletrônica e de centros de cor de diopsídio**. Tese de doutorado. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2007.

MANDOWSKI, A. The theory of thermoluminescence with an Arbitrary spatial distribution of traps. **Radiat. Prot. Dosim.** 100. 115 – 118. 2002.

MANDOWSKI, A. Topology-dependent thermoluminescence kinetics. **Radiat. Prot. Dosim.** 119. 23 – 28. 2006.

MANDOWSKI, A. How to detect trap clusters systems? **Radiat. Meas.** 43. 167 – 170. 2008.

MANDOWSKI, A. Semi - localized transitions model - General formulation and classical limits. **Radiat. Meas.** 43. 199 – 202. 2008.

MARTA, M. C. **estudo por ressonância paramagnética eletrônica (rpe) em grãos e farináceos irradiados com  $^{60}\text{Co}$** . 1995 Dissertação (mestrado) – Instituto de pesquisa energéticas e nucleares (IPEN). Autarquia associada a Universidade de São Paulo – São Paulo.

MATINAGA, F. M. **Estudo da cinética e formação de agregados iônicos pela técnica de absorção de dois fótons**. Dissertação de mestrado. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1985.

McKEEVER SWS. 1985. **Thermoluminescence of solids**. Cambridge University Press.

McKEEVER S W S 1991 **J. Phys. D: Appl. Phys.** 24 988

McKEEVER S.W.S., MOSCOVITCH M., TOWNSEND P. D. Thermoluminescent dosimetry materials: properties and uses. **Kent: Nuclear Technology Publishing**, 1995.

MEIJVOGEL K., BOS A.J.J., BILSKI, P., OLKO, P. Thermoluminescence emission characteristics of LiF (Mg,Cu,P) with different dopant concentrations. **Radiat. Meas.** 4, 411 – 416. 1995.

MEIJVOGEL K. and BOS A.J.J. Influence of thermal treatments on glow curve and thermoluminescence emission spectra of LiF (Mg,Cu,P). **Radiat. Meas.** 24. 239 – 247. 1995.

MOSCOVITCH M., HOROWITZ, Y.S. Thermoluminescent materials for medical applications: LiF:Mg,Ti and LiF:Mg,Cu,P. **Radiat. Meas.** 41. S71 - S77. 2007

NASCIMENTO, S. R. V. **Dosimetria termoluminescente do quartzo natural de Solonópole (CE) para aplicação em radiodiagnóstico.** 2010 Dissertação (mestrado) – Departamento de energia nuclear. Universidade Federal de Pernambuco – Recife - Pernambuco.

NAKAJIMA, T., MURAYAMA, Y., MATSUZAWA, T. and KOYANO, A. Evelopment of a new highly sensitive LiF thermoluminescence dosimeter and its applications. **Nucl. Instrum. and meth.** 157. 155 – 162. 1978.

OBRYK, B., BILSKI, P., BUDZANOWSKI, M., FUERSTNER, M., GLASER, M., ILGNER, C., OLKO, P.,PAJOR, A., STUGLIK, Z. Development of a method for passive measurement of radiation doses at ultra-high dose range. **IEEE Trans. Nucl. Sci.** 56, 3759 – 3763. 2009.

OBRYK B., BILSKI P., GLASER M., FUERSTNER M., BUDZANOWSKI M., OLKO P., PAJOR A. The response of TL lithium fluoride detectors to 24 GeV/c protons for doses ranging up to 1 MGy. **Radiat. Meas.** 45. 643 – 645. 2010a

OBRYK B., GLASER M., MANDIC I., BILSKI P., OLKO P., SAS-BIENIARZ A. Response of various types of lithium fluoride MCP detectors to high and ultra-high thermal neutron doses. **Radiat. Meas.** 46. 1882 – 1885. 2011a

OBRYK, B., SKOWRONSKA, K., SAS-BIENIARZ, A., STOLARCZYK, L., BILSKI, P. High-dose high-temperature emission of LiF:Mg,Cu,P: thermally and radiation induced loss & recovery of its sensitivity. **Radiat. Meas.** 56. 171 – 178. 2013b

OBRYK B., KHOURY HJ., BARROS VS., GUZZO PL., FERREIRA CG., BILSKI P. On LiF:Mg,Cu,P and LiF:MgTi phosphors high & ultra-high dose features. **Radiat. Meas.** 71. 25 – 30. 2014

OLIVEIRA, G. M. **Simetria de moléculas e cristais: fundamentos da espectroscopia vibracional.** Bookman, 2009.

PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia**. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, 2000.

PUTNIS, A. **Introduction to mineral sciences**. Cambridge University Press, 1992.

REMY, K., SHOLOM, S., OBRYK, B. and McKEEVER, S.W.S. Optical absorption in LiF, LiF:Mg, LiF:Mg,Cu,P irradiated with high gamma and beta doses. **Radiat. Meas.** 1 – 5 2016.

SAWAKUCHI, G. O., OKUNO, E. Effects of gamma ray doses in quartz. **Science Direct. B** 218. 217 – 221. 2004.

SHINDE S. S., DHABEKAR B. S., GUNDU RAO T. K., and B C BHATT. Preparation, thermoluminescent and electron spin resonance characteristics of LiF:Mg,Cu,P phosphor **J. Phys. D: Appl. Phys.** 34. 2683 – 2689. 2001.

SOUZA, L. B. F. **Estudo da sensibilização da resposta termoluminescente do quartzo de Solonópole (CE) por tratamentos térmicos e altas doses de radiação gama**. 2008 Dissertação (mestrado) – Departamento de energia nuclear. Universidade Federal de Pernambuco – Recife - Pernambuco.

SUN, F., JIAO, L., WU, J., YANG, Z., YUAN, S., and DAI, G., X-ray diffraction and ESR studies on LiF:Mg,Cu,P phosphor. **Radiat. Prot. Dosim.** 51. 183 – 189. 1994.

WANG, Z., WANG, S., WU, F., CHEN, G., LI, Y., ZHA, Z. and ZH, J. Newly Developed Highly Sensitive LiF(Mg,Cu,P) TL Chips with High Signal-to-noise. **Radiat. Prot. Dosim.** 14(3), 223. 1986.

WANG, Z. M., QIN, D. D., ZHUANG, G. M., ZHA, Z., WANG, S. S., SHEN W. X., and CAI, G. G., Application of Thermoluminescence Dosimetry in the Exploration for Oil and Gas using the Chinese GR-200 LiF(Mg,Cu,P) TLD. **Radiat. Prot. Dosim.** 47(1-4), 323-326, 1993.

WEIL, J. A. BOLTON, J. R. **ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE: Elementary Theory and Practical Applications**. Segunda edição. 2007

WERTZ, J. E., and AUZINS, P. Crystal vacancy evidence from electron spin resonance. **Physical Review**. Vol 106, number 3 – 1957.

WERTZ, J. E. AUZINS, P. WEEKS, R. A. SILSBEE, R. H. Electron Spin Resonance of F Centers in Magnesium Oxide; Confirmation of the Spin of Magnesium-25. **Phys. Review.** Vol 107, number 6 – 1957.

VALKO, M., PELIKÁN, P., BILKUPIC, S., and MUZÚR, M. ESR spectra of copper (II) complexes in the solids. **Chem. Papers** 44, 805 – 813. 1990.

VAN VLACK, L. H., **PRINCÍPIOS DE CIÊNCIAS DOS MATERIAIS.** Décima terceira edição. Editora Edgar Blücher Ltda. 1970.

YOSHIMURA, E. M. **Agregação de defeitos e a termoluminescência do LiF:Mg,Ti.** Tese de doutorado. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1991.

YUKIHARA, E. G. **Desvendando a cor e a termoluminescência do topázio: um estudo dos defeitos e processos termicamente e opticamente estimulados no cristal natural.** 2001 Tese (Doutorado) – Instituto de Física. Universidade de São Paulo – São Paulo – São Paulo.

ZHA Z, WANG S, SHEN W, JHU J and CAI, G. **Radiat. Prot. Dosim.** 47-111 1993