



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS E  
NUCLEARES

MARIA THALITA SIQUEIRA DE MEDEIROS

**LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA DO FLUORETO DE CÁLCIO  
DOPADO COM TERRAS-RARAS E METAIS PRODUZIDOS POR MEIO DA  
SÍNTESE DE COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO**

Recife

2022

MARIA THALITA SIQUEIRA DE MEDEIROS

**LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA DO FLUORETO DE CÁLCIO  
DOPADO COM TERRAS-RARAS E METAIS PRODUZIDOS POR MEIO DA  
SÍNTESE DE COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Tecnologias Energéticas e Nucleares.

**Área de concentração:** Dosimetria e Instrumentação Nuclear.

**Orientador:** Prof. Dr. Vinícius Saito Monteiro de Barros.

**Coorientadora:** Profa. Dra. Viviane Khoury Asfora.

Recife

2022

Catálogo na fonte:  
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago, CRB-4 / 1267

M488I Medeiros, Maria Thalita Siqueira de.  
Luminescência opticamente estimulada do fluoreto de cálcio dopado com terras-raras e metais produzidos por meio da síntese de combustão em solução / Maria Thalita Siqueira de Medeiros. – 2022.  
103 f.: il., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Vinícius Saito Monteiro de Barros.  
Coorientadora: Profa. Dra. Viviane Khoury Asfora.  
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares. Recife, 2022.  
Inclui referências e apêndices.

1. Energia nuclear. 2. Fluorita. 3. Terras-raras. 4. Síntese por combustão. 5. Luminescência opticamente estimulada. 6. Termoluminescência. I. Barros, Vinícius Saito Monteiro de (Orientador). II. Asfora, Viviane Khoury (Coorientadora). III. Título.

UFPE

612.01448 CDD (22. ed.) BCTG/2022-286

MARIA THALITA SIQUEIRA DE MEDEIROS

**LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA DO FLUORETO DE CÁLCIO  
DOPADO COM TERRAS-RARAS E METAIS PRODUZIDOS POR MEIO DA  
SÍNTESE DE COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Tecnologias Energéticas e Nucleares. Área de concentração: Dosimetria e Instrumentação Nuclear.

Aprovada em: 08 / 04 /2022.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Vinícius Saito Monteiro de Barros (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Profa. Dra. Helen Jamil Khoury Asfora (Examinadora Interna)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Henry Socrates Lavallo Sullasi (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Profa. Dra. Raquel Aline Pessoa Oliveira (Examinadora Externa)  
Universidade Federal do Vale do São Francisco

---

Prof. Dr. Leonardo Bruno Ferreira de Souza (Examinador Externo)  
Universidade Católica de Pernambuco

Dedico este trabalho a mim mesma, por não ter desistido e por ter acreditado que eu chegaria até aqui.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço aos meus familiares mais próximos que acompanharam toda a minha jornada rumo à finalização deste trabalho, em especial ao meu esposo Bruno José, à minha mãe Sônia Amorim e a minha irmã Thaísa Medeiros pelo apoio e motivação.

Ao meu amigo Charles Nilton que me indicou o professor Dr. Vinícius quando eu estava mudando de linha de pesquisa e por todo apoio durante os estudos e experimentos.

Ao meu orientador professor Dr. Vinícius Saito por ter aceitado ser meu orientador.

À professora Dra. Viviane Asfora por ser minha coorientadora.

À professora Dra. Helen Khoury por me aceitar no seu grupo de pesquisas - GDOIN.

Aos amigos que fiz aqui no Grupo de Dosimetria e Instrumentação Nuclear (GDOIN-UFPE) que compartilharam comigo suas histórias de vida, de luta, de alegria e muito café.

Aos amigos do Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM-UFPE) pelas análises dos meus materiais e também por compartilharem seus conhecimentos comigo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro por meio da bolsa de doutorado.

Ao Programa de Pós Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares (Proten) por oferecer toda estrutura de que precisei para o meu desenvolvimento e aprendizado.

E não menos importante agradeço de todo o coração ao meu psicólogo Gabriel Mendes por ter cuidado de mim e ter me orientado bastante durante todo esse tempo.

“Você não pode esperar construir um mundo melhor sem melhorar os indivíduos. Para esse fim, cada um de nós deve trabalhar para o seu próprio aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, compartilhar uma responsabilidade geral por toda a humanidade” (CURIE, 1923, p. 167-168 *apud* VITORIO, 2021).

## RESUMO

O desenvolvimento de novas metodologias aplicadas à obtenção de materiais termoluminescentes (TL) ou opticamente estimuláveis (OSL) permite a fabricação de dosímetros para radiações ionizantes com características e aplicações específicas. Um exemplo disso são os sistemas de salvaguardas da Agência Internacional de Energia Atômica (*International Agency Energy Atomic* - IAEA) que são aprimorados todos os anos com o intuito de monitorar fontes radioativas e plantas de energia nuclear de vários países. Uma proposta em desenvolvimento é a utilização de dosímetros passivos constituídos de pares de materiais luminescentes com igual dependência energética e tempos de desvanecimento distintos para mensurar o período após a passagem de uma fonte radioativa em um determinado local, como um artefato nuclear. Portanto para este trabalho foram produzidos materiais luminescentes do fluoreto de cálcio dopados com terras-raras e codopados metais alcalinos por meio da síntese de combustão em solução, entre os quais, destacaram-se as respostas luminescentes do  $\text{CaF}_2:\text{Ce},\text{Al}$  e  $\text{CaF}_2:\text{Tb},\text{Li}$ . O efeito do dopante alumínio no  $\text{CaF}_2:\text{Ce}$  resultou num aumento da intensidade termoluminescente 6,5 vezes maior em relação a apenas o  $\text{CaF}_2:\text{Ce}$ ; e para a luminescência opticamente estimulada (OSL) com luz infravermelha (IRSL) houve ganho de 2,6 vezes e estimulado no azul (BSL), de 2,7 vezes. Foi também observado que o uso do lítio no  $\text{CaF}_2:\text{Tb}$  resultou em ganhos de intensidade TL foi 2,2 vezes maior em relação ao  $\text{CaF}_2:\text{Tb}$ , de 1,9 vezes para a IRSL e 1,5 vezes para a BSL. O desvanecimento do sinal à temperatura ambiente após as amostras terem sido expostas à radiação para o  $\text{CaF}_2:\text{Tb}0,2\%,\text{Li}0,1\%$  para o  $\text{CaF}_2:\text{Ce}0,2\%,\text{Al}0,1\%$  mostrou que o sinal reduz ao *background* após cerca de 12 h. As respostas IRSL em função da dose para os dois materiais apresentou linearidade com  $R^2$  de 0,9986 para o  $\text{CaF}_2:\text{Tb}0,2\%,\text{Li}0,1\%$  e  $R^2$  de 0,9997 para o  $\text{CaF}_2:\text{Ce}0,2\%,\text{Al}0,5\%$ , para uma faixa de dose de 0,1 a 10 mGy. A partir dos resultados, foi concluído que os materiais têm características desejáveis para serem aplicados em sistemas de cronômetro dosimétrico, contudo melhoramentos precisam ser feitos para que eles possam apresentar respostas para doses menores na ordem de  $\mu\text{Gy}$ .

**Palavras-chave:** fluorita; terras-raras; síntese por combustão; luminescência opticamente estimulada; termoluminescência.

## ABSTRACT

The development of new methodologies applied to obtain thermoluminescent (TL) or optically stimutable (OSL) materials allows the manufacture of dosimeters for ionizing radiation with specific characteristics and applications. An example of this is the safeguards systems of the International Atomic Energy Agency (IAEA) that are improved every year in order to monitor radioactive sources and nuclear power plants in several countries. A proposal under development is the use of passive dosimeters made up of pairs of luminescent materials with equal energy dependence and different fading times to measure the period after the passage of a radioactive source in a given location, such as a nuclear artifact. Therefore, for this work, luminescent materials of calcium fluoride doped with rare earths and codoped alkali metals were produced through the synthesis of combustion in solution, among which, the luminescent responses of CaF<sub>2</sub>:Ce,Al and CaF<sub>2</sub>:Tb,Li stood out, read. The aluminum dopant effect on CaF<sub>2</sub>:Ce resulted in a 6.5-fold increase in thermoluminescent intensity compared to CaF<sub>2</sub>:Ce alone; and for optically stimulated luminescence (OSL) with infrared light (IRSL) there was a 2.6-fold gain and a 2.7-fold gain in blue (BSL). It was also observed that the use of lithium in CaF<sub>2</sub>:Tb resulted in TL intensity gains that were 2.2-fold greater than that of CaF<sub>2</sub>:Tb, 1.9-fold for IRSL and 1.5-fold for BSL. The fading of the signal at room temperature after the samples were exposed to radiation for CaF<sub>2</sub>:Tb0.2%,Li0.1% for CaF<sub>2</sub>:Ce0.2%,Al0.1% showed that the signal reduces to the background after approx. of 12 h. The IRSL responses as a function of dose for the two materials showed linearity with R<sup>2</sup> of 0.9986 for CaF<sub>2</sub>:Tb0.2%,Li0.1% and R<sup>2</sup> of 0.9997 for CaF<sub>2</sub>:Ce0.2%,Al0.5%, for a dose range of 0.1 to 10 mGy. From the results, it was concluded that the materials have desirable characteristics to be applied in dosimetric timer systems, however improvements need to be made so that they can present responses to lower doses in the order of μGy.

**Keywords:** fluorite; rare earth elements; combustion synthesis; optically stimulated luminescence; thermoluminescence.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diferentes variedades de fluoritas em exibição no Museu Americano de História Natural em Nova Iorque. ....	18
Figura 2 - Estrutura cristalina do fluoreto de cálcio. ....	19
Figura 3 - Tipos de defeitos pontuais e seu efeito na rede cristalina. (a) defeito de vacância, (b) átomo intersticial, (c) átomo substitucional pequeno, (d) átomo substitucional grande, (e) defeito Frenkel (e) e (f) defeito Schottky. ....	22
Figura 4 - Estrutura cristalina da fluorita (a) e a mesma estrutura com defeito do tipo Frenkel onde o elétron está no lugar do íon fluoreto. ....	23
Figura 5 - Diagrama de Dieke com níveis de energia dos íons terras-raras até trivalentes $42.000\text{ cm}^{-1}$ . ....	25
Figura 6 - Esquema dos níveis de energia dos íons trivalentes dos lantanídeos. Em vermelho representa os níveis $4f^n$ e em azul os níveis $4f^{n-1}5d^1$ de suas configurações eletrônicas. ....	26
Figura 7 - Energias de transição 4f-5d permitidas pelo spin de energia mais baixa prevista para os íons lantanídeos trivalentes gasoso (livre) e para os íons divalentes juntamente com os valores experimentais para a primeira transição permitida por dipolo elétrico para os íons trivalente dopantes no $\text{CaF}_2$ e no $\text{LiYF}_4$ . A seta marcada indica o redshift D(A). ....	27
Figura 8 - Esquema de níveis de energia de íons divalentes e trivalentes dos lantanídeos no $\text{CaF}_2$ . ....	28
Figura 9 - Esquema do modelo simples de bandas de energia, mostrando alguns tipos de transições. (1) e (2) ionização; (3) e (4) aprisionamento de elétron e vacância, respectivamente; (5) e (6) liberação de elétron e vacância, respectivamente; (7) recombinação indireta e (8) recombinação direta. ....	30
Figura 10 - Processo de exposição à radiação ionizante e excitação óptica para leitura OSL em cristais. ....	33
Figura 11 - Espectros de emissão PL do $\text{CaF}_2$ (a) puro e dopado com (b) prata, (c) európio, (d) térbio, (e) cobre e (f) disprósio. ....	36

Figura 12 – Curvas TL do CaF <sub>2</sub> dopado com (a) európio, (b) disprósio, (c) térbio, (d) cobre e (e) prata, dose de 1 kGy expostos à radiação gama com fonte de céσιο-137.....	37
Figura 13 – Curva TL do CaF <sub>2</sub> :Dy expostos à radiação gama com fonte de céσιο-137 com diferentes doses. Na figura menor está o gráfico da intensidade TL em função da dose em Gy. ....	38
Figura 14 – Curvas TL do (a) TLD-200™ (CaF <sub>2</sub> :Dy) e do (b) CaF <sub>2</sub> :Tm,Ce expostos à radiação gama com fonte de céσιο-137 com dose de 5 Gy.....	39
Figura 15 – Respostas TL do CaF <sub>2</sub> :Tm,Ce em função do tempo de armazenamento das amostras após terem sido expostas à radiação gama do céσιο-137 com dose de 5 Gy. ....	40
Figura 16 - Média das respostas TL do CaF <sub>2</sub> :Tm,Ce para 10 ciclos sucessivos de zeramento, irradiação e leitura. ....	41
Figura 17 – Curvas TL do (□) CaF <sub>2</sub> :Ce <sub>0,4%</sub> ,Dy <sub>0,4%</sub> e do (○) do TLD-100 expostos à irradiação gama com fonte de <sup>60</sup> Co para dose de 1 Gy. ....	42
Figura 18 – Resposta TL em função da dose para amostras de CaF <sub>2</sub> :Ce <sub>0,4%</sub> ,Dy <sub>0,4%</sub> em (□) pó e (○) pastilhas. ....	42
Figura 19 – Intensidade relativa TL em função do tempo de armazenamento das amostras de CaF <sub>2</sub> :Ce <sub>0,4%</sub> ,Dy <sub>0,4%</sub> irradiadas com dose de 100 mGy. ....	43
Figura 20 - Difração de raios X (DRX) do CaF <sub>2</sub> , do CaF <sub>2</sub> :Ce <sub>0,5%</sub> , CaF <sub>2</sub> :Nd <sub>1,0%</sub> e CaF <sub>2</sub> :Ce <sub>0,5%</sub> ,Nd <sub>1,0%</sub> .....	44
Figura 21 - Curvas TL do CaF <sub>2</sub> :Ce <sub>1,0%</sub> para diferentes temperaturas de sinterização e expostas à irradiação beta com dose de 10 Gy. ....	45
Figura 22 - Variação da área do pico normalizada em função da variação da concentração do dopante cério no CaF <sub>2</sub> :Nd <sub>1,0%</sub> ,Ce <sub>x</sub> para dose de 10 Gy.....	46
Figura 23 - Curvas TL do CaF <sub>2</sub> :Nd <sub>1,0%</sub> ,Ce <sub>0,5%</sub> após serem expostos a irradiação beta (β) com fonte de <sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y com diferentes doses. ....	46
Figura 24 - Decaimento da intensidade BSL do CaF <sub>2</sub> :Tm exposto à radiação β com dose de 200 mGy. ....	48
Figura 25 - Curvas de decaimento (●) IRSL e (▲) BSL para o CaF <sub>2</sub> :Tm exposto à radiação β com dose de 200 mGy.....	49
Figura 26 - Curva resposta dose do CaF <sub>2</sub> :Tm para irradiação beta (◆) IRSL e (■) BSL.....	49

Figura 27 - Efeito da resposta BSL do CaF <sub>2</sub> :Ce para diferentes concentrações de Cério.....	50
Figura 28 – Intensidade relativa (●) IRSL e (●) BSL do CaF <sub>2</sub> :Ce em função da temperatura de sinterização.....	51
Figura 29 – Amostra do CaF <sub>2</sub> (a) em forma de gel e (b) após a combustão a 565 °C. ....	54
Figura 30 - Amostra de CaF <sub>2</sub> (a) em pó e (b) em formato de pastilhas com 6 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. ....	55
Figura 31 – Curva de eficiência das fotomultiplicadoras modelo H7360-0x de fabricação da Hamamatsu Photonics.....	56
Figura 32 – Curvas de transmitância dos pacotes de filtro da <i>Lexsyg Smart</i> sendo (-) o pacote “TL-380” usado para estimulação BSI e (-) o pacote “ <i>Wide-Band Blue</i> ” usado para estimulação IRSL. ....	57
Figura 33 - DRX das partículas (a) do fluoreto de cálcio, (b) do fluoreto de cálcio dopado com cério e (c) do fluoreto de cálcio dopado com cério e codopado com alumínio. ....	61
Figura 34 - Curvas TL do CaF <sub>2</sub> dopado com terras-raras com concentração do dopante a 0,2% mol, irradiados com fonte β com dose de 100mGy, sendo (a) com altas intensidades TL, (b) intensidades medianas e (c) intensidades baixas.....	62
Figura 35 – Espectros de emissão TL para o CaF <sub>2</sub> dopado com (a) cério, (b) disprósio, (c) neodímio e (d) térbio expostos à radiação gama de cobalto-60 com dose de 500 Gy. ....	64
Figura 36 – Espectro de emissão TL do CaF <sub>2</sub> :Tm irradiado com dose de 500 Gy exposto à fonte gama de cobalto-60. ....	65
Figura 37 – Áreas (a) IRSL e (b) BSL do CaF <sub>2</sub> dopado com terras-raras com concentração de 0,2 % em mol expostos à radiação β com dose de 100 mGy.....	66
Figura 38 – Rede cristalina do CaF <sub>2</sub> (a) puro e (b) com impureza. ....	67
Figura 39 - Curvas TL para o CaF <sub>2</sub> :Ce dopado com alumínio, cobre, lítio e prata para uma dose de 100mGy. ....	68
Figura 40 – Curvas BSL (a) e IRSL (b) para o CaF <sub>2</sub> :Ce dopado com alumínio, cobre, lítio e prata para uma dose de 100mGy. ....	69

Figura 41 – Curva TL (a), BSL (b) e IRSL (c) do CaF <sub>2</sub> :Dy dopado com alumínio, cobre, lítio e prata para uma dose de 100mGy. ....	70
Figura 42 - Curva TL (a), BSL (b) e IRSL (c) do CaF <sub>2</sub> :Pr dopado com alumínio, cobre, lítio e prata para uma dose de 100mGy. ....	72
Figura 43 - Curvas TL (a) e (b), BSL (c) e IRSL (d) do CaF <sub>2</sub> :Tb dopado com alumínio, cobre, lítio e prata para uma dose de 100mGy. ....	74
Figura 44 - Curva TL (a), BSL (b) e IRSL (c) do CaF <sub>2</sub> :Tm dopado com alumínio, cobre, lítio e prata para uma dose de 100mGy. ....	77
Figura 45 – Curvas TL do (-) CaF <sub>2</sub> :Tm <sub>0,2%</sub> ,Li <sub>2%</sub> e do (-) LiF:Mg,Li para uma dose de 100mGy.....	79
Figura 46 - Curva TL (a), BSL (b) e IRSL (c) do CaF <sub>2</sub> :Ce:Li para diferentes concentrações de lítio para uma dose de 100mGy. ....	80
Figura 47 - Curva TL (a), BSL (b) e IRSL (c) do CaF <sub>2</sub> :Ce:Al para diferentes concentrações de alumínio para uma dose de 100mGy. ....	82
Figura 48 - Curva TL (a), BSL (b) e IRSL (c) do CaF <sub>2</sub> :Tb:Li para diferentes concentrações de alumínio para uma dose de 100mGy. ....	84
Figura 49 - Curva OSL das pastilhas de sulfato de cálcio dopado com terras-raras em intervalos de um dia ao longo de uma semana (os resultados estão normalizados para o sinal OSL inicial adquiridos logo após a irradiação. ....	86
Figura 50 - Reprodutibilidade da resposta IRSL do CaF <sub>2</sub> :Tb <sub>0,2%</sub> :Li <sub>0,1%</sub> .....	87
Figura 51 - Reprodutibilidade da resposta IRSL do CaF <sub>2</sub> :Ce <sub>0,2%</sub> :Al <sub>0,5%</sub> . ....	88
Figura 52 - Áreas IRSL do (■)CaF <sub>2</sub> :Ce <sub>0,2%</sub> :Al <sub>0,5</sub> e do (●)CaF <sub>2</sub> :Tb <sub>0,2%</sub> :Li <sub>0,1%</sub> % do após diferentes tempos entre irradiação e leitura. ....	89
Figura 53 – Curva de resposta dose para o fluoreto de cálcio dopado com térbio e lítio.....	90
Figura 54 - Curva de resposta dose para o fluoreto de cálcio dopado com cério e alumínio.....	90

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Compostos mais utilizados para a preparação da síntese da combustão em solução .....	20
Tabela 2 - Dopantes de terras-raras utilizados para a síntese de combustão do $\text{CaF}_2:\text{X}$ .....	53
Tabela 3 - Metais escolhido para codopar o $\text{CaF}_2:\text{X}$ , seus respectivos raios iônicos e fórmula molecular dos seus nitratos. ....	67

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>18</b>
2.1	FLUORETO DE CÁLCIO .....	18
2.1.1	<b>Defeitos pontuais em cristais iônicos</b> .....	<b>21</b>
2.1.2	<b>Íons terras-raras</b> .....	<b>23</b>
2.2	PROPRIEDADES LUMINESCENTES DO FLUORETO DE CÁLCIO .....	29
2.2.1	<b>Termoluminescência</b> .....	<b>31</b>
2.2.2	<b>Luminescência Opticamente Estimulada</b> .....	<b>33</b>
2.2.3	<b>Caracterizações dosimétricas do CaF<sub>2</sub></b> .....	<b>34</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>52</b>
3.1	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO .....	52
3.1.1	<b>Síntese do CaF<sub>2</sub>:X</b> .....	<b>52</b>
3.1.2	<b>Difração de Raios X</b> .....	<b>55</b>
3.1.3	<b>Parâmetros de medidas OSL e TL do CaF<sub>2</sub>:X</b> .....	<b>55</b>
3.1.4	<b>Síntese do CaF<sub>2</sub>:X codopado com metais</b> .....	<b>57</b>
3.2	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOSIMÉTRICAS .....	58
3.2.1	<b>Reprodutibilidade</b> .....	<b>58</b>
3.2.2	<b>Curva da resposta em função da dose</b> .....	<b>58</b>
3.2.3	<b>Desvanecimento</b> .....	<b>59</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>60</b>
4.1	SÍNTESE DO CaF <sub>2</sub> DOPADO COM ÍONS TR <sup>3+</sup> .....	60
4.1.1	<b>Difração de Raios x</b> .....	<b>60</b>
4.1.2	<b>Análise TL e OSL do CaF<sub>2</sub> dopado com íons TR<sup>3+</sup></b> .....	<b>61</b>
4.2	ANÁLISE DAS RESPOSTAS LUMINESCENTES DO CaF <sub>2</sub> :X CODOPADO COM METAIS .....	67
4.2.1	<b>Cério</b> .....	<b>68</b>
4.2.2	<b>Disprósio</b> .....	<b>70</b>
4.2.3	<b>Praseodímio</b> .....	<b>71</b>
4.2.4	<b>Térbio</b> .....	<b>73</b>
4.2.5	<b>Túlio</b> .....	<b>76</b>
4.3	RESPOSTA IRSL DAS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DO CODOPANTE .....	79

4.3.1	Sinal luminescente do $\text{CaF}_2:\text{Ce}:\text{Li}$ em diferentes concentrações de lítio .....	79
4.3.2	Sinal luminescente do $\text{CaF}_2:\text{Ce}:\text{Al}$ em diferentes concentrações de alumínio .....	81
4.3.3	Sinal luminescente do $\text{CaF}_2:\text{Tb}:\text{Li}$ em diferentes concentrações de lítio .....	83
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOSIMÉTRICA.....	86
4.4.1	Reprodutibilidade .....	87
4.4.2	Fading.....	88
4.4.3	Curva de resposta em função da dose .....	89
5	CONCLUSÃO .....	91
	REFERÊNCIAS .....	92
	APÊNDICE A – CURVAS TL DO $\text{CaF}_2$ DOPADO COM $\text{TR}^{3+}$ .....	98
	APÊNDICE B – CURVAS IRSL DO $\text{CaF}_2$ DOPADO COM ÍONS $\text{TR}^{3+}$ .....	100
	APÊNDICE C – CURVAS BSL DO $\text{CaF}_2$ DOPADO COM ÍONS $\text{TR}^{3+}$ .....	102

## 1 INTRODUÇÃO

O fluoreto de cálcio apresenta uma estrutura cristalográfica com sítios intersticiais não preenchidos que facilitam a entrada de impurezas (e elementos adicionados como dopantes) que modificam suas propriedades. Em particular, como observou Haberlandt (1934; 1938), a fluorescência do fluoreto de cálcio é modificada com a presença dos íons trivalentes de terras-raras (TR<sup>3+</sup>).

Com uma escolha apropriada de material dopante e de concentração, o fluoreto de cálcio adquire propriedades de luminescência opticamente estimulada (OSL) ou DE termoluminescência (TL) o que traz um potencial de uso deste material para dosimetria das radiações ionizantes.

Materiais TL ou OSL são largamente empregados na dosimetria pessoal de indivíduos ocupacionalmente expostos e na dosimetria de pacientes submetidos a exames de radiodiagnóstico ou radioterapia (MOREIRA, 2019). Atualmente, há novas demandas para aplicações não convencionais como, por exemplo, o uso de dosímetros termoluminescentes com múltiplos picos, previamente irradiados, para medidas de temperatura onde não são possíveis o uso de fios ou sondas (YUKIHARA et al., 2015). Outra recente aplicação para dosímetros luminescentes construídos sob medida (*taylor-made materials*) foi recentemente proposta por D'Errico et al. (2019) em cooperação com o Grupo de Dosimetria e Instrumentação Nuclear do Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco (GDOIN-DEN-UFPE) (MEDEIROS et al., 2020). Os autores sugeriram o uso da dosimetria TL/OSL para serem empregados em aplicações de salvaguardas nucleares que têm o intuito de garantir o uso seguro de fontes radioativas e assegurar o monitoramento dos locais onde elas estão armazenadas (IAEA, 2017). A vantagem da utilização de dosímetros passivos para este fim é que no caso de uma queda de energia intencional ou da rede de internet, a detecção não seria interrompida e ainda possibilitaria conhecer se a fonte passou pelo sistema detector e em qual período isso ocorreu, constituindo um cronômetro dosimétrico à prova de burla (*tamper-proof*). Para esse fim, são necessários pares de materiais luminescentes com mesmo número atômico efetivo ( $Z_{ef}$ ), porém com diferentes taxas de desvanecimento do sinal a temperatura ambiente e um algoritmo da razão entre estas leituras, pois assim seria possível detectar o tempo decorrido após o

trânsito de uma fonte radioativa (um artefato nuclear por exemplo) pelo local onde eles estivessem instalados.

São poucos os trabalhos que investigam o uso do  $\text{CaF}_2$  dopado com terras-raras e codopado com metais utilizando OSL para fins dosimétricos bem como avaliações que viabilizem o uso destes materiais para serem incorporados nos protocolos de segurança da IAEA como cronômetros dosimétricos.

O objetivo deste trabalho foi, portanto, sintetizar o  $\text{CaF}_2$  dopado com íons ( $\text{TR}^{3+}$ ) e metais por meio da síntese de combustão em solução (SCS). Este estudo servirá não só de proposta para o uso do  $\text{CaF}_2$  em novas aplicações como de cronômetros dosimétricos, como também servirá de base para desenvolvimento de uma metodologia para produção de novos materiais dosimétricos com a dopagem de múltiplos materiais na matriz do fluoreto de cálcio.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção serão abordadas as características do fluoreto de cálcio e dos íons terras-raras, suas propriedades luminescentes, os efeitos da termoluminescência e da luminescência opticamente estimulada.

### 2.1 FLUORETO DE CÁLCIO

A fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) é um mineral frequentemente encontrado em vários tipos de depósitos minerais, principalmente naqueles de origem hidrotermal, mas também pode ter origem em rochas pegmatíticas e magmáticas. Ele é utilizado em uma ampla variedade de processos químicos, metalúrgicos e cerâmicos, sendo a principal fonte comercial de flúor (O'DONOGHUE, 2006).

Ela ocorre naturalmente em uma ampla variedade de cores como amarelo, azul, verde, violeta, roxo, preto azulado, marrom, incolor, ocasionalmente rosa e vermelho e às vezes iridescente e além disso, sua fluorescência marcada deu nome ao fenômeno. Na Figura 1 são apresentadas variedades de fluoritas que estão em exibição no Museu Americano de História Natural no estado de Nova Iorque nos Estados Unidos (NALDRETT; LACHAINE; NALDRETT, 1987).

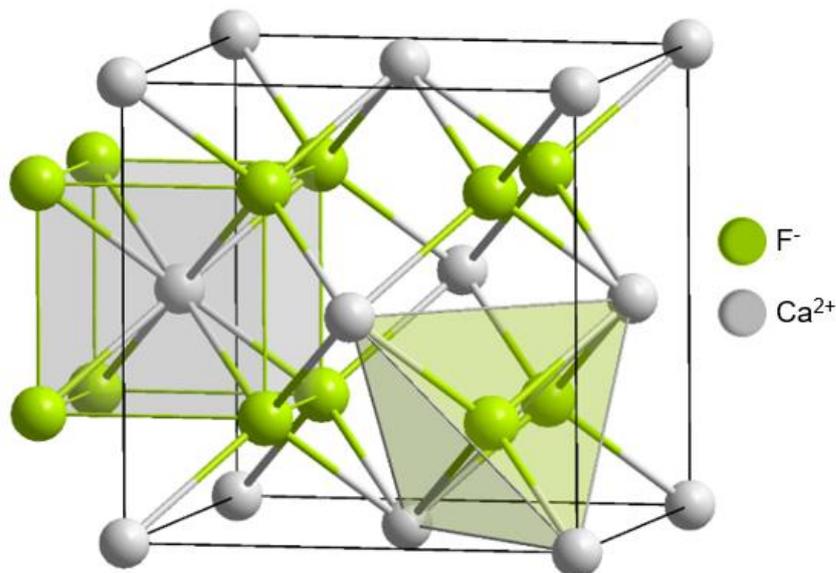
Figura 1 – Diferentes variedades de fluoritas em exibição no Museu Americano de História Natural em Nova Iorque.



Fonte: Geckzilla (2006).

A Figura 2 mostra a estrutura cristalina do  $\text{CaF}_2$  na qual cada íon de  $\text{Ca}^{2+}$  está coordenado por oito íons de  $\text{F}^-$  em coordenação cúbica, e cada  $\text{F}^-$  está coordenado por quatro íons de  $\text{Ca}^{2+}$  nos vértices de um tetraedro. A coordenação cúbica do íon  $\text{F}^-$  em torno de um íon de  $\text{Ca}^{2+}$  central ocorre devido a relação  $r_o/r_a$  que é de aproximadamente 0,75. Esses poliedros de coordenação cúbica somente compartilham arestas e este arranjo permite que haja o máximo de separação entre os cátions de cálcio. Como o cátion A tem o dobro da carga do ânion X, a quantidade de ânions na estrutura deverá ser o dobro do número de cátions para que exista neutralidade eletroestática. Com isso a fórmula genérica resultante é o  $\text{AX}_2$  e este tipo de estrutura é adotado por muitos haletos e óxidos como fluoreto de estrôncio ( $\text{SrF}_2$ ), fluoreto de bário ( $\text{BaF}_2$ ), óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ), uranimita ( $\text{UO}_2$ ) entre outros (KLEIN, DUTROW, 2009).

Figura 2 - Estrutura cristalina do fluoreto de cálcio.



Fonte: State Solid (2020)

As rotas mais comuns de obtenção do  $\text{CaF}_2$  são o método sol-gel (ZHOU et al., 2007), coprecipitação (ZHI et al., 2011), hidrotérmico (ZAHEDIFAR; SADEGHUI, 2012), síntese líquida (NANDIYANTO et al., 2011) e a síntese por combustão em solução (SCS) (VASCONCELOS, 2015). A SCS é detalhada no próximo tópico por ter sido a técnica empregada neste trabalho para obtenção da fluorita sintética.

A síntese de combustão em solução (SCS) surgiu em meados dos anos 1980 como uma técnica incomum para síntese de nanomateriais e a base para a técnica da SCS está nos conceitos termodinâmicos utilizados no campo dos propulsores e explosivos. Existem vários parâmetros que influenciam a reação como o tipo do combustível, a relação combustível-oxidante, o uso de oxidante em excesso, a temperatura de ignição e a quantidade de água inicialmente presente na reação (ALVES; BERGMANN; BERUTTI, 2013).

A reação de SCS pode ser classificada de acordo com a composição química do combustível, do agente oxidante e do solvente conforme a Tabela 1. Estes compostos são fontes de carbono e hidrogênio e em muitos casos formam complexos com íons metálicos, facilitando a mistura homogênea de cátions em soluções ou géis. O combustível ideal deverá ter alta solubilidade no solvente e baixas temperaturas de decomposição (abaixo de 400 °C), não produzir massa residual, ser compatível com nitratos metálicos (reação não explosiva) e ser de fácil produção (VARNA et al., 2016).

Tabela 1 – Compostos mais utilizados para a preparação da síntese da combustão em solução

<b>Agente oxidante</b>	<b>Combustível</b>	<b>Solvente</b>
<b>Nitratos metálicos ou</b>	Ureia (CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O)	Água
<b>Nitratos hidratados</b>	Glicina (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> )	Hidrocarbonetos:
Me <sup>v</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>v</sub> .nH <sub>2</sub> O	Sacarose (C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> )	Querosene
<b>v – valência metálica</b>	Glicose (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> )	Benzeno (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )
	Ácido cítrico (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> )	
Nitrato de amônio	Combustíveis à base de	Álcoois:
(NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> )	hidrazina:	Etanol (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)
	Carbohidrazida (CH <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O)	Metanol (CH <sub>4</sub> O)
	Oxalildihidrazida	Álcool furfurílico (C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> )
	(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )	
Ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> )	Hexametilenotetramina	2-metoxietanol (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )
	(C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> )	Formaldeído (CH <sub>2</sub> O)
	Acetilacetona (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )	

Fonte: Adaptado de Varna et al. (2016).

Durante a formação de um cristal natural ou sintético, ele poderá apresentar uma variedade de defeitos ou imperfeições das quais muitas das suas propriedades são profundamente sensíveis a essas imperfeições. A classificação de imperfeições cristalinas é feita frequentemente de acordo com a geometria ou dimensionalidade do defeito. Existem vários tipos de imperfeições, dentre os quais os mais relevantes para a luminescência são os defeitos pontuais (KLEIN, DUTROW, 2009).

O defeito pontual de vacância se dá pela falta de um átomo na estrutura cristalina. As vacâncias podem surgir durante a solidificação como resultado de perturbações locais durante o crescimento dos cristais ou podem ser criadas pelo rearranjo dos átomos de um cristal devido à mobilidade atômica. A presença de vacâncias num cristal aumenta a sua entropia. O número de lacunas,  $N_v$ , para dada uma quantidade de material é em função da temperatura de acordo com a Equação 1 (CALLISTER, 2002).

$$N_v = N \cdot \exp\left(-\frac{Q_v}{k.T}\right) \quad (1)$$

Onde,  $N$  é o número de átomos por  $\text{cm}^3$ ,  $Q_v$  é a energia necessária para produzir um mol de vacâncias,  $K$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura em Kelvin.

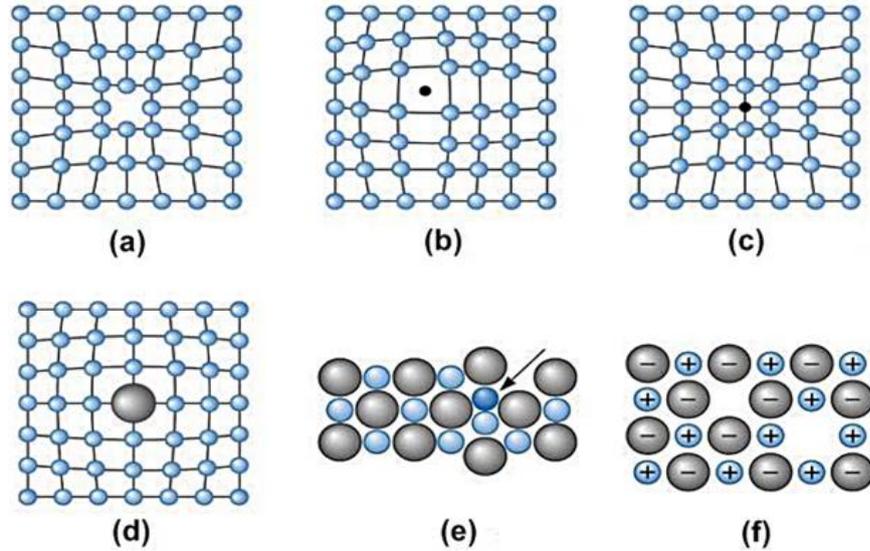
### 2.1.1 Defeitos pontuais em cristais iônicos

Em estruturas cristalinas existem espaços vazios entre os átomos da rede que quando são ocupados por átomos ou íons menores do que aqueles que compõe o cristal provocam desvios ou distorções na distância interatômica. Estes tipos de defeitos são chamados de defeitos intersticiais. Já os defeitos substitucionais ocorrem quando um átomo da rede cristalina é substituído por outro de tamanho diferente, porém próximos ao da matriz (CALLISTER, 2002).

Em cristais iônicos, os defeitos pontuais são mais complexos por ser necessário manter a neutralidade elétrica. Quando faltam dois íons de cargas opostas surge uma bilacuna cátion-ânion que é denominado de defeito de Shottky. Porém se um cátion se move para um interstício, é criado uma lacuna catiônica no local onde o íon se encontrava. A este par composto por uma lacuna catiônica e um

cátion intersticial é denominado de defeito Frenkel. Na Figura 3 estão ilustrados os defeitos numa estrutura cristalina (CALLISTER, 2002).

Figura 3 – Tipos de defeitos pontuais e seu efeito na rede cristalina. (a) defeito de vacância, (b) átomo intersticial, (c) átomo substitucional pequeno, (d) átomo substitucional grande, (e) defeito Frenkel (e) e (f) defeito Schottky.



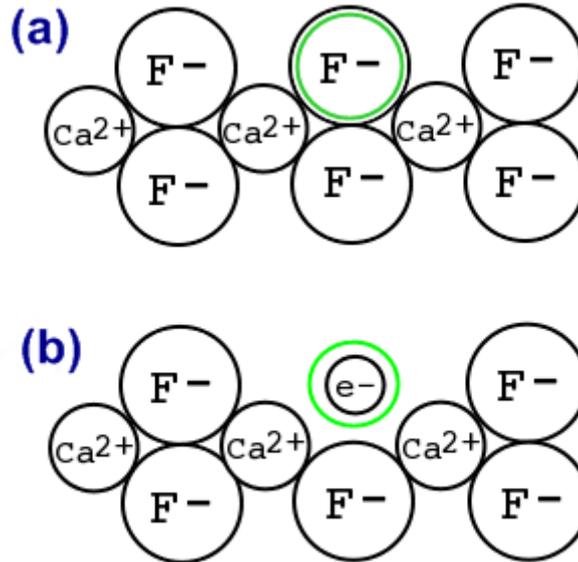
Fonte: Grandini (2006).

Os cristais halogenetos<sup>1</sup> alcalinos não apresentam cor na região visível do espectro. Eles podem apresentar coloração pelo processo de dopagem, pela introdução de íons metálico, por eletrólise ou pelo efeito das radiações ionizantes. O centro de cor mais simples é o centro F (do alemão *Farbe* que significa cor). Ele corresponde à uma lacuna de íon negativo com um elétron ligado na vacância.

O mecanismo de coloração na fluorita púrpura é conhecido como sendo resultado de defeitos do tipo Frenkel em sua sua estrutura. Tais defeitos, na cadeia de íons de  $F^-$ , podem ser resultados de: (1) radiação de alta energia que deslocou o  $F^-$  da sua posição usual para outra posição, (2) do crescimento da fluorita em um ambiente químico com excesso de cálcio ou, (3) da remoção de algum íon fluoreto do cristal pela aplicação de um campo elétrico (NASSAU, 2001). Na Figura 4 é mostrado (a) a estrutura cristalina do  $CaF_2$  e (b) esse mesmo cristal com um elétron substituindo o íon fluoreto.

<sup>1</sup> Cristais halogenetos são minerais que possuem como ânion principal os íons halogênios  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $F^-$  e  $I^-$  e de acordo com o ânion predominante, os minerais deste grupo podem ser subdivididos em: fluoretos, cloretos, brometos e iodetos.

Figura 4 - Estrutura cristalina da fluorita (a) e a mesma estrutura com defeito do tipo Frenkel onde o elétron está no lugar do íon fluoreto.



Fonte: Adaptado de Nassau (2001).

Os íons  $TR^{3+}$  têm dimensões similares ao dos íons  $Ca^{2+}$  e quando inseridos na matriz  $CaF_2$  deslocam um número significativo de íons de cálcio com vários tipos de compensação de carga, por exemplo, o fluoreto de ítrio ( $YF_3$ ) e o  $CaF_2$  formam uma série de soluções sólidas até 55% em mol de  $YF_3$  (NALDRETT; LACHAINE; NALDRETT, 1987).

### 2.1.2 Íons terras-raras

Como neste trabalho foram utilizados terras-raras para dopar o fluoreto de cálcio, é necessária uma abordagem das suas principais propriedades e características. Os lantanídeos (Ln), conhecidos como terras-raras, correspondem aos elementos do lantânio (La) ao lutécio incluindo o ítrio (Y) e o escândio (Sc). Suas propriedades são semelhantes entre si devido à sua configuração eletrônica que pode ser resumida como  $[Xe] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$  ( $n = 1$  até 14) onde pode-se observar que os orbitais 4f estão protegidos pelas camadas  $5s^2$  e  $5p^6$  e  $5d^{10}$  e  $6s^2$ . Dos estados de oxidação, o trivalente é o mais comum e mais estável termodinamicamente, porém eles podem apresentar os estados  $2^+$  e  $4^+$  (LEE, 2008).

Os íons  $TR^{3+}$  que não apresentam elétrons na camada 4f ou que apresentam ela completa ( $Sc^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ , e  $Lu^{3+}$ ) não possuem níveis de energia eletrônicos que

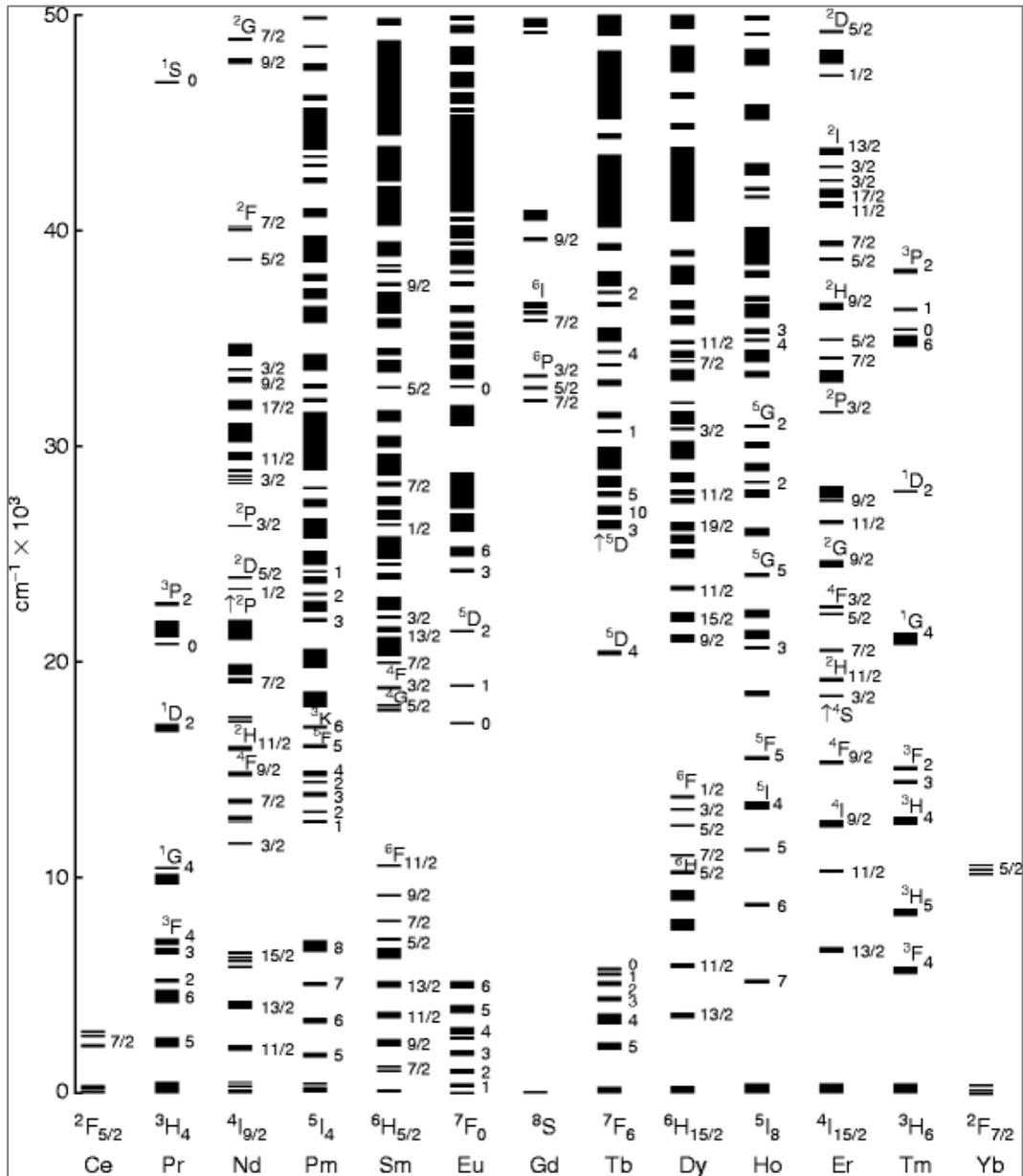
possam induzir os processos de excitação e de emissão de luminescência. Por outro lado, os íons trivalentes do  $\text{Ce}^{3+}$  ao  $\text{Yb}^{3+}$  possuem orbitais 4f parcialmente preenchidos e assim apresentam níveis de energia característicos de cada um dos íons, exibindo uma variedade de propriedades luminescentes na região do ultravioleta visível ao infravermelho próximo (UV-Vis-NIR). Isso os tornam quimicamente semelhantes, porém apresentando diferenças em suas propriedades físicas, como por exemplo, estruturas cristalinas formadas por um único elemento, diferenciam também nas propriedades magnéticas provenientes do desemparelhamento de elétrons na camada 4f, e nas suas propriedades ópticas. A Figura 5 mostra o diagrama de Deike com os níveis de energia do  $\text{TR}^{3+}$ . (BLASSE; GRABMAIER, 1994; LEE, 2008).

O primeiro estado excitado essencialmente não é ocupado por elétrons, exceto em temperaturas muito altas. Todavia, os íons  $\text{Sm}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  são duas exceções: seu primeiro estado excitado está situado suficientemente próximo do estado fundamental sendo ocupados por elétrons ainda na temperatura ambiente. As propriedades luminescentes dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  podem ser classificadas em três grupos de acordo com suas faixas de emissão (BLASSE, GRABMAIER, 1994):

**a)  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$**  - são emissores fortes tendo fluorescência na região do visível ( $\text{Tb}^{3+}$ : 545nm,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ;  $\text{Dy}^{3+}$ : 573nm,  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ ;  $\text{Eu}^{3+}$ : 614nm,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ;  $\text{Sm}^{3+}$ : 643nm,  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ ).

**b)  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$**  - são emissores fracos próximo da região do infravermelho. A fraca luminescência desses íons é atribuída ao fato de que eles têm níveis eletrônicos muito próximos uns dos outros fazendo com que as transições não radiativas sejam favorecidas. Para o íon érbio ainda existem duas transições características: uma na região do visível, em torno de 550nm ( $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) e outra em 1,55 $\mu\text{m}$  ( $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) mais importante delas devido às suas aplicações comerciais no uso de fibras ópticas dopadas com érbio em amplificadores de luz.

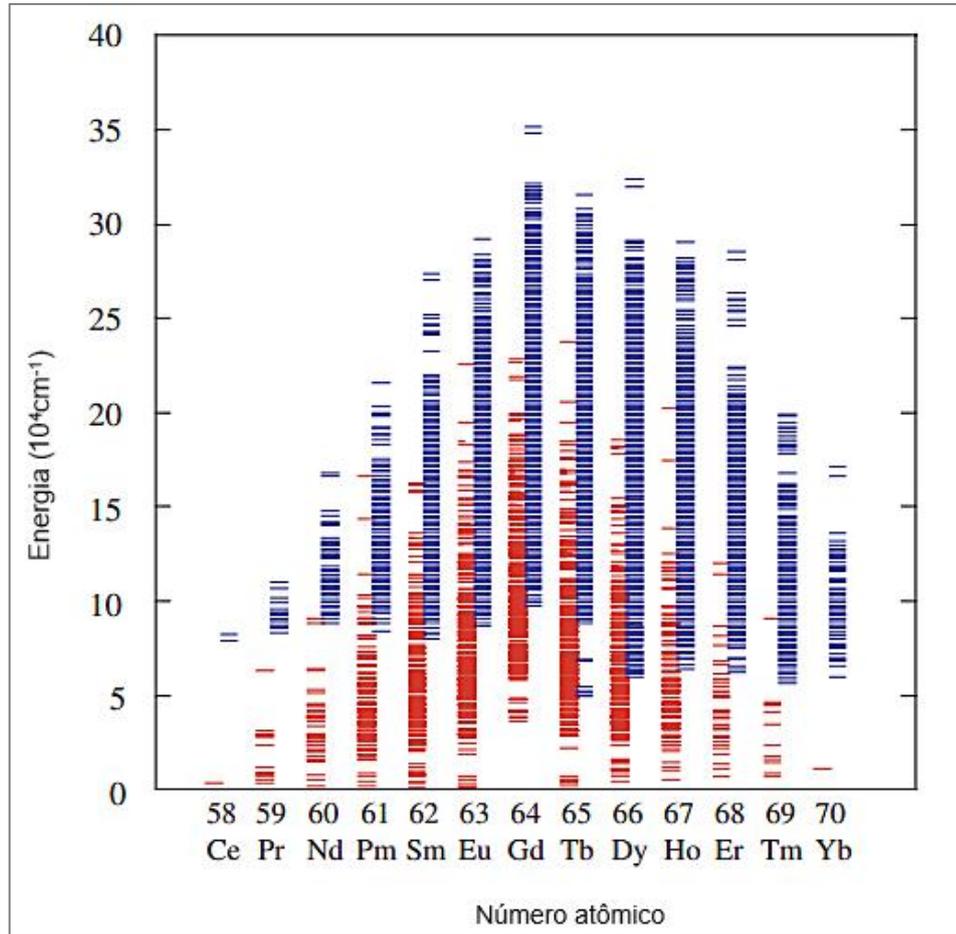
**c)  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Lu}^{3+}$**  - não exibem fluorescência porque seu primeiro nível excitado está muito acima dos níveis de tripleto de qualquer matriz ou ligante usado comumente.

Figura 5 - Diagrama de Dieke com níveis de energia dos íons terras-raras até trivalentes  $42.000 \text{ cm}^{-1}$ .

Fonte: Blasse; Grabmaier (1994).

Um diagrama melhorado de Deike com todos os níveis de energias das configurações  $4f^n$  incluindo a configuração  $4f^{n-1}5d$  foi publicado por Ogasawara et al. (2004) como é visto na Figura 6. Em vermelho estão representados os níveis  $4f^n$  e em azul os níveis  $4f^{n-1}5d$ .

Figura 6 - Esquema dos níveis de energia dos íons trivalentes dos lantanídeos. Em vermelho representa os níveis  $4f^n$  e em azul os níveis  $4f^{n-1}5d^1$  de suas configurações eletrônicas.

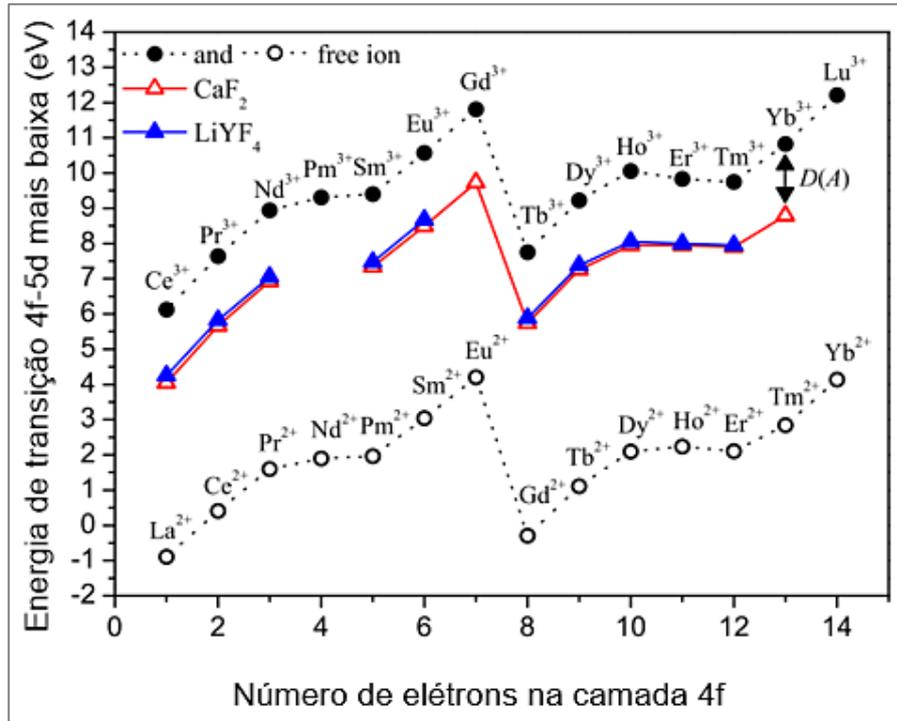


Fonte: Adaptado de Ogasawara et al. (2004).

Quando um cristal é dopado com um íon  $TR^{3+}$ , a energia de transição  $4f-5d$  mais baixa é reduzida em comparação com a energia de um íon gasoso, por uma quantidade de energia chamada *redshift* espectroscópico  $D(A)$  (deslocamento para o vermelho – que corresponde a uma alteração na forma como a frequência das ondas de fótons da luz é observada no espectroscópio em função da velocidade relativa entre a fonte emissora e o receptor observador) (BREWER, 1971; DORENBOS, 2000).

Dorenbos (2000) descobriu que o valor de  $D(A)$  é o mesmo para cada íon lantanídeo dopado na mesma matriz cristalina. Na Figura 7 é mostrado as energias de transição do  $4f-5d$  permitidas pelo spin de energia mais baixa prevista para os íons trivalentes e divalentes dos terras-raras e para os íons trivalentes presentes no  $CaF_2$  e no tetrafluoreto de ítrio e lítio ( $LiYF_4$ ).

Figura 7 - Energias de transição 4f-5d permitidas pelo spin de energia mais baixa prevista para os íons lantanídeos trivalentes gasoso (livre) e para os íons divalentes juntamente com os valores experimentais para a primeira transição permitida por dipolo elétrico para os íons trivalente dopantes no CaF<sub>2</sub> e no LiYF<sub>4</sub>. A seta marcada indica o redshift D(A).



Fonte: Adaptado de Dorembos (2000).

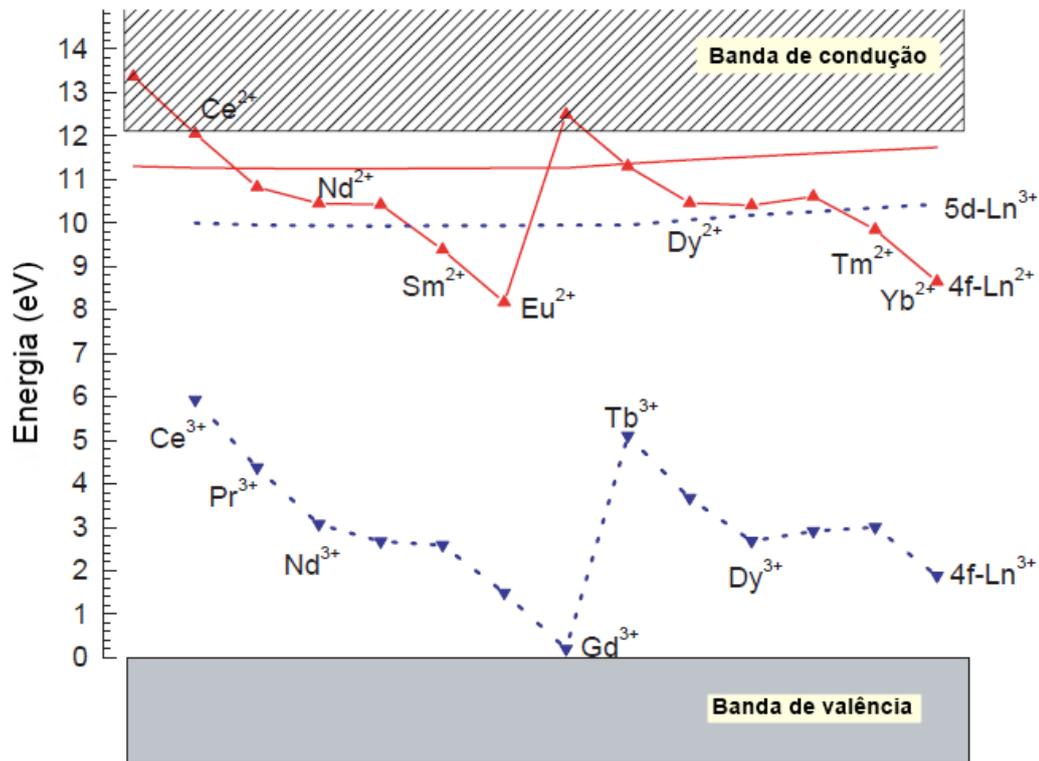
Uma vez que a diferença de energia 4f-5d mais baixa de um íon terra-rara específico é conhecida em um determinado composto, as diferenças de energia 4f-5d de todos os outros íons dopados no mesmo composto podem ser previstas com uma precisão inferior a um décimo de um volt de elétron. O *redshift* espectroscópico tende a aumentar na ordem de: fluoretos < cloretos < brometos < iodetos < óxidos < sulfetos (Dorembos, 2000).

Os elétrons localizados nos orbitais 5d têm uma forte interação com a matriz cristalina e essa interação é bastante semelhante para cada lantanídeo, ao contrário dos elétrons localizados nos orbitais 4f não interagem tanto com o campo cristalino porque estão protegidos pelas camadas 5s<sup>2</sup> e 5p<sup>6</sup> e 5d<sup>10</sup> e 6s<sup>2</sup>. A energia do elétron 5d é determinada pela interação cristal-campo e não é muito afetada pelo tipo de íon lantanídeo (Dorembos, 2004).

Assumindo que a interação entre o elétron localizado na camada 5d e o restante do íon lantanídeo é igual, que a interação entre o elétron 5d e a matriz cristalina é idêntica para cada íon lantanídeo e que o relaxamento da rede cristalina em torno do íon lantanídeo é a mesma, a diferença de energia entre o primeiro nível

5d e a parte inferior da banda de condução é constante para todos os íons lantanídeos. A Figura 8 mostra o esquema de nível para íons divalentes e trivalentes de terras-raras no  $\text{CaF}_2$  onde é observado que os íons trivalentes  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$  são de armadilhas de vacância mais estáveis (Dorembos, 2004).

Figura 8 – Esquema de níveis de energia de íons divalentes e trivalentes dos lantanídeos no  $\text{CaF}_2$ .



Fonte: Adaptado de Dorembos (2004).

A termoluminescência e a luminescência opticamente estimulada dependem diretamente das imperfeições na rede cristalina dos materiais. Durante a produção de um dosímetro, os cristais geralmente são dopados com elementos que introduzem defeitos na rede cristalina como por exemplo, o óxido de alumínio dopado com carbono ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ ) que é um dosímetro OSL (OSLD) da Saphra Landauer e o fluoreto de cálcio dopado com manganês ( $\text{CaF}_2\text{:Mn}$ ) conhecido como TLD-400<sup>TM</sup> da Termo Fischer Scientific. Estes defeitos em cristais atuam como armadilhas para elétrons ou buracos e a quebra da periodicidade do cristal permite aos elétrons ocuparem níveis de energia que seriam proibidos no cristal perfeito. A presença de um defeito introduz, assim, níveis permitidos entre a banda de valência e a banda de

condução que são explicadas pelo princípio da luminescência (YUKIHARA; MCKEEVER, 2011).

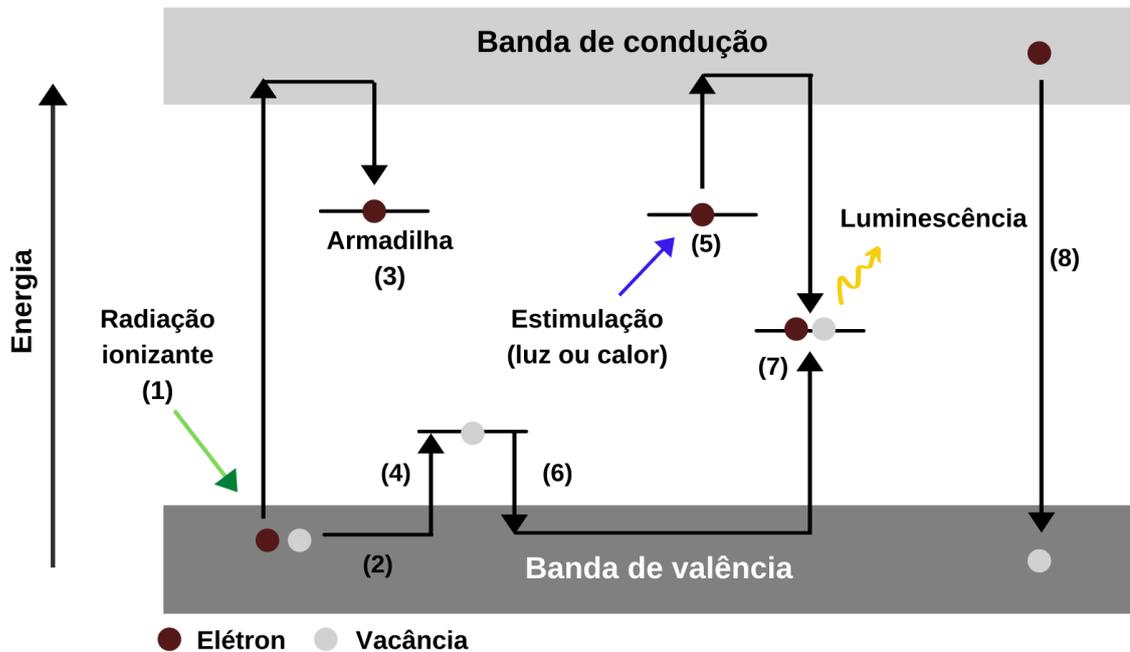
## 2.2 PROPRIEDADES LUMINESCENTES DO FLUORETO DE CÁLCIO

O princípio da luminescência consiste em um material ao receber um estímulo externo que pode ser por calor, excitação mecânica, reações químicas, radiação eletromagnética ou radiação ionizante, ao absorver esta energia transferida ele pode reemitir-la em forma de luz. Para a reemissão ocorrer é necessário que o material seja estimulado por calor (termoluminescência) ou por luz (OSL), por exemplo (YUKIHARA; MCKEEVER, 2011).

O comprimento de onda da luz emitida pelo material após o estímulo externo é característico do material luminescente e não da radiação incidente. Para uma melhor compreensão do processo de luminescência é interessante observar o modelo de bandas de energia (YUKIHARA; MCKEEVER, 2011).

Num cristal com estrutura bem definida, os elétrons que se localizam na banda de condução podem ser considerados cargas livres. Entretanto, a presença de defeitos em um sólido cristalino permite a captura de íons negativos (armadilhas de elétrons) ou positivos (armadilhas de vacância) em níveis de energia localizados na região proibida do cristal. Na Figura 9 é apresentado o esquema do modelo de bandas de energia de um material semicristalino. A transição (1) representa a transferência de energia da radiação ionizante para os elétrons do cristal, de modo que eles passam da banda de valência para a banda de condução. Com a saída do elétron da banda de valência, produz-se uma vacância, semelhante ao elétron na banda de condução, que pode se mover na banda de valência (transição 2). Os elétrons na banda de condução e as vacâncias na banda de valência se movem livremente até encontrarem os centros de defeitos, onde podem ser aprisionados, como mostra as transições (3) para elétrons e (4) para vacâncias. Quando é fornecida uma estimulação externa, que pode ser em forma de luz ou de calor, os elétrons (transição 5) ou as vacâncias (transição 6) são liberados de suas armadilhas, tornando-se livres novamente, até serem capturados por cargas opostas nos centros de recombinação (transição 7). Na transição 8 é observado o elétron retornado à banda de valência sem ser armadilhado (YUKIHARA; MCKEEVER, 2011).

Figura 9 - Esquema do modelo simples de bandas de energia, mostrando alguns tipos de transições. (1) e (2) ionização; (3) e (4) aprisionamento de elétron e vacância, respectivamente; (5) e (6) liberação de elétron e vacância, respectivamente; (7) recombinação indireta e (8) recombinação direta.



Fonte: Adaptado de Yukiwara; McKeever (2011).

No processo mais simples de luminescência, seja  $n$  a concentração de elétrons armadilhados e  $p$  a probabilidade de transição por unidade de tempo para o elétron armadilhado escapar para a banda de condução e considerando que não há rearmadilhamento,  $n$  mudará de acordo com a Equação 2 (YUKIHARA; MCKEEVER, 2011):

$$\frac{dn}{dt} = -np \quad (2)$$

Na resolução da Equação 2 é obtido que a concentração de elétrons decai exponencialmente com o tempo de estimulação, onde  $n_0$  é a concentração inicial das cargas aprisionadas.

$$n(t) = n_0 e^{-pt} \quad (3)$$

### 2.2.1 Termoluminescência

A termoluminescência é caracterizada pela emissão de luz devido à estimulação térmica de um material que foi previamente irradiado. Esse fenômeno ocorre quando inicialmente um sistema em equilíbrio termodinâmico absorve uma energia externa (radiação). A absorção da energia externa produz elétrons livres na banda de condução e vacâncias livres na banda de valência, que podem ser armadilhados, passando a uma condição metaestável (CHEN; MCKEEVER, 1997).

O elétron pode permanecer no nível metaestável por um longo período de tempo se a energia  $E$  de separação entre os níveis metaestáveis for tal que  $E \gg kT$ , onde  $k$  é a constante de Boltzmann ( $k = 1,381 \times 10^{-23}$  J/K) e  $T$  é a temperatura. Neste caso, admitindo-se que a distribuição de energia é Maxwelliana, a probabilidade  $p$  por unidade de tempo de que um elétron escape do nível metaestável (armadilha) a uma dada temperatura  $T$  é dada pela Equação 4:

$$p = s e^{-\frac{E}{kT}} \quad (4)$$

Onde  $s$  é fator de frequência, cujo valor varia entre  $10^{12}$  a  $10^{14}$  s<sup>-1</sup> e está relacionado com o número de vezes por segundo com que o elétron interage na rede cristalina,  $E$  é a diferença de energia entre o estado excitado e o metaestável, ou profundidade da armadilha,  $k$  é constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura (YUKIHARA; MCKEEVER, 2011).

O cristal normalmente é submetido a um aquecimento do tipo  $T(t) = T_0 + \beta t$  onde  $T_0$  é a temperatura inicial e  $\beta$  é a taxa de aquecimento constante. Combinando as Equações 2 e 4 tem-se que:

$$\frac{dn}{dt} = -np = -nse^{-\frac{E}{kT}} \quad (5)$$

A Equação 5 pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\frac{1}{n} dn = -se^{-\frac{E}{kT}} \frac{dt}{dT} dT \quad (6)$$

Admitindo que  $dt/dT = \beta^{-1}$ , a resolução da Equação 7 fica:

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

A variável  $\theta$  é temporária desaparecendo após a integração. Assumindo outra vez que a intensidade da luz é proporcional à taxa de elétrons que são desarmadilhados, a intensidade TL pode ser descrita de acordo com a Equação 8:

$$I_{TL(t)} \propto \left| \frac{dn}{dt} \right| = n_0 s e^{-\frac{E}{kT(t)}} \exp \left[ -\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^{T(t)} e^{-\frac{E}{k\theta}} d\theta \right] \quad (8)$$

A medida da intensidade de luz emitida pelo material durante um aquecimento controlado constitui a curva de emissão TL (*glow curve*). Ela fornece a intensidade termoluminescente do material em função da temperatura ou do tempo (CHEN; MCKEEVER, 1997).

Em geral uma curva de emissão TL possui diversos picos, sendo que cada um deles está associado a uma determinada armadilha de profundidade E, que tanto pode ser uma armadilha de elétrons quanto de vacâncias, caracterizada por uma temperatura onde ocorre o máximo da emissão. Cada material apresenta uma curva de emissão característica, já que os picos estão associados aos centros de emissão, cuja existência depende da presença de defeitos pontuais na estrutura cristalina do material. A presença de mais de um pico revela que o cristal apresenta mais de um tipo de armadilha (MCKEEVER, 1985).

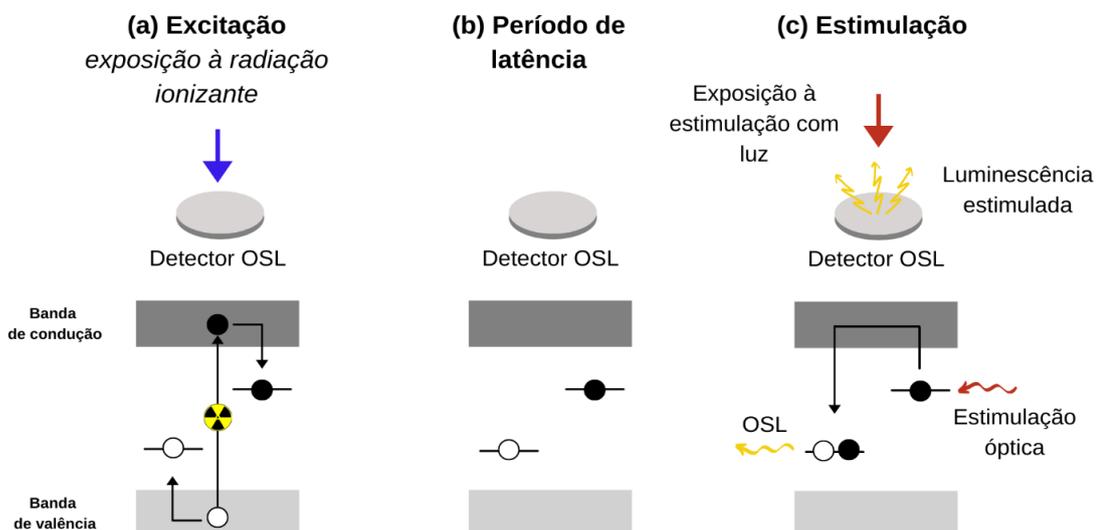
À medida que ocorre o aquecimento, aumenta a probabilidade de determinados grupos de portadores de carga serem desarmadilhados, podendo se recombinar nos centros luminescentes. Esse processo é feito gradativamente, até atingir uma temperatura, onde ocorre a máxima liberação dos portadores de carga e, conseqüentemente, a intensidade máxima de emissão TL. Após a intensidade máxima, inicia-se uma diminuição no sinal, devido à redução do número de portadores de carga disponíveis para se recombinarem nos centros luminescentes. Então a intensidade de um pico TL está relacionada com o número de portadores de

carga aprisionados e com a probabilidade de escape dos portadores das armadilhas, que por sua vez é dependente da temperatura (MCKEEVER, 1985).

### 2.2.2 Luminescência Ópticamente Estimulada

A luminescência opticamente estimulada ocorre de forma similar à termoluminescência, a diferença é que a estimulação do material previamente irradiado se dá por estimulação óptica. Na Figura 10 é mostrada as etapas de estimulação e leitura OSL. Inicialmente o material é exposto à radiação ionizante, podendo ocorrer deposição de energia pelas mesmas transições anteriormente citadas no modelo de bandas de energia. Em seguida ocorre o período de latência, onde os elétrons e vacâncias permanecem armadilhados nos níveis metaestáveis. Dependendo da energia de separação dos níveis metaestáveis, os elétrons podem permanecer armadilhados por um longo período de tempo. Os elétrons só serão liberados após um estímulo luminoso e quando eles são liberados podem ser capturados pelos centros de recombinação, ocorrendo a emissão de luz. Como a quantidade de elétrons armadilhados é resultante da energia absorvida pelo sólido durante a irradiação, a intensidade de luz emitida é proporcional ao número de elétrons armadilhados e, conseqüentemente, à dose acumulada no cristal (LARSEN, 1999; YUKIHARA; MCKEEVER, 2011).

Figura 10 – Processo de exposição à radiação ionizante e excitação óptica para leitura OSL em cristais.



Fonte: Adaptado de Yukihiro; McKeever (2011).

Um aspecto importante para ser discutido é a interação dos defeitos no cristal com o campo de radiação óptica, particularmente o efeito do comprimento de onda e da intensidade da estimulação na probabilidade de transição óptica ( $p$ ) na Equação 9. A probabilidade de transição óptica  $p$  é definida como sendo a probabilidade de fotoionização por unidade de tempo por átomo (ou centro óptico), onde  $\phi$  é a intensidade de estímulo óptico e  $\sigma$  é a seção de choque de fotoionização para a interação do nível metaestável com o fóton incidente (YUKIHARA; MCKEEVER, 2011).

$$p = \phi\sigma \quad (9)$$

Vasconcelos (2015) sintetizou e caracterizou o fluoreto de cálcio dopado com túlio ( $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ ) para dosimetria TL via síntese líquida. O material sintetizado apresentou características similares ao  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  comercial (TLD-300<sup>TM</sup>) entretanto, devido à grande variação de sensibilidade TL entre as pastilhas confeccionadas de um mesmo lote e a higroscopia apresentada por elas, mesmo tendo passado por um tratamento térmico, resultou na descontinuação do método. Já o material obtido via síntese de combustão apresentou não só uma boa reprodutibilidade, mas também 60 dias depois das amostras serem irradiadas, a resposta TL dele permaneceu estável (< 6% de variação nas respostas), as curvas de resposta em função da dose tiveram uma boa linearidade para uma faixa de dose entre 100  $\mu\text{Gy}$  até 50 Gy.

Os íons  $\text{TR}^{3+}$  devido à sua configuração eletrônica, possuem propriedades semelhantes entre si, todavia apresentam respostas luminescentes diferentes mesmo eles estando sob as mesmas condições experimentais. Por isso é importante compreender bem as propriedades dos lantanídeos para a escolha dos reagentes, das rotas de sintetização, da combinação de dois ou mais dopantes e dos parâmetros de medidas TL e OSL por exemplo (SALAH et al., 2015; Wang et al., 2017).

### 2.2.3 Caracterizações do dosimétricas do $\text{CaF}_2$

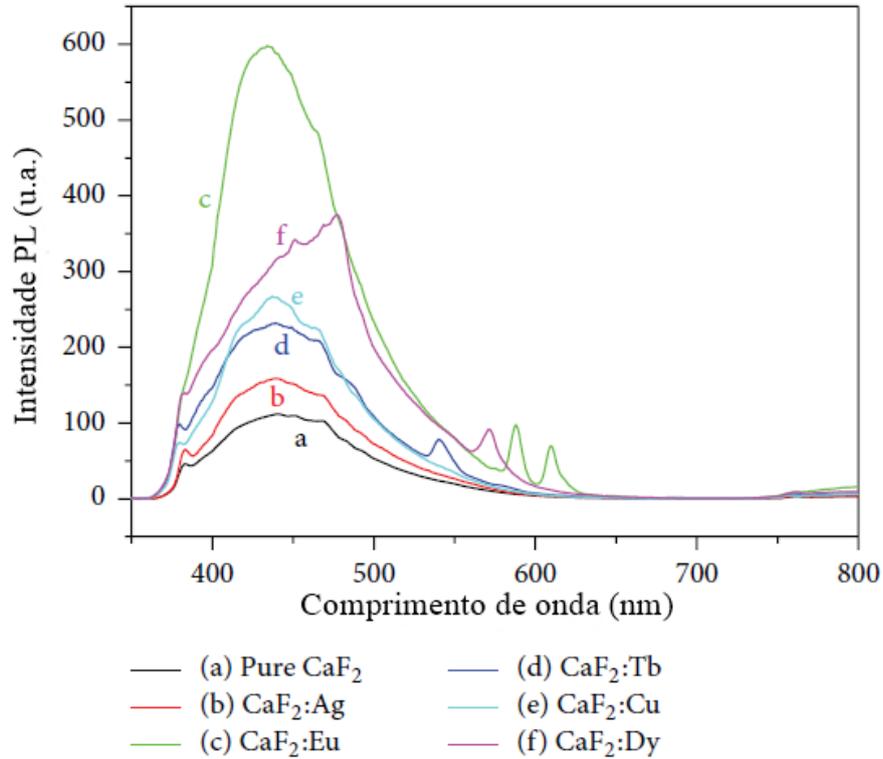
Nos últimos cinquenta anos, os TLDs foram investigados para serem aplicados na dosimetria individual, ambiental e também na medicina nuclear. O

CaF<sub>2</sub>:Dy comercial (TLD-200<sup>TM</sup>) apresenta uma sensibilidade 30 vezes maior do que o LiF:Mg,Ti (TLD-100<sup>TM</sup>) para raios  $\gamma$ . Porém alguns dos seus pontos negativos são: *fading* anômalo, problemas na reprodutibilidade dos lotes, curva TL complexa e seu número atômico efetivo ( $Z_{ef} \cong 17$ ) é alto em relação ao tecido humano ( $Z_{ef} = 7,4$ ) (KAFADAR, 2011; MOURA, 2011).

Salah et al. (2015) estudaram as propriedades TL e fotoluminescentes (do inglês *photoluminescences* – PL) do CaF<sub>2</sub> puro e dopado com európio (Eu), térbio (Tb), disprósio (Dy), cobre (Cu) e prata (Ag) por meio da síntese de coprecipitação e a concentração dos dopantes foi de 0,2 % em mol. Os espectros de emissão PL foram medidos em um comprimento de onda de excitação de 325 nm usando um espectrofluorofotômetro, modelo RF-5301 PC, Shimadzu, Japão. Um filtro de corte (UV-39) foi usado para bloquear as emissões da fonte de excitação ou luz espalhada e as medidas PL foram conduzidas em temperatura ambiente.

Na Figura 11 é mostrado os espectros de emissão PL de todas as amostras. A amostra de CaF<sub>2</sub> sem dopantes apresenta uma banda larga na faixa de 370 a 550 nm que pode estar relacionada com a formação de centro de cores, provavelmente originados devido a presença do oxigênio criando defeitos na matriz. Os espectros de emissão das amostras dopadas com Ag, Tb e Cu apresentam emissões próximas ao do CaF<sub>2</sub> puro, porém com intensidade e largura do pico maiores. O espectro PL da amostra dopada com Tb exibe banda extra em 544 nm. Esta banda é uma emissão bem conhecida do íon Tb<sup>3+</sup>, que pode ser atribuída à transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ . No caso do cobre, a possibilidade dos íons Cu<sup>2+</sup> terem sido incorporado à matriz justificaria o aumento do pico PL principalmente na região 370 a 550 nm pois este íon já foi relatado por alguns autores (LIN et al., 2010; LI, XIANG, TONG, 2010) como tendo sua emissão na região de 400-500 nm. Os espectros PL do európio e do disprósio além do aumento do pico de emissão na mesma região do CaF<sub>2</sub> puro, eles apresentaram picos extras que estão associados aos seus íons trivalentes. Os dois picos a 590 e 615 nm são emissões bem conhecidas do íon Eu<sup>3+</sup> (SIVAIAH, BUDDHUDU, 2011) enquanto que o Dy<sup>3+</sup> já é conhecido por exibir dois picos em 485 e 572 nm e que estão próximos ao do CaF<sub>2</sub> puro (LI et al., 2007).

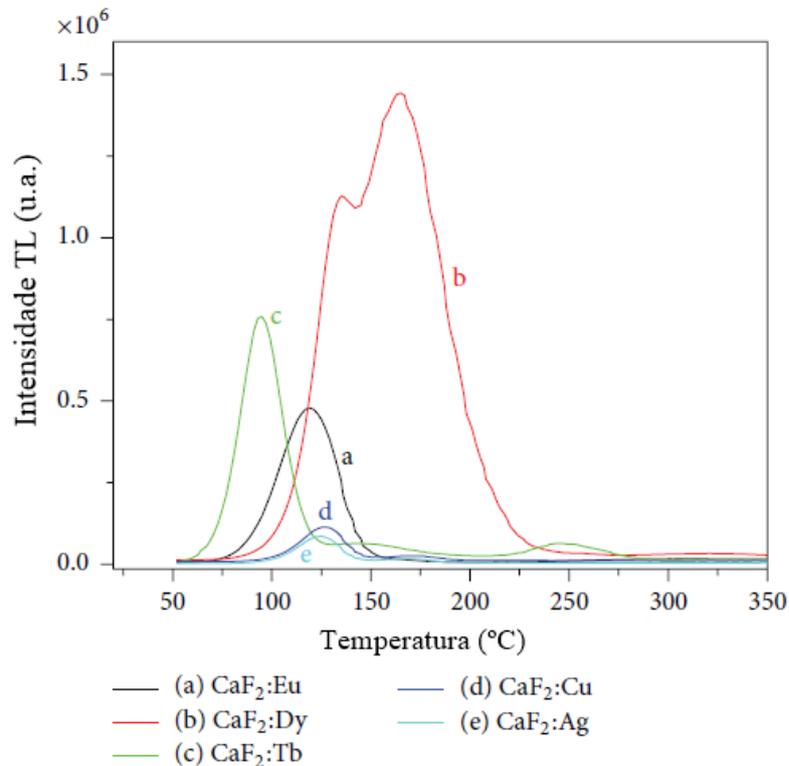
Figura 11 – Espectros de emissão PL do CaF<sub>2</sub> (a) puro e dopado com (b) prata, (c) európio, (d) térbio, (e) cobre e (f) disprósio.



Fonte: Adaptado de Salah et al. (2015)

Para as medidas TL, as amostras foram zeradas a 350 °C durante uma hora, irradiadas com dose de 1 kGy com radiação  $\gamma$  da fonte de <sup>137</sup>Cs e as medidas foram feitas na leitora Harshaw TLD (modelo 3500) sob atmosfera de nitrogênio a uma taxa de aquecimento de 5 °C/s. Os picos TL observados na Figura 12 mostram que o Dy apresenta dois picos um mais intenso a 165 °C e outro a 135 °C, o Tb apresentou um pico a 95 °C característico de armadilhas mais rasas, o Eu exibiu um pico em torno de 120 °C e o Cu e a Ag com picos de intensidades menores em torno de 127 °C (Salah et al., 2015). O Dy apresentou um pico maior do que os outros dopantes, por isso os autores avaliaram respostas TL do CaF<sub>2</sub>:Dy com diferentes doses variando de 10 Gy a 100 kGy para fonte  $\gamma$  de <sup>137</sup>Cs.

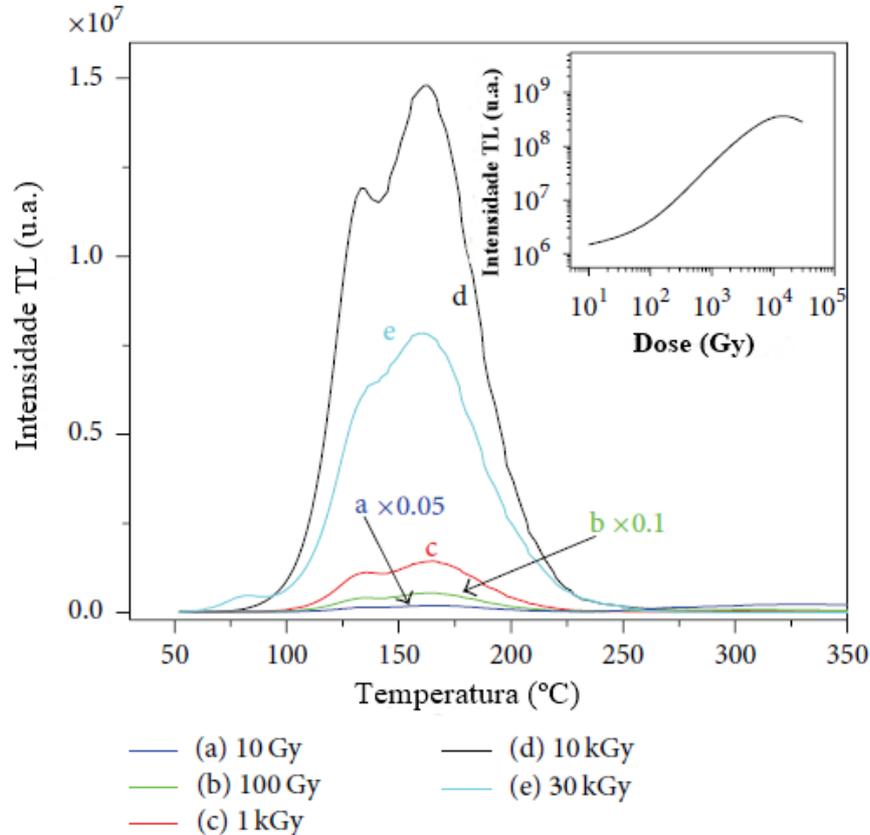
Figura 12 – Curvas TL do  $\text{CaF}_2$  dopado com (a) európio, (b) disprósio, (c) térbio, (d) cobre e (e) prata, dose de 1 kGy expostos à radiação gama com fonte de cézio-137.



Fonte: Adaptado de Salah et al. (2015).

Na Figura 13 é observado que para as doses de 1, 10 e 30 kGy não houve mudanças significativas na forma dos dois picos e nem nas posições deles. A intensidade dos picos aumentou com o aumento da dose até 10 kGy e para doses maiores observou-se um decaimento desta intensidade. Um pico TL menor a 70  $^{\circ}\text{C}$  surgiu para dose de 30 kGy. No gráfico menor plotado dentro da Figura tem-se a curva da resposta TL em função da dose, onde o  $\text{CaF}_2:\text{Dy}$  exibiu uma linearidade na faixa de 0,1 kGy a 10 kGy, abaixo de 0,1 kGy a curva apresenta sublinearidade e acima de 10 kGy apresenta tendência de saturação com posterior queda.

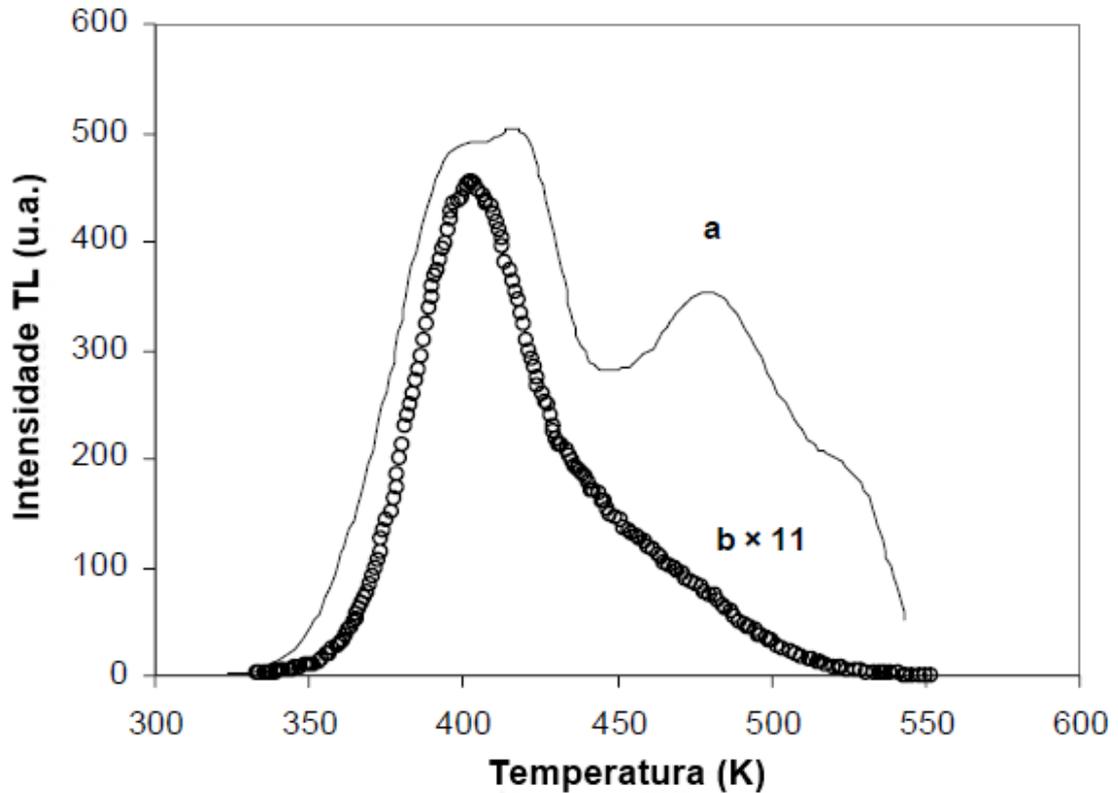
Figura 13 – Curva TL do  $\text{CaF}_2:\text{Dy}$  expostos à radiação gama com fonte de césio-137 com diferentes doses. Na figura menor está o gráfico da intensidade TL em função da dose em Gy.



Fonte: Adaptado de Salah et al. (2015).

Zahedifar e Sadegh (2013) sintetizaram o  $\text{CaF}_2:\text{Tm,Ce}$  por meio da síntese hidrotérmica e após a síntese amostras foram zeradas a 400  $^{\circ}\text{C}$  durante uma hora e resfriadas rapidamente para temperatura ambiente com taxa de resfriamento de 75  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Para medidas TL foi utilizada a leitora Harshaw modelo 4500, com taxa de aquecimento de 1  $^{\circ}\text{C}/\text{s}$  até 350  $^{\circ}\text{C}$  e um pré-aquecimento (do inglês *preheat*) de 50  $^{\circ}\text{C}$ . As amostras foram irradiadas com dose de 5 Gy com fonte  $\gamma$  de  $^{137}\text{Cs}$ . Na Figura 14 é mostrada a curva TL do  $\text{CaF}_2:\text{Tm,Ce}$  que foi comparada com a curva TL do  $\text{CaF}_2:\text{Dy}$  comercial ambos expostos com mesma dose e concluindo que a resposta TL do  $\text{CaF}_2:\text{Tm,Ce}$  é cerca de onze vezes menor do que a do dosímetro comercial.

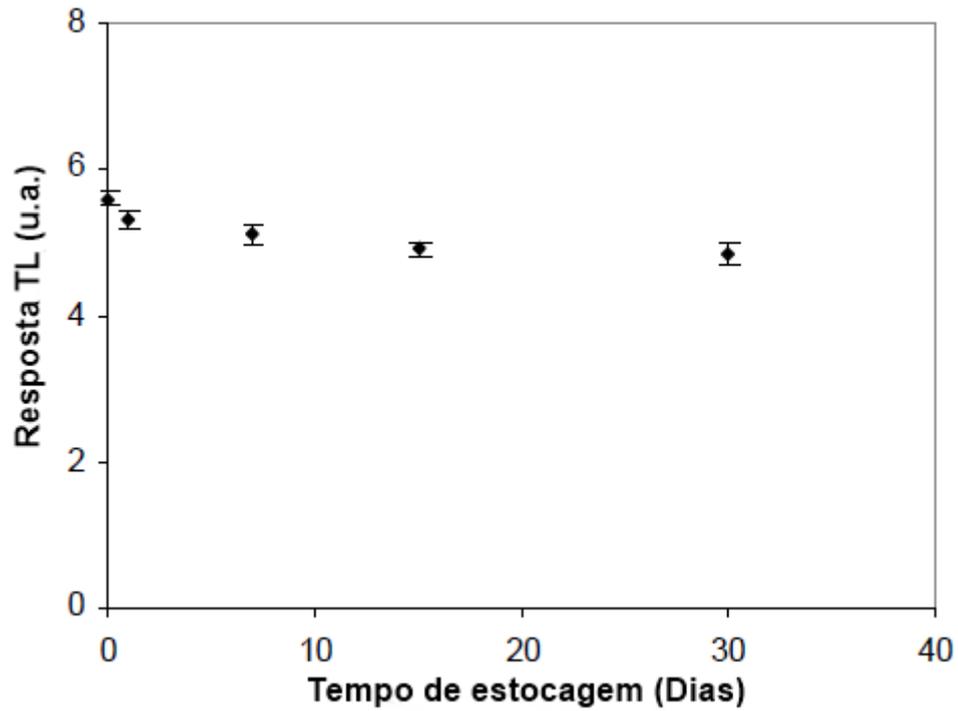
Figura 14 – Curvas TL do (a) TLD-200™ (CaF<sub>2</sub>:Dy) e do (b) CaF<sub>2</sub>:Tm,Ce expostos à radiação gama com fonte de césio-137 com dose de 5 Gy.



Fonte: Adaptado de Zahedifar e Sadegh (2013).

Eles também analisaram o desvanecimento do sinal TL, no qual as amostras foram irradiadas, guardadas ao abrigo da luz e lidas após tempos diferentes (0, 1, 7, 15 e 30 dias). Após 1 dia a resposta TL reduziu 5 % em relação à leitura TL feita no mesmo dia em que o material foi irradiado, após 7 dias diminuiu 8 %, após 15 dias diminuiu 11 % e para o tempo de 30 dias reduziu 13 %. Ou seja, o CaF<sub>2</sub>:Tm:Ce apresentou uma boa estabilidade visto que seu pico principal se encontra em 400 K (aproximadamente 127 °C). Na Figura 15 estão as respostas TL em função do tempo de armazenamento das amostras após terem sido irradiadas.

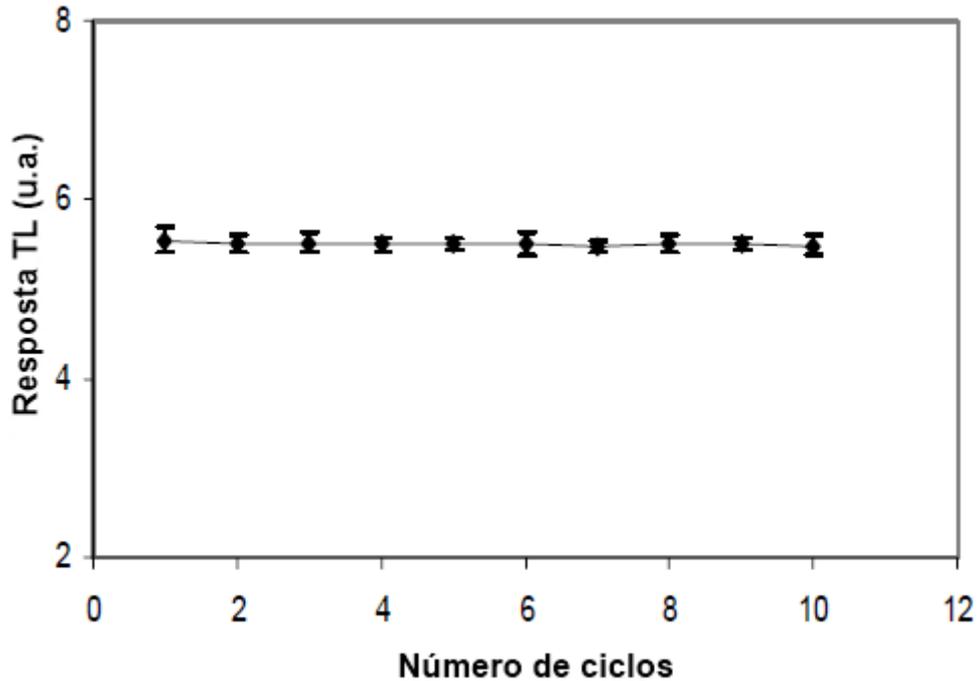
Figura 15 – Respostas TL do  $\text{CaF}_2:\text{Tm},\text{Ce}$  em função do tempo de armazenamento das amostras após terem sido expostas à radiação gama do césio-137 com dose de 5 Gy.



Fonte: Adaptado de Zahedifar e Sadegh (2013).

Eles também avaliaram as respostas TL de sete amostras após 10 ciclos sucessivos de zeramento, irradiação e leitura. As respostas TL permaneceram quase que inalteradas como é observado na Figura 16, concluindo que o material proposto pode vir a ser um bom material para a área da dosimetria que utiliza doses mais altas de radiação.

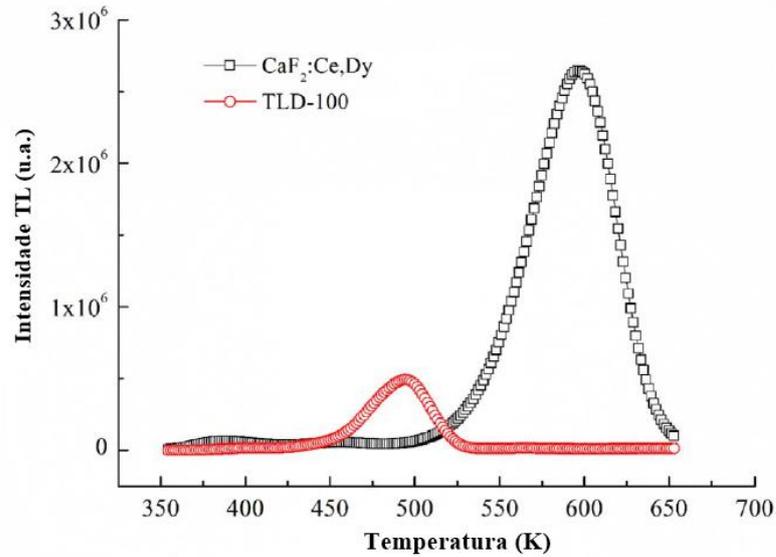
Figura 16 - Média das respostas TL do  $\text{CaF}_2:\text{Tm,Ce}$  para 10 ciclos sucessivos de zeramento, irradiação e leitura.



Fonte: Adaptado de Zahedifar e Sadegh (2013).

González et al. (2018) sintetizaram o  $\text{CaF}_2$  dopado com Ce e Dy por meio da reação química com carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), ácido fluorídrico (HF) cloreto de cério ( $\text{CeCl}_3$ ) e nitrato de disprósio ( $\text{DyNO}_3$ )<sub>3</sub> em meio aquoso, com concentração dos dopantes de 0,4 % em mol. Após a sintetização o pó foi tratado com temperatura de 400 °C durante 30 minutos e as pastilhas foram confeccionadas utilizando o politetrafluoroetileno (PTFE), conhecido como Teflon®, como aglutinante na proporção de 3:2 e tratadas termicamente a 673 K (~ 400 °C) durante 10 minutos. O TLD-100 comercial foi usado como material de referência para comparar a sensibilidade do  $\text{CaF}_2:\text{Ce:Dy}$ . O TLD-100 foi tratado termicamente com 673 K (~400 °C) durante uma hora e posteriormente a 373 K (~ 100 °C) por duas horas. Ambas amostras foram irradiadas com radiação  $\gamma$  com fonte de cobalto-60 ( $^{60}\text{Co}$ ), sendo as medidas TL feitas na leitora Harshaw modelo 4000, com os seguintes parâmetros de leitura: preaquecimento de 473 K (~200 °C), taxa de aquecimento a 10 K/s, temperatura máxima de 673 K (~400 °C) e todas as medidas foram feitas sob atmosfera de nitrogênio. Na Figura 17 é observado a curva TL do  $\text{CaF}_2:\text{Ce}_{0,4\%}:\text{Dy}_{0,4\%}$  onde exibe um pico principal a 596 K (~323 °C) e ele é 10 vezes mais sensível do que o TLD-100 para dose de 1 Gy.

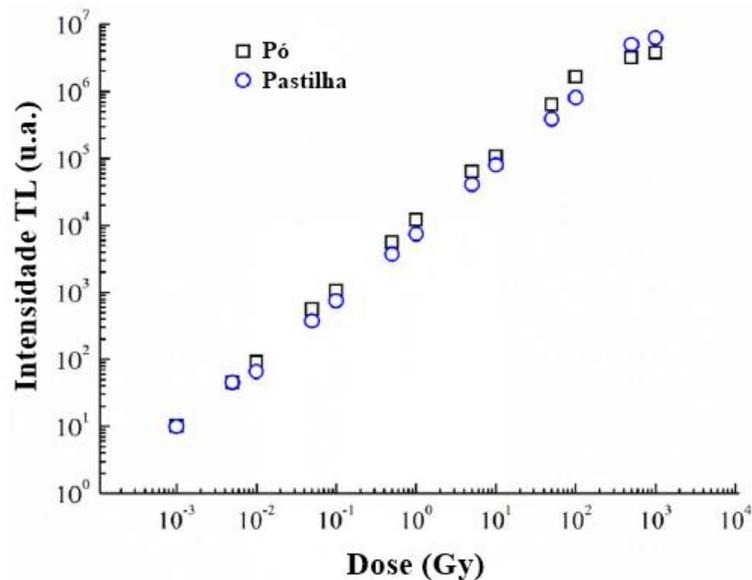
Figura 17 – Curvas TL do (□)  $\text{CaF}_2:\text{Ce}_{0,4\%},\text{Dy}_{0,4\%}$  e do (○) do TLD-100 expostos à irradiação gama com fonte de  $^{60}\text{Co}$  para dose de 1 Gy.



Fonte: Adaptado de González et al. (2018).

As respostas TL em função da dose das amostras em pó e em pastilhas foram avaliadas para faixa de dose de 0,001 a 1000 Gy conforme é visto na Figura 18. As medidas foram feitas um dia após as amostras terem sido irradiadas, apresentando linearidade para faixa de dose de 0,001 a 500 Gy.

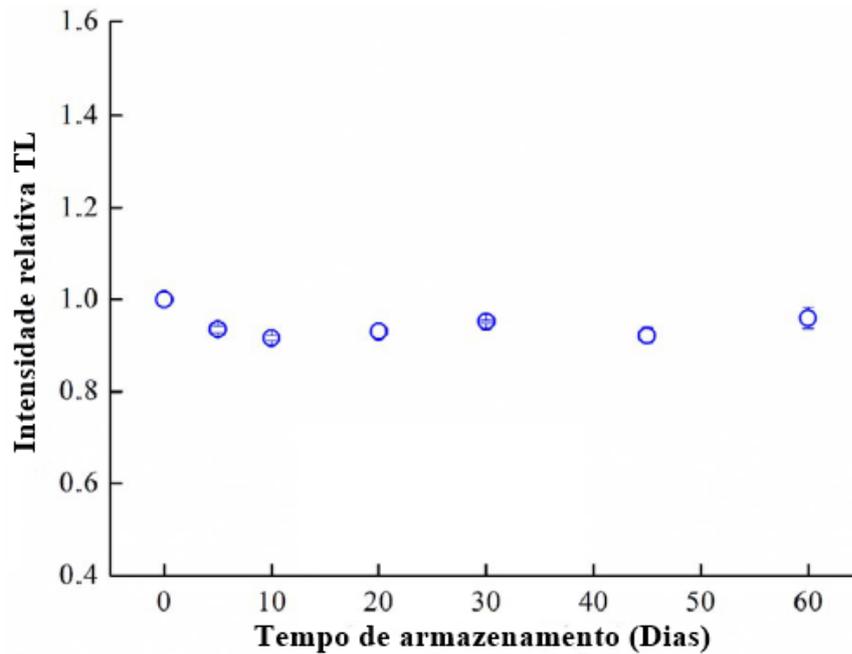
Figura 18 – Resposta TL em função da dose para amostras de  $\text{CaF}_2:\text{Ce}_{0,4\%},\text{Dy}_{0,4\%}$  em (□) pó e (○) pastilhas.



Fonte: Adaptado de González et al. (2018).

O estudo do desvanecimento do sinal TL foi feito para um intervalo de 1 a 60 dias após as pastilhas terem sido irradiadas com dose de 100 mGy e guardadas ao abrigo da luz. Na Figura 19 é visto que as respostas relativas TL permaneceram estáveis confirmando que a localização do pico principal está relacionada com armadilhas de elétrons mais estáveis.

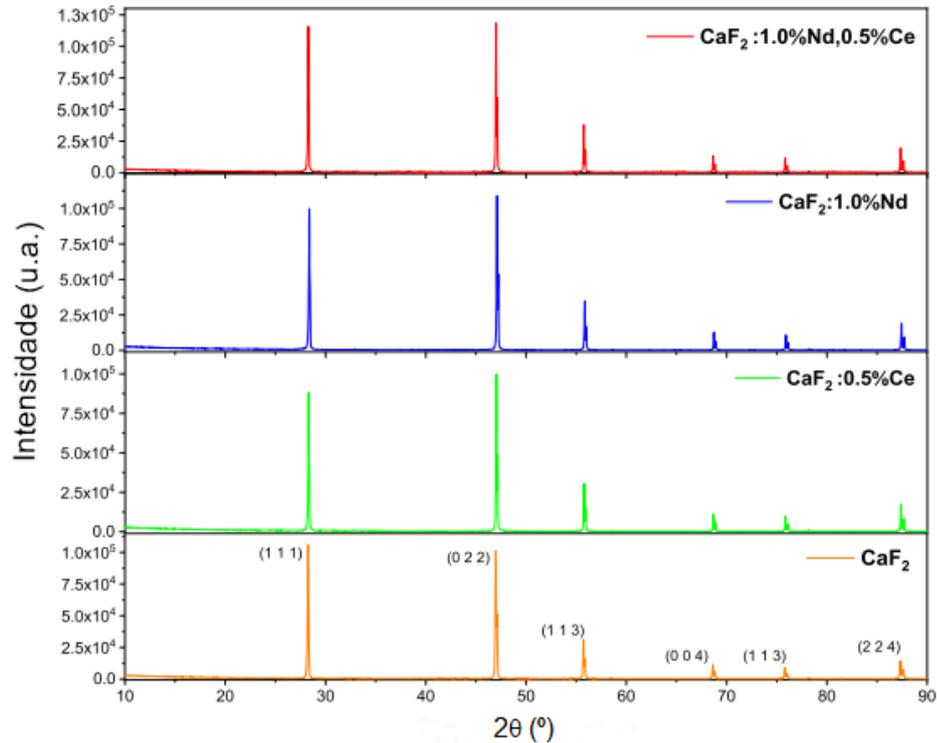
Figura 19 – Intensidade relativa TL em função do tempo de armazenamento das amostras de  $\text{CaF}_2:\text{Ce}_{0,4\%},\text{Dy}_{0,4\%}$  irradiadas com dose de 100 mGy.



Fonte: Adaptado de González *et al.* (2018).

Yazan *et al.* (2021) estudaram a termoluminescência do  $\text{CaF}_2:\text{Ce}$  e do  $\text{CaF}_2:\text{Ce},\text{Nd}$  quando foram expostos à radiação beta ( $\beta$ ). Eles empregaram a síntese do estado sólido utilizando os óxidos de cério ( $\text{CeO}_3$ ) e do neodímio ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ), fluoreto de cálcio de alta pureza e as concentrações percentuais dos dopantes foram calculadas em relação à massa do  $\text{CaF}_2$ . Após a homogeneização dos materiais, eles passaram por um tratamento térmico de 900 °C por duas horas e a amostra permaneceu dentro do forno desligado durante 24 horas para resfriar. Os DRXs do  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaF}_2:\text{Ce}_{0,5\%}$ ,  $\text{CaF}_2:\text{Nd}_{1\%}$  e  $\text{CaF}_2:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Nd}_{1\%}$  são observados na Figura 20 e eles exibiram padrões semelhantes, ou seja, não há um aumento de pico que diferencia das amostras com e sem dopantes.

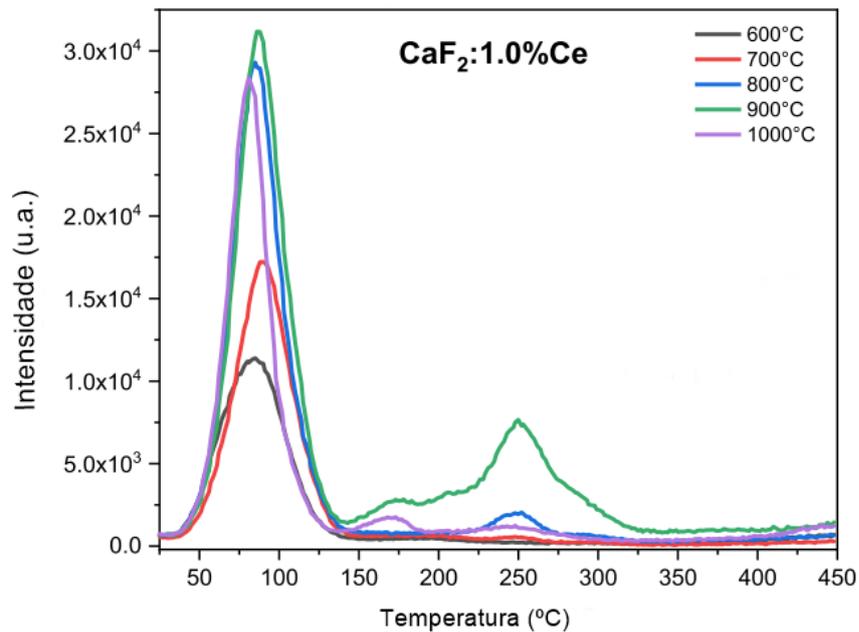
Figura 20 - Difração de raios X (DRX) do  $\text{CaF}_2$ , do  $\text{CaF}_2:\text{Ce}_{0,5\%}$ ,  $\text{CaF}_2:\text{Nd}_{1,0\%}$  e  $\text{CaF}_2:\text{Ce}_{0,5\%},\text{Nd}_{1,0\%}$



Fonte: Adaptado de Yazan et al. (2021).

Para as medidas TL do  $\text{CaF}_2:\text{Ce}_{1,0\%}$ , foram feitas sinterizações com diferentes temperaturas que variaram de 600 °C até 1000 °C durante duas horas. O material foi exposto a irradiação beta ( $\beta$ ) com fonte de estrôncio-90/ítrio-90 ( $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ), dose de 10 Gy, taxa de aquecimento de 2 °C/s e o pacote de filtros utilizado foi o IRSL-TL 410 nm (BG39 + HC414/46). O  $\text{CaF}_2:\text{Ce}_{1,0\%}$  apresentou dois picos localizados em 90 °C e outro em 265 °C, contudo um outro pico menos intenso é visto em torno de 140-225 °C para algumas sinterizações. A melhor temperatura de sinterização foi de 900 °C com um aumento nos dois picos sendo um aumento maior no pico a 265 °C como é visto na Figura 21 (YAZAN et al., 2021).

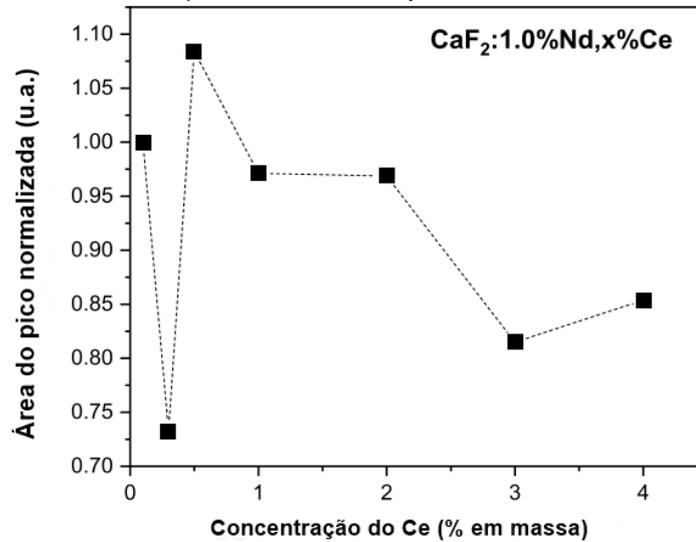
Figura 21 - Curvas TL do  $\text{CaF}_2:\text{Ce}_{1,0\%}$  para diferentes temperaturas de sinterização e expostas à irradiação beta com dose de 10 Gy.



Fonte: Adaptado de Yazan et al. (2021).

Para observar o efeito do codopante na amostra do  $\text{CaF}_2:\text{Ce}$ , foi incorporado na síntese o neodímio com concentração fixa de 1,0 % e a concentração do cério variou de 0,1 a 4,0 %. Foi constatado que a melhor concentração do Ce foi de 0,5 %, todavia, para maiores concentrações ocorreu um decaimento da área do pico sugerindo a ocorrência de *quenching* térmico, ou seja, a energia de excitação é parcialmente transferida, de forma não radiativa, para um íon vizinho deixando ambos em estados excitados intermediários. Na Figura 22 é visto a variação da área do pico em função da concentração do Ce (YAZAN et al., 2021).

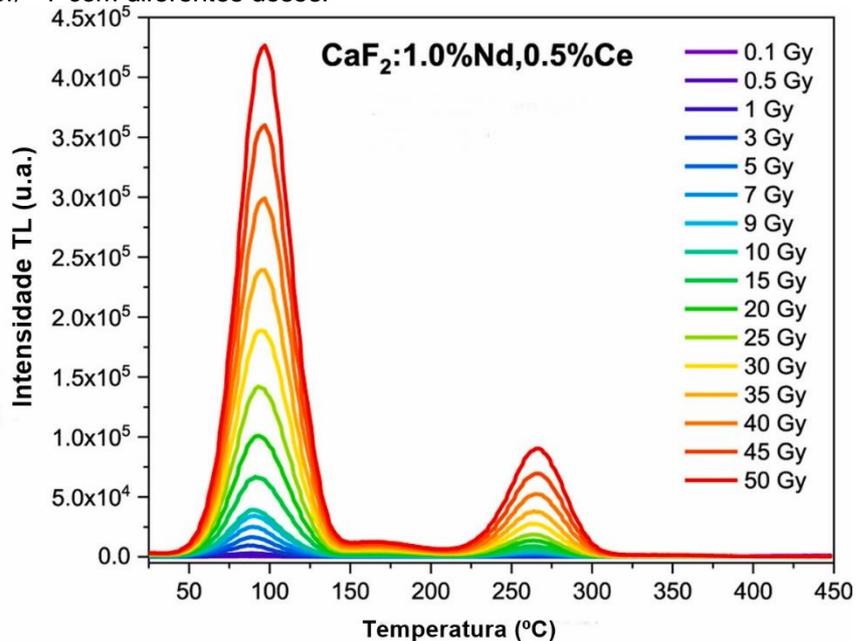
Figura 22 - Variação da área do pico normalizada em função da variação da concentração do dopante cério no  $\text{CaF}_2:\text{Nd}_{1,0\%},\text{Ce}_x$  para dose de 10 Gy.



Fonte: Adaptado de Yazan et al. (2021).

Fixada a concentração do Ce de 0,5 %, foram feitas medidas TL em função da dose para o  $\text{CaF}_2:\text{Nd}_{1,0\%},\text{Ce}_{0,5\%}$  conforme são observadas na Figura 23. As doses variaram de 0,1 a 50 kGy para mesma fonte utilizada nas medidas anteriores. Os dois picos localizados em 90 °C e em 265 °C aumentaram de intensidade conforme o aumento da dose e a localização deles não foi alterada.

Figura 23 - Curvas TL do  $\text{CaF}_2:\text{Nd}_{1,0\%},\text{Ce}_{0,5\%}$  após serem expostos a irradiação beta ( $\beta$ ) com fonte de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  com diferentes doses.



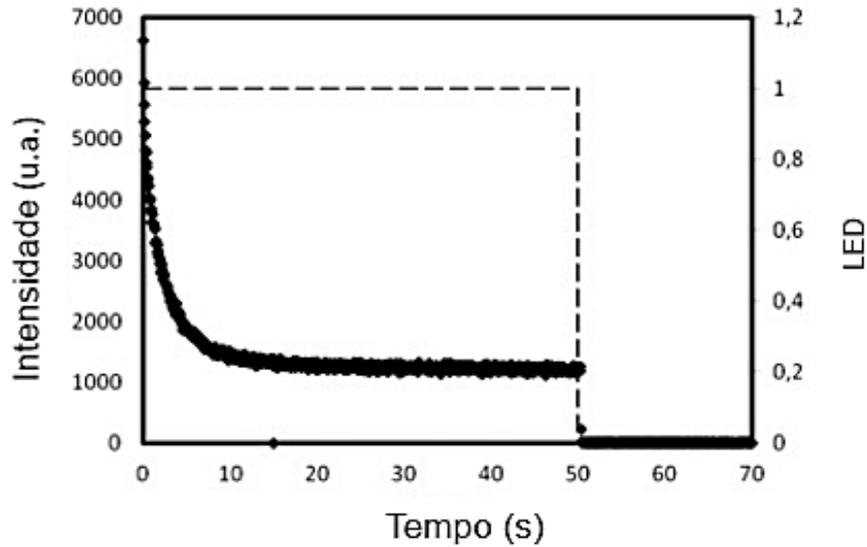
Fonte: Adaptado de Yazan et al. (2021).

Apesar da técnica TL ser bastante difundida, não se pode ignorar o crescimento da técnica OSL que apresenta vantagens como tempo de estimulação e leitura mais rápido, por utilizar luz como estimulação isso permite um encapsulamento dos cristais em materiais poliméricos, o tempo de vida útil é maior do que os TLD's e a possibilidade de releitura de um mesmo dosímetro (YUKIHARA; MCKEEVER, 2011).

Asfora et al. (2016) investigaram a resposta OSL do  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  com concentração do dopante de 0,2% em mol, obtido via síntese de combustão. As amostras foram produzidas nas mesmas condições das que foram produzidas por Vasconcelos (2015) e após a combustão elas foram sinterizadas a 400 °C durante 8 horas. As respostas OSL das amostras foram avaliadas usando um leitor com fonte interna de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , taxa de dose de 100 mGy/min, fotomultiplicadora bialcalina da Hamamatsu H7360-02 no modo de estimulação e leitura contínuo (do inglês *Continuous wave* - CW). Para as medidas de luminescência de estimulação com luz azul (do inglês *blue light stimulation* - BSL) o comprimento de onda de emissão dos LED's foi de 458 nm e densidade de potência de 50 mW/cm<sup>2</sup>. Para estimulação IRSL, o comprimento de onda de emissão dos LED's foi de 850nm e densidade de potência de 250 mW/cm<sup>2</sup>.

Os resultados do decaimento das curvas BSL e IRSL do  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  foram avaliados por meio da técnica OSL pseudo-linear modulada (do inglês *pseudo-linear modulation* – LM-OSL) método proposto por Bulur (2000). Na Figura 24 é mostrado o decaimento da curva BSL para amostras irradiadas com dose de 200 mGy com tempo de estimulação de 50 s. Um decaimento exponencial é observado e após 0,85 s a sua intensidade luminescente decai para a metade do seu valor inicial. Um sinal BSL de fundo independente da dose abaixo da curva exponencial, é visto quando o LED de estimulação está ligado e este sinal é atribuído à transição luminescente  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$  (455 nm) de estimulação-emissão. Este mesmo fenômeno foi observado na resposta OSL do  $\text{CaF}_2:\text{Mn}$  por Alen e McKeever (1990) e esta intensidade do sinal de fundo pode comprometer a dose mínima mensurável das medidas BSL para o  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  (Asfora et al., 2016).

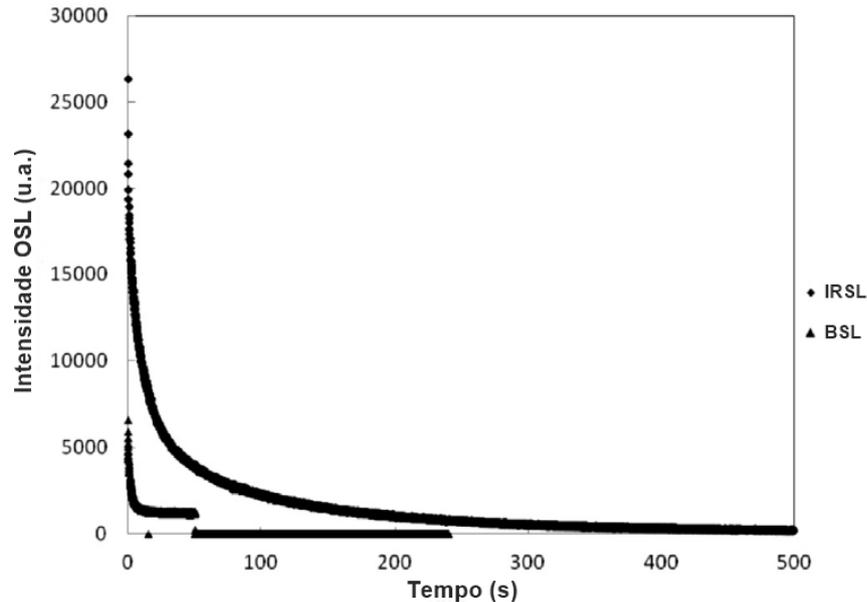
Figura 24 – Decaimento da intensidade BSL do CaF<sub>2</sub>:Tm exposto à radiação β com dose de 200 mGy.



Fonte: Adaptado de Asfora et al. (2016).

Na Figura 25 é vista a curva de decaimento IRSL e BSL das amostras para dose de 200 mGy. Não foi encontrado sinal IRSL de fundo independente da dose induzido por estimulação dos LEDs como foi encontrado para estimulação BSL. A área da intensidade IRSL foi 20 vezes maior do que para estimulação BSL, entretanto esta comparação não é direta uma vez que os pacotes de filtros usados e as densidades de potência dos LEDs foram diferentes. A maior intensidade luminescente do CaF<sub>2</sub>:Tm é atribuída à transição  $^3P_0 \rightarrow ^3F_4$  (455 nm) e  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  (482 nm) da banda de emissão do Tm<sup>3+</sup>, ou seja, para estimulação IRSL a luz emitida pelas amostras não foi comprometida uma vez que os LEDs de estimulação emitem a 850 nm e o pacote de filtros *wide band-blue* tem uma janela de transmissão de 340 nm e 480 nm permitindo assim a aquisição de luz dessas transições. Porém, para estimulação BSL, cujo pacote de filtros TL-380 tem uma janela de transmissão de 330 e 380 nm impedindo que a luz dos LEDs que emitem em 458 nm passe para a fotomultiplicadora, a luz emitida das amostras por meio da transição  $^3P_0 \rightarrow ^3F_4$  (455 nm) ficou limitada (Asfora et al., 2016).

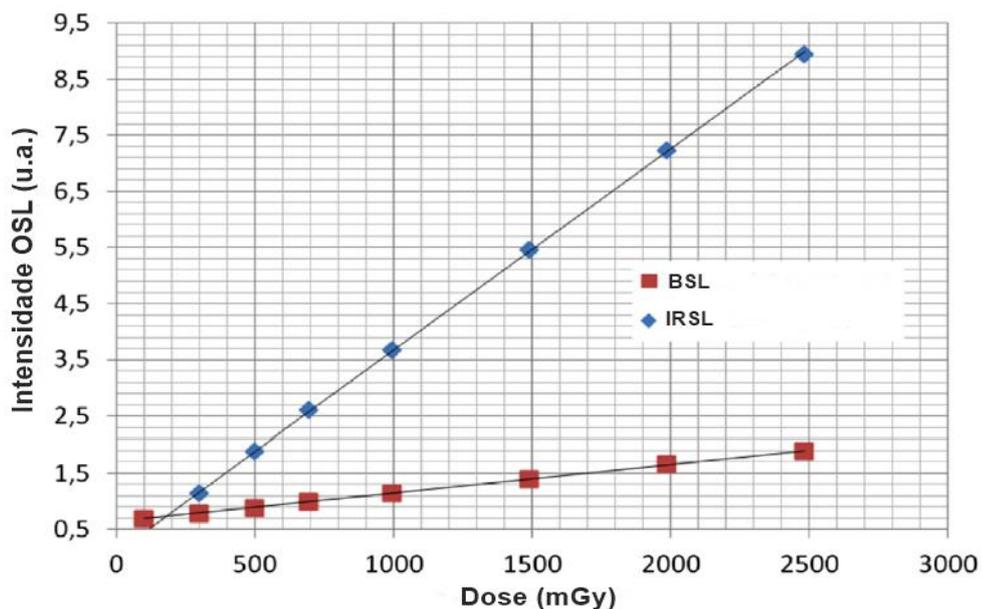
Figura 25 – Curvas de decaimento (●) IRSL e (▲) BSL para o CaF<sub>2</sub>:Tm exposto à radiação β com dose de 200 mGy.



Fonte: Adaptado de Asfora et al. (2016).

Na Figura 26 é observado o gráfico da resposta OSL em função da dose tanto para BSL ( $R^2 = 0.9998$ ) quanto para IRSL ( $R^2 = 0.99992$ ). A resposta IRSL apresentou sensibilidade 3,2 vezes maior do que a resposta BSL. A dose mínima mensurável (DMM) para BSL foi de 1,0 mGy e para estimulação IRSL foi de 0,1 mGy.

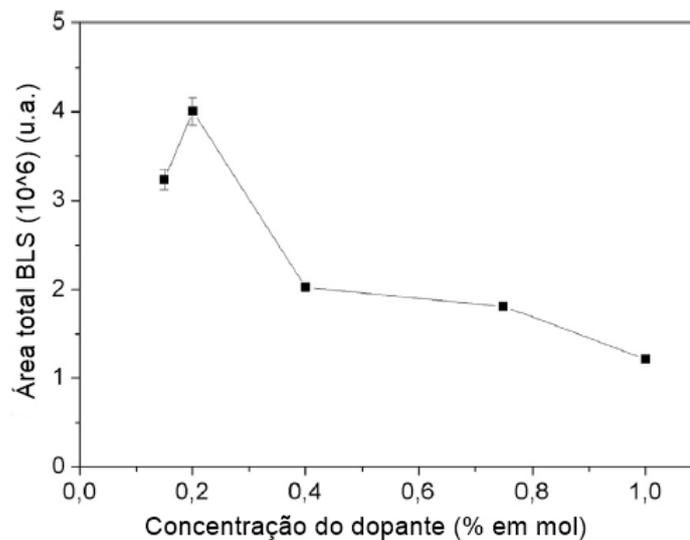
Figura 26 - Curva resposta dose do CaF<sub>2</sub>:Tm para irradiação beta (◆) IRSL e (■) BSL.



Fonte: Asfora et al., (2016).

Lopes et al. (2018) avaliaram a resposta OSL do  $\text{CaF}_2:\text{Ce}$  sintetizado via combustão em solução. A rota da síntese foi a mesma realizada por Vasconcelos (2015) e as medidas OSL foram feitas sob as mesmas condições que Asfora et al. (2016) aplicaram no estudo do  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ . A concentração de cério que apresentou melhor resposta BSL foi de 0,2 % em mol, semelhante ao encontrado por Vasconcelos et al. (2016), contudo, para concentrações acima de 0,2 % em mol, as amostras apresentaram respostas OSL mais baixas observado na Figura 27.

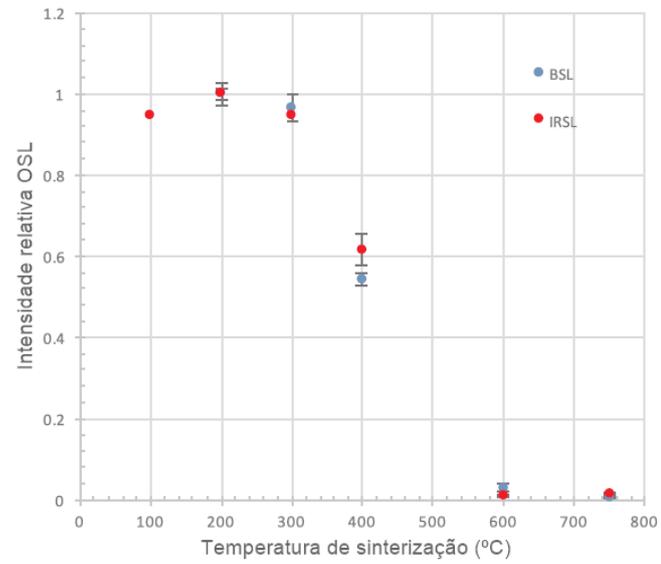
Figura 27 - Efeito da resposta BSL do  $\text{CaF}_2:\text{Ce}$  para diferentes concentrações de Cério.



Fonte: Adaptado de Lopes et. al. (2018).

Além disso, eles avaliaram o efeito tratamento térmico após a combustão para diferentes temperaturas e constatou-se que as respostas IRSL e BSL foram melhores quando as pastilhas foram tratadas a 200 °C, conforme é visto na Figura 28, porém para temperaturas maiores ocorreu praticamente a perda do sinal luminescente. Em fluoritas naturais no qual há a predominância do cério em sua composição foi observada também esta perda de sinal (Yegingil et al., 2012; Lopes et al., 2018).

Figura 28 – Intensidade relativa (●) IRSL e (●) BSL do CaF<sub>2</sub>:Ce em função da temperatura de sinterização.



Fonte: Adaptado de Lopes et al. (2018).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão descritos a preparação e caracterização dos materiais, seleção dos dopantes, o processo de codopagem bem como o processo de irradiação, estimulação e leitura.

#### 3.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Nesta primeira etapa foi sintetizado o fluoreto de cálcio dopado apenas com um íon terra-rara. As amostras foram irradiadas e posteriormente foram realizadas leituras TL, IRSL e BSL. Após os resultados foram selecionados cinco dopantes para continuarem para a segunda etapa que utilizou um segundo dopante.

##### 3.1.1 Síntese do $\text{CaF}_2:\text{X}$

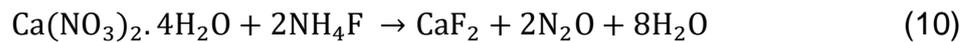
Para a síntese de combustão do fluoreto de cálcio dopado com terras-raras, o método do preparo foi baseado no trabalho de Vasconcelos (2015) e foram utilizados os seguintes materiais de padrão analítico (PA): nitrato de cálcio tetrahidratado ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , com 97 % de pureza do fabricante casa da química (CAQ)), fluoreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{F}_2$ , com 97 % de pureza da VETEC), como combustível a ureia ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  com 99 % de pureza da F.MAIA) e como dopantes os nitratos de terras-raras listados na Tabela 2.

Tabela 2 - Dopantes de terras-raras utilizados para a síntese de combustão do CaF<sub>2</sub>:X.

Dopante
Cério - Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O
Disprósio - Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O
Európio - Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O
Holmio - Ho(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O
Itérbio - Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O
Neodímio - Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O
Praseodímio- Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O
Samário - Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O
Térbio - Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O
Túlio - Tm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O

Fonte: A autora (2022).

Para o cálculo das massas da síntese do fluoreto de cálcio foi empregada a seguinte relação estequiométrica, Equação 10, onde formação do CaF<sub>2</sub> ocorre na proporção de 1Ca:2F em mol.



Para o processo combustão, foi visto anteriormente que é necessário saber a relação entre o material oxidante (nitrato de cálcio) e o combustível (ureia) calculando a valência dos reagentes envolvidos. Observa-se esta relação abaixo:

#### Material oxidante

$$\text{Ca}^{+2}(\text{N}^0\text{O}_3^{-2})_2 \begin{cases} 1\text{Ca}^{+2} = +2 \\ 2\text{N}^0 = 0 \\ 20\text{O}_3^{-2} = -12 \\ \text{Total} = -10 \end{cases}$$

#### Material Combustível

$$\text{C}^{+4}\text{H}_4^{+1}\text{N}_2^0\text{O}^{-2} \begin{cases} 1\text{C}^{+4} = +4 \\ 4\text{H}^{+1} = +4 \\ 2\text{N}^0 = 0 \\ 0^{-2} = -2 \\ \text{Total} = 6 \end{cases}$$

$$\text{Proporção} = \frac{\text{total do oxidante}}{\text{total do combustível}} = \frac{10}{6} \cong 1,7 \quad (11)$$

Segundo a Equação 11, a proporção entre o número de mols de nitrato de cálcio para o número de mols de ureia deverá ser igual a  $10/6 \approx 1,7$ . Logo, foram necessários 1,7 mols de ureia para cada mol de nitrato de cálcio para obter uma relação de máxima energia liberada na combustão.

A escolha da concentração dos dopantes dos íons terra-raras foi baseada no trabalho de Vasconcelos (2015) onde ele avaliou a concentração do  $\text{CaF}_2$  dopado com Tm na faixa entre 0,05 % mol e 2,0 % mol e foi concluído que a melhor resposta OSL e TL deste material foi de 0,2 %.

Os reagentes foram separados em dois béqueres diferentes: em um béquer foi adicionado o nitrato de cálcio e o nitrato de terras-raras, e no outro béquer foi dissolvida a ureia e o fluoreto de amônio. As duas soluções foram transferidas para um terceiro béquer de 200 mL sob agitação constante a 300 °C até a formação de um gel. O béquer contendo o gel foi colocado na mufla a 565 °C até ocorrer o processo de combustão. Na Figura 29 estão (a) o gel formado e (b) o material após a combustão.

Figura 29 – Amostra do  $\text{CaF}_2$  (a) em forma de gel e (b) após a combustão a 565 °C.

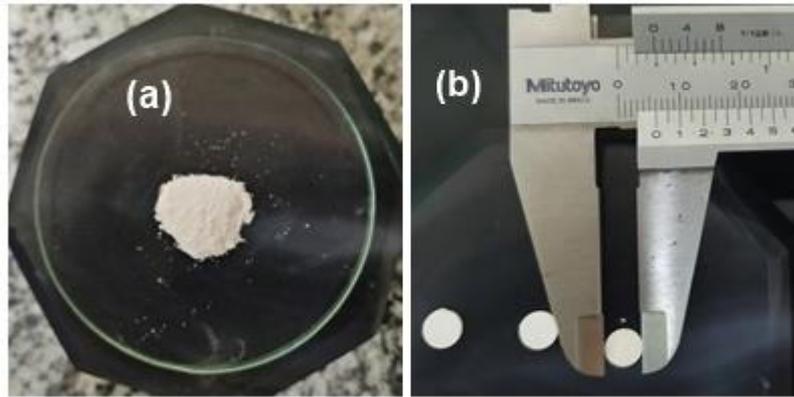


Fonte: A autora (2022).

O material após a combustão foi cominuído e classificado numa faixa entre 75  $\mu\text{m}$  e 150  $\mu\text{m}$ . Para tornar as pastilhas mais resistentes, foram adicionados  $(10 \pm 1)$  mg de Teflon como aglomerante para cada  $(40 \pm 1)$  mg de amostra e em seguida foram homogeneizados no agitador *mini Beadbeater* da Bioespec, com 3 ciclos de 180 s a velocidade de 4200 rpm. Posteriormente, prensado na forma de pastilhas com cerca de 6 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, aplicando uma compressão de 500 kgf (aproximadamente 5.000 N) durante 1 minuto. As pastilhas foram

zeradas a 400 °C por 30 minutos e na Figura 30 estão o material em (a) forma de pó e (b) em forma de pastilhas.

Figura 30 - Amostra de  $\text{CaF}_2$  (a) em pó e (b) em formato de pastilhas com 6 mm de diâmetro e 1 mm de espessura.



Fonte: A autora (2022).

### 3.1.2 Difração de Raios X

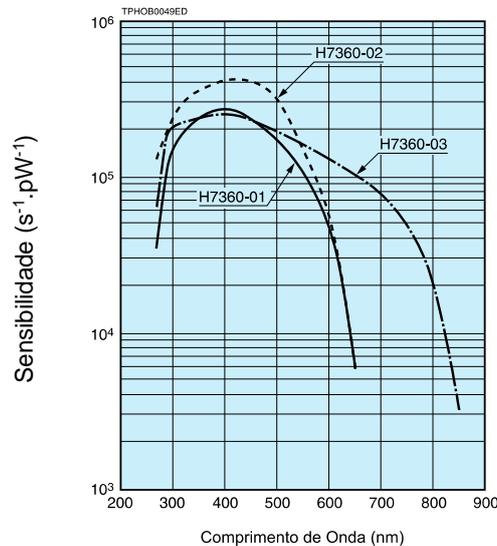
A medida de difração de Raios X foi realizada no intuito de verificar se o processo de combustão produziria o fluoreto de cálcio bem como se haveria resíduos indesejáveis resultantes da reação. As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas no Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM-UFPE) pelo método do pó no equipamento Bruker D2 PHASER, operando com tensão de 30 kV e corrente de 10 mA ( $P=300$  W), radiação  $\text{Cu-K}\alpha = 1,54060$  Å e usando detector Bruker-AXS-Lynxeye. A faixa de varredura ( $2\theta$ ) foi de 10 a 80°, com passo do goniômetro de 0,02019° e rotação constante da amostra de 10 rpm. A abertura da fenda primária foi de 0,4 mm, o anteparo utilizado foi de 3 mm e o tempo de contagem por passo de 1 segundo. As amostras foram indexadas usando o aplicativo DIFFRAC.EVA com o banco de dados COD (REV 89244 20131011).

### 3.1.3 Parâmetros de medidas OSL e TL do $\text{CaF}_2\text{:X}$

Para observar as respostas luminescentes TL e OSL dos materiais dopados apenas com terras-raras, foram utilizadas 3 pastilhas de cada amostra. O equipamento utilizado para irradiação e leitura foi o Lexsyg Smart TL/OSL da Freiberg Instruments contendo uma fonte interna de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  cuja taxa de dose foi de

100 mGy/s. O mesmo realiza leitura OSL e TL usando um tubo fotomultiplicador bialcalino da Hamamatsu H7360-02 cuja curva de sensibilidade pelo comprimento de onda é mostrada na Figura 31. A curva de sensibilidade da fotomultiplicadora vai em torno de 280 a 620 nm abrangendo assim a maior parte do comprimento de onda de luz visível (400 a 700nm) do ultravioleta de ondas longas (UVA - 320 a 400nm) e de ondas médias (UVB - 280 a 320 nm).

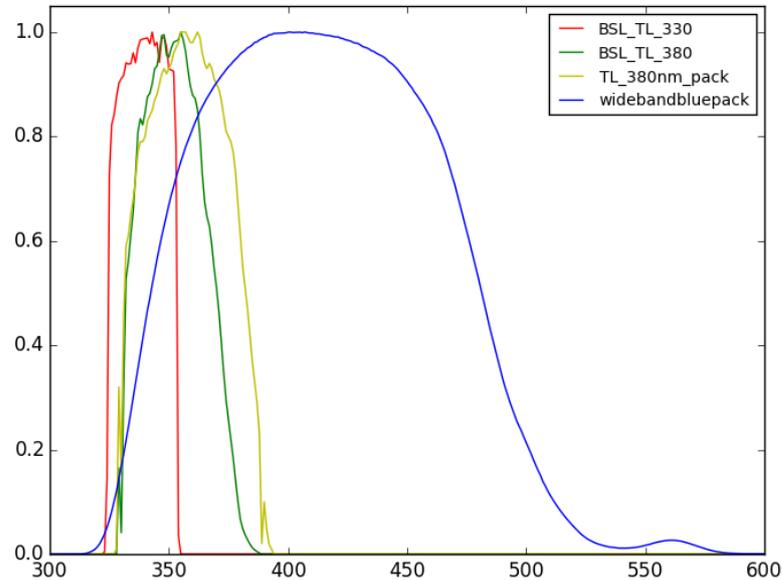
Figura 31 – Curva de eficiência das fotomultiplicadoras modelo H7360-0x de fabricação da Hamamatsu Photonics.



Fonte: Hamamatsu H7360 datasheet.

Para as medidas TL as amostras foram irradiadas com dose de 100 mGy, aquecidas até 350 °C com taxa de aquecimento de 2 °C/s. Para medidas OSL com a mesma dose, as amostras foram estimuladas no modo contínuo (CW) para BLS e IRSL. Para medidas BSL foram utilizados LEDs com densidade de potência de 80 mW/cm<sup>2</sup>, pico de emissão em 458 nm, tempo de leitura e estimulação de 200 s e o pacote de filtros utilizado foi o “TL – 380 nm” composto pelos filtros BP365-50, LF101581 e KG3. Para medidas IRSL, foram utilizados LEDs com densidade de potência de 250 mW/cm<sup>2</sup>, pico de emissão em 850 nm, tempo de leitura e estimulação de 200 s, e o pacote de filtros “*Wide Band Blue*” composto pelos filtros BG39, BG25 e KG3. As curvas de transmitâncias destes pacotes estão detalhadas na Figura 32.

Figura 32 – Curvas de transmitância dos pacotes de filtro da *Lexsyg Smart* sendo (-) o pacote “TL-380” usado para estimulação BSI e (-) o pacote “*Wide-Band Blue*” usado para estimulação IRSL.



Fonte: Informação do fabricante Lexsyg Smart. Correspondência pessoal.

A região de maior transmitância para o arranjo “TL-380” ocorre aproximadamente entre 325 e 400 nm, impedindo que a luz de estimulação seja captada pela fotomultiplicadora, pois a região do azul está acima de 440 nm. Já o pacote de filtro “*Wide-Band Blue*” possui a região de maior transmitância entre 320 a 540 nm tendo sua transmitância máxima entre 400 e 420 nm, ou seja, não permitindo que a luz de estimulação seja captada pelo tubo fotomultiplicador pois a região do infravermelho está acima de 750 nm.

A partir dos resultados obtidos das medidas TL e OSL, as amostras do  $\text{CaF}_2\text{:X}$  que apresentaram bons resultados foram qualificadas para o próximo procedimento que foi o de avaliar as respostas do  $\text{CaF}_2\text{:X}$  codopado com metais.

### 3.1.4 Síntese do $\text{CaF}_2\text{:X}$ codopado com metais

Para avaliar a influência de um codopante nas respostas luminescentes das amostras do  $\text{CaF}_2\text{:X}$ , manteve-se a concentração inicial dos terras-raras de 0,2 % em mol e foram acrescentados lítio, cobre, alumínio e prata a partir dos nitratos correspondentes com concentração de 2 % em mol. A produção das amostras, pastilhamento, parâmetros de irradiação, estimulação e leitura foram mantidos. Para

as amostras que tiveram as melhores respostas TL e OSL, foram produzidas novas amostras variando a concentração do segundo dopante (Y) em 0,1 %, 0,5 %, 1%, 1,5 % em mol e foram medidas as suas respostas TL, BSL e IRSL.

As respostas luminescentes das amostras do  $\text{CaF}_2:\text{Ce},\text{Li}$  apresentaram poucas diferenças nas concentrações de 0,1 e 2% do lítio. Por conseguinte, avaliamos a variação das concentrações de alumínio no  $\text{CaF}_2:\text{Ce},\text{Al}$  e para fazer o par escolhemos  $\text{CaF}_2:\text{Tb},\text{Li}$ .

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOSIMÉTRICAS

Nesta seção serão descritas como foram realizadas as caracterizações das propriedades dosimétricas dos materiais que apresentaram melhores respostas luminescentes.

#### 3.2.1 Reprodutibilidade

Para a realização deste estudo, um lote de 30 pastilhas de cada amostra foi exposto à radiação  $\beta$  com dose de 100 mGy utilizando uma fonte interna de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ . Após a irradiação, foram realizadas leituras OSL no equipamento Lexsyg Smart TL/OSL utilizando os parâmetros descritos no item 3.1.3. As amostras passaram por 3 ciclos de zeramento, estimulação e posteriormente calculados o valor médio das leituras e o seu desvio padrão.

#### 3.2.2 Curva da resposta em função da dose

Para o estudo da resposta em função da dose foram separadas 5 pastilhas e todas elas foram irradiadas com dose de 0,1 mGy, 1 mGy e 10 mGy na fonte de  $^{137}\text{Cs}$  com uma taxa de kerma ar de 28,4 mGy/h para 1 minuto (outubro de 2020) que se encontra no Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes (LMRI-DEN/UFPE). Após as irradiações foram realizadas leituras IRSL mantendo os mesmos parâmetros de estimulações/ leituras já descritas.

### 3.2.3 Desvanecimento

Inicialmente, para a avaliação do desvanecimento do sinal IRSL, as amostras foram irradiadas com dose de 100 mGy e mantidos os mesmos parâmetros descritos no item 3.1.3, armazenadas ao abrigo da luz após a irradiação e suas medidas foram realizadas em diferentes intervalos de tempo entre irradiação e leitura. Os intervalos de tempo iriam variar entre  $t=0$  até 30 dias, todavia as respostas IRSL das amostras de  $\text{CaF}_2:\text{Ce,Al}$  e  $\text{CaF}_2:\text{Tb,Li}$  após 12 horas diminuíram em torno de 0,002% do seu valor inicial ( $t=0$ ). Então o intervalo de tempo foi reduzido entre 5 a 120 minutos para melhor análise do *fading* destas amostras.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão mostrados e discutidos os resultados do fluoreto de cálcio dopado com um íon terra-rara, a análise de difração de Raios X e suas respostas luminescentes.

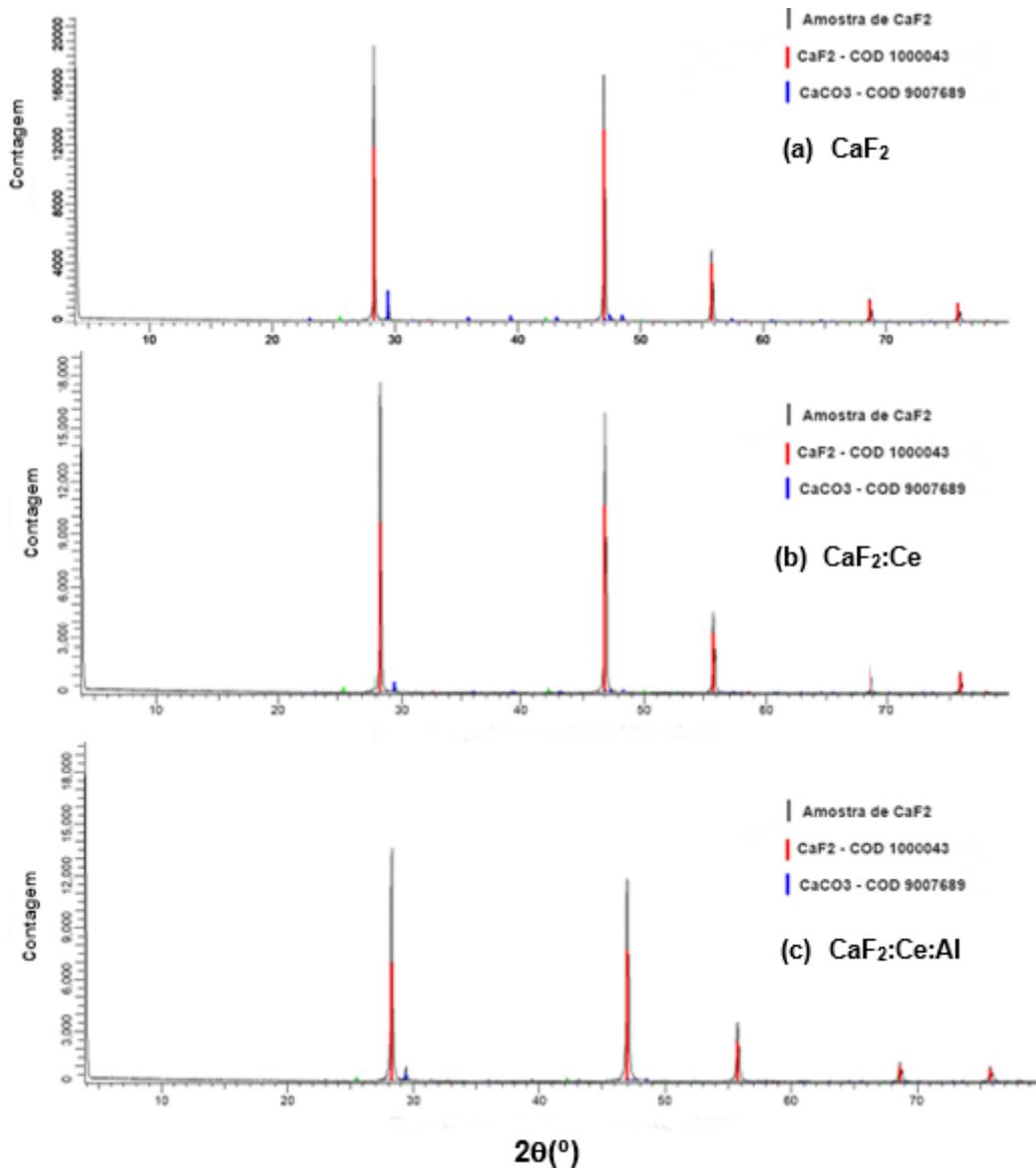
### 4.1 SÍNTESE DO $\text{CaF}_2$ DOPADO COM ÍONS $\text{TR}^{3+}$

Nesta primeira etapa o fluoreto de cálcio foi dopado apenas com um íon terra-rara e suas respostas luminescentes foram avaliadas e discutidas a fim de decidir quais seguiriam para a etapa de codopagem.

#### 4.1.1 Difração de Raios x

A Figura 33 mostra os picos de difração do  $\text{CaF}_2$ , do  $\text{CaF}_2:\text{Ce}_{0,2\%}$  e do  $\text{CaF}_2:\text{Ce}_{0,2\%},\text{Al}_{0,5\%}$  que foram indexados usando o aplicativo DIFFRAC.EVA com o banco de dados COD (REV 212673 2018.12.20) e foi observada a formação majoritária do fluoreto de cálcio por meio da síntese de combustão e a formação do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) em quantidades menores e isso foi devido uma reação por competição, durante síntese, entre a formação do  $\text{CaF}_2$  e do  $\text{CaCO}_3$ . Já os dopantes não foram observados visto que as concentrações deles são bem pequenas e não foi possível de serem identificadas nos difratogramas. O perfil do DRX é semelhante ao apresentado por Yazan et al. (2021) mesmo tendo a rota de síntese diferente ao que foi adotado aqui.

Figura 33 - DRX das partículas (a) do fluoreto de cálcio, (b) do fluoreto de cálcio dopado com cério e (c) do fluoreto de cálcio dopado com cério e codopado com alumínio.

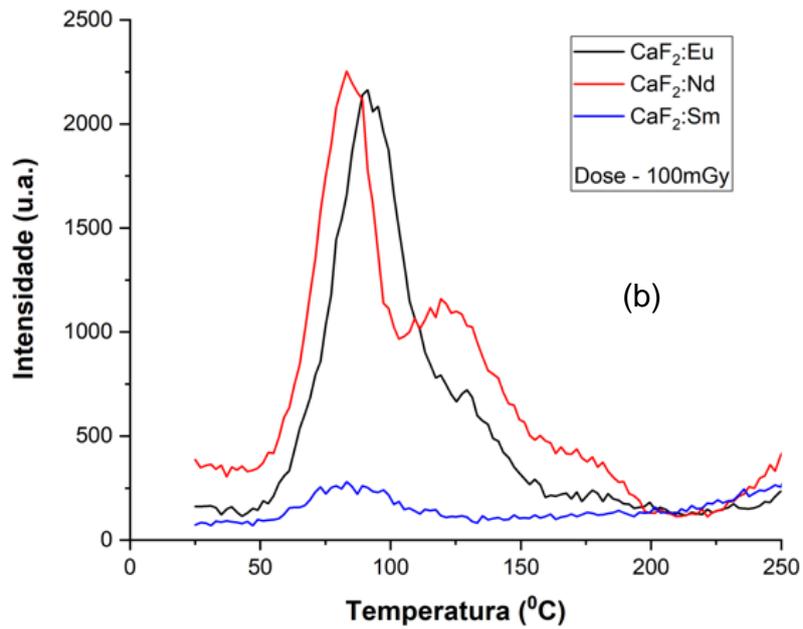
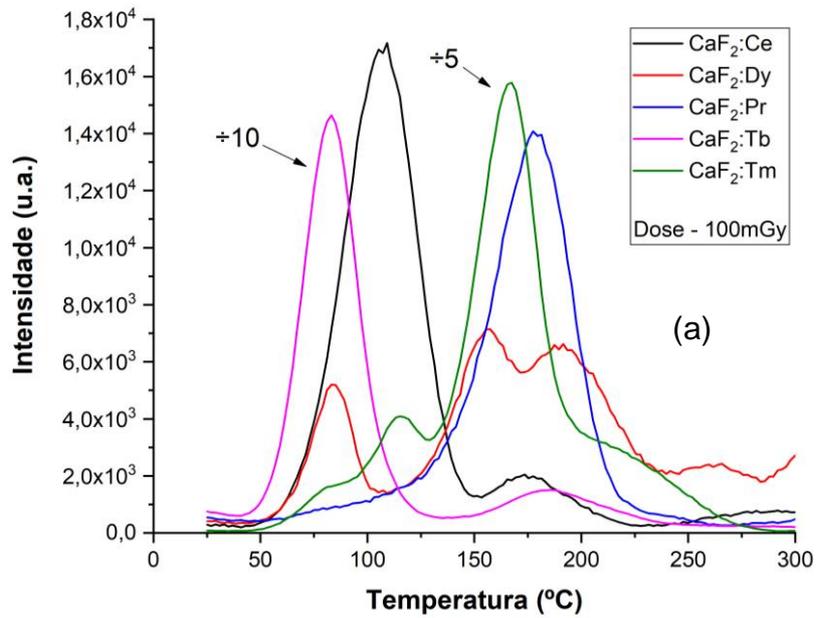


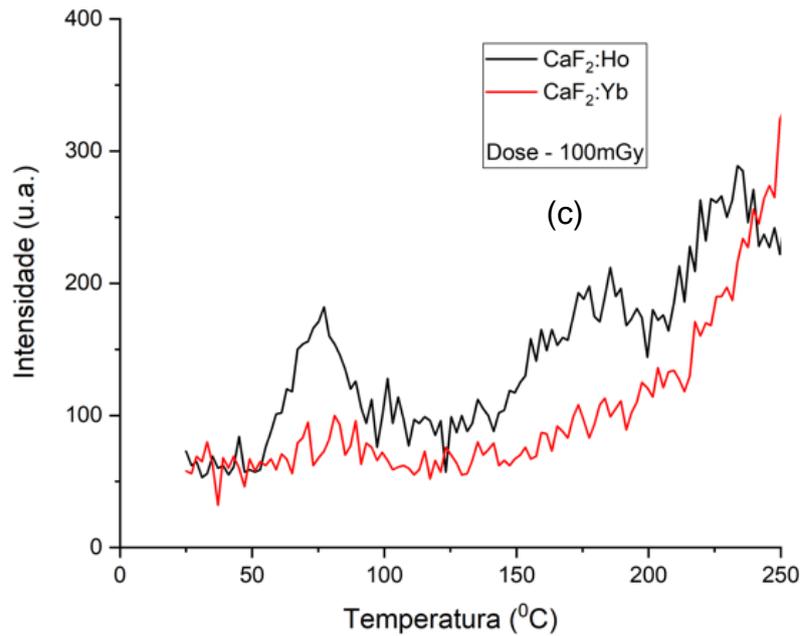
Fonte: A autora (2022).

#### 4.1.2 Análise TL e OSL do CaF<sub>2</sub> dopado com íons TR<sup>3+</sup>

As curvas TL do CaF<sub>2</sub> dopado com íons TR<sup>3+</sup> são observadas na Figura 34 sendo (a) para curvas TL mais intensas, (b) curvas TL com intensidade mediana e (c) curvas TL com intensidades mais baixas para uma dose de 100mGy.

Figura 34 - Curvas TL do  $\text{CaF}_2$  dopado com terras-raras com concentração do dopante a 0,2% mol, irradiados com fonte  $\beta$  com dose de 100mGy, sendo (a) com altas intensidades TL, (b) intensidades medianas e (c) intensidades baixas.



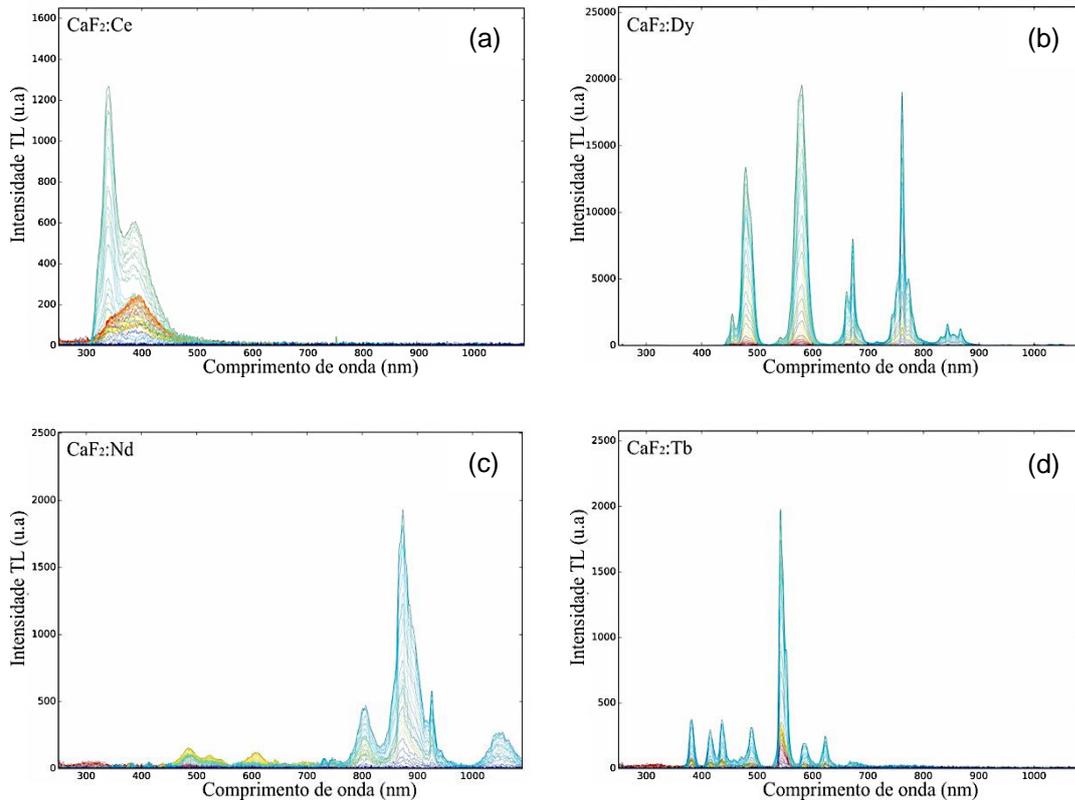


Fonte: A autora (2022).

Os dopantes que apresentaram respostas TL mais intensas foram o cério, o disprósio, o praseodímio, o térbio e o túlio. O  $\text{CaF}_2:\text{Ce}$  apresentou um pico em  $110^\circ\text{C}$  e outro em  $173^\circ\text{C}$ , o  $\text{CaF}_2:\text{Dy}$  apresentou três picos principais, um em  $84^\circ\text{C}$ , um a  $156^\circ\text{C}$  e outro a  $191^\circ\text{C}$ , o  $\text{CaF}_2:\text{Pr}$  apresentou um pico em  $174^\circ\text{C}$ , o  $\text{CaF}_2:\text{Tb}$  apresentou um pico bem acentuado em torno de  $83^\circ\text{C}$  e outro menor em  $186^\circ\text{C}$  e o  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  apresentou um pico bem definido à  $167^\circ\text{C}$ . e um menor à  $115^\circ\text{C}$ . As curvas TL do  $\text{CaF}_2$  dopado com  $\text{TR}^{3+}$  separadas se encontram no Apêndice A.

Santos (2016) sintetizou o  $\text{CaF}_2$  com diferentes terras-raras, com concentração de 0,2 % em mol do dopante, via síntese de combustão afim de comparar suas respostas termoluminescentes com fluoritas naturais. Os espectros de emissão TL do  $\text{CaF}_2$  dopado com Ce, Dy, Nd e Tb são mostrados na Figura 35. As amostras foram irradiadas com dose de 500 Gy na fonte  $^{60}\text{Co}$ , medidos na faixa de temperatura de 50 a  $350^\circ\text{C}$  com taxa de  $5^\circ\text{C/s}$ .

Figura 35 – Espectros de emissão TL para o  $\text{CaF}_2$  dopado com (a) cério, (b) disprósio, (c) neodímio e (d) térbio expostos à radiação gama de cobalto-60 com dose de 500 Gy.



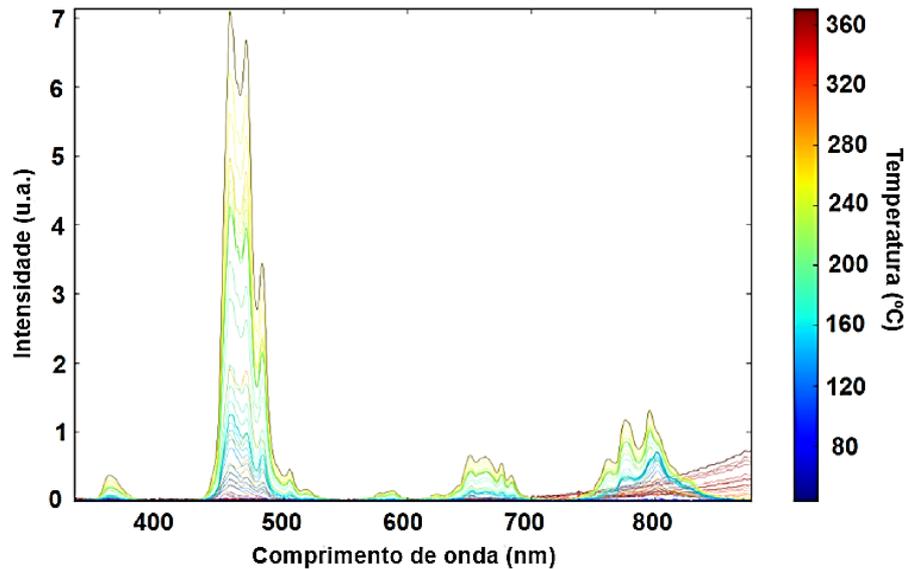
Fonte: Adaptado de Santos (2016).

Observou-se que o  $\text{CaF}_2:\text{Ce}$  apresentou dois picos na faixa do ultravioleta e do violeta, em 330 nm e 385 nm, o  $\text{CaF}_2:\text{Dy}$  exibiu quatro picos próximos em 490 nm, 580 nm, 680 nm e 770 nm e o  $\text{CaF}_2:\text{Tb}$  mostrou sete picos entre 380 e 700 nm com um pico muito intenso em torno de 550 nm, e isso explica as intensidades das curvas TL desses dopantes serem intensas. Contudo a curva TL do  $\text{CaF}_2:\text{Nd}$  apresentou intensidade mediana com dois picos um a 78 °C e outro a 125 °C e comparando com o espectro de emissão TL dele, observamos que ele apresenta picos menores a 490 nm, 510 nm e outro a 600 nm sendo estes detectados pela fotomultiplicadora que trabalha na região entre 280 e 620 nm, porém o pico de emissão mais intenso está entre 850 e 920 nm, ou seja, na região do infravermelho do qual não pôde ser detectado pela leitora TL (SANTOS, 2016).

Vasconcelos et al. (2016) avaliaram o espectro de emissão TL do  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  com 0,2 % em mol, dose de 500 Gy exposto à fonte de  $^{60}\text{Co}$ , com taxa de 12,6 °C/s e tempo de 200 s. O  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  exibe cinco picos de emissão TL em 356 nm, 455 nm, 482 nm, 650 nm e 799 nm e os picos mais intensos estão relacionados às transições

$^3P_0 \rightarrow ^3F_4$  (455 nm) e  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  (482 nm) que são observadas na Figura 36. Estas transições foram facilmente detectadas na curva TL da nossa amostra de  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  na Figura 34(a) e isso mostra a vantagem da utilização da fotomultiplicadora na leitora TL que exibe sua eficiência máxima de detecção em torno de 420 nm.

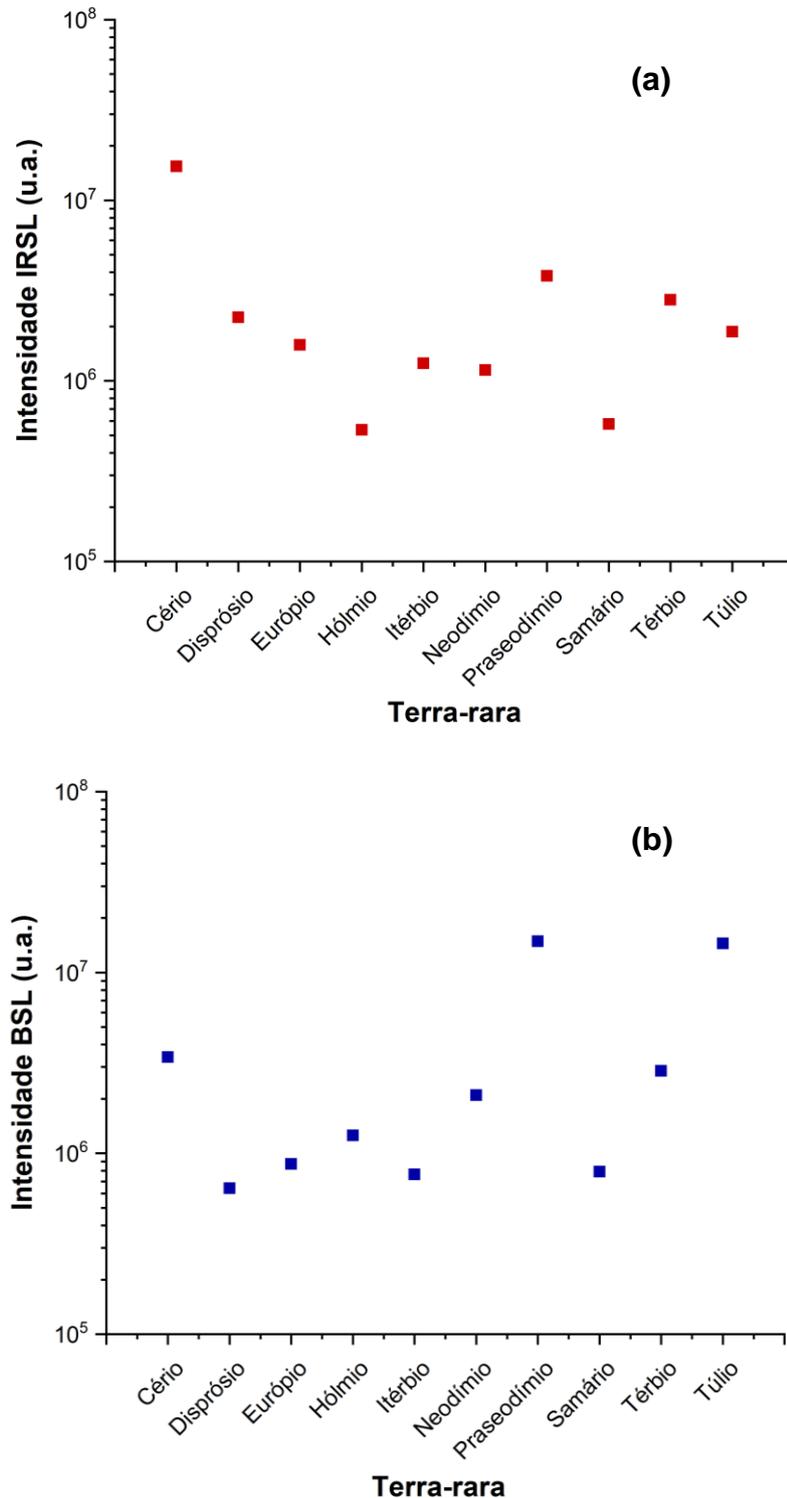
Figura 36 – Espectro de emissão TL do  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  irradiado com dose de 500 Gy exposto à fonte gama de cobalto-60.



Fonte: Adaptado de Vasconcelos *et al.* (2016).

As áreas das respostas IRSL e BSL do  $\text{CaF}_2$  estão apresentadas na Figura 37. As melhores respostas IRSL foram para as amostras dopadas com cério, praseodímio, térbio, túlio e disprósio e para as respostas BSL as melhores respostas foram o praseodímio, túlio, cério, térbio e neodímio. As curvas BSL e IRSL de cada dopante estão nos Apêndices B e C. Metade dos íons  $\text{TR}^{3+}$  não exibem respostas nem BSL e nem IRSL e podemos levar em consideração alguns fatores que podem interferir nas respostas luminescentes que são: o comprimento de onda dos LEDs de estimulação, a região de detecção da fotomultiplicadora da leitora, o arranjo dos filtros de detecção e estimulação, e o processo de síntese do material. A probabilidade de transição óptica depende diretamente da seção de choque de fotoionização e da intensidade do estímulo óptico, ou seja, apesar das semelhanças entre os íons  $\text{TR}^{3+}$ , um mesmo íon poderá apresentar comportamento diferente se um desses fatores for alterado.

Figura 37 – Áreas (a) IRSL e (b) BSL do  $\text{CaF}_2$  dopado com terras-raras com concentração de 0,2 % em mol expostos à radiação  $\beta$  com dose de 100 mGy.



Fonte: A autora (2022).

Ao avaliar as respostas TL e OSL do  $\text{CaF}_2$  dopado com dez íons  $\text{TR}^{3+}$ , os cinco dopantes que apresentaram as melhores respostas foram: cério, disprósio, praseodímio, térbio e túlio. A próxima etapa consistiu em codopar esses materiais

com metais com concentração de 2 % em mol fixando a concentração dos íons  $TR^{3+}$  de 0,2 %.

#### 4.2 ANÁLISE DAS RESPOSTAS LUMINESCENTES DO $CaF_2:X$ CODOPADO COM METAIS

Com o intuito de aprimorar mais as respostas luminescentes do  $CaF_2$  dopado com íons  $TR^{3+}$ , foram escolhidos quatro metais para o processo de codopagem durante a síntese desses materiais. A escolha dos codopantes foi baseada no tamanho dos seus raios iônicos serem próximos ao raio iônico do  $Ca^{2+}$  (0,100 nm) que durante o processo de cristalização eles poderão substituir o cátion. Na Tabela 3 estão os metais escolhidos, seus raios iônicos e a fórmula química de seus respectivos nitratos.

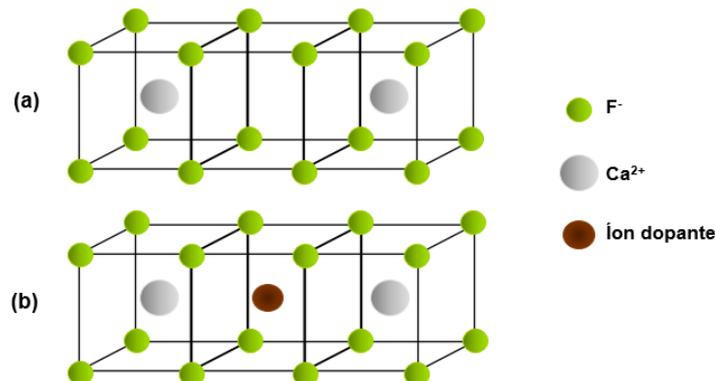
Tabela 3 – Metais escolhido para codopar o  $CaF_2:X$ , seus respectivos raios iônicos e fórmula molecular dos seus nitratos.

Metais	Raio iônico (nm)	Nitratos
Alumínio	0,054	$LiNO_3$
Cobre (2+)	0,073	$CuN_2O_6 \cdot 3 H_2O$
Lítio	0,076	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
Prata	0,115	$Ag NO_3$

Fonte: ???

Os codopantes também podem ocupar os sítios vazios presentes na estrutura cúbica do  $CaF_2$  por esta possuir interstícios grandes ( $r_c/r_a = 0,75$ ) como mostra a Figura 38.

Figura 38 – Rede cristalina do  $CaF_2$  (a) puro e (b) com impureza.

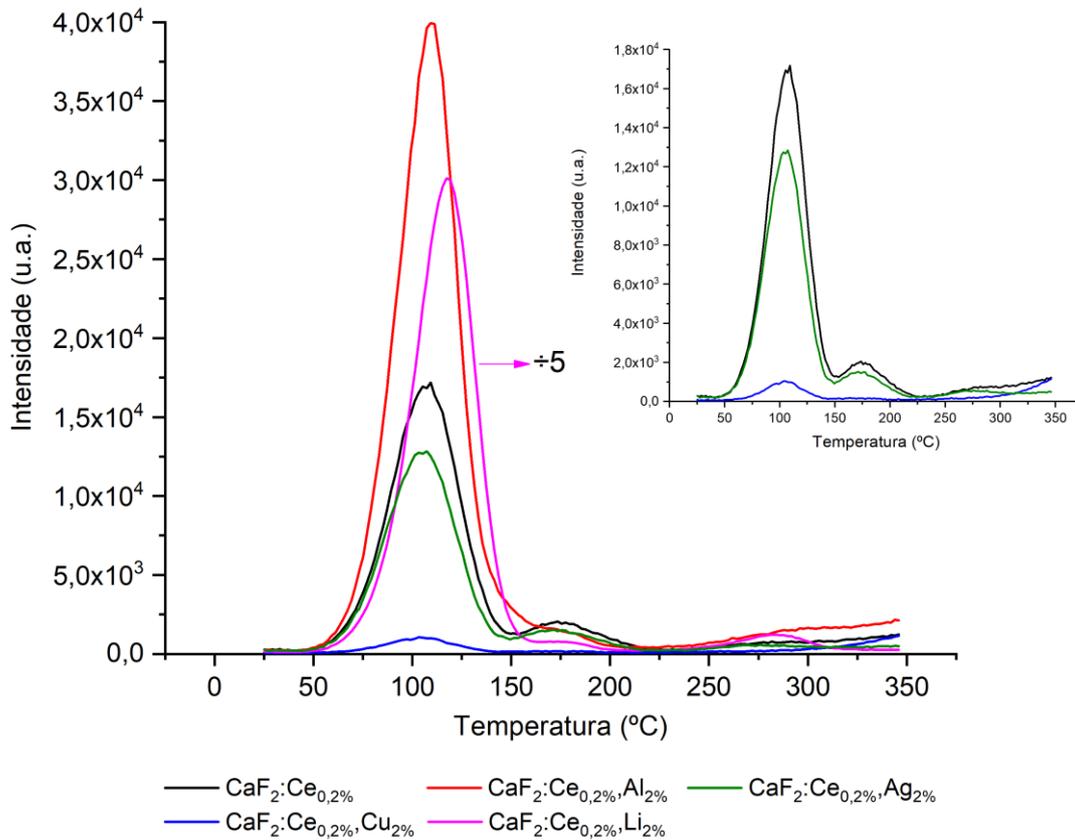


Fonte: Adaptado de Nicoara *et al.* (2008).

### 4.2.1 Cério

No Figura 39 é observado as curvas TL do  $\text{CaF}_2:\text{Ce}$  dopado com Al, Ag, Cu e Li. A intensidade TL do pico principal do  $\text{CaF}_2:\text{Ce}$  aumenta 7,5 vezes com o acréscimo do lítio e o segundo pico em 175 °C diminuiu. A diminuição do segundo pico ocorre também quando ele foi dopado com cobre e alumínio. No trabalho de Yanza et al. (2021) ao codopar o  $\text{CaF}_2:\text{Ce}$  com neodímio, o segundo pico a 175 °C diminuiu, porém o terceiro pico TL a 225°C aumentou com o aumento da dose.

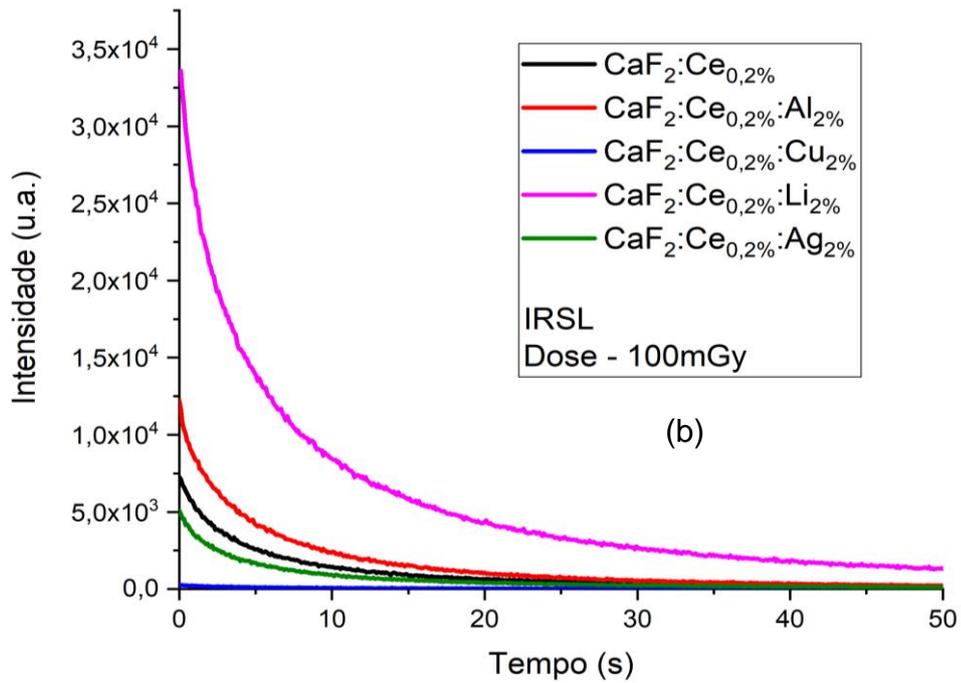
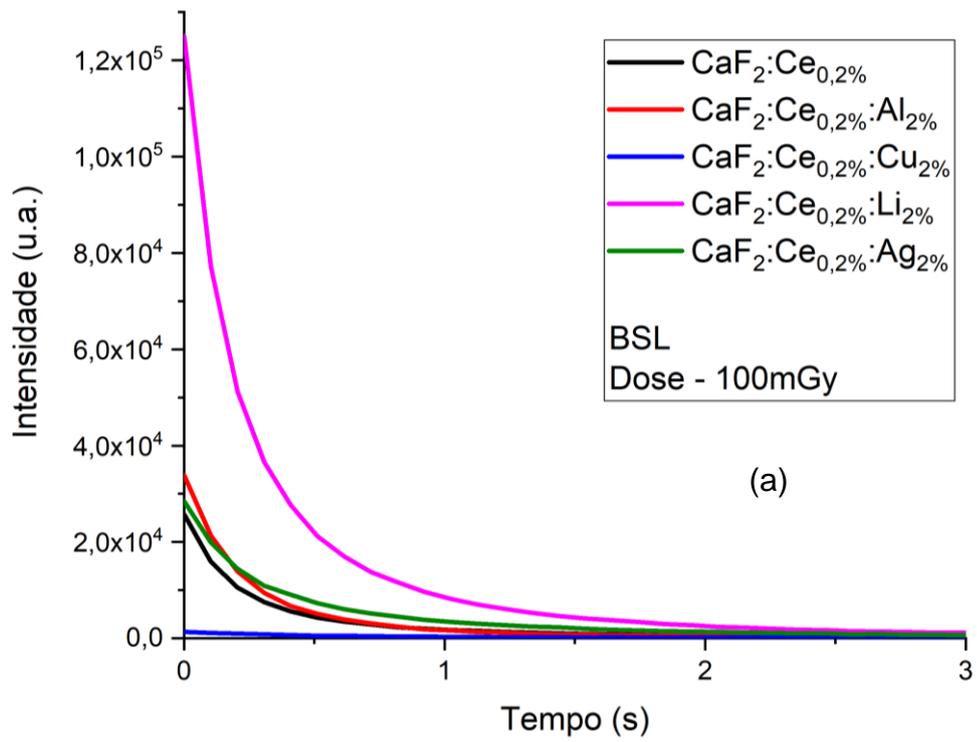
Figura 39 - Curvas TL para o  $\text{CaF}_2:\text{Ce}$  dopado com alumínio, cobre, lítio e prata para uma dose de 100mGy.



Fonte: A autora (2022).

O  $\text{CaF}_2:\text{Ce}$  ao ser codopado com o lítio, sua intensidade IRSL aumenta em torno de 4,6 vezes e a intensidade BSL aumenta quase 5 vezes, porém essa intensidade praticamente zera após 3 segundos como é observado na Figura 40. Já com o cobre e a prata o sinal luminescente diminuiu.

Figura 40 – Curvas BSL (a) e IRSL (b) para o  $\text{CaF}_2:\text{Ce}$  dopado com alumínio, cobre, lítio e prata para uma dose de 100mGy.

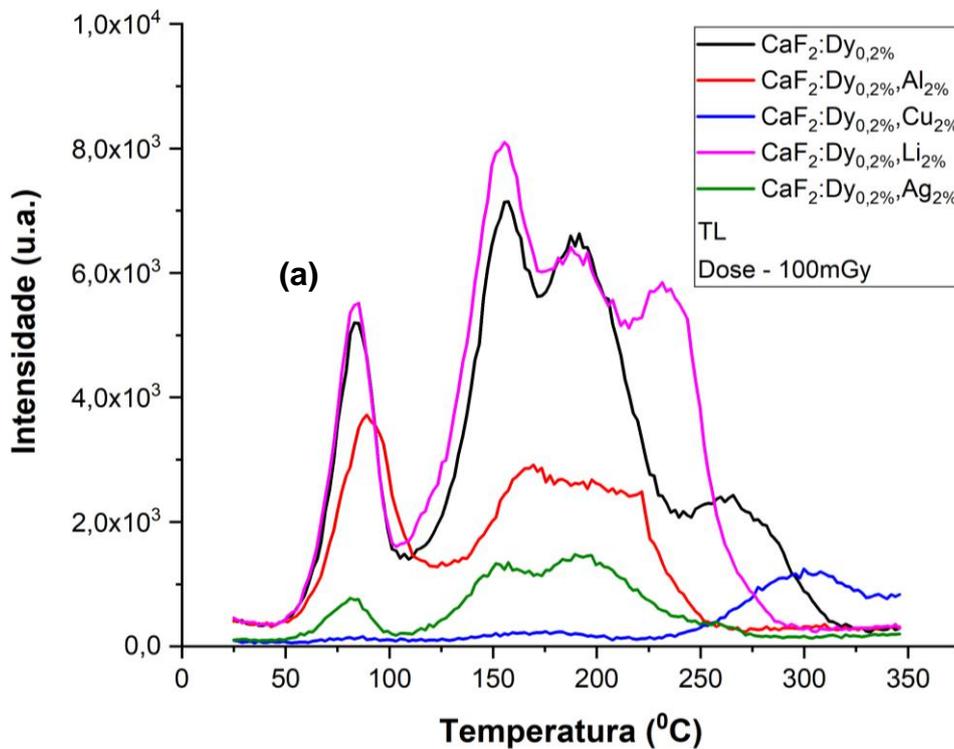


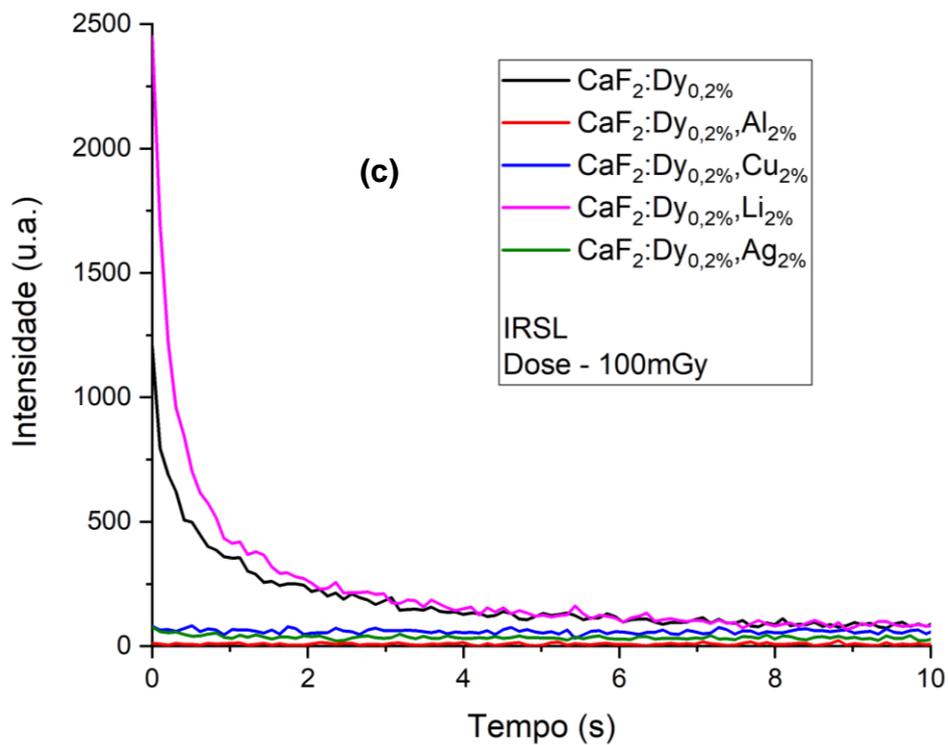
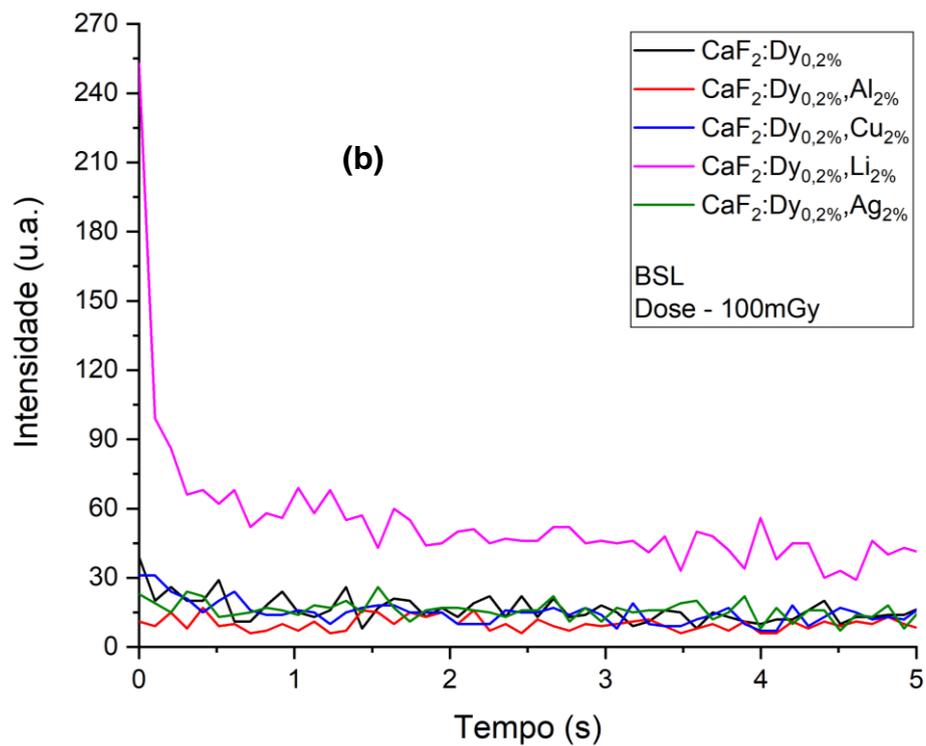
Fonte: A autora (2022).

### 4.2.2 Disprósio

O  $\text{CaF}_2:\text{Dy}$  possui quatro picos TL que ao ser codopado com o lítio, a intensidade dos dois primeiros picos aumentou, o terceiro pico quase não foi alterado e o quarto além de aumentar ele se deslocou da temperatura de 275 °C para próximo de 250 °C como é observado na Figura 41. A resposta IRSL aumentou 2,5 vezes e para BSL que anteriormente não apresentava resposta, ao adicionar o lítio houve uma pequena contribuição no sinal.

Figura 41 – Curva TL (a), BSL (b) e IRSL (c) do  $\text{CaF}_2:\text{Dy}$  dopado com alumínio, cobre, lítio e prata para uma dose de 100mGy.





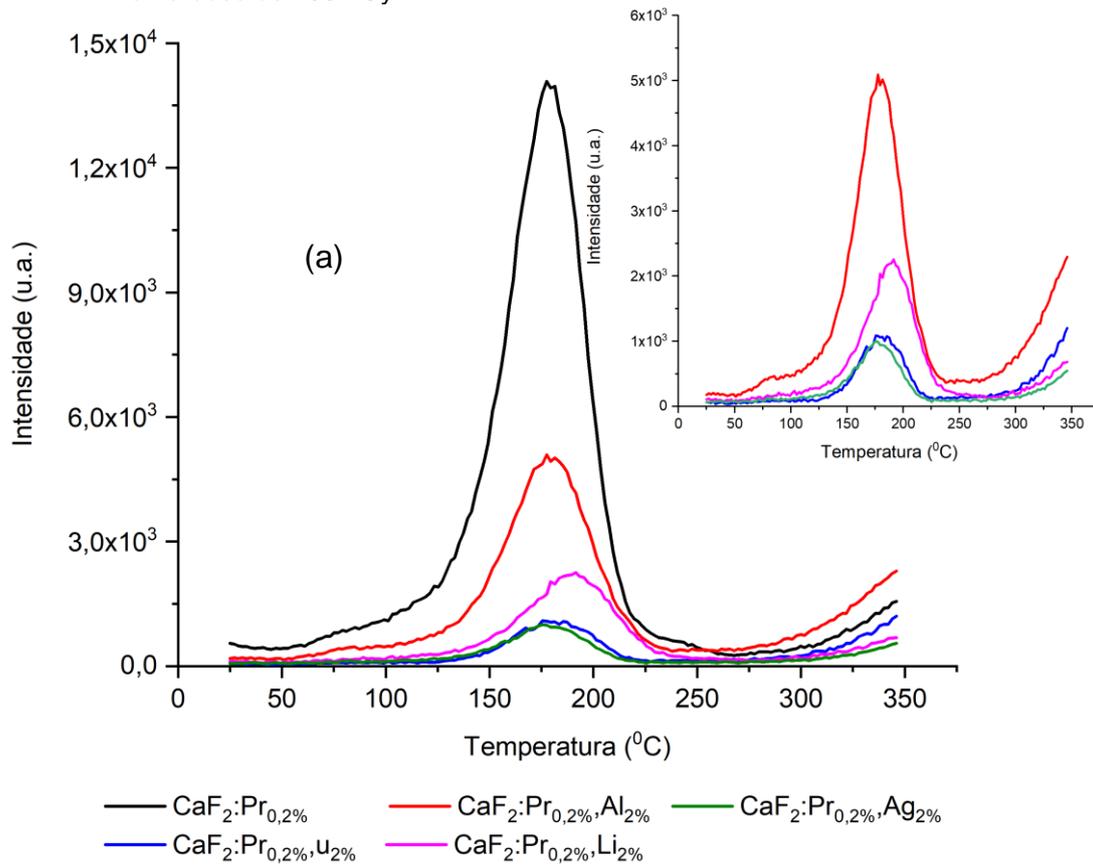
Fonte: A autora (2022).

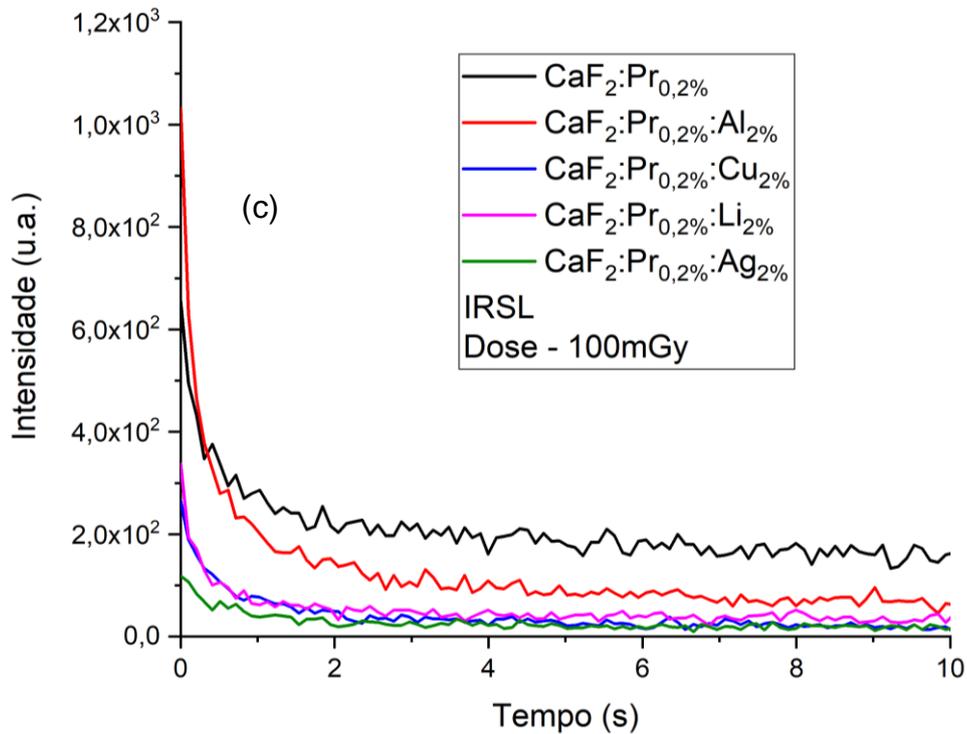
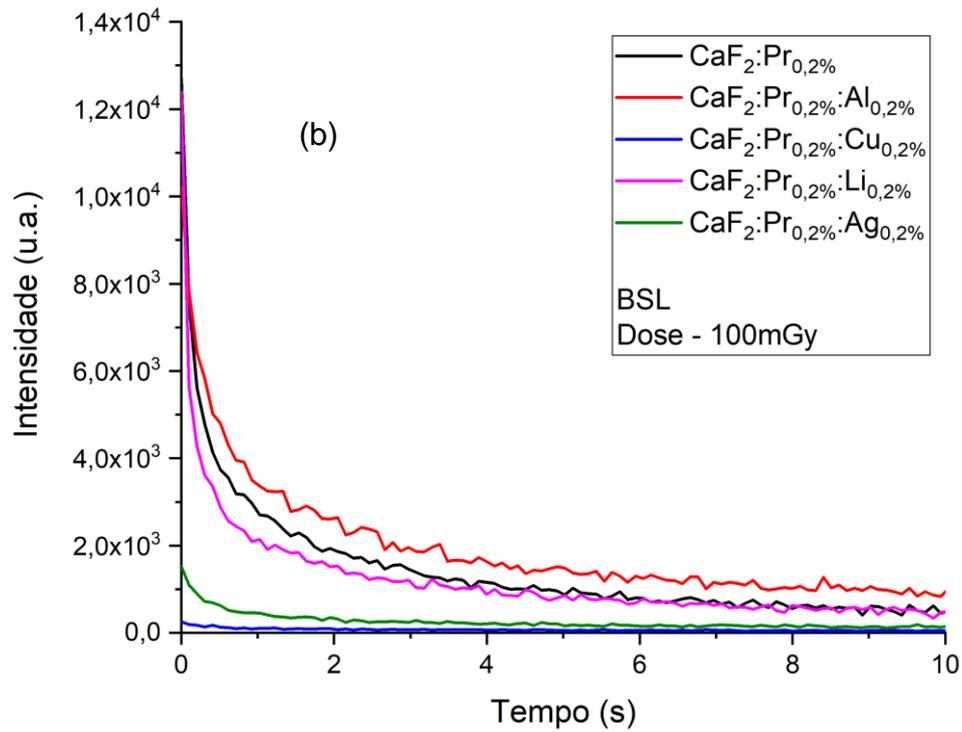
#### 4.2.3 Praseodímio

Assim como aconteceu com o disprosio, o  $\text{CaF}_2:\text{Pr}$  ao ser codopado com metais não sofreu alterações consideráveis como ocorreu com o  $\text{CaF}_2:\text{Ce}$ . A curva

TL teve sua intensidade diminuída assim como as intensidades BSL e IRSL como é mostrado na Figura 42. O pico principal do  $\text{CaF}_2:\text{Pr}$  está em torno de  $175^\circ\text{C}$  o que é interessante para dosimetria pois é uma região de armadilhas de elétrons mais estáveis, e a partir de  $300^\circ\text{C}$  a intensidade aumenta surgindo um outro pico para temperaturas maiores.

Figura 42 - Curva TL (a), BSL (b) e IRSL (c) do  $\text{CaF}_2:\text{Pr}$  dopado com alumínio, cobre, lítio e prata para uma dose de  $100\text{mGy}$ .





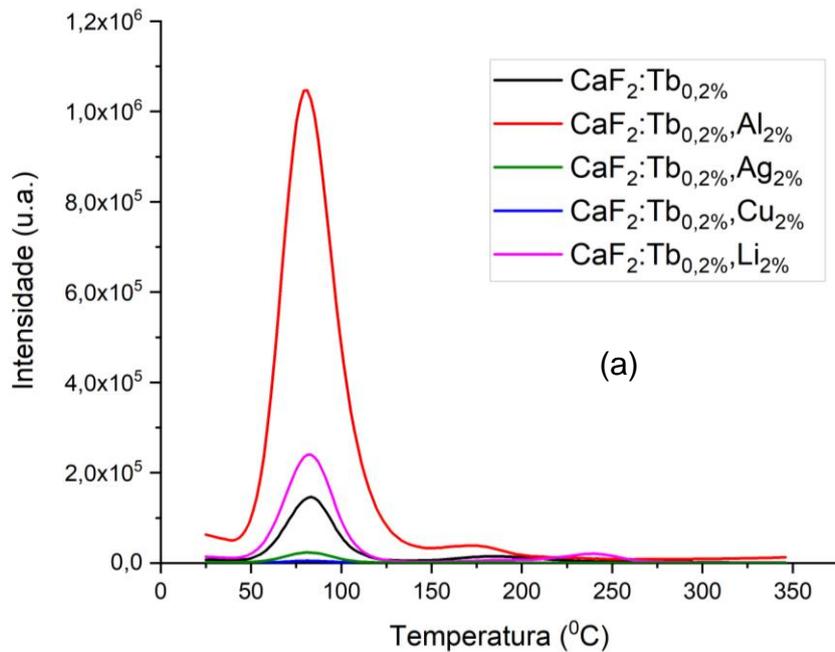
Fonte: A autora (2022).

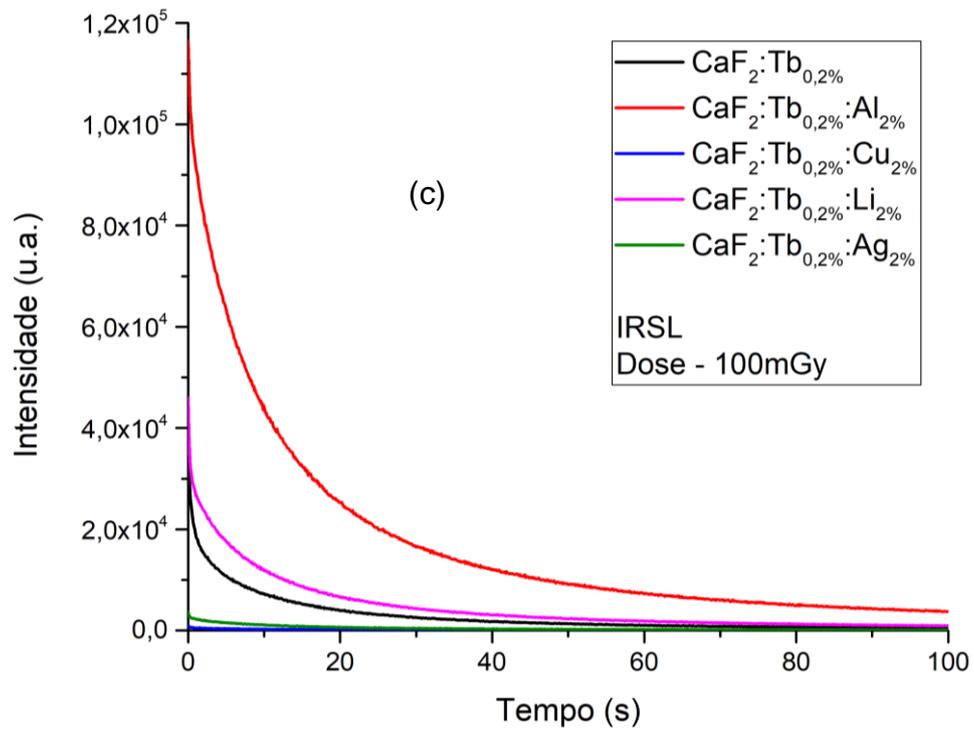
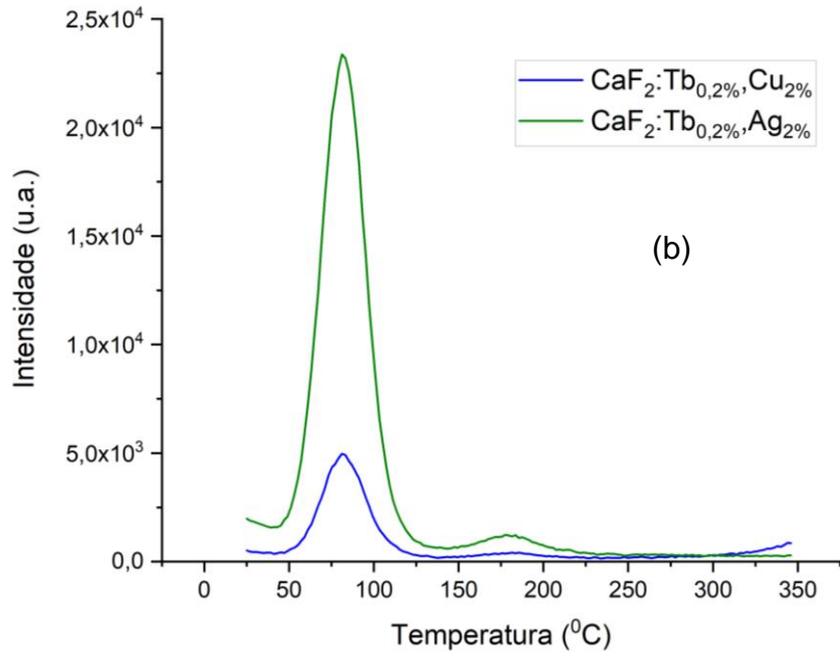
#### 4.2.4 Térbio

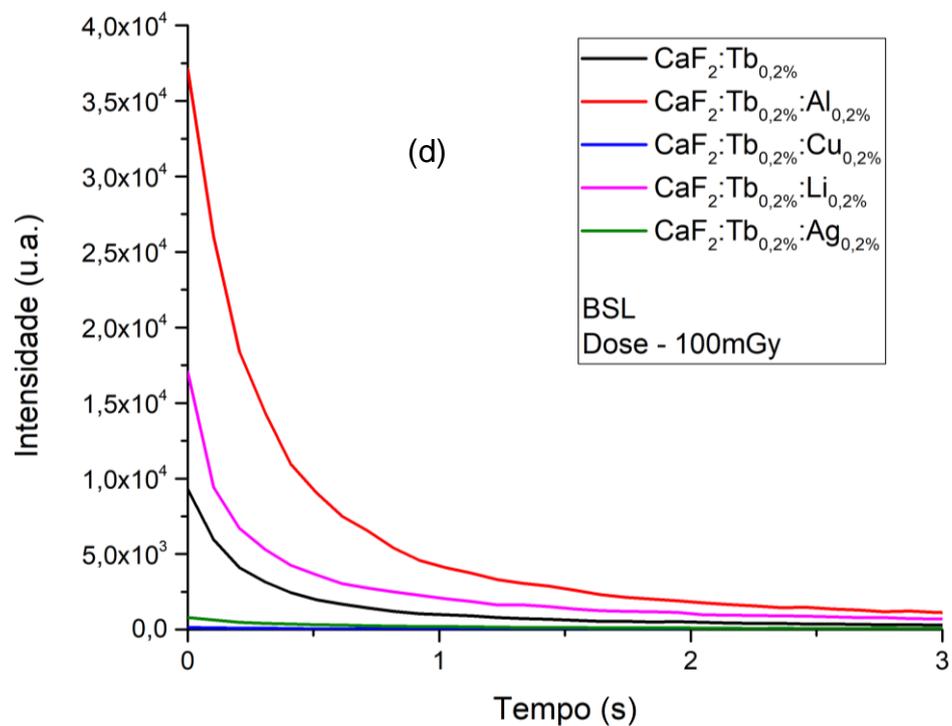
Semelhante ao que ocorreu com o CaF<sub>2</sub>:Ce, o CaF<sub>2</sub>:Tb ao ser codopado com alumínio, apresentou um aumento do sinal TL 7,2 vezes, Figura 43 (a) e (b), o sinal

IRSL teve um aumento de 2,75, Figura 43 (c), e a intensidade BSL aumentou 4 vezes, Figura 43 (d). O pico principal TL se encontra numa região onde os elétrons são armadilhados em armadilhas mais rasas, ou seja, não seria um material interessante para ser aplicado como dosímetro de monitoramento pessoal, por exemplo, visto que o desvanecimento do sinal luminescente deste material seria rápido. Durante o recolhimento dos dosímetros e sua chegada ao laboratório que faria as leituras deles, boa parte da informação da exposição à radiação seria perdida o que comprometeria o relatório final contendo uma dose subestimada do trabalhador exposto, por exemplo.

Figura 43 - Curvas TL (a) e (b), BSL (c) e IRSL (d) do  $\text{CaF}_2:\text{Tb}$  dopado com alumínio, cobre, lítio e prata para uma dose de 100mGy.





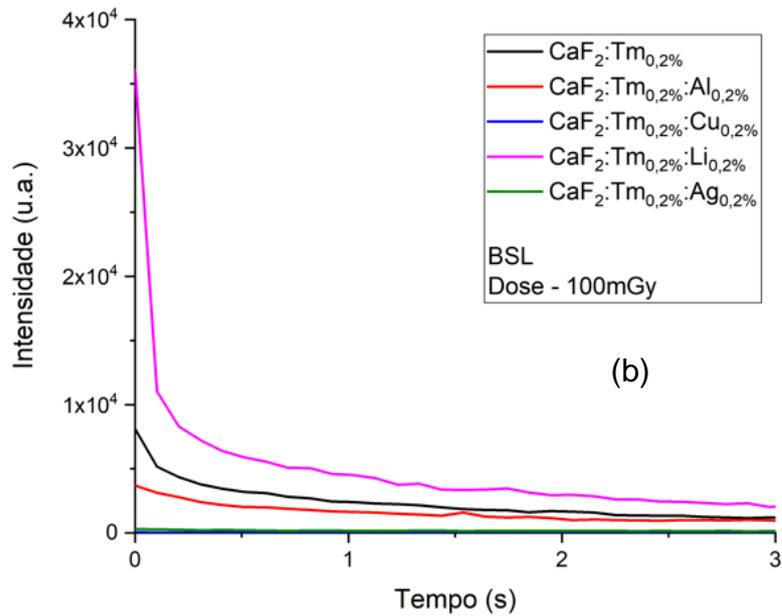
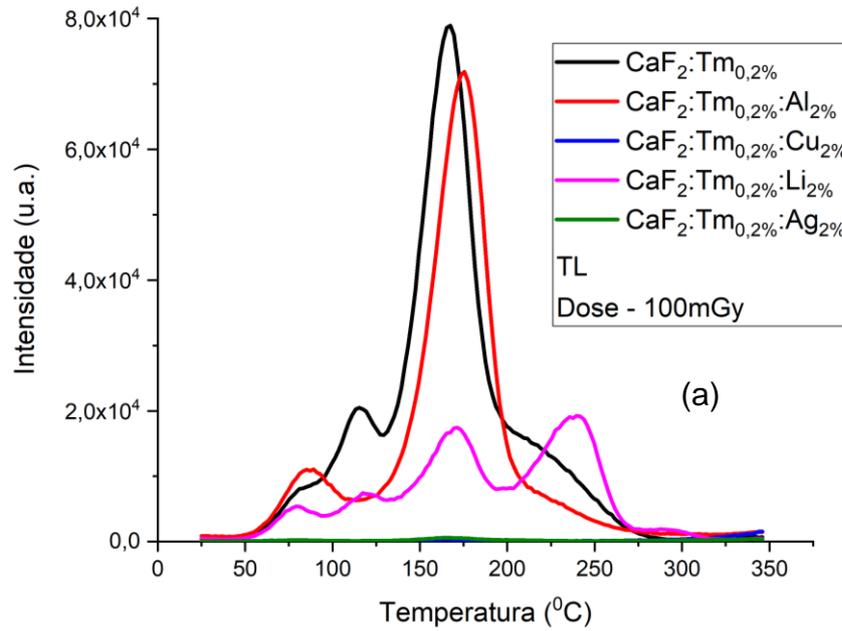


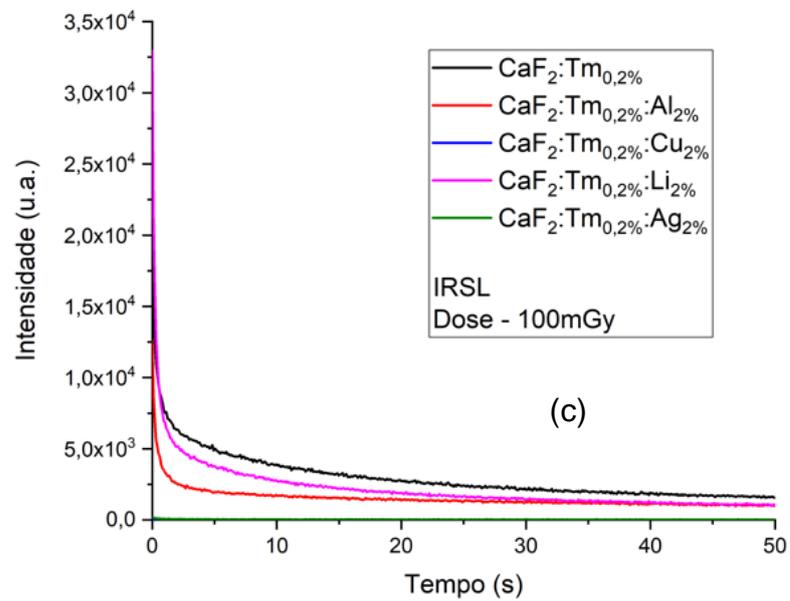
Fonte: A autora (2022).

#### 4.2.5 Túlio

Quando o  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  foi codopado com alumínio, houve um pequeno deslocamento do pico TL para a direita seguido de um decréscimo da intensidade como mostra a Figura 44, porém as respostas BSL e IRSL diminuíram. Já quando  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  foi codopado com o lítio, a intensidade TL do pico principal diminuiu e o último pico deslocou para a temperatura de aproximadamente de 250 °C, a resposta BSL do  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  aumentou quase 4 vezes e a resposta IRSL aumentou 1,7 vezes.

Figura 44 - Curva TL (a), BSL (b) e IRSL (c) do  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  dopado com alumínio, cobre, lítio e prata para uma dose de 100mGy.

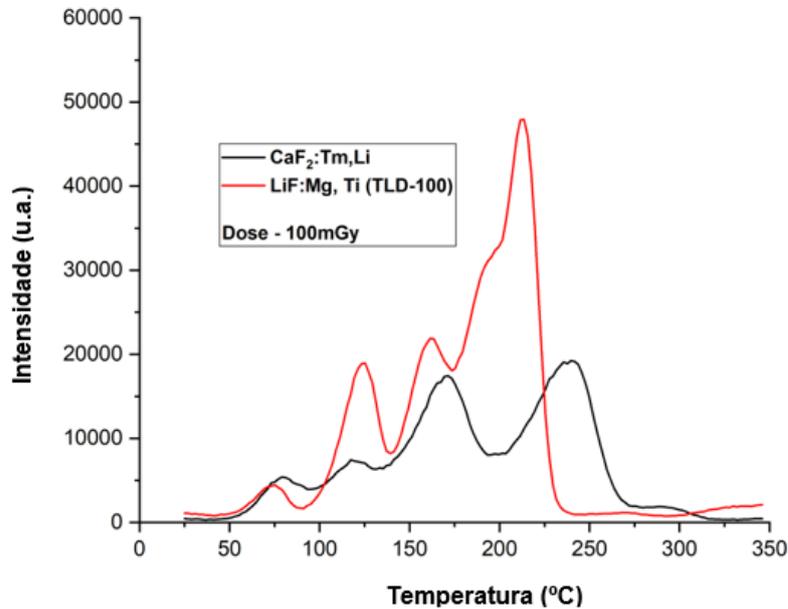




Fonte: A autora (2022).

O  $\text{CaF}_2:\text{Tm},\text{Li}$  apresentou picos diferentes na sua curva TL com relação aos picos TL do  $\text{CaF}_2:\text{Tm}$  e com o  $\text{CaF}_2:\text{Tm}, \text{Al}$ . Comparando as curvas TL do  $\text{LiF}:\text{Mg},\text{Li}$  (TLD-100) e do  $\text{CaF}_2:\text{Tm},\text{Li}$  com as mesmas condições de irradiação e leitura, a região dos primeiros picos do  $\text{LiF}:\text{Mg},\text{Li}$  coincidem com os picos apresentados no  $\text{CaF}_2:\text{Tm},\text{Li}$  sugerindo que houve a formação do fluoreto de lítio durante a combustão como mostra a Figura 45.

Figura 45 – Curvas TL do (-)  $\text{CaF}_2:\text{Tm}_{0,2\%},\text{Li}_{2\%}$  e do (-)  $\text{LiF}:\text{Mg},\text{Li}$  para uma dose de 100mGy.



Fonte: A autora (2022).

Tendo como base os resultados obtidos tanto para os materiais que foram dopados quanto para os que foram codopados, observamos que as respostas BSL por mais que seja bastante intensa ela é muito rápida em relação aos dosímetros convencionais onde o decaimento ocorre em minutos, nestas amostras a curva de decaimento praticamente é zerada após 3 segundos. Por isso, baseado nas respostas TL e IRSL do  $\text{CaF}_2$  dopado com  $\text{TR}^{3+}$ , os materiais escolhidos para a terceira etapa de caracterização foram o  $\text{CaF}_2:\text{Ce}:\text{Li}$ ,  $\text{CaF}_2:\text{Ce}:\text{Al}$  e o  $\text{CaF}_2:\text{Tb}:\text{Li}$ .

#### 4.3 RESPOSTA IRSL DAS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DO CODOPANTE

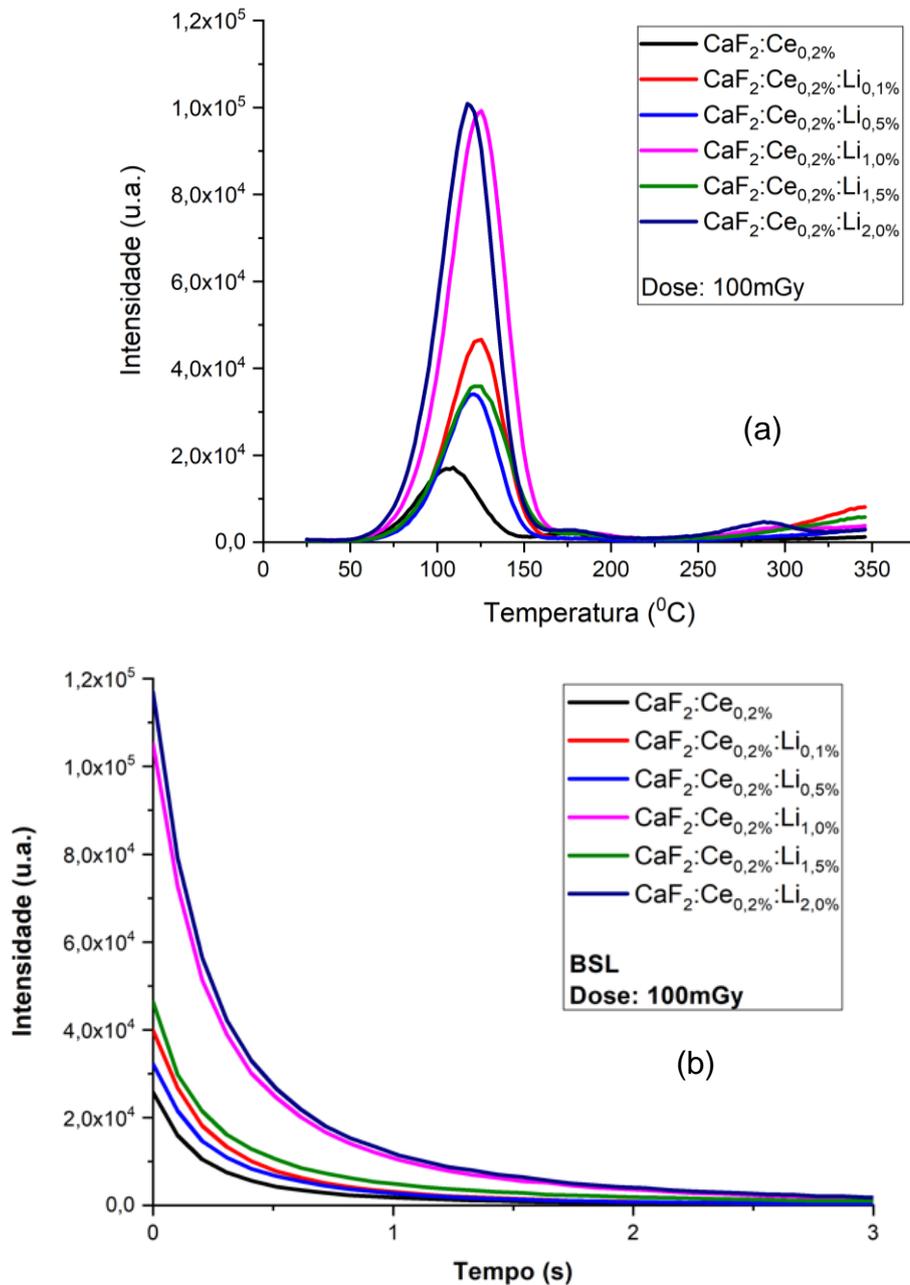
Aqui serão descritos a influência das diferentes concentrações do segundo dopante nas respostas luminescentes do fluoreto de cálcio dopado com íons terras-raras e codopado com metais.

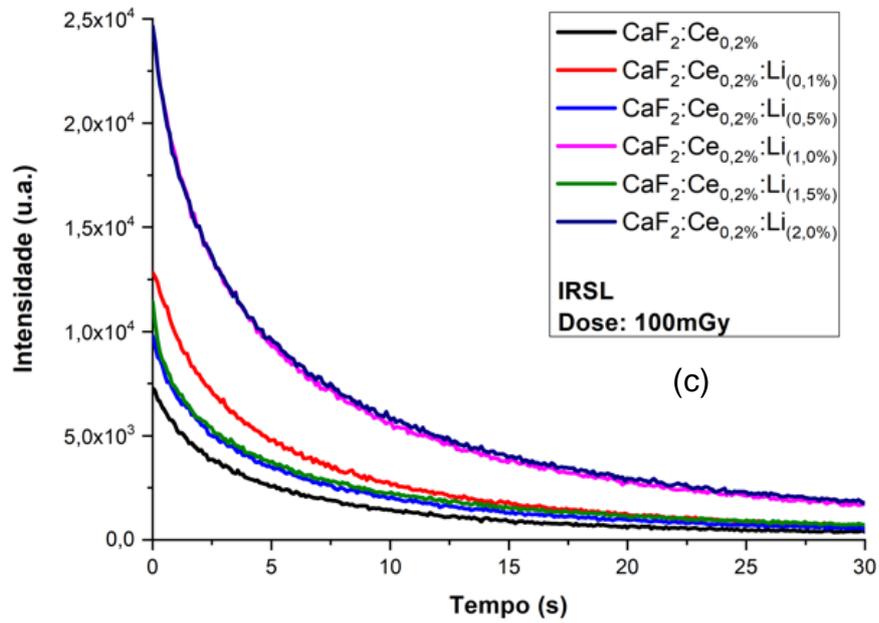
##### 4.3.1 Sinal luminescente do $\text{CaF}_2:\text{Ce}:\text{Li}$ em diferentes concentrações de lítio

Nas curvas TL da Figura 46, as concentrações mais baixas de lítio não aumentaram de maneira significativa a intensidade luminescente da amostra, exceto

para a concentração de 1 % em mol de lítio que ficou muito próxima da resposta de 2 % em mol. Com isso foi decidido avaliar as concentrações do  $\text{CaF}_2:\text{Ce}$  dopado com o alumínio que foi o segundo melhor codopante.

Figura 46 - Curva TL (a), BSL (b) e IRSL (c) do  $\text{CaF}_2:\text{Ce}:\text{Li}$  para diferentes concentrações de lítio para uma dose de 100mGy.



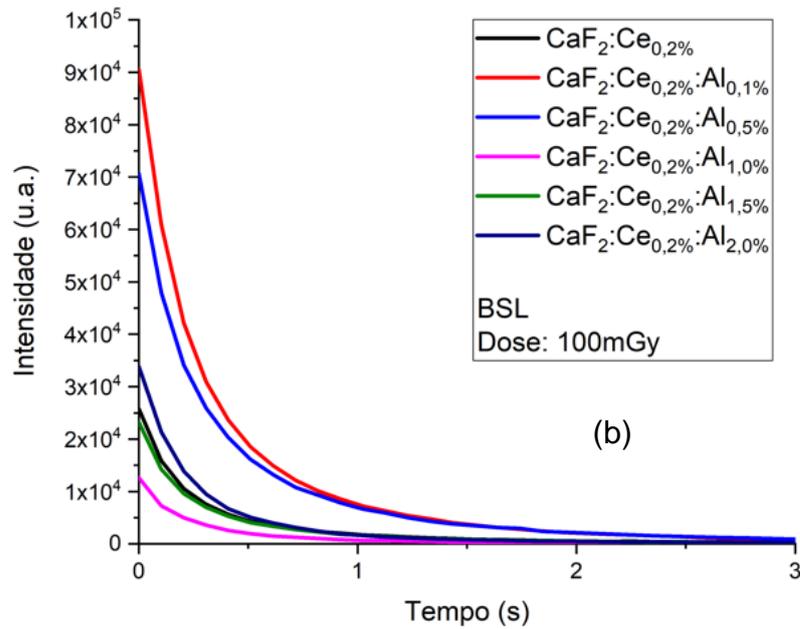
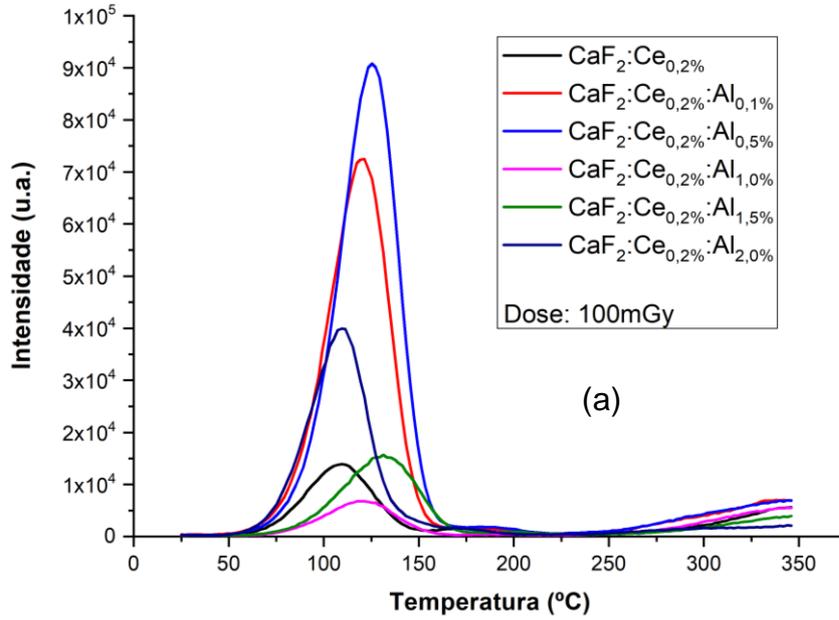


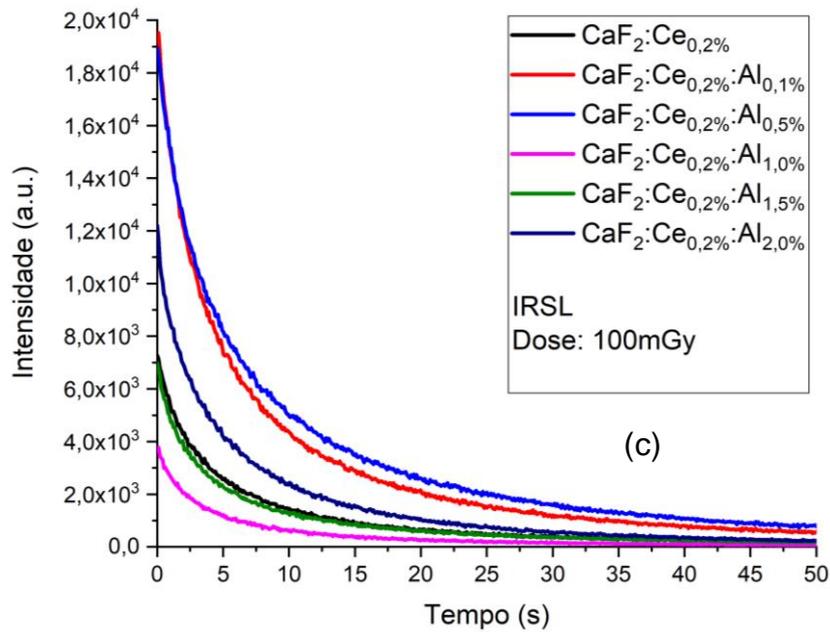
Fonte: A autora (2022).

#### 4.3.2 Sinal luminescente do $\text{CaF}_2:\text{Ce}:\text{Al}$ em diferentes concentrações de alumínio

A intensidade termoluminescente do  $\text{CaF}_2:\text{Ce}$  aumentou 6,5 vezes quando a concentração do alumínio foi de 0,5%mol, o pico principal praticamente permaneceu próximo do 125°C, a área relativa IRSL aumentou 2,6 vezes e a BSL 2,7 em relação à área relativa do  $\text{CaF}_2:\text{Ce}$  como é visto na Figura 47.

Figura 47 - Curva TL (a), BSL (b) e IRSL (c) do  $\text{CaF}_2:\text{Ce}:\text{Al}$  para diferentes concentrações de alumínio para uma dose de 100mGy.



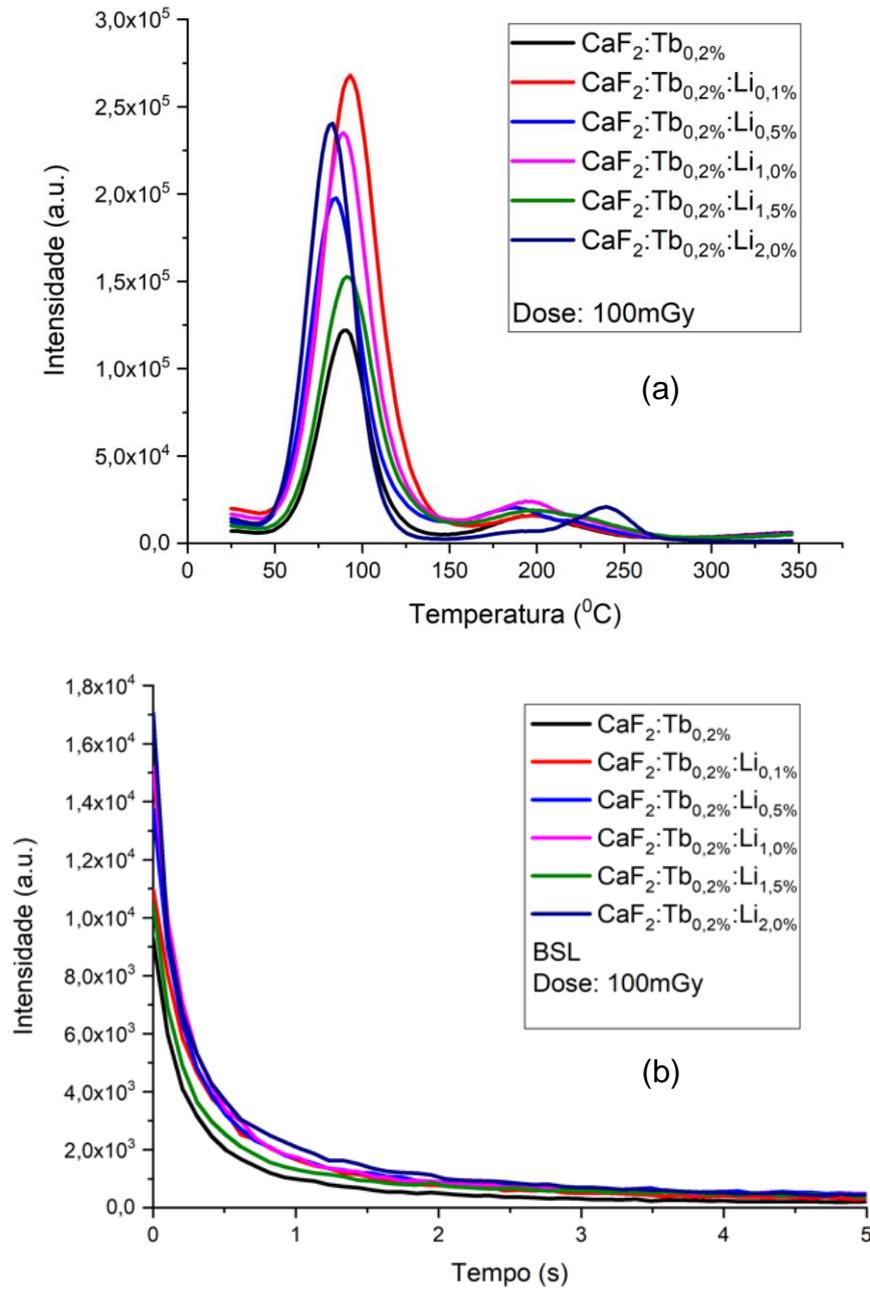


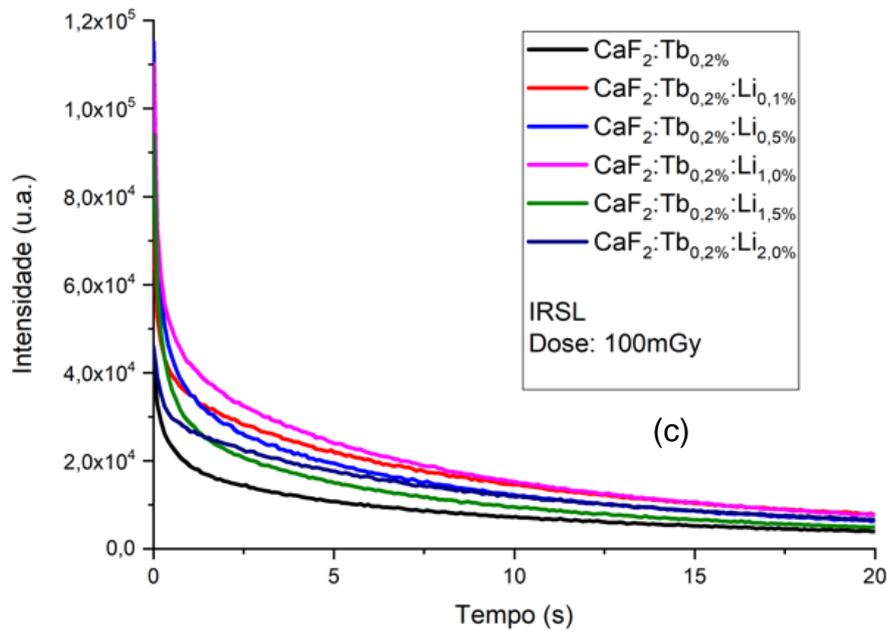
Fonte: A autora (2022).

#### 4.3.3 Sinal luminescente do $\text{CaF}_2:\text{Tb}:\text{Li}$ em diferentes concentrações de lítio

Como o  $\text{CaF}_2:\text{Ce},\text{Al}$  apresentou melhores resultados em concentrações mais baixas, optamos por utilizar o  $\text{CaF}_2:\text{Tb},\text{Li}$  para fazer medidas luminescentes observando as variações das concentrações do lítio ao invés de utilizar o  $\text{CaF}_2:\text{Tb},\text{Al}$  que deu melhor resultado. Isso foi para garantir pares de materiais com o número atômico efetivo iguais, porém com respostas luminescentes diferentes. Na Figura 48, o gráfico TL apresentou aumento da intensidade no pico principal perto de 100 °C. As respostas TL e IRSL aumentaram duas vezes para o  $\text{CaF}_2:\text{Tb}$  quando o percentual do lítio foi de 0,1% e a resposta BSL aumentou 1,5.

Figura 48 - Curva TL (a), BSL (b) e IRSL (c) do CaF<sub>2</sub>:Tb:Li para diferentes concentrações de alumínio para uma dose de 100mGy.

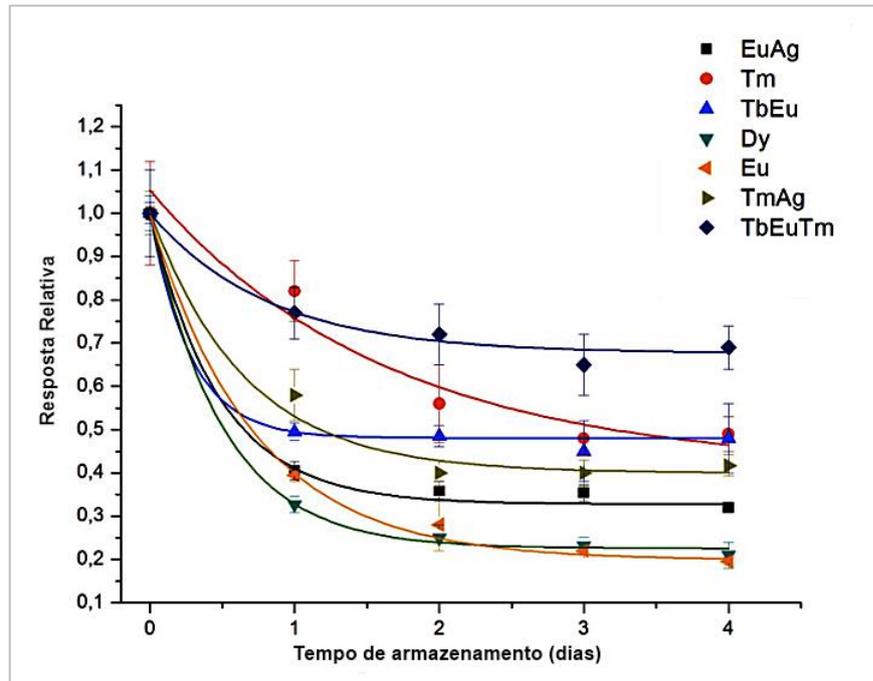




Fonte: A autora (2022).

D'Errico et al. (2019) estudaram o sulfato de cálcio dopado com terras-raras com o intuito de utilizar pares de materiais com  $Z_{ef}$  mas com diferentes taxas de *fading* para serem aplicados em salvaguardas nucleares. Os materiais foram obtidos a partir de síntese líquida do ácido sulfúrico, do carbonato de cálcio e dos íons terras-raras. O pó formado foi triturado peneirado e homogeneizado com teflon para que as pastilhas ficassem mais resistentes, sendo a proporção 50% de amostra e 50% do aglutinante e posteriormente prensados a 2 toneladas onde as mesmas apresentaram, aproximadamente, 6mm de diâmetro e 1 mm de altura. O estudo de *fading* foi realizado com uma leitora TL/OSL Risø com luz azul de estimulação com pico de emissão em 470nm, a estimulação era contínua (CW) e a fonte beta de  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  com uma taxa de 0,1Gy/s. Após 5 dias, o sinal OSL das amostras foram praticamente zeradas e observadas por diferentes taxas de decaimento de sinal, Figura 49, o que é uma ótima característica para a aplicação proposta.

Figura 49 - Curva OSL das pastilhas de sulfato de cálcio dopado com terras-raras em intervalos de um dia ao longo de uma semana (os resultados estão normalizados para o sinal OSL inicial adquiridos logo após a irradiação).



Fonte: D'Érrico et al. (2019).

Com base no estudo relatado acima, os materiais que apresentaram características semelhantes e que poderiam ser aplicados como cronômetros dosimétrico para salvaguardas nucleares foram o  $\text{CaF}_2:\text{Ce},\text{Al}$  com concentração do alumínio de 0,5 % em mol e o  $\text{CaF}_2:\text{Tb},\text{Li}$  com concentração de lítio de 0,1 % em mol. Portanto, a próxima etapa consistiu em analisar a reprodutibilidade das duas amostras, desvanecimento do sinal IRSL com o tempo e a curva de resposta dose

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOSIMÉTRICA

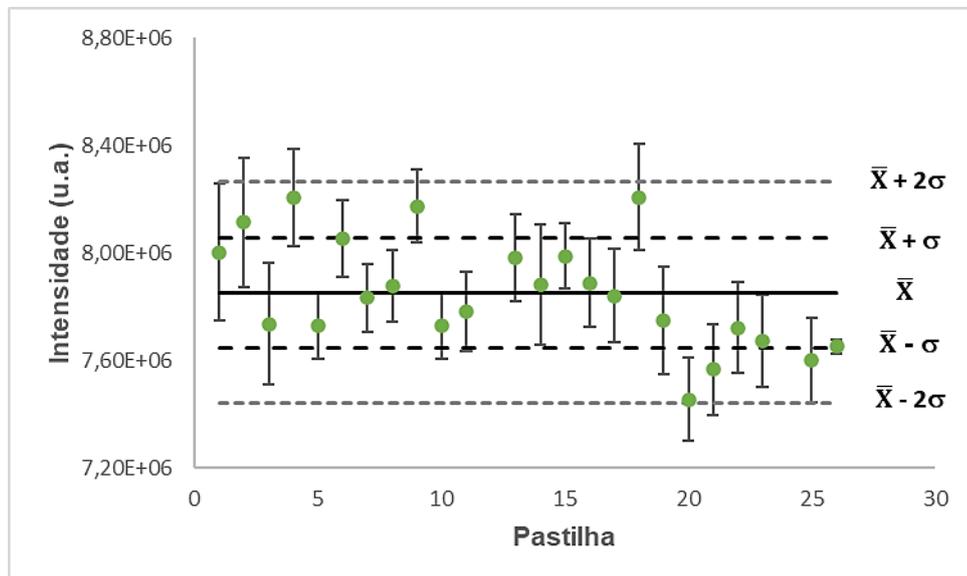
Os materiais que apresentaram melhores respostas luminescentes variando a concentração do segundo dopante, seguiram para esta etapa a fim de analisar a reprodutibilidade, o desvanecimento do sinal luminescente e a curva de resposta em função da dose.

#### 4.4.1 Reprodutibilidade

A reprodutibilidade foi realizada inicialmente utilizando 30 pastilhas, porém 4 tiveram de ser descartadas. As pastilhas foram tratadas termicamente durante 6 horas, irradiadas a 100mGy e suas respostas IRSL avaliadas. Na Figura 50 é possível observar a média com os respectivos desvios padrão de cada pastilha, pois cada uma foi zerada e lida três vezes, a média geral ( $\bar{x}$ ), a média mais ou menos o desvio padrão ( $\bar{x} \pm \sigma$ ) e a média mais ou menos duas vezes o desvio padrão ( $\bar{x} \pm 2\sigma$ ).

Para o  $\text{CaF}_2:\text{Tb}_{0,2\%}:\text{Li}_{0,1\%}$  duas pastilhas estiveram fora do intervalo estabelecido, por isso foram removidas e os dados da média e desvio padrão foram recalculados. A nível percentual, as medidas das pastilhas não ultrapassaram mais de 10% da média. Isso não compromete a reprodutibilidade do lote visto que as demais medidas se encontram dentro do intervalo e que essas variações vão do processo de sintetização das amostras até a produção das pastilhas.

Figura 50 - Reprodutibilidade da resposta IRSL do  $\text{CaF}_2:\text{Tb}_{0,2\%}:\text{Li}_{0,1\%}$ .

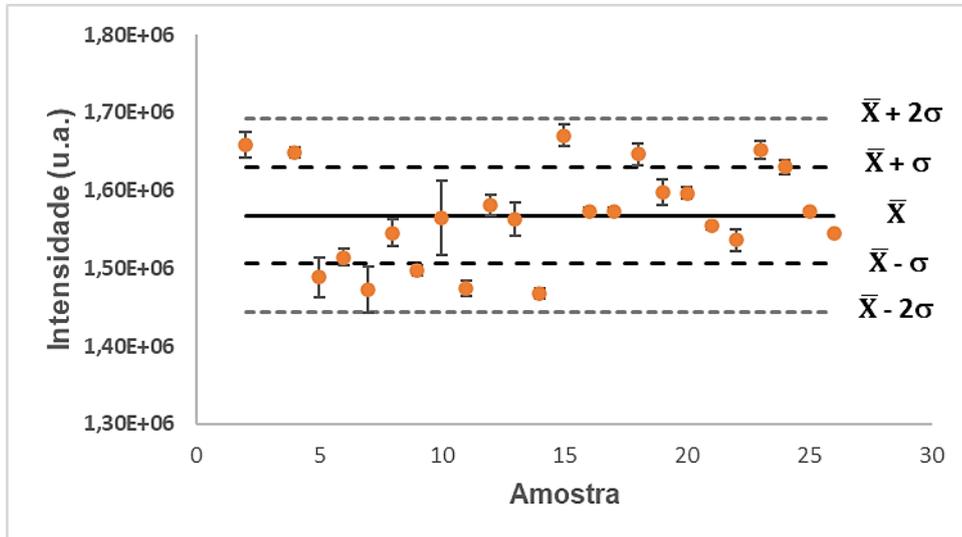


Fonte: A autora (2022).

Para o  $\text{CaF}_2:\text{Ce}_{0,2\%}:\text{Al}_{0,1\%}$  duas pastilhas também estiveram fora do intervalo de duas vezes o desvio padrão, então da mesma maneira que a amostra anterior, elas foram descartadas e a média e o desvio padrão foram recalculados. Na Figura 51 apenas duas pastilhas ficaram fora do intervalo de  $2\sigma$ . Após esta etapa, três

pastilhas foram escolhidas para as medidas de *fading* e resposta para doses menores.

Figura 51 - Reprodutibilidade da resposta IRSL do  $\text{CaF}_2:\text{Ce}_{0,2\%}:\text{Al}_{0,5\%}$ .

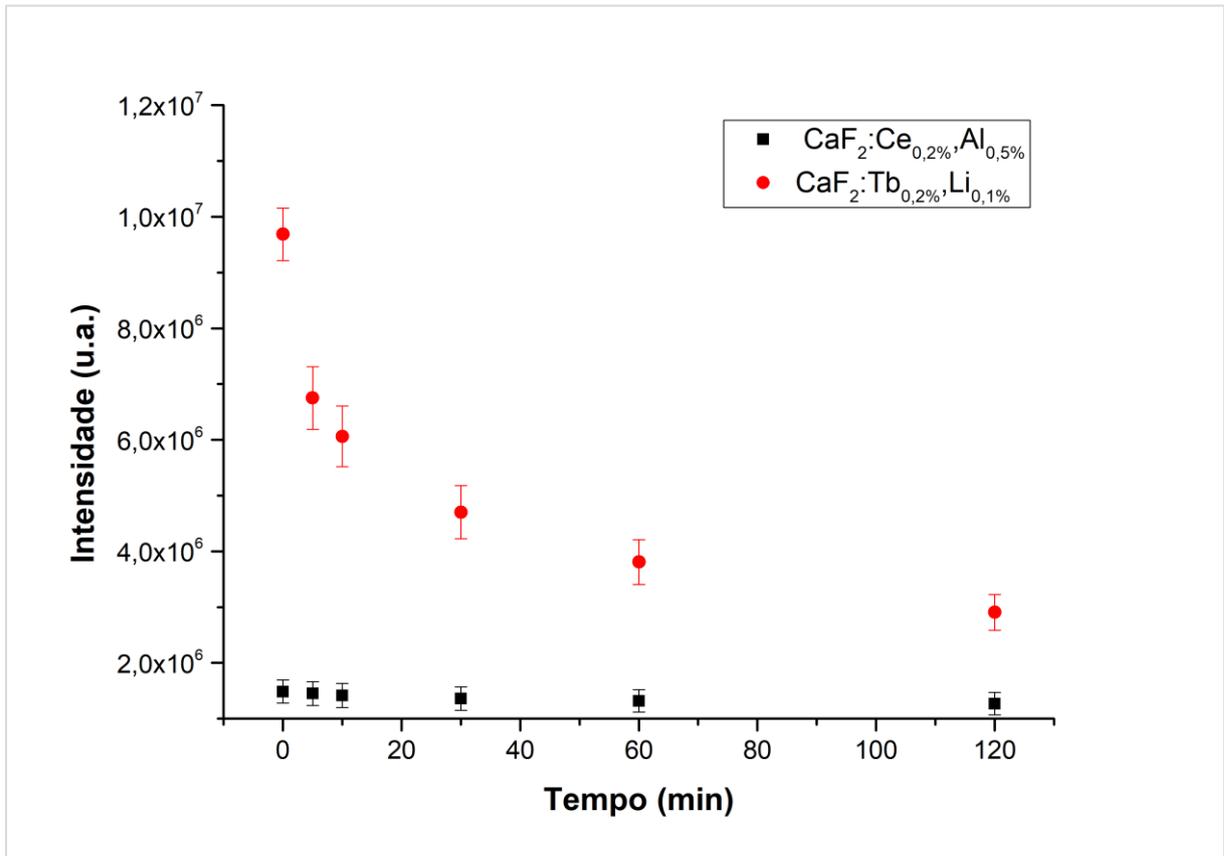


Fonte: A autora (2022).

#### 4.4.2 Fading

Para o teste de desvanecimento do sinal IRSL com dose de 100 mGy, foram estipulados tempos entre  $t=0$  até 30 dias, porém para ambas as amostras, a intensidade IRSL após 12 horas diminuiu bastante chegando a reduzir 0,001 % do seu valor inicial (leitura feita imediatamente após a irradiação) para o  $\text{CaF}_2:\text{Tb}_{0,2\%}:\text{Li}_{0,1\%}$  e 0,002 % para o  $\text{CaF}_2:\text{Ce}_{0,2\%}:\text{Al}_{0,5\%}$ . Então estipulou-se um intervalo de tempo menor, de  $t=0$  até 120 minutos e as diferentes áreas IRSL do  $\text{CaF}_2:\text{Tb}_{0,2\%}:\text{Li}_{0,1\%}$  e do  $\text{CaF}_2:\text{Ce}_{0,2\%}:\text{Al}_{0,5\%}$  são mostradas na Figura 52.

Figura 52 - Áreas IRSL do (■)CaF<sub>2</sub>:Ce<sub>0,2%</sub>:Al<sub>0,5%</sub> e do (●)CaF<sub>2</sub>:Tb<sub>0,2%</sub>:Li<sub>0,1%</sub> % do após diferentes tempos entre irradiação e leitura.



Fonte: A autora (2022).

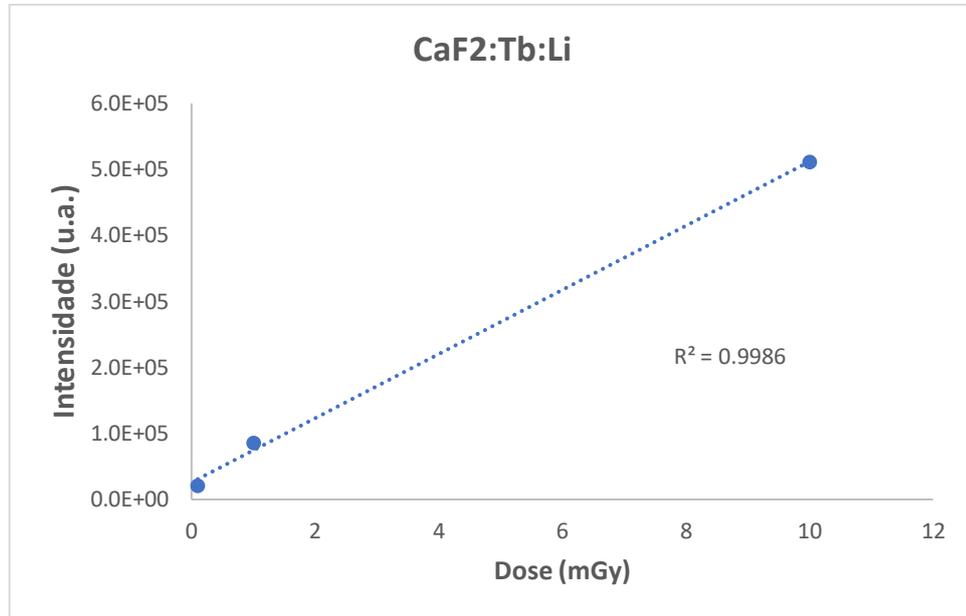
As características que definem um bom par de materiais para serem utilizados como cronômetro dosimétrico para salvaguardas nucleares são: possuir o mesmo número Zef com diferentes taxas de fading e dose mínima mensurável na ordem de  $\mu\text{Gy}$  para detectar o tempo decorrido após o trânsito de uma fonte radioativa. Os dois materiais possuem o mesmo Zef com diferentes taxas de desvanecimento do sinal luminescente. A próxima etapa foi avaliar a dose mínima que este material pode detectar.

#### 4.4.3 Curva de resposta em função da dose

Na Figura 53 é observado a variação da resposta IRSL do CaF<sub>2</sub>:Tb<sub>0,2%</sub>:Li<sub>0,1%</sub> para doses de 0,1, 1 e 10 mGy apresentado linearidade com o R<sup>2</sup> de 0,9986. Já para o CaF<sub>2</sub>:Ce<sub>0,2%</sub>:Al<sub>0,5%</sub> a linearidade é vista na Figura 54 com o R<sup>2</sup> de 0,9997. Contudo, apesar dos materiais apresentarem boa linearidade nas curvas de resposta dose

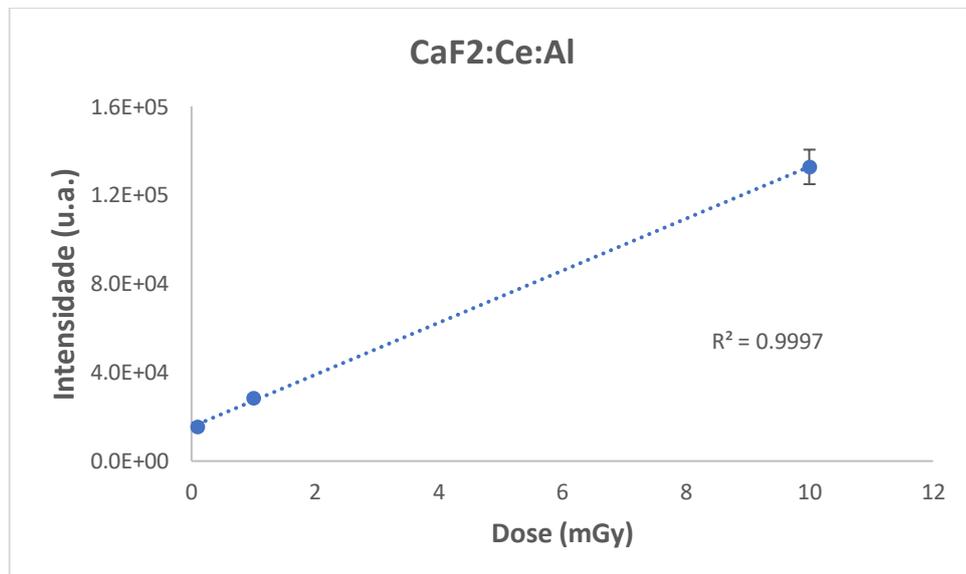
ambos não conseguem detectar doses na ordem de  $\mu\text{Gy}$ , inviabilizando seu uso para ser integrado no protocolo de salvaguardas nucleares.

Figura 53 – Curva de resposta dose para o fluoreto de cálcio dopado com térbio e lítio.



Fonte: A autora (2022).

Figura 54 - Curva de resposta dose para o fluoreto de cálcio dopado com cério e alumínio.



Fonte: A autora (2022).

## 5 CONCLUSÃO

Inicialmente, a avaliação dos íons terras-raras no fluoreto de cálcio mostrou que cinco deles apresentaram boas respostas luminescentes para serem codopados com metais via síntese de combustão. A adição do lítio e do alumínio no  $\text{CaF}_2$  dopado com cério e térbio aumentou o sinal luminescente de maneira significativa: a intensidade TL do  $\text{CaF}_2:\text{Ce}$  aumentou 6,5 vezes quando a concentração do alumínio foi de 0,5 % em mol e o pico principal praticamente permaneceu próximo de 125° C, a IRSL aumentou 2,6 vezes e a BSL 2,7. A intensidade TL do  $\text{CaF}_2:\text{Tb}$  aumentou 2,2 vezes quando a concentração do lítio foi de 0,1 % em mol e o pico principal praticamente permaneceu próximo de 92 °C, a IRSL aumentou 1,9 vezes e a BSL 1,5.

Na reprodutibilidade foram produzidas 30 pastilhas de cada material, sendo que tanto para o  $\text{CaF}_2:\text{Tb}_{0,2\%}:\text{Li}_{0,1\%}$  quanto para o  $\text{CaF}_2:\text{Ce}_{0,2\%}:\text{Al}_{0,1\%}$ , duas amostras foram descartadas por estarem fora do intervalo de duas vezes o desvio padrão da média ( $2\sigma$ ). A intensidade do sinal IRSL 12 horas após as amostras terem sido expostas à radiação diminuiu 0,001% do seu valor inicial do  $\text{CaF}_2:\text{Tb}_{0,2\%}:\text{Li}_{0,1\%}$  e 0,002% para o  $\text{CaF}_2:\text{Ce}_{0,2\%}:\text{Al}_{0,1\%}$ . A curva de resposta em função da dose apresentou linearidade com  $R^2$  de 0,9986 para o  $\text{CaF}_2:\text{Tb}_{0,2\%}:\text{Li}_{0,1\%}$  e  $R^2$  de 0,9997 para o  $\text{CaF}_2:\text{Ce}_{0,2\%}:\text{Al}_{0,5\%}$ .

Conclui-se que ambos os materiais apresentaram ótima performance inicial para serem aplicados como cronômetros dosimétricos, pois apresentavam desvanecimento rápido e intensidade luminescente alta. Todavia os materiais não apresentaram respostas para doses menores na ordem de  $\mu\text{Gy}$ .

Propostas futuras para viabilizar o uso destes materiais para a aplicação de salvaguardas nucleares seria avaliar as respostas luminescentes dos materiais com concentrações maiores de codopante, tratamento térmico para verificar a sensibilidade das respostas luminescentes, comparar os pares dos dopantes em outras matrizes e assim criar um conjunto de materiais com diferentes taxas de *fading* que consigam apresentar respostas na ordem de  $\mu\text{Gy}$ .

## REFERÊNCIAS

- AKSELROD, M. S. Fundamentals of materials, techniques, and instrumentation for OSL and FNTD dosimetry. In: **AIP Conference Proceedings**. American Institute of Physics, 2011. p. 274-302.
- ALBRECHT, H. O.; MANDEVILLE, C. E. Storage of energy in beryllium oxide. **Physical Review**, v. 101, n. 4, p. 1250, 1956.
- ALLEN, P.; MCKEEVER, S. W. S. Studies of PTTL and OSL in TLD-400. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 33, n. 1-4, p. 19-22, 1990.
- ALLEN, R. D. Variations in chemical and physical properties of fluorite. *American Mineralogist*: **Journal of Earth and Planetary Materials**, v. 37, n. 11-12, p. 910-930, 1952.
- ALVES, A. K.; BERGMANN, C. P.; BERUTTI, F. A. **Novel synthesis and characterization of nanostructured materials**. Berlin: Springer, 2013.
- ASFORA, V. K., BARROS, V. M. B., SILVA, R. J. G., VASCONCELOS, D. A. A., NOBRE, B. S., YAMATO, M. E., KHOURY, H. J., OLIVEIRA, R. A., AZEVEDO, W. M. Optically stimulated luminescence of CaF<sub>2</sub>: Tm. **Radiation Measurements**, v. 85, p. 73-77, 2016.
- BARROS, Vinícius Saito Monteiro de. **Síntese e caracterização da alumina para dosimetria termoluminescente**. 2008. Tese de Doutorado – Curso de Tecnologias Energéticas e Nucleares, Universidade Federal de Pernambuco, Recife.
- BERNHARDT, R. **Radiation dosimetry by optically stimulated phosphorescence of CaF<sub>2</sub>: Mn**. Technische Univ., 1974.
- BHADANE, M. S., HAREESH, K., DAHIWALE, S. S., SATURE, K. R., PATIL, B. J., ASOKAN, K., ... & DHOLE, S. D. A highly sensitive CaF<sub>2</sub>: Dy nanophosphor as an efficient low energy ion dosimetry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 386, p. 61-69, 2016.
- BLASSE, G., GRABMAIER, B. C. **A general introduction to luminescent materials**. In: **Luminescent materials**. Springer, Berlin, Heidelberg, 1994. p. 1-9.
- BØTTER-JENSEN, L., MCKEEVER, S. WS; WINTLE, A. G. **Optically stimulated luminescence dosimetry**. Elsevier, 2003.
- BREWER, L. Energies of the electronic configurations of the singly, doubly, and triply ionized lanthanides and actinides. **JOSA**, v. 61, n. 12, p. 1666-1682, 1971.
- BROOKE, C.; SCHAYES, R. Recent Developments in Thermoluminescent Dosimetry; Extensions in the Range of Applications. In: **Solid State and Chemical Radiation Dosimetry in Medicine and Biology. Proceedings of a Symposium**. 1967.

BULUR, Enver. A simple transformation for converting CW-OSL curves to LM-OSL curves. **Radiation Measurements**, v. 32, n. 2, p. 141-145, 2000.

BULUR, E.; GÖKSU, H. Y. OSL from BeO ceramics: new observations from an old material. **Radiation measurements**, v. 29, n. 6, p. 639-650, 1998.

CALLISTER, W. D Jr.; **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. LTC Editora, 2002.

CHEN, R.; MCKEEVER, S. W.S. **Theory of thermoluminescence and related phenomena**. World Scientific, 1997.

D'ERRICO, F., FELICI, G., CHIERICI, A., ZAGARELLA, R. Detection of special nuclear material with a transportable active interrogation system. **The European Physical Journal Plus**, 133(11), 1-9. 2019.

DORENBOS, P. The  $4f_n \leftrightarrow 4f_{n-1}5d$  transitions of the trivalent lanthanides in halogenides and chalcogenides. **Journal of luminescence**, v. 91, n. 1-2, p. 91-106, 2000.

FOCKELE, M., LOHSE, F., SPAETH, J. M., & BARTRAM, R. H. Identification and optical properties of axial lead centres in alkaline-earth fluorides. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 1, n. 1, p. 13, 1989.

FOWLER, J. F. Solid state dosimetry. **Physics in Medicine & Biology**, v. 8, n. 1, p. 1, 1963.

GECKZILLA. **Various pieces of fluorite on display at the New York Museum of Natural History**. WIKIMEDIA COMMONS, a midiateca livre. Flórida: Wikimedia Foundation, 2006. Disponível em: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fluorite\\_nymonh.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fluorite_nymonh.jpg). Acesso em: 20 nov. 2021.

HABERLANDT, Herbert. Lumineszenzuntersuchungen an Fluoriten und anderen Mineralien:(vorgelegt in der Sitzung am...).[1]:(vorgelegt in der Sitzung am 13. Dezember 1934). **Hölder-Pichler-Tempsky**, 1934.

HABERLANDT, H. Spektralanalytische Untersuchungen und Lumineszenzbeobachtungen an Fluoriten und Apatiten:(vorgelegt in der Sitzung am 3. März 1938). **Hölder-Pichler-Tempsky**, 1938.

HUNTLEY, D. J.; GODFREY-SMITH, D. I.; THEWALT, M. L.W. Optical dating of sediments. **Nature**, v. 313, n. 5998, p. 105-107, 1985.

IAEA. **Faces of Safeguards**. IAEA - Departments of Safeguards. International Atomic Energy Agency, Vienna, [2017]. Disponível em <https://www.iaea.org/newscenter/multimedia/photoessays/faces-of-safeguards>. Acesso em: 10 set. 2019.

- JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; VERNEKER, P. V. A new approach to thermo Chemical calculations of condensed fuel – oxidizer mixture, **Combustion and Flame**, v. 40, p. 71-79, 1981.
- KAFADAR, V. E. Thermal quenching of thermoluminescence in TLD-200, TLD-300 and TLD-400 after  $\beta$ -irradiation. **Physica B: Condensed Matter**, v. 406, n. 3, p. 537-540, 2011.
- KAUFHOLD, J.; HERR, W. Factors influencing dating  $\text{CaF}_2$ -minerals by thermoluminescence. **Thermoluminescence of geological materials**, v. 153, p. 167, 1968.
- KLEIN, C., DUTROW, B. **Manual de ciência dos minerais**. Bookman Editora, 2009.
- LALIC, S. S., SOUZA, D. N., BAFFA, O., D'ERRICO, F. Novos materiais dosimétricos para aplicações em física médica. **Revista Brasileira De Física Médica**, v. 13, n. 1, p. 24-33, 2019.
- LARSEN, N. A. **Dosimetry based on thermally and optically stimulated luminescence**. Tese de Doutorado. University of Copenhagen. 1999.
- LEE, John David. **Concise inorganic chemistry**. John Wiley & Sons, 2008.
- LIN, W. C., WU, C. Y., LIU, Z. H., LIN, C. Y., YEN, Y. P. A new selective colorimetric and fluorescent sensor for  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  based on a thiourea featuring a pyrene unit. **Talanta**, v. 81, n. 4-5, p. 1209-1215, 2010.
- LI, Y. C.; CHANG, Y. H., LIN, Y. F.; CHANG, Y. S.; LIN, Y. J. Synthesis and luminescent properties of  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ )-doped lanthanum aluminum germanate  $\text{LaAlGe}_2\text{O}_7$  phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 439, n. 1-2, p. 367-375, 2007.
- LI, N.; XIANG, Y.; TONG, A. Highly sensitive and selective “turn-on” fluorescent chemodosimeter for  $\text{Cu}^{2+}$  in water via  $\text{Cu}^{2+}$ -promoted hydrolysis of lactone moiety in coumarin. **Chemical Communications**, v. 46, n. 19, p. 3363-3365, 2010.
- LOPES, C. C., BARROS, V. S. M., ASFORA, V. K., YAMAMOTO, M. E., KHOURY, H. J., GUZZO, P. Optically stimulated luminescence of  $\text{CaF}_2$ : Ce. **Journal of Luminescence**, v. 199, p. 266-270, 2018.
- MCKEEVER, S. W. S. Thermoluminescence in quartz and silica. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 8, n. 1-2, p. 81-98, 1984.
- MEDEIROS, M. T. S.; BARROS, V. S., ASFORA, V. K., KHOURY, H. J.; D'ERRICO, F. Infrared optically stimulated luminescence of rare earth doped  $\text{CaF}_2$  and co-doped with Al or Li produced by combustion synthesis. **Radiation Measurements**, 138, 106366. (2020)
- MINAMI, T. Fire Synthesis: preparation of alumina products. **Resonance**, n.5, p. 50-57, 2000.

MOREIRA, Antônio Carlos. **Avaliação da exposição à radiação do médico cardiologista em procedimentos intervencionistas**. 2019. Dissertação de mestrado, Escola Paulista de Medicina, Universidade Federal de São Paulo.

MOURA, Eduardo Santana de. **Estudo e levantamentos de parâmetros para dosimetria de fontes de Iodo-125 aplicadas em braquiterapia**. 2011. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

NALDRETT, D. L.; LACHAINE, A.; NALDRETT, S. N. Rare-earth elements, thermal history, and the colour of natural fluorites. **Canadian Journal of Earth Sciences**, v. 24, n. 10, p. 2082-2088, 1987.

NANDIYANTO, A.B.D.; OGI, T.; OHMURA, A.; TANABE, E.; OKUYAMA, O. Liquid-phase Synthesis of CaF<sub>2</sub> Particles and Their Low Refractive Index Characterization. **KONA Powder and Particle Journal**, n. 29, p. 141, 2011.

NASSAU, K. **The physics and chemistry of color: the fifteen causes of color**. Editora John Wiley & Sons, Inc., 2ª edição. Nova Jersey. 2001.

NICOARA, I.; MUNTEANU, M.; PREDĂ, E.; STEF, M. Some dielectric and optical properties of ErF<sub>3</sub>-doped CaF<sub>2</sub> crystals. **Journal of crystal growth**, v. 310, n. 7-9, p. 2020-2025, 2008.

O'DONOGHUE, MICHAEL, **Gems**. 6. Ed. Taylor & Francis, 2006  
OGASAWARA, K., WATANABE, S., SAKAI, Y., TOYOSHIMA, H., ISHII, T., BRIK, M. G., TANAKA, I. Calculations of Complete 4f<sub>n</sub> and 4f<sub>n-1</sub> 5d<sub>1</sub> Energy Level Schemes of Free Trivalent Rare-Earth Ions. **Japanese journal of applied physics**, 43(5A), L611. (2004).

PATIL, K. C. **Chemistry of nanocrystalline oxide materials: combustion synthesis, properties and applications**. World Scientific, 2008.

RHYNER, C. R.; MILLER, W. G. Radiation dosimetry by optically-stimulated luminescence of BeO. **Health physics**, v. 18, n. 6, p. 681-684, 1970.

RISØ, T.; MANUAL, O. U. Guide to "The Risø TL/OSL Reader". **RISØ DTU, Denmark**, 2015. Disponível em < <http://www.usu.edu/geo/luminlab/Reader.pdf> > Acesso em: 12 de abr. de 2021.

SALAH, N., ALHARBI N. D., HABIB S. S., LOCHAB S. P. Luminescence properties of CaF<sub>2</sub> nanostructure activated by different elements. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, 2015.

SANTOS, Robson Alves dos. **Caracterização da emissão termoluminescente da fluorita natural**. 2016. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.

SCHULMAN, J. H., GINTHER, R. J., KLICK, C. C., ALGER, R. S., LEVY, R. A. Dosimetry of x-rays and gamma-rays by radiophotoluminescence. **Journal of Applied Physics**, 22(12), 1479-1487. 1951.

SIMPSON, David Allan. **Spectroscopy of thulium doped silica glass**. 2008. Tese de Doutorado. Victoria University.

SIVAIAH, K.; BUDDHUDU, S. Light-emission in Tb 3+ and Eu 3+: PVP polymer films. **Niscair** 2011.

STATE SOLID. **Crystal structure of CaF<sub>2</sub> with coordination polyhedra** In: WIKIMEDIA COMMONS, a midiateca livre. Flórida: Wikimedia Foundation, 2014. Disponível em: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CaF2\\_polyhedra.png#filelinks](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CaF2_polyhedra.png#filelinks). Acesso em: 22 set. 2020.

SUNTA, C. M.; NAMBI, K. SV. SAFE LIMITS OF URINARY EXCRETION OF SOME RADIONUCLIDES. In: **pp 92-109 of Proceedings of the All India Symposium on Radioactivity and Metrology of Radionuclides, Bombay, March 14--18, 1966. Bombay, Atomic Energy Establishment Trombay, 1966.** Atomic Energy Establishment, Trombay, India, 1968.

THERMO FISCHER SCIENTIFIC INC. **Thermo Scientific Harshaw TLD Materials and Dosimeters**. Dosimetry Materials Brochure, 2016. Disponível em: <https://www.meditron.ch/quality-assurance/downloads/Dosimetry-Materials-Brochure.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2021.

TOCHILIN, E.; GOLDSTEIN, N.; MILLER, W. G. Beryllium oxide as a thermoluminescent dosimeter. **Health physics**, v. 16, n. 1, p. 1-7, 1969.

VARMA, A., MUKASYAN, A. S., ROGACHEV, A. S., & MANUKYAN, K. V. Solution combustion synthesis of nanoscale materials. **Chemical reviews**, v. 116, n. 23, p. 14493-14586, 2016.

VASCONCELOS, D. A. A., BARROS, V. S. M.; KHOURY H. J., ASFORA, V. K.; OLIVEIRA, R. A. P. Thermoluminescent dosimetric properties of CaF<sub>2</sub>: Tm produced by combustion synthesis. **Radiation Physics and Chemistry**, 121, 75-80. (2016).

VASCONCELOS, Daniel Andrade Azevedo de. **Caracterização dosimétrica do fluoreto de Cálcio dopado com túlio produzido por Combustão**. 2015. Dissertação de Mestrado, Curso de Tecnologias Energéticas e Nucleares, Universidade Federal de Pernambuco.

VITORIO, Tamires. 17 frases de Marie Curie para entender mais sobre a vida e a ciência. **Revista Exame**. 2021. Disponível em: <https://exame.com/ciencia/17-frases-de-marie-curie-para-entender-mais-sobre-a-vida-e-a-ciencia/>. Acesso em: 27 mar. 2022.

WANG, Y., ZHAO, Y., WHITE, D., FINCH, A. A., TOWNSEND, P. D. Factors controlling the thermoluminescence spectra of rare earth doped calcium fluoride. **Journal of Luminescence**, v. 184, p. 55-63, 2017.

YAZICI, A. N., ÖZTÜRK, Z. Analysis of the isolated glow peak 6 in CaF<sub>2</sub>: Dy (TLD-200) following post-irradiation annealing at 145° C. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 174, n. 4, p. 499-506, 2001.

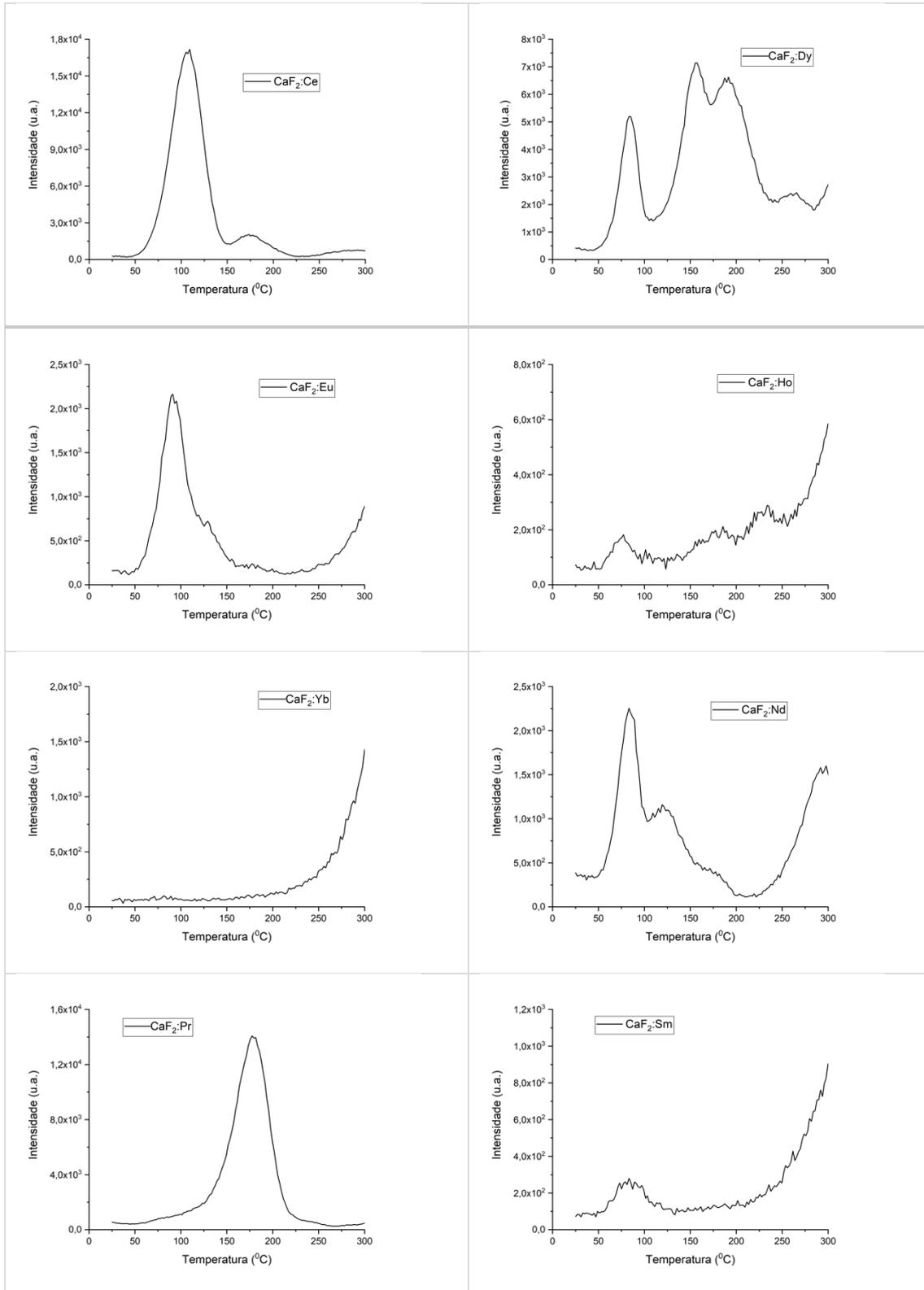
YUKIHARA, E.G.; McKEEVER, S.W. **Optically stimulated luminescence – fundamentals and applications**. Oklahoma: A John Wiley and Sons, Ltd., Publication, 2011.

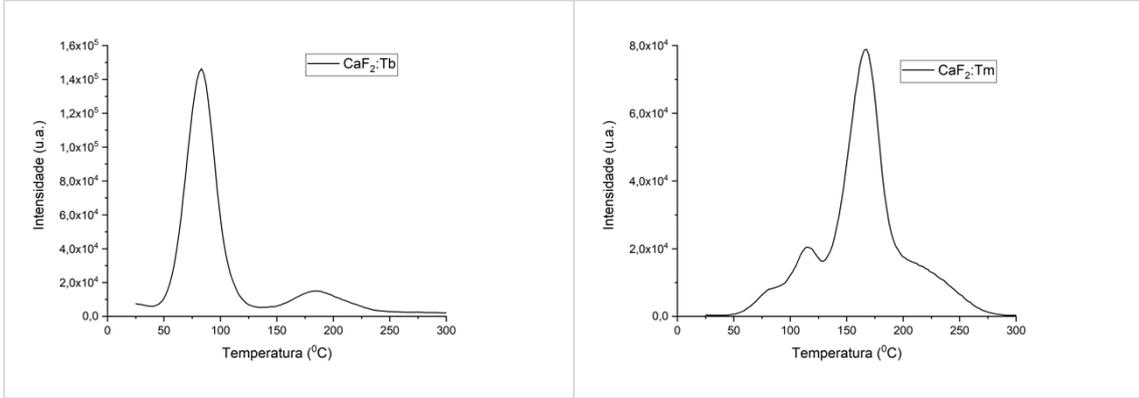
YUKIHARA, E. G. Coleman, A.C., BASTANI, S., GUSTAFSON, T., TALGHADER, J. J., DANIELS, A., STAMATIS, D., LIGHTSTONE, J. M., MILBY, C., SVINGALA, F.R. Particle temperature measurements in closed chamber detonations using thermoluminescence from Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>: Ag, Cu, MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>: Dy, Li and CaSO<sub>4</sub>: Ce, Tb. **Journal of Luminescence**, v. 165, p. 145-152, 2015.

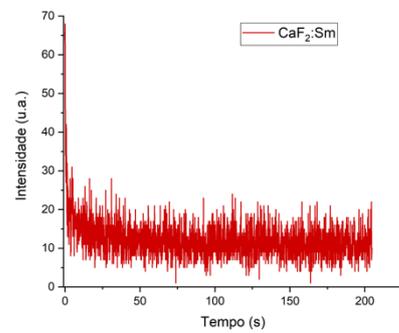
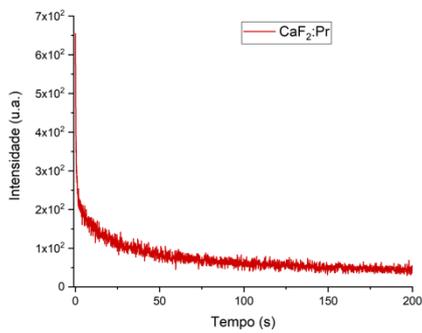
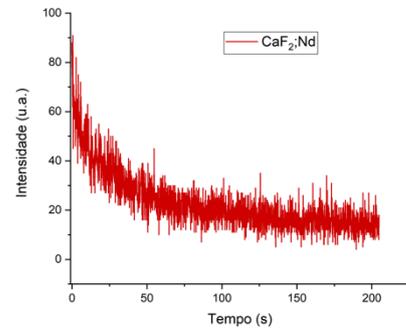
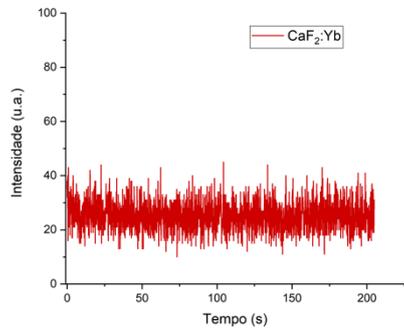
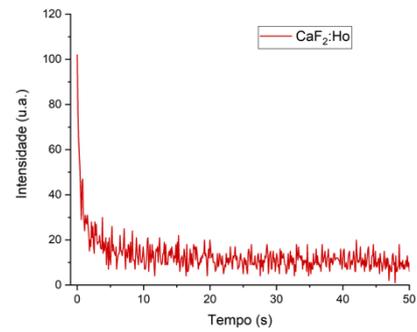
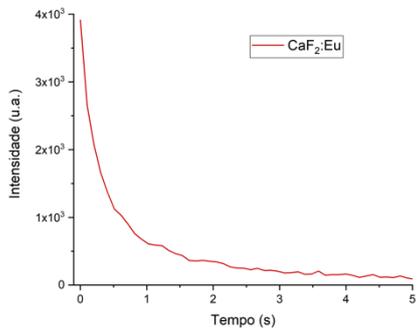
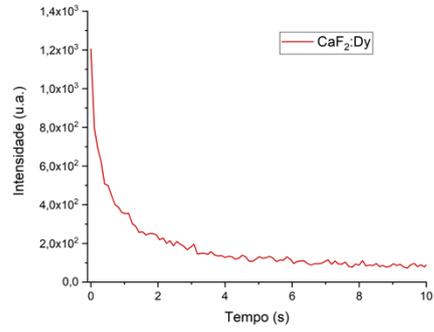
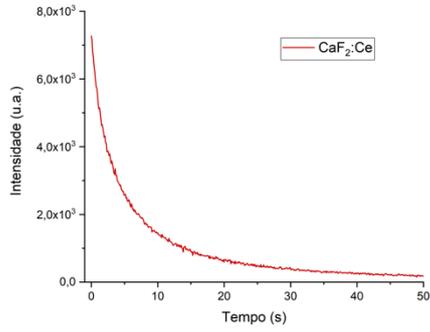
ZAHEDIFAR, M.; SADEGHI, E. Synthesis and dosimetric properties of the Novel Thermoluminescent CaF<sub>2</sub>:Tm Nanoparticles. **Radiation Physics and Chemistry** v. 81, p. 1856-1861, 2012.

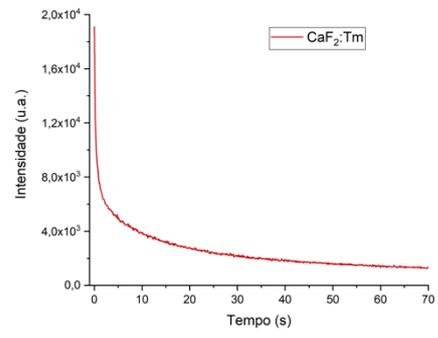
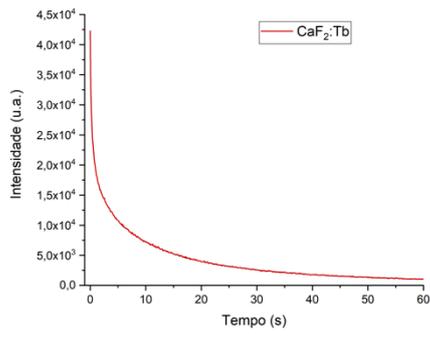
ZAHEDIFAR, M.; SADEGHI, E. Synthesis and thermoluminescence properties of CaF<sub>2</sub>: Tm, Ce nanoparticles. **Iranian Journal of Physics Research**, v. 13, n. 3, 2013.

ZHOU, L.; CHEN, D.; LUO, W.; WANG, L.; YU, U.; LIU, F. Transparent glass ceramic containing Er<sup>3+</sup>:CaF<sub>2</sub> nano-crystals prepared by sol-gel method. **Materials Letters**, v. 61, p. 3988–3990, 2007.

APÊNDICE A – CURVAS TL DO  $\text{CaF}_2$  DOPADO COM  $\text{TR}^{3+}$ 



APÊNDICE B – CURVAS IRSL DO  $\text{CaF}_2$  DOPADO COM ÍONS  $\text{TR}^{3+}$ 



APÊNDICE C – CURVAS BSL DO  $\text{CaF}_2$  DOPADO COM ÍONS  $\text{TR}^{3+}$ 