

PUBLICAÇÃO CDTN-815/9

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL  
TERMOLUMINESCENTE LiF:Mg,Cu,P PARA  
DOSIMETRIA DE RADIAÇÕES GAMA E X

Hudson Rúbio Ferreira

1995

**CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR  
CNEN**

**Cidade Universitária Pampulha - Belo Horizonte - MG - Brasil**

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR  
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR

PUBLICAÇÃO CDTN-815/95

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL TERMOLUMINESCENTE  
LiF:Mg,Cu,P PARA DOSIMETRIA DE RADIAÇÕES GAMA E X

Hudson Rúbio Ferreira

Dissertação apresentada ao Curso de Ciências e Técnicas Nucleares da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências e Técnicas Nucleares.  
Área de concentração: Ciências Exatas  
Orientador: Luiz Oliveira de Faria

Belo Horizonte  
1995

Este trabalho foi realizado nas dependências do  
Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear-  
CDTN/Comissão Nacional de Energia Nuclear

## **Agradecimentos**

Durante os vários meses em que estive envolvido neste trabalho recebi valiosa e indispensável ajuda de muitos colegas do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear. Pude contar com eles para compras de materiais, manutenção de equipamento e fabricação de peças. Utilizei equipamento e materiais de vários laboratórios e consultei colegas sobre os mais diversos assuntos. A todos agradeço sinceramente e espero poder retribuir.

Em especial quero agradecer aos colegas Ricardo Alberto Neto Ferreira, Wilmar Barbosa Ferraz, Sérgio Carneiro dos Reis, Ivan Dionísio Braga e Moacir Moreira Pio, da Supervisão de Materiais e Combustível Nuclear, onde, contando com a experiência e conhecimentos de todos, produzi o material objeto deste trabalho. A Maria Mabel de Menezes Scotti por localizar e fornecer praticamente todas as informações que utilizei; a Lúcia Maria L. Alencar Auler, a Max Passos Ferreira, a Jaqueline Rosária Pinto, a José Gomes Soares Filho e a João Mário Andrade Pinto.

Um agradecimento especial também aos colegas do Serviço de Proteção Radiológica, dos quais recebi todo tipo de ajuda: Carlos Manoel de Assis Soares, Murilo Senne Júnior, Pedro Eustáquio Gonçalves, José Olympio N.M. de Castro, Elizabeth de Sousa Alves, Marília Tavares Christóvão e Tetsuaki Wakabayashi.

Quero agradecer aos professores do Departamento de Engenharia Nuclear e aos funcionários, em especial a Ana Maria Gomes e Souza Alves.

Quero agradecer ao Luiz Oliveira de Faria, pelas sugestões valiosas e discussões sempre proveitosas sobre o assunto.

Finalmente, quero agradecer a Luciana T. de Andrade pelo incentivo e sugestões de redação.

## Resumo

Este trabalho descreve a produção e caracterização, para dosimetria de radiações gama e X, de material termoluminescente de alta sensibilidade, LiF:Mg,Cu,P. São descritos os métodos de preparação, os parâmetros utilizados na fusão e o desenvolvimento de uma técnica de resfriamento que resultaram em um material com uma sensibilidade 26 vezes maior que o LiF:Mg,Ti (TLD-100). O pico dosimétrico situa-se em torno de 210 °C. Nas condições presentes na produção, observou-se que a taxa de resfriamento é um parâmetro crítico para obtenção de uma alta sensibilidade e redução do pico de alta temperatura (280 °C). O LiF:Mg,Cu,P obtido apresenta uma termoluminescência residual, sem tratamento térmico para reutilização, de aproximadamente 1,4% da primeira leitura, para irradiação com uma dose de 100 mGy.

A caracterização do LiF:Mg,Cu,P para utilização em dosimetria pessoal e ambiental foi feita com o material em pó, utilizando a metodologia da norma IEC-1066. Os resultados obtidos demonstram sua aplicabilidade para dosimetria. Uma dose mínima detectável de 2,3 µGy foi determinada utilizando uma leitora comercial sem alterações. O resultado do teste de dependência energética demonstra um mínimo de 0,8 em 118 keV, resposta relativa ao Cs<sup>137</sup>, irradiação livre no ar. Testes para determinação da temperatura máxima de leitura resultaram na escolha de 270 °C, como sendo a temperatura que fornece o máximo de eficiência termoluminescente, sem exceder o coeficiente de variação de 7,5% exigido pela norma para o teste de reprodutibilidade.

---

## Summary

This dissertation describes the production and characterization of high sensitivity thermoluminescent material- LiF:Mg,Cu,P - for gamma and X radiation dosimetry.

A description is made of the preparation methods, the parameters used in fusion and the development of a cooling technique, the result of which is a material having a sensitivity 26 times greater than that of LiF:Mg,Ti (TLD-100). Dosimetric peak is around 210°C. Under present production conditions, it is noted that the cooling rate is a critical parameter to obtain high sensitivity and to reduce the high temperature peak (280 °C). The LiF:Mg,Cu,P obtained has a residual thermoluminescence, with no thermal treatment being given for reuse, of approximately 1.4% against the first reading for irradiation with a 100 mGy dose.

LiF:Mg,Cu,P for use in personal and environmental dosimetry was characterized for loose powder using the methodology prescribed by IEC-1066 standard. The results obtained demonstrate that it can be used successfully in dosimetry. A minimum 2.3 µGy dose was determined using an unaltered commercial reader. The energy dependence of the response relative to Cs<sup>137</sup> shows a minimum of 0.8 to 118 keV, after irradiation free in air. Tests for determining maximum reading temperature resulted in 270 °C being chosen as the temperature providing maximum thermoluminescent efficiency, with the coefficient of variation of 7.5% not being exceeded as required by the IEC reproducibility test.

# Sumário

<b>INTRODUÇÃO</b>	9
<b>CAPÍTULO 1</b>	
<b>TERMOLUMINESCÊNCIA</b>	11
1. 1- Introdução	11
1. 2 - Estrutura cristalina e termoluminescência	12
1. 2. 1 - Descrição do mecanismo da termoluminescência	13
1. 2. 2 - Defeitos nos cristais	14
1. 3 - Cinética dos picos de emissão termoluminescente	16
1. 3. 1 - Introdução	16
1. 3. 2 - Curva de emissão - Modelo de Randall e Wilkins	17
1. 3. 3 - Cinética de segunda ordem	19
1. 4 - Avaliação de parâmetros da curva de emissão	20
1. 4. 1 - Método empírico ( Urbach)	21
1. 4. 2 - Método do crescimento inicial do pico	21
1. 4. 3 - Método de Ilich	21
1. 4. 4 - Métodos da forma do pico	22
1. 4. 5 - Método de deconvolução	27
1. 4. 6 - Método do decaimento isotérmico	29
<b>CAPÍTULO 2</b>	
<b>ASPECTOS DO DESENVOLVIMENTO, CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES</b>	
<b>DO LiF:Mg,Cu,P</b>	32
2. 1 - Introdução	32
2. 2 - Histórico	34
2. 3 - Produção do LiF:Mg,Cu,P	36
2. 3. 1 - Tipos de reagentes, concentração e seus efeitos nas características dos materiais	36
2. 3. 2 - Preparação da solução, fusão , atmosfera, resfriamento e preparação para utilização	40
2. 3. 3 - Tratamentos térmicos e temperatura máxima de leitura	43

2.3.4 - Características e aplicações do LiF:Mg,Cu,P	48
---	----

### **CAPÍTULO 3**

<b>PRODUÇÃO DO LiF:Mg,Cu,P</b>	<b>50</b>
3.1 - Introdução	50
3.2 - Parâmetros básicos na produção	51
3.2.1 - Pureza do material base	51
3.2.2 - Impurezas	51
3.2.3 - Condições térmicas e atmosfera	51
3.3 - Equipamento utilizado	52
3.4 - Preparação, experimentos e resultados	55
3.4.1 - Preparação, parâmetros de fusão, atmosfera e tratamentos térmicos	55
3.4.2 - Experimentos e resultados	56
3.5 - Discussão	72

### **CAPÍTULO 4**

<b>CARACTERIZAÇÃO DO LiF:Mg,Cu,P PARA UTILIZAÇÃO EM DOSIMETRIA</b>	<b>73</b>
4.1 - Introdução	73
4.2 - Determinação da temperatura máxima de leitura e estabilidade do fósforo	75
4.3 - Homogeneidade do lote	80
4.4 - Linearidade	81
4.5 - Reprodutibilidade	83
4.6 - Limite Inferior de Detecção	86
4.7 - Determinação do sinal residual	87
4.7.1 - Efeito no limite inferior de detecção	88
4.7.2 - Efeito na resposta	88
4.8 - Determinação do sinal residual sem tratamento térmico	89
4.9 - Dependência da resposta com a energia da radiação	92
4.10 - Influência do fantoma	95



---

4. 11 - Estabilidade do detector	97
4. 12 - Discussão	99
<b>CONCLUSÃO</b>	<b>100</b>
<b>ANEXO - GRANDEZAS ,UNIDADES E CALIBRAÇÃO</b>	<b>102</b>
1. 1 - Introdução	102
1. 2 - Grandezas e unidades	103
1. 2. 1 - Grandezas limites	103
1. 2. 2 - Grandezas primárias	105
1. 2. 3 - Grandezas operacionais	106
1.2.3.1 - Monitoração ambiental ou de área	107
1.2.3.2 - Monitoração Individual	108
1.3 - Coeficientes de conversão	109
1. 4 - Calibração	109
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>110</b>

## Introdução

O desenvolvimento das técnicas de produção de materiais termoluminescentes permitiram a obtenção de vários detectores usados na dosimetria das radiações ionizantes. LiF:Mg,Cu,P, um dos materiais mais recentes, tem despertado um grande interesse entre aqueles que trabalham na área de dosimetria. Na Décima Conferência Internacional de Dosimetria do Estado Sólido, por exemplo, vários trabalhos foram dedicados a investigar e descrever suas características. Estas descrições, quando confrontadas com as de outros tipos de materiais, especialmente com outro fluoreto de lítio, LiF:Mg,Ti, material considerado referência nas aplicações e investigações sobre detectores termoluminescentes, logo justificam o interesse. Ao contrário deste último, o novo detector de LiF apresenta grande sensibilidade, comparável aos materiais mais sensíveis utilizados, mas mantendo uma das melhores características daquele, que é a resposta às radiações gama e X aproximadamente independente da energia destas.

Um detector com uma sensibilidade maior amplia o intervalo de doses no qual pode ser utilizado e aumenta a precisão destas medidas. A resposta independente da energia da radiação simplifica a calibração e conseqüentemente o equipamento necessário; permite que o dosímetro tenha um número menor de detectores e de filtros e simplifica o algoritmo de cálculo da dose. Apenas estas duas características já seriam suficientes para justificar o interesse verificado no início do desenvolvimento deste material, mas outras seriam futuramente conhecidas.

Na área de dosimetria em geral, ter disponível um detector com tais características é uma vantagem, em vista da simplificação operacional que pode ser obtida e das possibilidades de aplicação.

Este trabalho se propôs a investigar e desenvolver uma técnica para produção de LiF:Mg,Cu,P; obter um material com sensibilidade equivalente à descrita na bibliografia e caracterizá-lo como detector, para utilização em dosímetros pessoais e ambientais.

O primeiro capítulo descreve brevemente o mecanismo da termoluminescência, os defeitos presentes na estrutura cristalina e os modelos mais utilizados para explicar este fenômeno. Atualmente, tem recebido grande atenção na dosimetria termoluminescente a utilização de programas de deconvolução da curva de emissão, que, através da disponibilidade de computação presente, permite um aprimoramento significativo a esta área. A este aspecto se deve o interesse na compilação de dados, utilizáveis nesta técnica, no final deste capítulo.

O segundo capítulo apresenta outras características deste material, seu desenvolvimento, os parâmetros importantes na sua produção, os resultados de estudos já realizados e alguns exemplos de aplicações.

O terceiro capítulo descreve os experimentos realizados e os resultados obtidos. É feita uma rápida abordagem de tratamentos térmicos especiais, que requerem e merecem um trabalho de investigação detalhado, dada a sua importância na utilização deste material.

O quarto capítulo é dedicado aos testes com o LiF:Mg,Cu,P obtido, nos quais emprega-se metodologia de normas específicas para sistemas de dosimetria termoluminescente. Neste capítulo apresentamos também considerações sobre aspectos da leitura de detectores termoluminescentes e uma investigação sobre temperatura máxima de leitura e sinal residual.

Finalmente, no anexo, apresenta-se uma introdução às grandezas e unidades da área de dosimetria, uma vez que algumas delas são utilizadas no trabalho, especialmente no quarto capítulo.

# CAPÍTULO 1

## TERMOLUMINESCÊNCIA

### 1. 1- Introdução

Luminescência é o processo de emissão de luz por um material que tem a capacidade de receber energia, reter parte dela e convertê-la em luz que é então emitida. Existem varias formas pelas quais um material pode receber energia, formas estas que compõem o nome do fenômeno específico, como a triboluminescência (atrato), quimiluminescência (por reações químicas) e radioluminescência (por radiações ionizantes) entre outras. Há também denominações específicas quanto ao processo de emissão da luz.

Quando a luz é emitida imediatamente, o processo é conhecido como fluorescência (da ordem de 10 ns). A fluorescência é essencialmente independente da temperatura e depende apenas da probabilidade de transição de um elétron de um estado excitado para um estado não excitado. A fosforescência ocorre quando há um atraso (arbitrariamente considera-se 100 ms) dependente da temperatura, indicando a existência de um estado metaestável, do qual não pode haver uma transição luminescente direta (Fowler e Attix, 1966). Finalmente, o processo é conhecido como termoluminescência quando a emissão é termicamente estimulada, através de um aumento constante da temperatura (McKinlay, 1982). Este último fenômeno é muito comum na natureza sendo verificado em aproximadamente dois terços dos minerais existentes e em vários outros materiais, naturais e sintéticos.

Weidemann et al. (1895, cf. Horowitz, 1984a), são considerados os primeiros a realizar investigações sistemáticas sobre a termoluminescência em diversos materiais, apresentando, em 1895, um trabalho sobre as propriedades do  $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ . Em 1897, Hofmann (cf. Zangaro, 1988) já utilizara o fenômeno para a detecção de UV. Nos primeiros anos deste século, Curie descreveu a termoluminescência do  $\text{CaF}_2$  exposto ao rádio. Nos anos quarenta, Daniels et al. (cf. Horowitz 1984a e McKinley, 1981) usaram a termoluminescência de pequenos monocristais de LiF para quantificar a exposição à radiação ionizante, através da estrutura de picos da curva de emissão e da perda de sinal (fading) isotérmico. Problemas com a forte variação da sensibilidade dos monocristais os levaram a moer o material e prensá-lo em pastilhas. Entretanto, sinais espúrios devidos à triboluminescência, resultante da moagem dos cristais e a complexa curva de emissão do LiF, os levaram a tentar outros materiais como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ . Estes, por sua vez, foram abandonados devido a baixa eficiência TL do primeiro e alta perda de sinal (fading) no segundo. Em 1957, Ginter e Kirk (cf. McKinley, 1981) realizaram estudos sobre o  $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ , demonstrando suas características favoráveis, como a alta eficiência TL. O desenvolvimento de dosímetros selados deste

material para monitoração pessoal renovaria o impeto de utilizar-se a termoluminescência com este objetivo.

Na década de sessenta, pesquisas com LiF levaram os fabricantes destes cristais, em colaboração com Cameron et al. (cf. Horowitz, 1984a e McKinley, 1981), a descobrirem o papel fundamental de certas impurezas (Mg e Ti), que resultaria no aumento da sensibilidade deste material. Já estavam desenvolvidas nesta época refinadas técnicas de purificação do material base (LiF) que, aliadas à incorporação de titânio e magnésio, aumentaram a sensibilidade do material e permitiram a redução das variações de características entre partidas produzidas. Posteriormente, a fabricação de pastilhas por incorporação em PTFE (Politetrafluoretileno) e por extrusão levou à rápida disseminação do uso destes materiais na dosimetria clínica e pessoal, devido às maiores facilidades na sua utilização em relação ao pó (McKinley, 1981).

Desde então, acumulam-se estudos sobre as características do LiF e vários outros materiais termoluminescentes. A introdução gradativa de automação nos processos de leitura e o desenvolvimento de variadas aplicações da termoluminescência tais como: dosimetria pessoal, ambiental e clínica; datação de cerâmicas e a formação de imagens, estabeleceram estes materiais como fundamentais na dosimetria das radiações ionizantes. Aplicações numa vasta gama de doses, de  $10^{-2} \mu\text{Gy}$  a  $10^7 \text{Gy}$ , são relacionáveis, de ambientais a industriais, demonstrando as possibilidades da termoluminescência (Horowitz, 1984a).

Este capítulo apresenta uma introdução à teoria de bandas nos cristais, tipos de defeitos na estrutura cristalina, mecanismo da termoluminescência e modelos de cinética dos picos de emissão. Apresenta, ainda, uma breve descrição de métodos de avaliação dos parâmetros de armadilhas (E e s) e uma compilação de dados relativos a estes, para o LiF:Mg,Cu,P.

## 1.2 - Estrutura cristalina e termoluminescência

Existem vários modelos que descrevem o mecanismo da termoluminescência. Construídos sobre evidências experimentais, estes modelos não conseguem explicar vários aspectos do fenômeno, especialmente quando se particulariza um material ou o papel de um determinado dopante (McKinley, 1981). Esta deficiência, entretanto, não impede a sua utilização. Uma vez estabelecidos os procedimentos de utilização de um material, seu comportamento é bastante estável para os requisitos da dosimetria.

A termoluminescência é um processo complexo devido a existência de muitos caminhos possíveis para os portadores de cargas (elétrons e buracos) liberados pela radiação. Os modelos se tornam mais complexos à medida que consideram um número maior destas possibilidades. Em geral, estes modelos são baseados na teoria de bandas dos cristais.

Nas estruturas cristalinas os níveis de energia dos elétrons podem ser tratados como bandas separadas umas das outras por uma região proibida para permanência de um portador de carga. A banda mais externa do átomo, denominada banda de valência, também é separada da banda de condução, onde os elétrons não estão mais ligados aos átomos, por uma região de permanência proibida (FIG. 1).

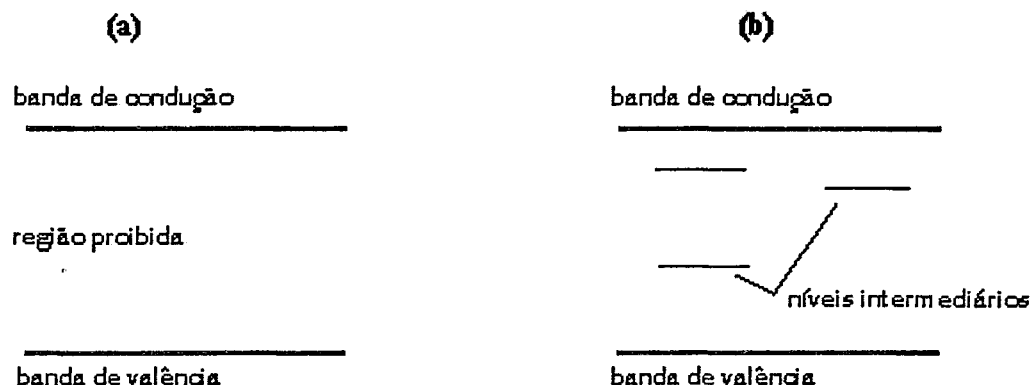


FIGURA 1: Diagrama de bandas de energia em (a) cristal ideal e (b) cristal real com níveis intermediários

Uma estrutura cristalina ideal simples, como é o caso dos haletos alcalinos (p. ex. LiF), pode ser descrita como duas redes cúbicas interpenetrantes de íons de haletos e álcalis. Numa estrutura cristalina real estão presentes vários tipos de defeitos que, alterando a configuração de cargas da estrutura ideal, criam níveis discretos intermediários de energia, que se localizam entre as bandas de valência e condução, denominados níveis metaestáveis ou armadilhas.

### 1. 2. 1 - Descrição do mecanismo da termoluminescência

Quando o material termoluminescente é irradiado, elétrons são arrancados da banda de valência e atingem a banda de condução, tornando-se livres (ionização) (FIG. 2). Ao escapar, o elétron deixa na banda de valência buracos positivos que também ficam livres para se deslocarem por esta banda, ambos contribuindo para o aumento da condutividade elétrica no cristal. Para a maioria destes portadores de carga induzidos pela radiação (elétrons e buracos), ocorre a recombinação logo em seguida (~99%), com a emissão de radiação denominada radioluminescência. Os demais ficam presos nos níveis intermediários de energia (metaestáveis). Para sair destas armadilhas o elétron ou buraco precisa receber uma quantidade de energia que pode ser fornecida, por exemplo, pelo aquecimento do material. Ao sair, o elétron (buraco) pode vagar pela banda de condução e ser recapturado em outra armadilha; recombinar-se com um buraco (elétron) na banda de valência sem emissão de radiação, ou recombinar-se com um buraco (elétron) em um

centro de recombinação luminescente ativado,<sup>1</sup> emitindo um fóton. Este último processo, quando o fornecimento de energia se dá por aquecimento, é conhecido como termoluminescência.

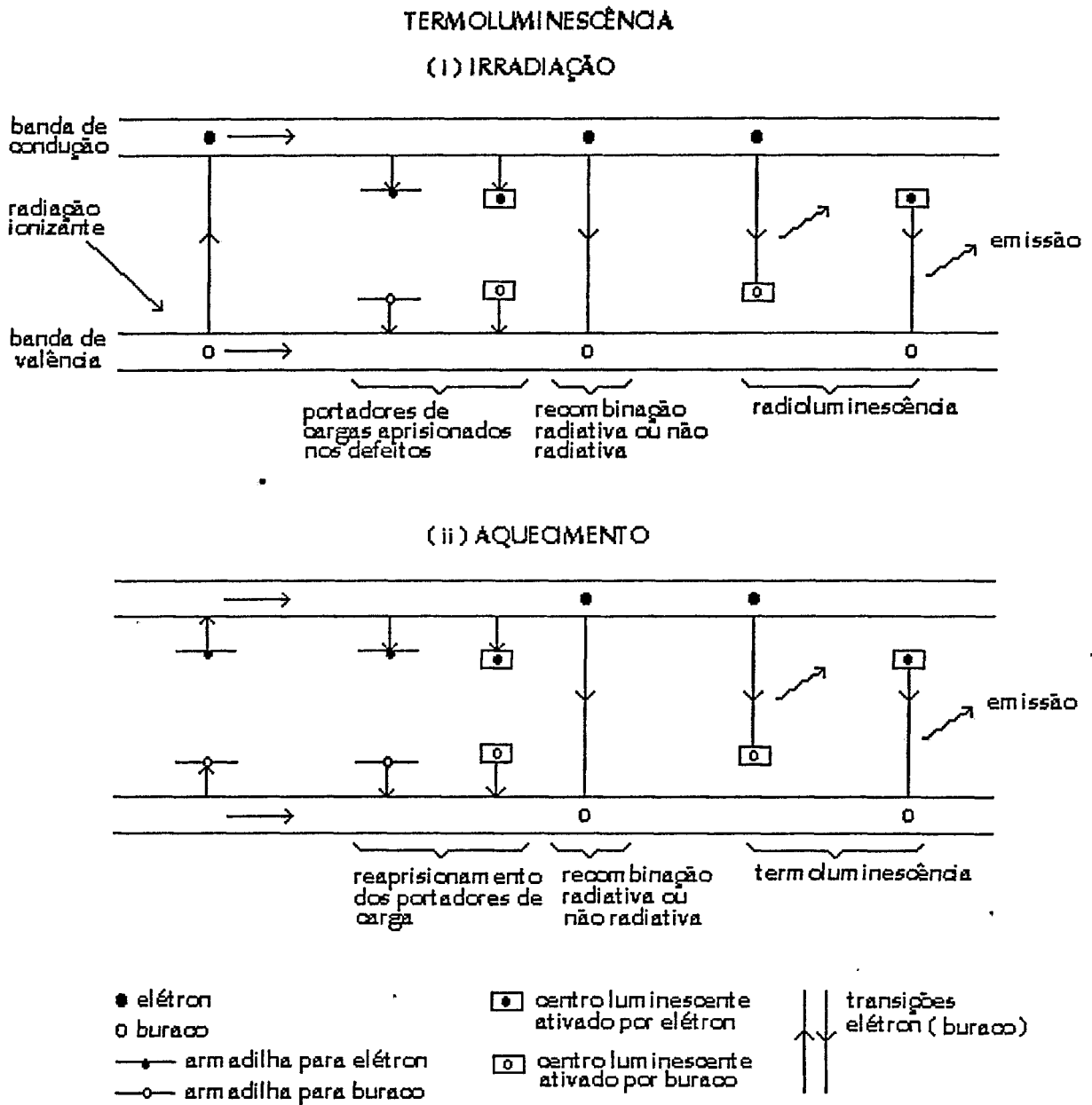


FIGURA 2: Representação do mecanismo da termoluminescência.  
Fonte: Horowitz (1984a: 4)

<sup>1</sup> - O centro de recombinação luminescente é um tipo de defeito onde ocorre a recombinação de um portador de carga liberado da armadilha com um de sinal oposto presente no centro (ativado). Os portadores de carga permanecem no centro, enquanto os portadores das armadilhas são liberados, tendo assim, um papel mais passivo no processo termoluminescente.

## 1. 2. 2 - Defeitos nos cristais

Existem três tipos de defeitos na rede cristalina que funcionam como armadilhas para os portadores de carga :

### - Defeitos intrínsecos ou térmicos:

Ausência de um íon (vacância) positivo ou negativo e íons intersticiais (FIG. 3). São defeitos criados pelo aumento de temperatura da rede cristalina. Como a utilização dos materiais termoluminescentes requer constantes tratamentos térmicos, este tipo de defeito é importante uma vez que pode aumentar ou diminuir o número de defeitos presentes.

### - Defeitos extrínsecos ou substitutivos:

São defeitos criados pela substituição de um íon da rede cristalina por um íon estranho à rede, conhecido como dopante. Se os níveis de energia correspondentes a este íon estiverem na banda proibida forma-se uma armadilha para elétron se o íon for positivo, e para buraco se o íon for negativo.

Este tipo de íon substituto, por exemplo  $Mg^{+2}$  no flureto de lítio, pode formar um tipo de defeito combinado com outros defeitos na rede. No exemplo citado, o excesso de carga positiva do íon substituto atrai eletricamente uma vacância de íon positivo (carga negativa) formando um dipolo.

Sob certas condições térmicas, os dipolos podem se agregar compondo um dímero, trímero ou complexos de ordem mais elevada, cada um estando associado a um tipo diferente de armadilha. Como são eletricamente neutros, supõe-se que a armadilha seja, por exemplo, um centro F modificado, tal como um dipolo próximo a uma vacância negativa.

Vários trabalhos tentam relacionar determinado pico à formação de determinado complexo. No  $LiF:Mg,Ti$ , a formação ou destruição dos complexos está relacionada aos tratamentos térmicos empregados e às taxas de resfriamento pós-tratamento (Mckinley, 1981).

### - Defeitos induzidos pela radiação:

Uma ausência de íon negativo na rede cristalina (vacância de íon negativa) produz uma carga positiva local enquanto a ausência de um íon positivo (vacância de íon positivo) produz uma carga negativa. Quando o elétron liberado pela irradiação do cristal é preso em uma vacância negativa (ou o buraco na vacância positiva) formam-se os centros de cor, o primeiro um centro F e o segundo um centro V.

Estes centros possuem níveis discretos de energia de excitação e o elétron (buraco) pode absorver um fóton correspondente à região de energia da luz visível, passando para um destes níveis. Podem ser observadas bandas de absorção ótica nos cristais, correspondentes aos fótons de determinado comprimento



de onda absorvidos, quando os elétrons (buracos) estão presos em centros de cor. O nome centro de cor se deve ao fato do cristal tornar-se colorido quando absorve os fótons (Fowler e Attix, 1966; Horowitz, 1984a).

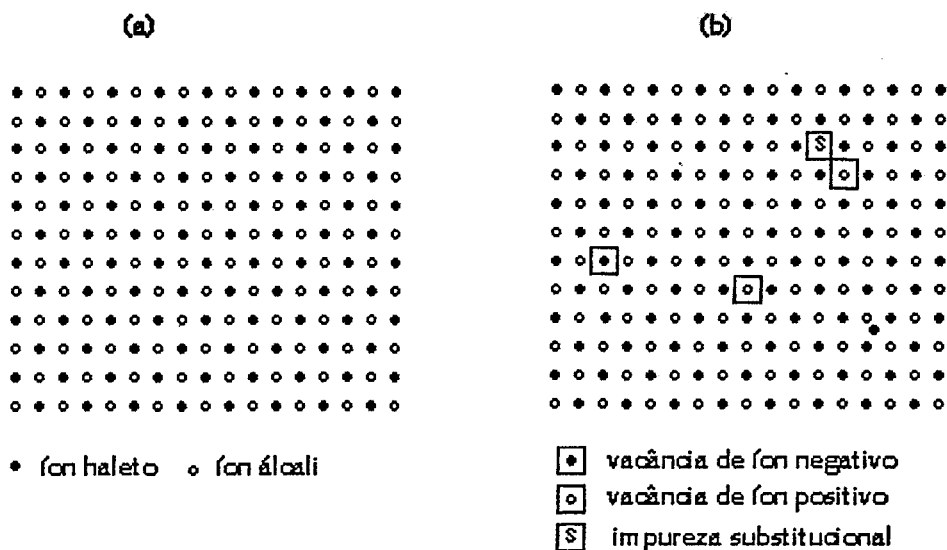


FIGURA 3: Estrutura iônica de (a) cristal haleto alcalino ideal (b) cristal real com vários tipos de defeitos.

Fonte: Adaptado de McKinley (1981: 11)

### 1.3 - Cinética dos picos de emissão termoluminescente

#### 1.3.1 - Introdução

A cinética dos processos termoluminescentes está relacionada ao estudo da excitação e leitura termoluminescentes e às transições de elétrons e buracos entre as bandas de valência, condução e estados energéticos relacionados às diferentes imperfeições (Horowitz, 1984a).

McKeever et al. (1993) descrevem a termoluminescência como “um processo complexo que se dá em vários estágios, envolvendo a transferência de carga e energia entre diferentes defeitos dentro do material. A intensidade da termoluminescência é o resultado líquido da reação entre fótons ou partículas do campo de radiação; do tipo, número e distribuição das diferentes espécies de defeitos presentes no material no momento da irradiação e do aquecimento; da natureza do material que está sendo irradiado e outros fatores como a taxa de irradiação, a temperatura, a energia dos fótons ou partículas absorvidas etc”.

A despeito desta complexidade, a determinação dos parâmetros relacionados aos defeitos que originam os picos é feita geralmente considerando-se um modelo simples e uma descrição simplificada do processo que resulta em uma equação de primeira ordem (sem recaptura de cargas liberadas). Esta descrição da termoluminescência foi feita em 1945 por Randall e Wilkins, e mais tarde, em 1948, por Garlick e Gibson. Embora esta seja útil em uma primeira aproximação, vários modelos alternativos têm sido propostos tendo em vista uma abordagem mais realista do fenômeno (Zangaro, 1988).

### 1.3.2 - Curva de emissão - Modelo de Randall e Wilkins

Cada pico da curva de emissão termoluminescente é relacionado a um determinado tipo de armadilha constituída por um estado metaestável na banda proibida (FIG. 4).

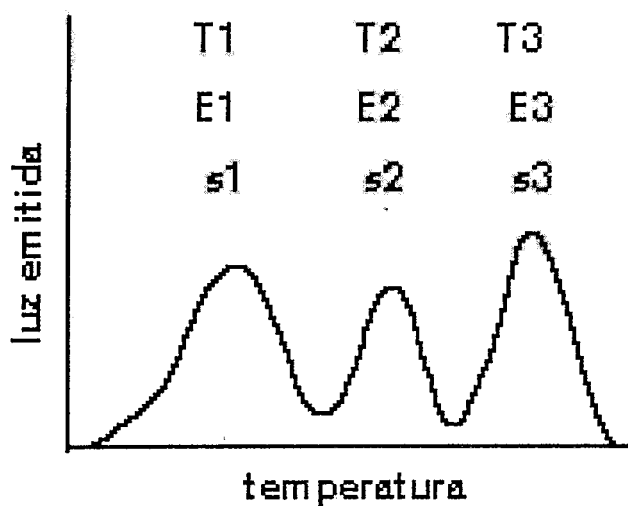


FIGURA 4: Curva de emissão de material com três tipos de armadilhas.  
Fonte : Horowitz, (1984a: 8)

Randall e Wilkins (1945; cf. Chen, 1984), atribuíram a ocorrência do pico termoluminescente à emissão térmica de elétrons das armadilhas e à recombinação com buracos presos em centros de recombinação por uma questão de simplicidade do tratamento matemático, podendo o contrário ocorrer (emissão de buracos das armadilhas e recombinação com elétrons em centros de recombinação). As outras simplificações estabelecidas pelos autores foram:

- A existência de somente um tipo de armadilha e um tipo de centro de recombinação;

- O elétron liberado recombinará imediatamente com o buraco no centro de recombinação não ocorrendo reaprisionamento na mesma armadilha ou em outra, nem recombinação em outro centro, nem acumulação de elétrons na banda de condução.

A armadilha é descrita como um poço de potencial, onde o elétron ficará até que receba a energia  $E$ (eV), denominada energia de ativação, suficiente para escapar. O outro parâmetro do poço de potencial é  $s$  ( $s^{-1}$ ), cujo significado físico foi descrito como o número de vezes que o elétron bate nas paredes do poço multiplicado pelo coeficiente de reflexão destas.

Considerando que no momento  $t$ , a temperatura do material seja  $T$  (K), e que determinado tipo de armadilha tenha  $n$  elétrons aprisionados, a probabilidade de escape de um elétron de uma armadilha, mostrada na FIG. 5, é dada por:

$$p = s \exp(-E / k T) \quad (1.1)$$

onde  $k$  é a constante de Boltzmann.

Assim, o mecanismo de liberação pode ser descrito pela equação:

$$-\frac{dn}{dt} = n s \exp(-E / k T) \quad (1.2)$$

Pelas considerações anteriores, pode-se afirmar que a intensidade luminosa  $I$  será proporcional à taxa de recombinação, que é igual à taxa de liberação dos elétrons:

$$I \propto -\frac{dn}{dt} \Rightarrow I = -C \frac{dn}{dt} \quad (1.3)$$

$$I = n s \exp(-E / k T) \quad (1.4)$$

onde  $C$  é uma constante relacionada à eficiência termoluminescente que, para maior simplicidade, foi considerada igual a 1 na equação (1.4).

Se o material é aquecido à taxa uniforme:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (1.5)$$

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dn}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = \beta \frac{dn}{dT} \quad (1.6)$$

substituindo na equação para liberação de elétrons (1.2),

$$\frac{dn}{dT} = -\frac{1}{\beta} ns \exp(-E/kT) \quad (1.7)$$

ou

$$\frac{dn}{n} = -\frac{s}{\beta} \exp(-E/kT) dT \quad (1.8)$$

onde, integrando

$$\ln\left(\frac{n}{n_0}\right) = -\int_{T_0}^T \left(\frac{s}{\beta}\right) \exp(-E/kT') dT', \quad (1.9)$$

onde  $n_0$  é o número de elétrons nas armadilhas no tempo  $t_0$  e à temperatura  $T_0$ .

Substituindo na equação da intensidade (1.4), para uma função de aquecimento linear  $T = T_0 + \beta t$ :

$$I = n_0 s \exp(-E/kT) \exp\left[-\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT'\right] \quad (1.10)$$

A equação (1.4) é chamada de cinética de primeira ordem por oposição a casos onde um expoente de  $n$  aparece na equação e outros mais complexos, nos quais um grupo de equações diferenciais simultâneas é usado no lugar desta (Chen,1984).

A representação gráfica de  $I(t)$  por  $T$  fornece a curva de emissão termoluminescente, mostrada na FIG.5.

### 1.3.3 - Cinética de segunda ordem

Garlick e Gibson (1945, cf. Chen,1984) consideraram a hipótese de que, uma vez liberado da armadilha, o elétron poderia ser recapturado ou se recombinar com a mesma probabilidade. Outra hipótese formulada é que a concentração de elétrons nas armadilhas e buracos nos centros de recombinação seria igual durante o processo inteiro. Considerando  $N$  igual ao número de armadilhas de um determinado tipo:

$$I = -\frac{dn}{dt} = (s/N) n^2 \exp(-E/kT) \quad (1.11)$$

onde  $s/N$  é uma constante que tem as unidades de  $m^{-3} sec^{-1}$ , denominada  $s'$  (fator pre-exponencial) e não tem o mesmo significado de  $s$  (fator de frequência).

Para uma função de aquecimento linear:

$$I(T) = n_0^2 s' \exp(-E/kT) \left[1 + (n_0 s' / \beta) \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT'\right]^{-2} \quad (1.12)$$

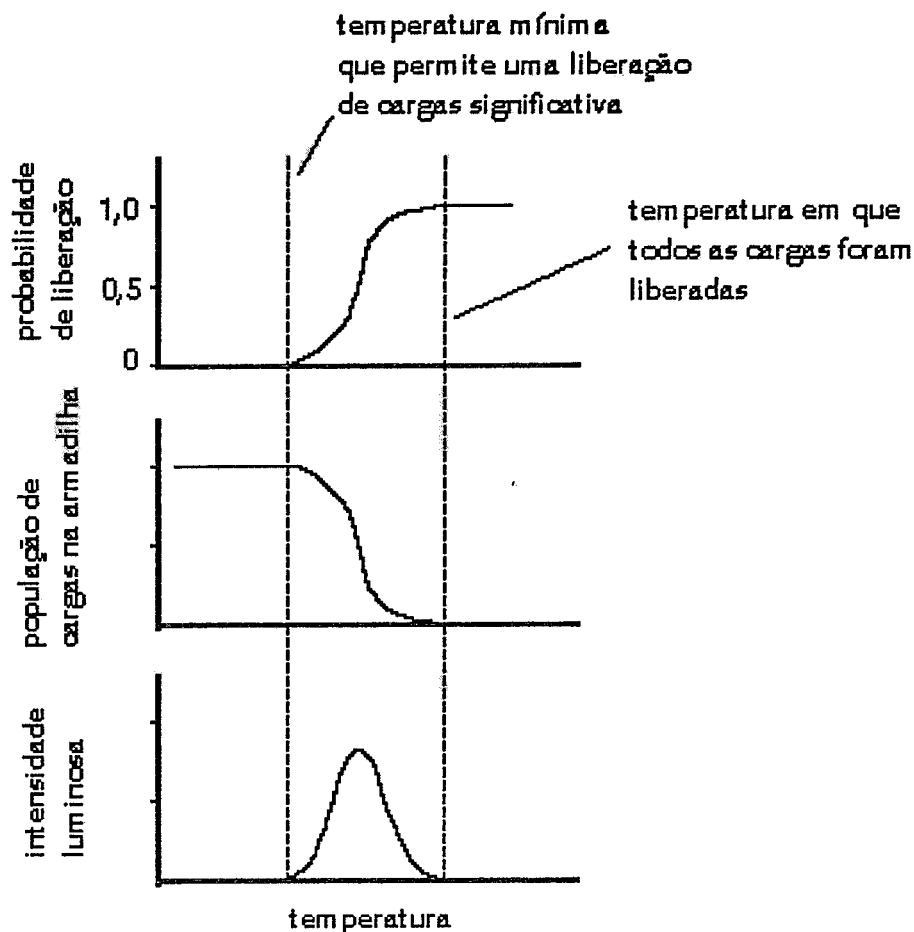


FIGURA 5: Relação entre a probabilidade de escape da armadilha, o número de portadores de carga nesta armadilha e a intensidade termoluminescente.

Fonte: Horowitz (1984a: 8)

#### 1.4 - Avaliação de parâmetros da curva de emissão

A análise de um único pico termoluminescente, quando tratado de uma forma mais realista, sem as simplificações do modelo de Randall e Wilkins, envolve pelo menos oito parâmetros. A estabilidade do pico porém, fator decisivo na dosimetria, é dependente principalmente da energia de ativação  $E$  (Chen, 1984). Vários métodos são usados para se determinar  $E$ , que, uma vez determinado, fornecerá o fator  $s$ .

A seguir são descritos os principais métodos usados e parâmetros avaliados por Delgado et al. (1990) para  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$ . Por não ser o propósito deste trabalho, os métodos serão descritos apenas em linhas gerais. O material objeto deste trabalho, cuja produção é descrita no cap. 3 e avaliado no cap. 4, apresenta os mesmos picos avaliados por Delgado. São também apresentados os parâmetros avaliados por Mahajna et al. (1993) para o mesmo tipo de material.

#### 1. 4. 1 - Método empírico ( URBACH)

Urbach (1948, cf. Chen, 1984) deduziu empiricamente uma fórmula (1.13) para o KCl, usando um fator  $s$  igual a  $10^9 \text{ s}^{-1}$ , que está aproximadamente no meio da faixa de valores de  $s$ . Outras fórmulas semelhantes foram usadas para outros materiais, mas o valor de  $s$  tem que ser estimado antes. Chen (1984) afirma que este método empírico pode resultar em um erro de até um fator de 2, devido ao erro na avaliação de  $s$ .

$$E \text{ (eV)} = T_M / 500 \quad (1.13)$$

onde  $T_M$  (K) é a temperatura onde ocorre o máximo do pico.

Delgado determinou os valores  $(0.82 \pm 0.01) \text{ eV}$  e  $(1.02 \pm 0.01) \text{ eV}$  para os picos 2 e 4 respectivamente.

#### 1. 4. 2 - Método do crescimento inicial do pico

Este método (Garlick e Gibson, 1948; cf. Delgado, 1990) se baseia no fato de que na equação (1.10), para baixas temperaturas  $T \ll T_M$ ,  $I(T) \propto \exp(-E/kT)$ .

A representação gráfica de  $\ln I$  vs.  $1/T$  é linear com uma inclinação  $-E/k$ .

Para aplicar este método as curvas dos picos 2 e 4 devem ser isoladas das anteriores de menor temperatura. A curva do pico 2 pode ser obtida esperando-se algumas horas após a irradiação para que o pico 1 decaia.<sup>2</sup>

Um tratamento térmico pós-irradiação a  $150 \text{ }^\circ\text{C}/10 \text{ min.}$  esvazia os picos situados em faixas de temperaturas menores que a do quarto pico. Após ser tratado termicamente, o material é resfriado e lido normalmente.

Utilizando este método, os valores determinados para  $E$  são: pico 2  $(1.11 \pm 0.01) \text{ eV}$  e pico 4  $(1.75 \pm 0.05) \text{ eV}$ .

---

<sup>2</sup> - Ver posições dos picos na FIG.8, pág. 19.

### 1. 4. 3 - Método de ILICH

Este método também se baseia na região de crescimento inicial da curva. Desde que  $I(T)$  nesta região pode ser aproximado por  $I(T) = c \exp(-E/kT)$ , a derivada  $dI/dT$  permite o cálculo da inclinação da tangente à curva no ponto  $T = T_t$ , mostrado na FIG. 6 (Ilich, 1979; cf. Delgado, 1990).

O valor de  $E$  é dado por:

$$E = kT_t^2 / (T_t - T^*) \quad (1. 14)$$

Delgado, usando o mesmo método descrito em 1.4.2 para isolar o pico analisado, determinou os valores de  $E$ :

pico 2,  $E = (1. 04 \pm 0. 05) \text{ eV}$

pico 4,  $E = (1. 73 \pm 0. 03) \text{ eV}$

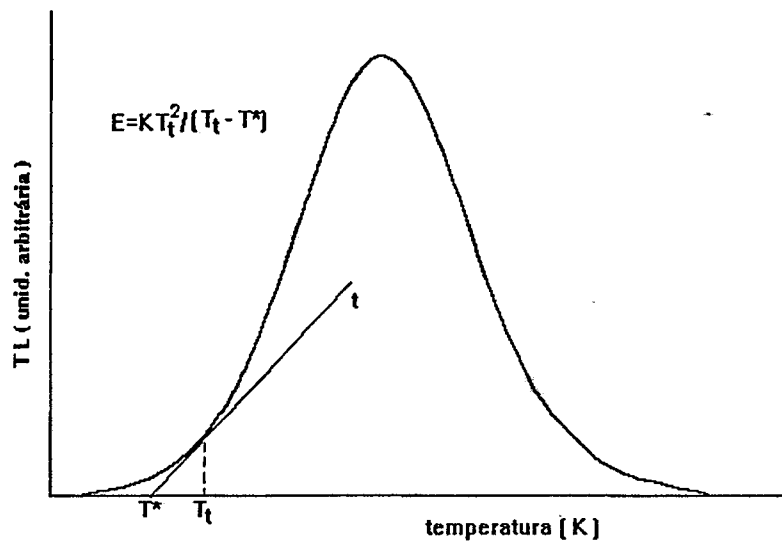


FIGURA 6: Tangente à curva no ponto  $T = T_t$  (Método de Ilich)  
Fonte : Delgado (1990:)

### 1. 4. 4 - Métodos da forma do pico

São métodos que extraem as informações da forma do pico. A FIG. 7 mostra os parâmetros relevantes nestes métodos, que são:

$T_M$  : temperatura máxima do pico

$T_1$  : temperatura baixa de meia intensidade

$T_2$  : Temperatura alta de meia intensidade

$\omega$  :  $T_2 - T_1$  : largura total de meia intensidade

$\delta = T_2 - T_M$  : meia largura de alta temperatura

$\tau = T_M - T_1$  : meia largura de baixa temperatura

$\mu_g = \delta / \omega$  : fator de forma ou de simetria

$l$  = ordem de cinética

A ordem de cinética que melhor se adapta ao pico deve ser estimada através do fator  $\mu_g$ . Na cinética de primeira ordem, a curva não é simétrica com relação a  $T_M$ . Na cinética de segunda ordem, ou de ordem intermediária (expoente de  $n$  não inteiro), a curva se aproxima da simetria.

Tem sido demonstrado que para cinética de primeira ordem  $\mu_g \cong 0,42$  e para cinética de segunda ordem

$$\mu_g \cong 0,52.$$

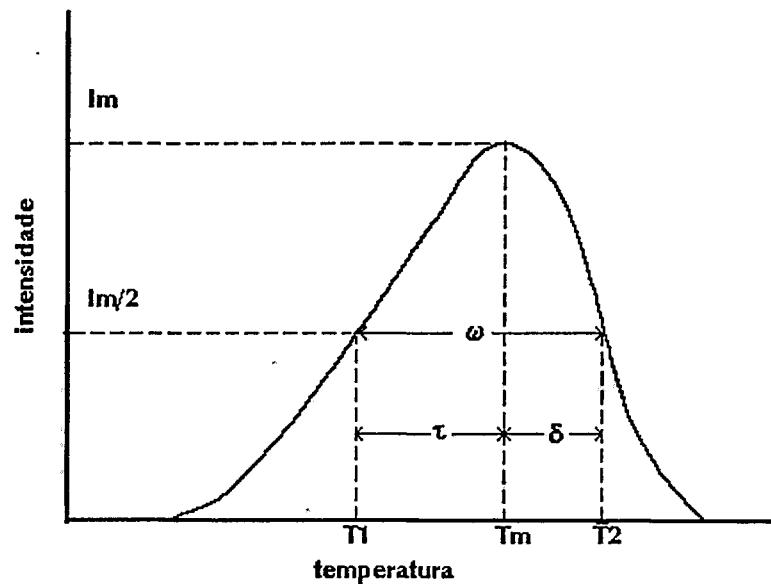


FIGURA 7: Parâmetros da curva de emissão

Fonte: Chen (1984a: 71)

Diferentes autores escreveram equações para o cálculo de  $E$  usando os parâmetros da curva.

Grossweiner (1953, cf. Delgado, 1990) para picos de primeira e segunda ordem:

$$E = a_\tau k T_m T_1 / \tau \quad (1.15)$$

onde  $a_\tau = 1,41$  ou  $1,68$  para primeira ou segunda ordem.



Lushchik (1956, cf. Delgado,1990), primeira e segunda ordem :

$$E = a_{\delta} k T_M^2 / \delta \quad (1.16)$$

onde  $a_{\delta} = 0,976$  ou  $1,706$  para primeira ou segunda ordem.

Halperin e Braner (1960, cf. Delgado,1990):primeira ordem:

$$E_{\tau} = 1,52 (k T_M^2 / \tau) - 3,16 k T_M \quad (1.17)$$

$$\text{segunda ordem : } E_{\tau} = 1,813 (k T_M^2 / \tau) - 4 k T_M \quad (1.18)$$

Chen (1984) resumiou as equações anteriores na seguinte expressão:

$$E_{\alpha} = C_{\alpha} (k T_M^2 / \alpha) - b_{\alpha} (2k T_M) \quad (1.19)$$

onde  $\alpha$  representa  $\delta$ ,  $\tau$ , ou  $\omega$  e os valores de  $C_{\alpha}$  e  $b_{\alpha}$  para os três métodos e para primeira e segunda ordem são mostrados na TAB. 1.

TABELA 1: Coeficientes da equação (1.19) para métodos diferentes de cálculo de E.

	Primeira ordem			Segunda ordem		
	$\tau$	$\delta$	$\omega$	$\tau$	$\delta$	$\omega$
$C_{\alpha}$	1,51	0,976	2,52	1,81	1,71	3,54
$b_{\alpha}$	$1,58 + a/2$	$a/2$	$1 + a/2$	$2 + a/2$	$a/2$	$1 + a/2$

Fonte: Chen, (1984: 72)

As expressões usadas por Chen (1969, cf. Delgado,1990) :

$$\text{primeira ordem : } E_{\omega} = 2,29 k T_M^2 / \omega \quad (1.20)$$

$$\text{segunda ordem : } E_{\omega} = 2 k T_M [ 1,756 (T_M / \omega) - 1 ] \quad (1.21)$$

ordem de valor não inteiro:

$$E_{\tau} = [ 1,51 + 3 (\mu_g - 0,42) ] (k T_M^2 / T) [ 1,58 + 4,2 (\mu_g - 0,42) ] 2k T_M \quad (1.22)$$

$$E_{\delta} = [ 0,976 + 7,3 (\mu_g - 0,42) ] k T_M^2 / \delta \quad (1.23)$$

$$E_{\omega} = [ 2,52 + 10,2 (\mu_g - 0,42) ] (k T_M^2 / \omega) - 2k T_M \quad (1.24)$$

Uma vez determinado E, o valor de s pode ser determinado pelas seguintes equações :

$$\text{primeira ordem : } s = (\beta E / kT_M^2) \exp (E / kT_M) \quad (1.25)$$

$$\text{segunda ordem : } s = (\beta / T_M^2) (E / k) \exp (E / kT_M) 1 / (1 + \Delta_M) \quad (1.26)$$

onde  $\Delta_M = 2kT_M/E$ .

$$\text{ordem de valor não inteiro : } s = (\beta / T_M^2) (E / k) \exp (E / kT_M) 1 / [1 + (1 - 1) \Delta_M] \quad (1.27)$$

onde  $\Delta_M = 2kT_M/E$ .

Os valores de energia de ativação (E) e fator de frequência (s) obtidos por este método e anteriores são mostrados na TAB.2.

TABELA 2 : Parâmetros de cinética, para  $\text{LiF} \cdot \text{Mg}_2\text{Cu}_2\text{P}$ , obtidos por vários métodos.

Métodos	Segundo pico				Quarto pico			
	Ordem cinética	Energia de ativação E(ev)	Fator de frequência s (sec <sup>-1</sup> )	Ordem cinética	Energia de ativação E(ev)	Fator de frequência s (sec <sup>-1</sup> )		
Urbach	-	0,82 ± 0,01	10 <sup>9</sup>	-	1,02 ± 0,01	10 <sup>9</sup>		
Aumento inicial temperatura.								
Click	-	1,11 ± 0,01	-	-	1,75 ± 0,05	-		
Grosswiener	-	1,04 ± 0,05	-	-	1,73 ± 0,03	-		
(T)	1	1,27 ± 0,01	9 x 10 <sup>14</sup>	1	2,15 ± 0,02	5 x 10 <sup>20</sup>		
Lushchick	2	1,51 ± 0,01	10 <sup>8</sup>	2	2,57 ± 0,02	7 x 10 <sup>24</sup>		
(δ)	1	1,17 ± 0,01	6 x 10 <sup>13</sup>	1	1,93 ± 0,02	3 x 10 <sup>18</sup>		
Halperin-Braner	2	2,05 ± 0,02	7 x 10 <sup>24</sup>	2	3,38 ± 0,05	10 <sup>33</sup>		
(τ)	1	1,31 ± 0,01	3 x 10 <sup>15</sup>	1	2,25 ± 0,02	5 x 10 <sup>21</sup>		
Chen	2	1,56 ± 0,01	4 x 10 <sup>18</sup>	2	2,67 ± 0,02	8 x 10 <sup>25</sup>		
(ω)	1	1,25 ± 0,01	4 x 10 <sup>14</sup>	1	2,10 ± 0,02	10 <sup>20</sup>		
Chen	2	1,78 ± 0,01	2 x 10 <sup>21</sup>	2	2,99 ± 0,02	10 <sup>29</sup>		
τ		1,35 ± 0,02	8 x 10 <sup>15</sup>		2,33 ± 0,02	3 x 10 <sup>22</sup>		
Chen	δ	1,05 ± 0,01	1,33 ± 0,02	5 x 10 <sup>15</sup>	1,10 ± 0,10	2,26 ± 0,02	6 x 10 <sup>21</sup>	
ω		1,35 ± 0,02	9 x 10 <sup>15</sup>		2,32 ± 0,02	2 x 10 <sup>22</sup>		

Fonte : Delgado et al., 1990, p. 25.

#### 1. 4. 5 - Método de deconvolução

A deconvolução é um método de análise através do qual se pode simular a decomposição de uma curva, neste caso, de emissão termoluminescente real, em vários picos componentes (também denominado método de ajuste da curva de emissão), como na FIG. 8. É uma ferramenta auxiliar da dosimetria termoluminescente por permitir aplicações tais como: correções de perda de sinal; determinação do tempo transcorrido desde a irradiação do dosímetro; detecção de vários tipos de falhas no sistema de dosimetria; eliminação de sinal residual na leitura; melhoria na precisão das medidas e diminuição da dose mínima detectável.

A deconvolução também é usada para se obter informações (parâmetros) sobre os picos. Pode ainda ser aplicada como uma ferramenta auxiliar na obtenção dos parâmetros E e s através dos outros métodos, em situações onde a separação de um pico dos demais é difícil de ser obtida.

Originalmente nesta técnica, cada pico é descrito por uma equação de cinética de primeira ordem. Nos últimos anos, foram desenvolvidas várias expressões para o ajuste de um único pico, usadas na análise por deconvolução (Horowitz, 1995).

Delgado, usando a equação de cinética de ordem geral (1. 28), para cada componente (i) da curva de emissão do LiF:Mg,Cu,P, obteve os valores mostrados na TAB. 3.

$$I(T) = s_i n_{oi}^{l_i} \exp\left[-\frac{E_i}{kT}\right] \left[1 + \frac{s_i [l_i - 1] n_{oi}^{[l_i - 1]}}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left[-\frac{E_i}{kT'}\right] dT'\right]^{-\frac{l_i}{l_i - 1}} \quad (1.28)$$

onde :  $s_i$  é o fator pré-exponencial,  $l_i$  é a ordem da cinética,  $n_{oi}$  é a concentração dos elétrons presos nas armadilhas inicialmente e  $E_i$  é a energia de ativação.

A integral da equação anterior aparece nas equações da intensidade para uma função de aquecimento linear ( $T = T_0 + \beta t$ ). Ela não tem solução analítica, mas pode ser resolvida por outros métodos. Chen (1984) propõe que a integral seja escrita como:

$$\int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT' = F(T, E) - F(T_0, E) \quad (1.29)$$

onde  $F(T, E)$  é dado por:

$$F(T, E) = \int_0^T \exp(-E/kT') dT' \quad (1.30)$$

que pode ser resolvida escrevendo a equação acima como :

$$F(T, E) = T \exp(-E/kT) + (E/k) E_i(-E/kT) \quad (1.31)$$

onde :

$$-E_i(-x) = \int_x^\infty (e^{-u}/u) du \quad (1.32)$$

A integral acima pode ser calculada através de procedimentos numéricos que fornecerão o valor de F para um determinado E e T. Uma revisão de expressões de I(T), para um único pico, para serem usadas na análise da curva de emissão, foi feita por Horowitz e Yossian (1995).

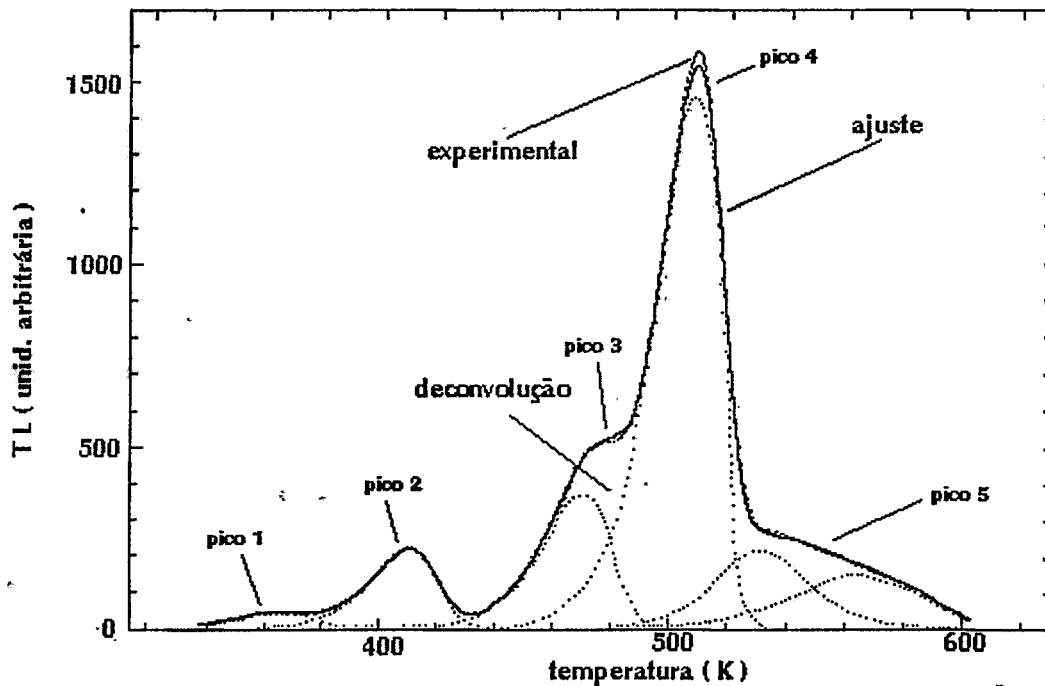


FIGURA 8: Deconvolução da curva de emissão do LiF:Mg,Cu,P  
Fonte: Delgado (1990)

TABELA 3 - Parâmetros de cinética obtidos por deconvolução

Pico	Temperatura		Concentração inicial ( $n_0$ )	Ordem cinética l	Fator (*) pré-exponencial s'	Energia de ativação E
	K	°C				
1	369±3	96±3	388 ± 77	1,84 ± 0,15	(2,1± 1,9) 10 <sup>11</sup>	0,95 ± 0,06
2	409±1	136±1	2413 ± 127	1,10 ± 0,01	(5,5± 0,7)10 <sup>15</sup>	1,36 ± 0,01
3	469±1	196±1	4266 ± 193	1,00 ± 0,01	(1,1± 0,3)10 <sup>17</sup>	1,64 ± 0,01
4	506±1	233±1	16880 ± 571	1,00 ± 0,01	>>9,4x10 <sup>18</sup>	2,00 ± 0,01
5	531±1	258±1	3015 ± 240	1,99 ± 0,01	(2,3±1,7)10 <sup>18</sup>	2,30 ± 0,05
6	566±1	293±1	2594 ± 256	1,34 ± 0,06	(4,2± 2,9)10 <sup>11</sup>	1,50 ± 0,04

(\*) s' em s<sup>-1</sup> cm<sup>3(l-1)</sup>

Fonte : Delgado, et al. (1990:27)

#### 1. 4. 6 - Método do decaimento isotérmico

Chen (1984 ) afirma que este processo não é realmente um método de termoluminescência mas pode ser usado, uma vez que se pode considerar a fosforescência como uma termoluminescência com aquecimento constante  $T(t) = \text{constante}$ .

Para a obtenção das medidas de decaimento isotérmico, o pico sob investigação deve ser isolado dos demais. Delgado (1990) usou para este fim a mesma temperatura na qual o decaimento foi medido. O processo consiste em medir-se o decaimento luminescente do pico com aquecimento isotérmico, procedimento repetido em várias temperaturas.

Um gráfico do logaritmo da intensidade relativa pelo tempo de aquecimento ( $\ln ( I / I_0 )$  vs. t ) em cada temperatura fornecerá uma reta cuja inclinação é a vida média (  $\tau$  ) associada ao decaimento do pico de acordo com as equações (FIG. 9) :

$$I = I_0 \exp (-s \exp(-E/kT) t) \quad (1.33)$$

$$\ln I = \ln I_0 - s \exp (-E/kT) t \quad (1.34)$$

$$\text{inclinação } (\tau) = -s \exp (-E/kT) \quad (1.35)$$

Um segundo gráfico, de  $\ln(\tau)$  vs.  $1/T$  fornecerá uma relação linear cuja inclinação é  $E/k$  e o termo constante é  $\ln(1/s)$ , como mostrado na FIG. 9. Os valores de  $s$  e  $E$  são obtidos independentemente neste processo.

$$\ln(\tau) = - [\ln(s \cdot \exp(-E/kT))] \quad (1.36)$$

$$\ln(\tau) = \ln(1/s) + (E/k) \cdot (1/T) \quad (1.37)$$

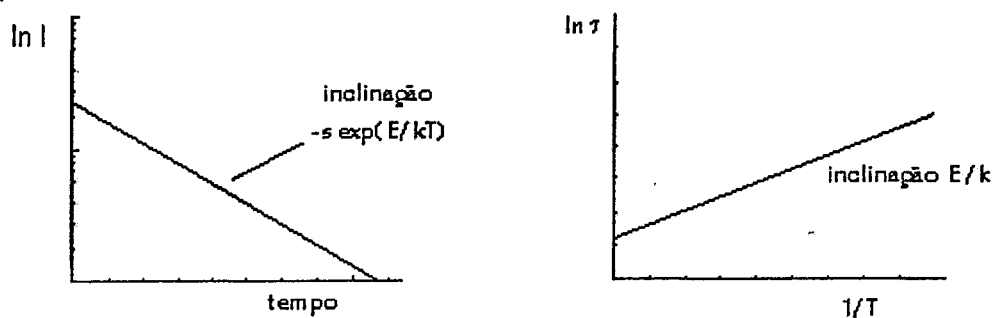


FIGURA 9: Retas obtidas no método de decaimento isotérmico

Os resultados obtidos por Delgado, estão na TAB.4.

TABELA 4 : Parâmetros de cinética obtidos por decaimento isotérmico

Pico	Ordem cinética	Energia de ativação E (eV)	Fator de frequência s (s <sup>-1</sup> )	Temperatura máxima °C
2	1	1,05	5 x 10 <sup>12</sup>	104
3	1	1,33	4 x 10 <sup>14</sup>	154
4	1	2,32	8 x 10 <sup>20</sup>	195

Fonte : Delgado et al. (1990: 30).

Mahajna (1993), usando o método de decaimento isotérmico, obteve os valores de  $E$  e  $s$  mostrados na TAB. 5.

TABELA 5 : Parâmetros cinéticos obtidos por decaimento isotérmico

Tipo ( * )	Energia de ativação E ( eV )	Fator de frequência s ( s <sup>-1</sup> )
1	1,23 ± 0,03	2 x 10 <sup>11</sup> - 6 x 10 <sup>11</sup>
2	1,27 ± 0,05	8 x 10 <sup>10</sup> - 9 x 10 <sup>11</sup>
3	1,20 ± 0,03	3 x 10 <sup>10</sup> - 8 x 10 <sup>10</sup>
4	1,47 ± 0,03	2 x 10 <sup>13</sup> - 1 x 10 <sup>14</sup>

(\*) - materiais de partidas diferentes (1,2 e 3) e fabricante diferente (4).

Fonte : Mahajna et al. (1993).



## CAPÍTULO 2

### ASPECTOS DO DESENVOLVIMENTO, CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES DO LiF:Mg,Cu,P

#### 2.1 - Introdução

Vários tipos de detectores termoluminescentes têm sido produzidos e investigados desde o início da utilização destes materiais para medidas de radiações ionizantes.

As características desejáveis em um material termoluminescente variam de acordo com a sua aplicação. Um material que não é usado em determinada aplicação, em função de uma característica desfavorável, pode ser utilizado em outra na qual esta seja favorável. O  $\text{CaSO}_4\text{:Mn}$ , por exemplo, cujo pico de emissão se situa em torno de  $70^\circ\text{C}$ , para uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C/s}$ , tem uma perda de sinal (fading) muito acentuada (50% em 48 horas), devido a esta baixa temperatura de emissão. Sua utilização para dosimetria pessoal ou monitoração ambiental, que requerem um período relativamente longo de utilização (30 dias), estaria comprometida por requerer uma correção, não muito simples, do sinal resultante. Zangaro (1988), utilizando este material em associação com um polímero (PVDF), obteve placas termoluminescentes (filmes) usadas na formação de imagens, cuja leitura ponto a ponto é feita por uma varredura a laser. Como o ponto de fusão deste polímero é  $170^\circ\text{C}$ , a associação com um material como LiF:Mg,Cu,P, cujo pico de emissão principal está acima de  $200^\circ\text{C}$ , não seria possível.

Na dosimetria individual, dosimetria clínica e monitoração ambiental, as características desejáveis em um detector são as seguintes (ver cap. 4):

- alta sensibilidade
- linearidade de resposta em uma extensa faixa de dose
- equivalência com o tecido humano (em termos de  $Z_{\text{ef}}$ )
- curva de emissão simples
- tratamento térmico simples
- baixa perda de sinal

- baixa termoluminescência residual
- inércia química
- insensibilidade à luz.
- temperatura do pico principal em torno de 200 °C.
- comprimento de onda de emissão em torno de 400 nm.
- capacidade de reutilização.

O fluoreto de lítio dopado com magnésio e titânio (LiF:Mg,Ti), um dos materiais termoluminescentes mais utilizados e investigados durante os últimos trinta anos, reúne a maior parte das características acima, com as exceções de: curva de emissão simples, tratamento térmico simples e principalmente alta sensibilidade.

Dentre as possibilidades de se aumentar a sensibilidade de um sistema TLD, o desenvolvimento de novos materiais, através de melhores técnicas de crescimento de cristais e experimentos com novos tipos e concentrações de impurezas, é a que apresenta maior potencialidade atualmente.

Outras possibilidades de aumento de sensibilidade são: o tratamento térmico do material, que é essencial mas limitado e a melhoria do sistema de leitura, através do aumento da sensibilidade e da relação sinal/ruído das leitoras (leitoras com fotomultiplicadoras bialkali por exemplo).

Portanto, o desenvolvimento de um material termoluminescente que reúna as principais características do LiF:Mg,Ti e apresente maior sensibilidade que este seria de grande importância para a dosimetria.

Desde seu aparecimento, o LiF:Mg,Cu,P tem despertado o interesse daqueles que trabalham na área de dosimetria, como o material que, até o momento, possui o melhor potencial para ser o dosímetro que apresente o maior número das características desejáveis citadas.

Neste capítulo, faz-se uma revisão da literatura acerca do material termoluminescente LiF:Mg,Cu,P. Descreve-se a evolução dos experimentos realizados por outros autores, os parâmetros importantes na sua produção, a influência dos compostos utilizados, os tratamentos térmicos, as características do material e alguns exemplos de aplicações.

## 2.2 - Histórico

No final dos anos setenta, Nakajima et al. (1978), considerando a hipótese de desenvolver novos materiais, realizaram experimentos a partir do material base fluoreto de lítio.

Os autores esperavam aumentar a sensibilidade do LiF, através do aumento do número de armadilhas possíveis para os portadores de carga, elétrons e buracos, gerados pela interação da radiação com este material. Alterar o número de armadilhas, neste caso, significava experimentar novos tipos e concentrações de impurezas, que iriam formá-las por substituição aos átomos da rede cristalina do fluoreto de lítio.

O experimento de Nakajima consistiu em misturar, em solução aquosa, Fluoreto de Lítio (LiF) de alto grau de pureza com  $\text{CuF}_2$  (0.05 mol%) e  $\text{MgCl}_2$  (0.2 mol%). Posteriormente, foram adicionadas diferentes concentrações de ácido bórico, silicato ou fosfato de amônia, alternadamente. Após secar a mistura por 4 horas a  $80^\circ\text{C}$ , esta foi fundida em cadinho de platina a  $1050^\circ\text{C}$  por 30 minutos em atmosfera de nitrogênio. Após este tempo de fusão, o material foi rapidamente resfriado para a temperatura de  $400^\circ\text{C}$ , permanecendo nesta temperatura por 30 minutos.

Dos três compostos utilizados como terceira impureza, o fósforo (P), do fosfato de amônia, na concentração de 2.3 mol%, apresentou o melhor resultado com o composto resultante apresentando uma sensibilidade 23 a 25 vezes maior que o LiF:Mg,Ti (TLD-600/Harshaw), usado como referência, após serem irradiados com uma dose de 35 rad de radiação gama de  $^{60}\text{Co}$  e radiação beta de  $^{90}\text{Sr}$ . Comparado com outros materiais termoluminescentes mais sensíveis, tais como  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (Tb) e  $\text{CaSO}_4$  (Tm), o novo material, LiF:Mg,Cu,P, apresentou sensibilidade suficiente para medir doses de  $1\mu\text{Gy}$ .

Após este trabalho inicial de Nakajima, outras descrições de preparação e estudos das características deste material vem sendo feitos:

Em 1982, Chandra et al. realizaram estudos com o material obtido por Nakajima, para determinar suas condições de tratamento térmico e reutilização (ver seção 2.3.3).

Em 1984, Wu et al. afirmaram que o LiF:Mg,Cu,P preparado por Nakajima perdia sua alta sensibilidade após a primeira utilização e que haviam produzido um material que mantinha a sensibilidade durante a sua reutilização (menos de 10% de perda de sinal após 10 reutilizações).

Ainda em 1984, Niwa et al. produziram monocristais de LiF:Mg,Cu,P, com as seguintes concentrações de dopantes: Cu (0.05 mol%), Mg (0.2 mol%) e P (0.1-0.5 mol%), com o propósito de eliminar a autoabsorção dos fótons pelo material em pó. Pelo corte do monocristal

foram produzidos TLD de  $4 \times 4 \times 2 \text{ mm}^3$ , cujas intensidades de resposta variavam de acordo com a região de corte do cristal.

Em 1986, Wang et al. produziram e compactaram LiF:Mg,Cu,P na forma de pastilhas. Utilizando as técnicas de prensagem a quente e sinterização obtiveram um detector que, segundo os autores, não apresentava os inconvenientes do material em pó, tais como: sinal de ruído relativamente alto (dose zero), inconveniência no manuseio e fraca reprodutibilidade. Verificaram também a influência da variação da temperatura no tratamento térmico para reutilizações.

Nos anos seguintes, este grupo investigou características e aplicações importantes deste material: medidas de doses extremamente baixas (Zha, 1986); influência da concentração dos dopantes na resposta termoluminescente e na estrutura da curva de emissão (Wang, 1988); dosimetria de radiação beta (Cai, 1992); ajuste da curva de dependência de resposta com a energia da radiação (Wang, 1993); tratamento térmico para redução do pico de alta temperatura (Zha, 1993); influência da utilização de diferentes compostos, contendo o dopante fósforo, na resposta do material (Wang, 1993).

Ainda em 1986, Driscoll et al., realizando um estudo comparativo dos dados publicados por outros pesquisadores e seus próprios testes, observaram um comportamento diferente do LiF:Mg,Cu,P quanto a reprodutibilidade em vários ciclos de reutilizações, para tratamentos térmicos feitos na própria leitora ou em fornos.

A determinação dos parâmetros de cinética (E e s) de LiF:Mg,Cu,P, um aspecto de grande importância para o estudo dos materiais termoluminescentes, foi realizada, através de vários métodos, por Delgado et al. (1990)(ver cap. 1).

A partir de 1990, Horowitz e Horowitz, vêm produzindo e investigando aspectos deste material tais como: caracterização do LiF:Mg,Cu,P para aplicação em dosimetria pessoal (1990a); preparação e influência da concentração de dopantes na resposta (1990b); eliminação do sinal residual em LiF:Mg,Cu,P (1992) e deconvolução computadorizada da curva de emissão (1995). Em colaboração com Oster (1993), realizaram também investigações sobre a temperatura máxima de leitura e sinal residual. Em colaboração com Mahajna (1993), determinaram os parâmetros de cinética (E e s), utilizando o método de decaimento isotérmico (ver cap. 1).

A deconvolução computadorizada da curva de emissão, foi também utilizada por Delgado et al. (1995), para determinação de doses na faixa de  $\mu\text{Gy}$ .

A influência da taxa de aquecimento na leitura do LiF:Mg,Cu,P foi investigada por Pradham (1995), que observou o deslocamento do máximo do pico dosimétrico para

temperaturas acima de 280°C, quando se utiliza taxas de aquecimento acima de 20 °C/s. O aquecimento do material até esta temperatura, provocaria uma diminuição de sua sensibilidade, o que coloca uma limitação na taxa de aquecimento a ser usada na leitura deste material (Ver 2.3.3).

## 2.3 - Produção do LiF:Mg,Cu,P

### 2.3.1 - Tipos de reagentes, concentração e seus efeitos nas características dos materiais

Desde os experimentos iniciais de preparação do LiF:Mg,Cu,P, realizados por Nakajima et al. (1978), a influência do tipo de composto fornecedor do íon dopante e a concentração deste nas características do material, têm sido investigadas.

Em geral as concentrações de dopantes utilizadas têm decrescido desde os primeiros experimentos, mas ainda são consideradas elevadas em relação a outros materiais termoluminescentes. O que se deseja obter com a otimização dos dopantes é um LiF:Mg,Cu,P de maior sensibilidade e alturas relativas mínimas dos demais picos em relação ao pico principal.

Horowitz e Horowitz (1990b), variando as concentrações de  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  e  $\text{O}_2$ , determinaram uma concentração ótima de  $\text{CuF}_2$  (0,005 mol%),  $(\text{PO}_4)^{3-}$  (3,5 mol %) e  $\text{O}_2$  (0,75mol%).

Para os autores, não há uma correlação aparente entre a altura relativa do pico de alta temperatura<sup>1</sup> (270 °C) e as concentrações de dopantes.

Wang (1988), variando a concentração de  $\text{CuF}_2$ , de 0,00045 a 0,015 mol%, verificou uma tendência similar de aumento ou diminuição dos picos de 110 °C, 170 °C e 210 °C com o aumento ou diminuição da concentração deste dopante. Por outro lado, o pico de alta temperatura (250 °C), foi reduzido com o aumento da concentração de  $\text{CuF}_2$ .

Variações na concentração de  $\text{MgF}_2$ , de 0,1 a 0,5 mol%, resultaram em uma significativa influência na altura do pico principal, alguma influência no pico de 250 °C e uma menor influência nos picos de 110 °C e 170 °C. A partir de uma certa concentração, (> 0,2 mol%), o

---

<sup>1</sup> - Podem ocorrer variações na temperatura de cada pico citada pelos autores. Estas variações se devem às condições experimentais na leitura, por exemplo, a taxa de aquecimento utilizada por cada um. LiF:Mg,Cu,P apresenta 5 picos na faixa de temperatura 20 °C a 300 °C. Um abaixo de 100 °C, que raramente é mencionado, um à ~110 °C, um à ~170 °C, o pico dosimétrico numa faixa de 200 à 230 °C e o pico de alta temperatura numa faixa de 250 à 280 °C.

aumento de  $MgF_2$  reduziu a altura do pico principal e aumentou a altura do pico de alta temperatura (250 °C).

Variações da concentração de  $NH_4H_2PO_4$ , de 0,768 a 4,68 mol%, resultaram em uma grande influência sobre o pico principal (máximo à concentração de 1,536 mol%, fixadas as concentrações de  $MgF_2$  em 0,2 mol% e  $CuF_2$  em 0,004 mol%) e sobre o pico de 250 °C (para concentrações maiores que 2 mol%).

As concentrações ótimas foram determinadas como sendo:  $MgF_2$  (0,2 mol%);  $CuF_2$  (0,00196 mol%) e  $NH_4H_2PO_4$  (1,92 mol%).

Com o objetivo de entender as características do processo termoluminescente que ocorre neste material, McKeever (1991) examinou o espectro emitido durante as leituras de amostras de  $LiF:Mg,Cu,P$ ;  $LiF:Cu$ ;  $LiF:Mg,P(Cu^{+2}$  e  $Cu^{+1})$ ;  $LiF:Mg$  e  $LiF:Mg,Cu,P(O)$ , em várias concentrações de dopantes:

$LiF:Cu^{+2}$ :

Amostras contendo apenas  $Cu^{+2}$  como dopante ( $CuF_2$ ), apresentaram dois picos termoluminescentes à 125°C e 175 °C, emitindo em 425nm.

$LiF:Mg$ :

Amostras contendo apenas Mg como dopante, apresentaram um sinal termoluminescente fraco centrado em 400-410 nm, pico de emissão em 200 °C.

$LiF:Mg,Cu,P$  (variável  $Cu^{+2}$ ):

Quando se adicionou o dopante P, as amostras tiveram sua sensibilidade bastante aumentadas, indicando que a forte emissão deste material se deve ao fósforo como ativador. A maior parte da emissão se deu em 380 nm, 225 °C. O pico de temperatura mais alta (275 °C) emitiu em comprimento de onda menor, ~360 nm. Portanto, a sensibilidade do material e o processo de emissão, estão inequivocamente relacionados à presença do fósforo, uma vez que nos materiais dopados somente com Cu e Mg, o comprimento de onda emitido foi diferente daqueles dopados com P. Entretanto, as amostras de  $LiF:Mg$  apresentaram uma curva de emissão termoluminescente similar aquela apresentada pelo  $LiF:Mg,Cu,P$ . Aparentemente, o número e posição dos vários picos TL dependem da impureza Mg.

Nakajima et al. (1978), demonstraram que a variação do terceiro dopante (X) em  $LiF:Mg,Cu,X$  não influenciava a posição dos picos na curva de emissão.

Outros autores já realizaram estudos semelhantes para  $LiF:Mg,Cu$  (Bhatt et al., 1989; cf. McKeever, 1991) e  $LiF:Mg,Ti$  (Townsend et al., 1983; cf. McKeever, 1991).

McKeever observou ainda, que a temperatura dos picos, ou o comprimento de onda emitido, não variavam com a concentração de  $\text{Cu}^{+2}$  em amostras de  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$ .

$\text{LiF:Mg,Cu,P}$  (variável  $\text{Cu}^+$ ):

Variações de doping com  $\text{Cu}^+$ , em  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$ , implicaram em alterações na intensidade do pico de alta temperatura ( $275\text{ }^\circ\text{C}$ ). Este pico aparentemente aumenta com o decréscimo de  $\text{Cu}^+$ .

$\text{LiF:Mg,Cu,P}$  (variável P):

Ao variar a concentração de P, McKeever não observou nenhuma alteração óbvia no número de picos, nas intensidades relativas destes ou no comprimento de onda emitido.

$\text{LiF:Mg,Cu,P}$  (variável O):

O oxigênio, outro componente analisado por este autor e originalmente por Horowitz e Horowitz (1990b), aparentemente tem influência na altura relativa do pico de alta temperatura através da forma como o fósforo é incorporado no  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$ . A variação da concentração de  $\text{O}_2$  porém, não influencia a posição dos picos nem tampouco o comprimento de onda de emissão.

Horowitz e Horowitz (1992) investigaram a influência da forma química do fosfato adicionado. Compostos com a presença de hidrogênio resultaram em materiais com melhor sensibilidade e relação entre alturas de picos. Aparentemente, o número de grupos OH ligados ao átomo de fósforo, tem um importante papel no mecanismo de termoluminescência.

Em experimentos realizados com o objetivo de reduzir o pico de alta temperatura ( $270\text{ }^\circ\text{C}$ ), ao contrário de McKeever, não observaram variações na altura deste em função do tipo de composto com Cu utilizado ( $\text{CuI}$ ,  $\text{CuCl}$  e  $\text{CuF}_2$ ). Entretanto, variações na concentração de  $\text{O}_2$ , de 0,2 a 6,7 mol%, na atmosfera de fusão, resultaram em uma variação da altura relativa deste pico, com um mínimo obtido para uma concentração de 0,5-1,0 mol%.

Para Wang (1993), o fósforo não é incorporado na forma do elemento (P), mas provavelmente na forma de um grupo metafosfato ( $\text{PO}_3^-$ ). O autor relaciona o pico de  $220\text{ }^\circ\text{C}$  (principal) à formação do grupo metafosfato ( $\text{PO}_3^-$ ), o pico de  $270\text{ }^\circ\text{C}$  à formação de polimetafosfato ( $\text{PO}_3^-$ )<sub>n</sub>, picos em temperaturas mais altas à formação do grupo ortofosfato e ainda um centro de emissão muito instável formado pelo grupo pirofosfato ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ).

Segundo Zha et al. (1993), apenas uma parte do fósforo adicionado participa do processo termoluminescente. O excesso deste pode provocar deliquescência no material e reagir com outros compostos, provocando alterações de cor e perda de sensibilidade.

Os autores, além de selecionarem uma concentração considerada ótima (~1,92 mol%), adicionaram um componente que forma um composto estável com o fósforo restante, melhorando a estabilidade e reprodutibilidade da resposta do LiF:Mg,Cu,P .

Sun et al. (1994) analisaram amostras de LiF:Mg,Cu,P, tratadas e não tratadas com solução ácida (HCl, 1 N), por difração de raios-x. As amostras não tratadas apresentaram linhas de difração correspondentes ao  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (pirofosfato de lítio). Aparentemente, o tratamento com ácido retira este composto da superfície das partículas provocando defeitos que podem ser a causa de um pico observado em 365°C. Em algumas amostras analisadas, com diferentes concentrações de dopantes, os espectros de difração apresentaram linhas correspondentes a uma terceira estrutura cristalina não identificada, formada aparentemente por Li, Cu, P e O. Estas amostras apresentaram maior sensibilidade à radiação. Sun sugere que este material pode ser uma combinação metal-pirofosfato (Li, Cu e  $\text{P}_2\text{O}_7$ ) que teria um importante papel na termoluminescência do LiF:Mg,Cu,P.

Wang e Cai (1991), descreveram a incorporação de um quarto dopante (PbO) para corrigir a resposta anômala do LiF:Mg,Cu,P em baixas energias (resposta relativa ao  $\text{Co}^{60}$  menores que 1 para energias menores que 100 KeV).

Quando PbO, que tem um alto número atômico efetivo, é incorporado em concentrações, de até 1,5wt% , a resposta do LiF:Mg,Cu,P, relativa ao  $\text{Co}^{60}$  , varia de 0,8 a 2,0 para fótons de 87 KeV.

Esta variação da resposta em relação à energia da radiação, pela incorporação de PbO, não influi nas demais características do material e torna possível um ajuste desta resposta para avaliação de uma determinada grandeza.

A TAB. 6 mostra o tipo de composto fornecedor do íon para doping e a concentração utilizada na produção de LiF:Mg,Cu,P ,por vários autores:



TABELA 6: Tipos de compostos e concentrações utilizadas na produção de LiF:Mg,Cu,P

autores	Tipo de composto e concentração (Mg)	Tipo de composto e concentração (Cu)	Tipo de composto e concentração (P)
Nakajima et al. (1978)	MgCl <sub>2</sub> - 0,2 mol%	CuF <sub>2</sub> - 0,05 mol%	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> - 2,3 mol%
Sun et al. (1994)	MgF <sub>2</sub> - 0,38 wt%	CuCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O - 0,17 wt%	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> - 20 wt%
Niwa et al. (1984)	MgCl <sub>2</sub> - 0,2 mol%	CuCl <sub>2</sub> - 0,05 mol%	Li <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> - 0,25 mol%
Wang et al. (1988)	MgF <sub>2</sub> - 0,2 mol%	CuF <sub>2</sub> - 0,00196 mol%	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> - 1,92 mol%
Azarin et al. (1990)	MgCl <sub>2</sub> - ...	CuF <sub>2</sub> - ...	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> - ...
Horowitz e Horowitz* (1990b)	MgF <sub>2</sub> - 0,2 mol%	CuF <sub>2</sub> - 0,004 mol%	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> - 2,2 mol%
Horowitz e Horowitz** (1992)	MgF <sub>2</sub> - 0,2 mol%	CuCl - 0,004 mol%	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> - 3 mol%

\* preparação normal.

\*\* preparação especial, para material com pico de alta temperatura reduzido.

### 2.3.2 - Preparação da solução, fusão, atmosfera, resfriamento e preparação para utilização

#### - Preparação da solução :

Na produção de LiF:Mg,Cu,P, o material base utilizado é LiF em pó de alta pureza ou pó obtido da moagem de monocristais de LiF de grau ótico (Horowitz e Horowitz, 1990b; Nakajima et al., 1978; Sun et al., 1994; Wang, 1988).

O doping pode ser feito com vários compostos fornecedores dos íons Mg, Cu e P (ver TAB. 6).

Os componentes são dissolvidos em solução aquosa (Nakajima et al., 1978; Wang, 1988) ou simplesmente misturados (Horowitz e Horowitz, 1990b; Sun et al., 1994). Quando em solução aquosa, esta é posteriormente seca em estufa à temperatura de 80 °C por 4 horas,

segundo Nakajima, ou 200 °C por 2 horas, segundo Wang. A mistura é então colocada em cadinho de platina e levada ao forno para fusão.

**- Fusão:**

Podem ser usadas temperaturas diferentes no processo de produção do LiF:Mg,Cu,P. A temperatura de fusão depende da concentração de dopantes. É conveniente porém, que esta temperatura esteja acima do ponto de fusão do LiF (847 °C) e que seja mantida por um certo tempo, para que possa haver uma difusão homogênea dos íons dos dopantes pelo material base (Zha et al. 1993).

A temperatura máxima utilizada não deve exceder ~1050 °C, uma vez que o ponto de volatilização do LiF está entre 1100- 1200 °C.

A atmosfera na fusão, utilizada pela maioria dos autores, é de nitrogênio. Horowitz e Horowitz (1990b) entretanto, afirmam que a incorporação de oxigênio durante o processo de fusão é essencial para o aparecimento da termoluminescência. A TAB. 7, mostra parâmetros utilizados na fusão por alguns autores.

TABELA 7 : Parâmetros de fusão utilizados por alguns autores.

Autor	Temperatura de aquecimento (°C)	Duração do patamar de alta temperatura (min.)	Atmosfera
Nakajima et al. (1978)	1050	30	N <sub>2</sub>
Niwa et al.* (1984)	900	60	...
Wu et al. (1984)	900	60	N <sub>2</sub>
Wang et al. (1988)	1050	30	N <sub>2</sub>
Horowitz et al. (1990b)	1000	30	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>
Azorin et al. (1990)	700	60	...

\* Produção de monocristais de LiF:Mg,Cu,P.

### **- Resfriamento :**

No processo de resfriamento usado por Nakajima et al. (1978), (ver 2.2 ), a mistura fundida é rapidamente resfriada para 400 °C permanecendo nesta temperatura por 30 minutos.

Zha et al. (1993) utilizam dois métodos de resfriamento a partir do patamar em alta temperatura:

-Resfriamento rápido, para misturas cuja concentração de Cu seja menor que 0,005 mol%, no qual o cadinho é retirado do forno e resfriado para a temperatura ambiente com um ventilador.

-Resfriamento lento, para misturas cuja concentração de Cu seja maior que 0,02 mol%, no qual o forno é desligado e o material permanece dentro deste, por aproximadamente 2 horas, enquanto a temperatura decresce para 500-600 °C. Após este período, o cadinho é retirado do forno e o material é resfriado para a temperatura ambiente com ventilador.

Horowitz e Horowitz (1990b), após manterem a mistura por 30 minutos no estado fundido, resfriam-na para a temperatura ambiente rapidamente.

Niwa et al. (1978), após deixarem a mistura por 1 hora a 900 °C, reduzem a temperatura para 700 °C e a mantêm por 50 horas. Esta técnica porém, é relativa à produção de monocristais.

Sun et al. (1994 ), após manterem a temperatura de 1050 °C por 30 minutos, resfriam gradualmente o material fundido para a temperatura ambiente em meia hora.

### **- Preparação para utilização:**

O LiF:Mg,Cu,P resultante é policristalino e deve ser preparado para utilização. Esta preparação geralmente envolve: moagem, seleção granulométrica, lavagem com ácido para retirada de resíduos e eventualmente, prensagem em pastilhas.

Nakajima et al. (1978), aparentemente usaram o LiF:Mg,Cu,P sem a lavagem com ácido. Este foi moído e partículas entre 80-200 mesh (74-177 µm) selecionadas.

Nos experimentos de Wang (1988 ), Horowitz e Horowitz (1990b) e Sun et al. (1994), o LiF:Mg,Cu,P policristalino foi moído e peneirado. Foram selecionadas partículas com tamanho entre 80-200 mesh, 100-200 mesh e 80-200 mesh respectivamente. Este foi então lavado com

uma solução de HCl (1 N) e posteriormente, água destilada repetidas vezes. A secagem é feita em estufa entre 100 °C (1 hora) (Wang) e 150 °C (2 horas) (Horowitz).

### 2. 3. 3 -Tratamentos térmicos e temperatura máxima de leitura

As variações de temperatura, pelas quais passa um material termoluminescente, são tão importantes que são consideradas a “história térmica” deste material. (ver cap 1, 3 e 4 ).

Estas variações estão presentes nos tratamentos térmicos iniciais para ajuste da sensibilidade; nos tratamentos térmicos para reutilização (pré-irradiação); nos tratamentos de eliminação dos picos de baixa temperatura (pós- irradiação) e na leitura do material. São importantes, não só a temperatura atingida, mas também o tempo (duração) e as taxas de elevação e decréscimo da temperatura.

Os efeitos destas variações de temperatura podem ser:

- aumento da sensibilidade, pela criação ou alteração dos tipos de armadilhas;
- diminuição da sensibilidade, pela destruição de um determinado tipo de armadilha ou alteração do comprimento de onda de emissão;
- alterações da curva de emissão (estrutura da curva ou alturas relativas dos picos ), pela conversão de um tipo de armadilha em outro;
- diminuição da eficiência luminescente, pela extinção térmica<sup>2</sup> provocada por altas taxas de aquecimento.

Estes efeitos podem ser reversíveis, permanentes ou aparecerem em determinadas condições de utilização. São também variáveis de um tipo de material termoluminescente para outro, o que faz com que estes tenham que ser investigados, caracterizados e submetidos a um procedimento de utilização (condições de tratamentos térmicos e leitura) para manter as características presentes na calibração.

O LiF:Mg,Cu,P tem 5 picos<sup>3</sup> na faixa de temperatura de 20 °C a 300 °C. A temperatura onde ocorre o máximo de um pico porém, depende da taxa de aquecimento. Os valores mencionados abaixo são apenas referências:

---

<sup>2</sup> - Extinção, apagamento do sinal (thermal quenching) devido ao aumento da probabilidade de transições não radiativas, diminuindo as transições radiativas (com emissão de luz).

<sup>3</sup> - Na análise por deconvolução da curva de emissão, o pico 5 tem sido subdividido em dois ou três picos.

-Pico 1: 73 °C (Wang, 1986) e 103 °C (Nakajima et al., 1978).

Este pico tem uma baixa intensidade relativa ao pico principal (0,01). Decai rapidamente e é eliminado na leitura, que normalmente é feita por integração do sinal acima de uma determinada temperatura (~100 °C).

-Pico 2: 123 °C (Wang, 1986) e 128 °C (Nakajima et al., 1978), intensidades relativas 0,10 e 0,016 respectivamente. Decai em aproximadamente 30 dias, podendo ser eliminado por um tratamento térmico pós-irradiação ou por deconvolução.

-Pico 3: 185 °C, intensidade relativa de 0,13 (Wang, 1986) e 0,058 (Nakajima et al., 1978); 196 °C (Delgado et al., 1990). Bastante próximo do pico principal, este pico se torna quase imperceptível em 90 dias após a irradiação (ver teste estabilidade no cap. 4). O decaimento deste pico e dos anteriores, provoca uma baixa perda de sinal: 3% em 30 dias (Wang, 1986), 5% em 30 dias (Nakajima et al., 1978).

-Pico 4: 220 °C (Wang, 1986); 232 °C (Nakajima et al., 1978) e 233 °C (Delgado et al., 1990). Pico principal ou dosimétrico, situado numa temperatura de emissão considerada adequada para dosimetria pessoal, ambiental e outras aplicações, devido à baixa perda de sinal e baixa emissão de radiação infravermelha pela prancheta na leitura.

-Pico 5: 250 °C e intensidade relativa de 0,12 (Wang, 1986); 256 °C e 0,040 (Nakajima, 1978) e 270 °C (Wang, 1993). Este pico de alta temperatura situa-se bastante próximo do pico principal e contribui para a alta sensibilidade deste material, podendo chegar à 30-40% do sinal termoluminescente total, de acordo com a partida (Horowitz, 1993). Entretanto, esta contribuição é responsável também por uma certa instabilidade. O tipo de defeito que causa a emissão que dá origem ao pico 5, é aparentemente destruído progressivamente pelo aquecimento acima de determinada temperatura (>240 °C), por períodos maiores que alguns segundos. (Horowitz, 1993), (Bacci, 1993).

Na utilização da técnica de deconvolução (ver cap. 1) ou na leitura de dose residual (segunda leitura), observa-se um prolongamento deste pico que se estende para a região de temperatura do pico 4. Isto faz com que, mesmo que as leituras sejam feitas até a temperatura máxima de 240 °C, possa haver uma pequena redução progressiva da sensibilidade (6% em dez ciclos de reutilização, para tratamento térmico inicial de 240 °C por 10 minutos) (Zha et al., 1993).

A presença de um pico (~270 °C), cujas armadilhas não são completamente esvaziadas na leitura (240 °C), dá origem a uma resposta residual, que dificulta a utilização do LiF:Mg,Cu,P sem tratamento térmico de reutilização, no qual este pico é satisfatoriamente esvaziado (ver cap. 4).

Desde o aparecimento do LiF:Mg,Cu,P, as investigações de vários autores têm recaído no estabelecimento do melhor procedimento de utilização deste, minimizando o decréscimo de sensibilidade e a dose residual. Mais recentemente, investigações sobre o desenvolvimento deste material, objetivando reduzir ou eliminar este pico, têm recebido diferentes abordagens.

Em 1978, Nakajima et al., já haviam verificado a influência do tratamento térmico na curva de emissão do LiF:Mg,Cu,P e estabelecido um tratamento térmico de 240° C por 10 min., com o qual, segundo os autores, tanto a estrutura da curva de emissão quanto as intensidades relativas entre os picos seriam pouco alteradas, sendo possível a reutilização do material sob esta condição.

Chandra et al. (1982) observaram que qualquer tratamento térmico alterava a forma da curva de emissão e a sensibilidade do LiF:Mg,Cu,P virgem. Após vários experimentos, variando a temperatura e o tempo de tratamento, verificaram que a sensibilidade do material diminuiu com o aumento de ambos. Observaram o que seria estudado, posteriormente, por outros autores: a presença de um pico, a uma temperatura mais alta (~280 °C) que o pico principal (~225 °C), que contribuía para a permanência de uma TL residual no detector, se a leitura não fosse feita até uma temperatura de ~320 °C (esta temperatura seria redefinida posteriormente). Por outro lado, leituras à temperaturas maiores que 250 °C, reduziam a sensibilidade do material. O procedimento sugerido, foi uma leitura do detector à temperatura máxima de 325 °C, que reduzia consideravelmente a sensibilidade do LiF:Mg,Cu,P, seguido de um tratamento térmico pré-irradiação de 250 °C por 15 min, que restaurava em parte a sensibilidade perdida (12% de redução de sinal após 10 ciclos de irradiações e leituras). Porém, este tratamento térmico de restauração de sensibilidade não seria confirmado por outros autores.

Wu et al. (1984), consideraram um tratamento térmico de 250 °C por 15 min seguido de 100 °C por 2 horas, como padrão. Tal tratamento, se mantido entre 240 e 255 °C não provocaria alterações na forma da curva de emissão e nas alturas dos picos.

O tratamento térmico inicial e para reutilizações proposto por Wang et al. (1986) foi de 240°C por 10 min. Este tratamento térmico inicial proporcionaria alta sensibilidade e temperatura apropriada do pico dosimétrico. Nas reutilizações, o mesmo tratamento reduziria a termoluminescência residual de 1,7% da leitura inicial, para 0,002%. Para minimizar as mudanças na sensibilidade do LiF:Mg,Cu,P, recomendaram uma temperatura máxima de leitura de 240 ± 5 °C. Utilizando este procedimento, obtiveram um coeficiente de variação de 2,5% na resposta, em dez ciclos de reutilização.

Com o fósforo LiF:Mg,Cu,P em pastilhas, produzido por Wang et al. (1986), Driscoll et al. (1986) obtiveram, para uma dose teste de 1mGy ( $^{137}\text{Cs}$ ) e tratamento térmico feito na própria leitora (atmosfera de  $\text{N}_2$ ), uma sensibilidade equivalente a 40 vezes a sensibilidade do LiF:Mg,Ti. Em 30 ciclos de reutilização, verificaram uma variação de  $\pm 10\%$  na resposta termoluminescente.

Embora reafirmassem a necessidade do tratamento térmico para reduzir adequadamente o sinal residual para doses acima de 1mGy, sugeriram um tratamento térmico a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  por 2-3 min. para doses abaixo deste valor.

Quando o tratamento térmico dos detectores foi feito em fornos (em atmosfera de ar), verificaram, para algumas amostras, além de uma redução de sensibilidade de  $\pm 20\%$ , após 5 ciclos de medição e tratamento, um prolongamento de um pico de alta temperatura ( $\sim 275^\circ\text{C}$ ) que se estendia sob a curva de emissão feita até a temperatura máxima de leitura de  $240^\circ\text{C}$ .

McKeever (1991), investigou quais mudanças são induzidas na curva de emissão termoluminescente e no comprimento de onda da emissão, em função do aquecimento durante a leitura inicial. Verificou que amostras lidas até  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , ou submetidas a tratamento térmico a esta temperatura e reutilizadas, tinham sua emissão máxima em  $230\text{-}250\text{ }^\circ\text{C}$ , ao invés de  $200\text{ }^\circ\text{C}$  anteriormente. O comprimento de onda emitido deslocava-se de  $380\text{ nm}$  para  $350\text{ nm}$ . Este tratamento térmico ( $400^\circ\text{C}$ ), segundo o autor, altera a estrutura de defeitos do LiF:Mg,Cu,P, que resulta numa redução da sensibilidade de um fator de 3,5. Para amostras tratadas à temperaturas de  $200\text{ }^\circ\text{C}$  a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  ( $50^\circ\text{C}$  de intervalo), verificou que a partir de  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , o material começou a sofrer alterações gradativas na temperatura na qual ocorria o máximo de emissão e no comprimento de onda desta, concluindo ser esta uma temperatura crucial para o LiF:Mg,Cu,P.

Parte desta alteração de sensibilidade, observada por vários autores, pode ser devida à mudança no comprimento de onda de emissão, uma vez que a resposta da fotomultiplicadora varia com este. Uma fotomultiplicadora S-11, por exemplo, utilizada por várias leitoras comerciais, tem sua sensibilidade fortemente decrescente com o decréscimo do comprimento de onda (Oster, 1993).

Em uma investigação sobre a temperatura máxima de leitura, tratamento térmico e dose residual, Horowitz e Horowitz (1990a), variaram a temperatura de leitura entre  $230\text{ }^\circ\text{C}$  e  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Para uma temperatura máxima na leitura de  $240\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ , obtiveram um desvio padrão de 2% na resposta para dez ciclos de reutilizações, com uma redução de sensibilidade de 0,9% (com utilização de  $\text{N}_2$  na leitura). Entretanto, para leituras feitas até esta temperatura, a

leitura residual total verificada (soma das 10 leituras subseqüentes), foi de ~7% da primeira leitura, o que dificultaria a utilização do LiF:Mg,Cu,P em aplicações onde a reutilização sem tratamento térmico fosse desejável (ver cap.4).

Oster et al. (1993), investigaram exaustivamente a variação de sensibilidade na reutilização do LiF:Mg,Cu,P e o sinal residual total, com e sem tratamentos térmicos de reutilização, para temperaturas máximas de leitura de 240 °C, 250 °C, 260 °C, 270 °C e 280 °C. Concluíram que o material pode ser lido à temperatura máxima de 270 °C (12 segundos nesta temperatura), sem uma significativa perda de sensibilidade (4%, em 30 ciclos de reutilização). A utilização desta temperatura reduziu a leitura residual total para 0,6%, uma ordem de grandeza menor que para leituras a 240 °C. Duas leituras subseqüentes à esta temperatura, reduziram o sinal residual para 0,1%, comparável ao sinal residual do TLD-100 (LiF: Mg,Ti) e adequado para reutilizações sem tratamento térmico normal.

Outras abordagens para o problema da instabilidade do pico de alta temperatura, têm sido investigadas:

Zha et al. (1993), sugeriram um novo tipo de tratamento térmico inicial, que reduz a intensidade relativa do pico de alta temperatura (~270 °C) e estabiliza o LiF:Mg,Cu,P. Este tratamento é realizado a 270 °C por 20 min. seguido de 240 °C por 10 min., aplicado somente no início da utilização do material. Os tratamentos térmicos posteriores, continuam sendo de 240 °C por 10 min. Este tratamento reduz um pouco a sensibilidade inicial, mas nas reutilizações posteriores, obtiveram uma resposta termoluminescente relativa à primeira utilização de 0,99 em dez ciclos, ao invés de 0,94 obtida para o tratamento térmico normal.

Horowitz e Horowitz (1992), relataram a produção de um LiF:Mg,Cu,P com uma sensibilidade relativa menor (17 ao invés de 35 na preparação normal do autor), mas com o pico de alta temperatura bastante reduzido. A alteração se deu por uma “manipulação dos parâmetros de preparação do material”, resultando em uma dose residual total de 0,5 a 1%, para leituras até 240°C.

Técnicas de deconvolução têm sido utilizadas para isolar o sinal do pico principal do pico de alta temperatura, responsável pela termoluminescência residual. Horowitz (1995) usou um processo de deconvolução total da curva de emissão, na qual o pico 5 é ajustado por dois picos. McKeever (1993; cf. Horowitz e Yossian, 1995) usa a mesma técnica e seu ajuste do pico de alta temperatura foi feito mediante sua subdivisão em três picos componentes.

Um programa de deconvolução simplificada, sem resolução de cada pico individualmente, mas capaz de fazer uma estimativa da contribuição do sinal residual causado por irradiações anteriores, foi descrito por Delgado et al. (1995). Para leituras feitas à



temperatura máxima de 250 °C, o método pode separar o sinal residual, do sinal termoluminescente considerado verdadeiro, para doses extremamente baixas, na faixa de 0,5-300 µGy ((5%)).

#### 2.3.4 - Características e aplicações do LiF:Mg,Cu,P

Vários autores tem descrito testes de caracterização do LiF:Mg,Cu,P. A TAB. 8 apresenta algumas das características observadas neste material.

A utilização do LiF:Mg,Cu,P para dosimetria pessoal de fótons, pode, devido às suas características (ver cap. 4), melhorar significativamente a precisão dos resultados para doses baixas em relação a filmes dosimétricos e outros materiais termoluminescentes.

A aplicação em dosimetria clínica também pode fornecer um resultado com maior precisão que a obtida com LiF:Mg,Ti, devido à maior faixa de linearidade (até ~10 Gy) e a ausência de supralinearidade (Horowitz, 1993)

Cai et al. (1992), relataram a aplicação de LiF:Mg,Cu,P para dosimetria de radiação beta e gama. O dosímetro foi feito por deposição de uma fina camada de material termoluminescente sobre uma fita adesiva de polyimide (Kapton). Com partículas de 44-59 µm, obtiveram uma camada de fósforo de 6 mg.cm<sup>-2</sup>, com um limiar de detecção de 25µSv (gama).

Wang et al. (1993), descrevem a utilização de LiF:Mg,Cu,P para mapeamento de áreas com possível ocorrência de petróleo e gás. A ocorrência de campos de hidrocarbonetos provoca anomalias na radiação natural da superfície, que podem ser detectadas em períodos de 30 dias. As características exigidas por este tipo de aplicação tais como alta sensibilidade, baixa perda de sinal, resposta independente da energia, resistência a condições de alta temperatura e umidade, são satisfatoriamente atendidas por este material.

Horowitz e Shachar (1988), relataram uma resposta a nêutrons rápidos (<sup>252</sup>Cf) relativa a gama (<sup>60</sup>Co), de 0,011±0,01 para o pico 3 e 0,025±0,01 para os picos 3+4, o que permite a utilização do LiF:Mg,Cu,P como discriminador de nêutrons, com resultados similares aos melhores contadores Geiger-Müller.

TABELA 8 - Propriedades dosimétricas do material termoluminescente LiF:Mg,Cu,P<sup>4</sup>.

Autor	Tipo de amostra (origem)	Espectro de emissão (nm)	Sensibilidade relativa (ao TLD-100)	Limiar de detecção (μGy)	Linearidade	Resposta com a energia (energia keV/1,25 Mev)	Pico dosimétrico (°C)
Nakajima et al (1978)	pó (Japão)	340-410	23	1	50 μGy - 10 Gy	0,85 (80 keV) <sup>1</sup>	227
Wu et al. (1984)	pó (China)	380	23-35	...	3 μGy - 10 Gy	1,25 (similar ao TLD-100)	210
Bhatt et al. (1982)	pó (Japão)	...	25,4	4,6	< 10Gy	...	205
Wang et al. (1986)	pastilha (China)	...	29-44	0,06	< 12 Gy	0,8 (80 keV)	210
Azorim et al. (1990)	pó (México)	...	25	0,06	100μGy-100 Gy	1,0 (similar ao TLD-100)	210
Driscoll et al. (1986)	pastilha (China)	...	40 <sup>(2)</sup>	0,2	...	0,82 (100 keV)	235
Bacci et al. (1993)	pastilha (China)	...	20-30	1,8	<18 Gy	...	236
Horowitz e Horowitz (1993)	pó (Israel)	380 <sup>(3)</sup>	35	...	...	...	...

1- Por Chandra et al (1982)  
 2- Tratamento Térmico na leitora  
 3- Por McKeever (1990)

<sup>4</sup> - Tabela feita a partir de Zha et al. (1993). Alguns dados foram modificados ou acrescentados.

## CAPÍTULO 3

### PRODUÇÃO DO LiF:Mg,Cu,P

#### 3.1 - Introdução

As características que os detectores termoluminescentes adquirem durante o processo de produção, como a sensibilidade e a estrutura da curva de emissão, são determinadas não apenas pelo material base e dopantes utilizados, mas também pelos processos termodinâmicos ocorridos no processo de produção de cada partida (fornada, corrida). Assim, pequenas diferenças entre materiais utilizados, entre os processos de incorporação de impurezas e formação de defeitos na cristalização alteram a quantidade e tipo de armadilhas e produzem variações entre os detectores resultantes.

Um determinado tipo de detector termoluminescente não apresenta características totalmente uniformes, independentemente de sua origem. Ele é composto por um grupo de materiais que têm as mesmas características básicas mas que apresentam ligeiras diferenças dependentes da produção. O progresso desejável nos processos de produção tenderá a diminuir estas variações até um ponto, descrito por McKeever (1993), a partir do qual “ainda que as técnicas de purificação de materiais permitissem um rigoroso controle das impurezas intencionais e das não intencionais e que as temperaturas do processo de fusão e resfriamento fossem totalmente reprodutíveis, as incertezas decorrentes da natureza estatística dos processos termodinâmicos na fusão implicariam sempre num certo grau de inconstância e não universalidade das características termoluminescentes”.

Esta limitação na homogeneidade, intrínseca à produção leva, em alguns casos, à necessidade de separação e calibração de materiais provenientes de partidas diferentes.

Assim, na produção de materiais termoluminescentes é fundamental controlar, tanto quanto possível, as variáveis nas quais se possa atuar e das quais estes são fortemente dependentes, minimizando as diferenças entre partidas. Na utilização, é necessário estabelecer procedimentos que permitam neutralizar as variações restantes.

Este capítulo descreve os compostos e equipamento utilizados para produzir e testar o LiF:Mg,Cu,P; o desenvolvimento da técnica de resfriamento; os resultados preliminares de sensibilidade e sinal residual e os tipos de tratamentos térmicos e curvas de emissão termoluminescente dos melhores materiais obtidos.

## 3. 2 - Parâmetros básicos na produção

### 3.2.1- Pureza do material base

Os principais materiais termoluminescentes são compostos, cuja estrutura cristalina básica é alterada em alguns pontos por íons estranhos à sua rede, que denominamos impurezas substitutas e que formam um dos tipos de defeitos possíveis nos cristais (ver cap. 1).

Ao se produzir estes cristais artificialmente, deseja-se adicionar impurezas específicas (dopantes) em níveis baixíssimos (ppm), que no processo de incorporação competirão com as já existentes no material base (impurezas não intencionais). Se este não for de alta pureza, o detector resultante não apresentará a sensibilidade necessária e suas características, tais como perda de sinal, número e alturas relativas dos picos, serão fortemente variáveis.

Nos experimentos descritos neste capítulo, foram utilizados três tipos de fluoreto de lítio:

- Fluoreto de lítio pró análise ( Merk - ref. 5690 - min. 99% )
- Fluoreto de lítio obtido por moagem de monocristais
- Fluoreto de lítio Suprapur ( Merck - ref. 5686 - min. 99% )

### 3. 2. 2 - Impurezas

Como as características do material termoluminescente produzido dependem, entre outros parâmetros, do tipo e concentração das impurezas (ver cap. 2), a sua adição requer alta precisão e adequada escolha do composto que fornecerá o íon que se deseja incorporar ao material base. Neste trabalho foram utilizados os seguintes compostos:

- Fluoreto de cobre (Aldrich - mín. 98% )
- Fluoreto de Magnésio ( Merck - mín 99%)
- Fosfato de amônio monobásico - pró análise ( Merck - ref.1126 - mín.99 % )

### 3. 2. 3 - Condições térmicas e atmosfera

O comportamento de um material termoluminescente é o resultado de todas as situações de elevação e diminuição de temperatura pelas quais este passa durante sua “história térmica”. Destas situações fazem parte o crescimento do cristal, os tratamentos térmicos preparatórios

para sua utilização, a leitura e os tratamentos pré e pós-irradiação nos quais são importantes o tempo, a temperatura e a taxa de resfriamento (ver cap. 2) .

Na produção destes materiais, as taxas de elevação da temperatura até a fusão e de diminuição da temperatura no resfriamento devem ser reprodutíveis. Um registrador gráfico deste perfil deve ser instalado.

No caso do LiF:Mg,Cu,P, é necessário também a utilização de atmosfera controlada na fusão, com fluxo de nitrogênio. Há relatos da utilização de atmosfera de N<sub>2</sub> / O<sub>2</sub> sendo o oxigênio, segundo o autor, essencial no aparecimento da termoluminescência (Horowitz e Horowitz, 1990b).

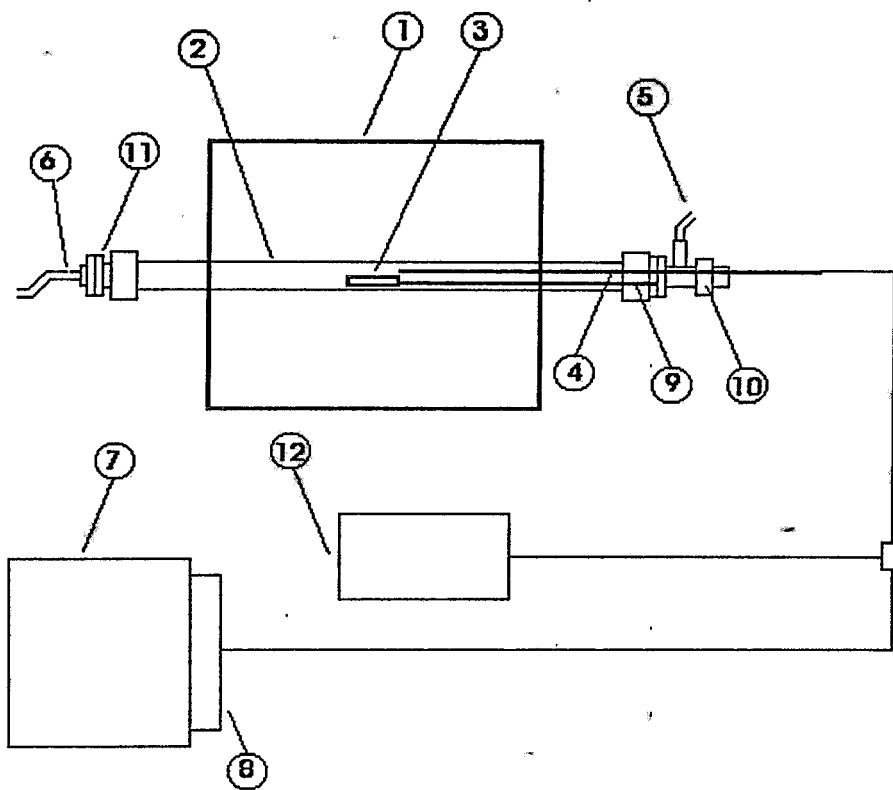
### 3.3 - Equipamento utilizado

#### - Fusão e cristalização

Na produção do LiF:Mg,Cu,P foi utilizado um forno tipo mufla, marca ANALÓGICA (modelo AN-1600-P), com resistências de Super Kantal e controlador programável marca CIKLOS (modelo CM-4808). Na montagem, mostrada na FIG.10, um tubo de alumina (Ø18 mm) atravessa o forno. Dentro do tubo posicionou-se, no centro do forno, um cadinho de platina (70x10x4 mm) e uma vareta de alumina com o termopar (Pt , Pt + Rh ( 13%)). Esta montagem é vedada de forma a compor um circuito no qual é injetado um fluxo de ~3 litros/min. de nitrogênio com pressão de 0,15 atmosfera, medido por um rotâmetro marca OMEL e controlado por uma válvula de pressão marca ASHCROFT.

À saída do tubo de alumina, depois do forno, foi instalado um borbulhador. O perfil térmico foi registrado por um registrador gráfico marca ECB (modelo RB103), na velocidade de 6 cm/h.

## MONTAGEM PARA FUSÃO DO LiF:Mg,Cu,P



- |  |  |
|--|--|
| 1- Forno                               | 7 - Unidade de potência do controlador |
| 2- Tubo de alumina $\varnothing$ 18 mm | 8 - Controlador programável            |
| 3 - Cadinho de platina                 | 9 - Vareta de alumina                  |
| 4 - Termopar                           | 10 - Anel de vedação entrada           |
| 5 - Entrada de $N_2$                   | 11 - Anel de vedação saída             |
| 6 - Saída de $N_2$                     | 12 - Registrador gráfico               |

FIGURA 10: Montagem utilizada para fusão do LiF:Mg,Cu,P

### - Tratamento térmico

Tratamentos térmicos (pré-irradiação, 240 °C /10 min. e outros) foram realizados em uma estufa marca DELTA DESIGN. Esta estufa possui circulação interna de ar que reduz o gradiente térmico. Medidas realizadas em dez posições mostraram um gradiente térmico de  $\pm 2$  °C no deslocamento em relação à largura da mesma. Em relação à profundidade, esta variação chega a  $\pm 4$  °C. Para obter reprodutibilidade nos tratamentos foi estabelecida uma posição dentro do forno para colocação do material.

Calibrações feitas com fusões de estanho, cujo ponto de fusão (232 °C) é uma temperatura próxima da utilizada no tratamento térmico do LiF:Mg,Cu,P (240 °C), mostraram que a temperatura marcada no dial do forno e conferida com termômetro de bulbo de mercúrio estava correta.

A abertura da porta do forno, para colocação do material, faz com que a temperatura caia. Em ~1 min., após o fechamento, ela volta a 240 °C.

- Preparação e secagem da solução

Todos os materiais utilizados foram pesados em balança eletrônica marca SARTORIUS com precisão de  $\pm 0,1$  mg.

A secagem da solução (ver 3.4) foi feita em uma estufa marca FANEN, modelo 310/3. A temperatura na estufa foi verificada com um termômetro de mercúrio inserido na parte superior desta.

- Leitora de TLD e registrador gráfico

Nos testes com o material produzido foi utilizada uma leitora de TLD marca HARSHAW, modelo 3000A, com fotomultiplicadora Centronic P4272A (resposta tipo S-11) operando em tensão de 680 V e prancheta de aquecimento tipo A-P. Uma calibração parcial da temperatura real da prancheta foi realizada com fusões de estanho (232 °C).

As curvas de emissão termoluminescente foram registradas em um X-Y Recorder (serie 2000) OMNIGRAPHIC da Houston Instrument.

- Dispensador de pó

A maior parte dos testes com o LiF:Mg,Cu,P produzido foi realizada com este em pó. Trata-se de uma forma de utilização comum em testes de materiais termoluminescentes. Foi usada em escala maior para outras aplicações antes do desenvolvimento de técnicas de produção de pastilhas, apesar de aumentar o trabalho requerido. Este tipo de utilização tem como vantagens não introduzir características devidas à forma compactada ou a materiais agregantes como PTFE (Politetrafluoretileno) e permitir o uso de recipientes diferentes para colocação do pó.

É conveniente utilizar-se um dispensador de pó, um equipamento que faz separações das amostras por volume diretamente no recipiente utilizado.

Neste trabalho foi usado um dispensador de pó de marca MADISON. Amostradores, de  $9.8 \pm 0.1$  mg e  $15.1 \pm 0.1$  mg, foram fabricados para este trabalho.

### 3. 4 - Preparação, experimentos e resultados

#### 3. 4. 1- Preparação, parâmetros de fusão, atmosfera e tratamentos térmicos

Na preparação da mistura, fusão e preparação para testes seguiu-se, em todos os experimentos, o procedimento básico descrito a seguir . Os parâmetros que variaram em cada experimento são comentados nas descrições a seguir.

##### - Preparação da mistura

A preparação é feita misturando-se em solução aquosa LiF (material base) e os compostos fornecedores das impurezas (ou dopantes):  $MgF_2$ ,  $CuF_2$  e  $NH_4H_2PO_4$ , nas concentrações mencionadas nos experimentos. A solução é colocada para secar em estufa a  $\sim 120$  °C por 2 horas. Em seguida, a mistura obtida é colocada em cadinho de platina e levada ao forno para fusão.

##### - Fusão

Taxa de aquecimento: 4 - 5 ° C/ min.

Temperatura máxima: 1050 °C (1000 °C a partir do experimento nº. 10)

Tempo permanência na temperatura máxima: 30 min.

Resfriamento: indicado

Fluxo de Nitrogênio: 2 - 3 litros /min.



#### - Preparação para testes

O material policristalino resultante da fusão e resfriamento (LiF:Mg,Cu,P) é moído e lavado com uma solução de HCl (1N) e em seguida com água destilada. É então colocado na estufa por 2 horas a  $\sim 120$  °C para secar. Não foi feita seleção de tamanho de partículas (ver cap. 2).

#### - Tratamento Térmico inicial

Todas as amostras passam por um tratamento térmico inicial a 240 °C por 10 min. Este tratamento tem a função de ajustar a curva de emissão termoluminescente. Um outro tratamento térmico inicial (270 °C por 20 min., seguido de 240 °C por 10 min.) foi proposto por Zha et al. (1993) para melhorar este ajuste. Sua função seria melhorar a relação entre o pico de alta temperatura ( $\sim 280$  °C) e o pico dosimétrico ( $\sim 210$  °C).

### 3. 4. 2 - Experimentos e resultados

Partindo das condições descritas em 3.4.1, três parâmetros foram variados de acordo com os resultados obtidos:

- Qualidade (pureza) do material base ( LiF )
- Concentração de dopantes
- Perfil térmico de resfriamento

Os experimentos de número 1 a 5 são partes do desenvolvimento das condições para os testes posteriores. Visaram explorar as condições de trabalho do forno e do sistema de controle preparados para realizar as fusões. Durante estes experimentos foi desenvolvido e testado o funcionamento do arranjo para resfriamentos das amostras fora do forno (FIG. 10).

#### - Experimentos 1 e 2

-Material base: Fluoreto de Lítio comercial.

-Concentração de dopantes:  $\text{CuF}_2$  - 0.004 mol %;  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  -2,2 mol %;  $\text{MgF}_2$  - 0,2 mol% (Wang, 1988).

-Resfriamento: Após 30 min. de patamar a 1050 °C, a alimentação do forno foi desligada e o tubo de alumina deslocado para fora do forno para resfriamento (em 1 hora a temperatura caiu para 300 °C). Foi mantida a atmosfera de N<sub>2</sub> (linha fechada), o que significa que o material foi resfriado sem a presença de oxigênio.

Este não é exatamente o resfriamento rápido descrito por Zha (1993), para misturas cuja concentração de Cu seja menor que 0,005 mol %, no qual o cadinho deve ser retirado do forno a 1050 °C para a temperatura ambiente (ver cap 2).

Obs:

1- Após lavagem com HCl, o LiF:Mg,Cu,P foi seco em chapa aquecedora a 80 °C por 3 horas.

2- O material do experimento 1 foi prensado em pastilhas e comparado com TLD-100 em pastilhas.

3- O material do experimento 2 foi testado em pó e comparado com TLD-100 em pó.

-Resultados:

Os resultados apresentados como sensibilidade relativa ( $s_R$ ), nestes e nos demais experimentos, se referem à comparação de respostas em  $\eta C/Gy.mg$  do LiF:Mg,Cu,P com o TLD-100 (LiF:Mg,Ti) da Harshaw, material amplamente conhecido e normalmente utilizado para este tipo de comparação.

$$s_R = \eta C.Gy^{-1}.mg^{-1} (LiF:Mg,Cu,P) / \eta C.Gy^{-1}.mg^{-1} (TLD-100)$$

Materiais do experimento 1, do experimento 2 e TLD-100 foram irradiados com 10 mGy. Para o LiF:Mg,Cu,P do experimento 1 obteve-se 2,1 $\eta C$  para 50 mg de material, enquanto o TLD-100 forneceu 38,5  $\eta C$  para a mesma massa. A sensibilidade relativa foi então calculada como 0,06. O material do experimento 2 apresentou uma  $s_R = 0,04$ . Ambos foram lidos até a temperatura máxima de 240 °C.

A partir do segundo experimento todos os materiais foram testados em pó e comparados com o TLD-100 da Harshaw também em pó.

O fraco resultado obtido foi interpretado como inadequação do material base e das condições de tratamento térmico<sup>1</sup>. Nos experimentos seguintes (até o nº 9) foi utilizado fluoreto de lítio de monocristais.

---

<sup>1</sup> - A estufa utilizada para tratamento térmico das amostras dos experimentos 1 e 2 não estabiliza sua temperatura. A partir do experimento 3, os materiais foram tratados na estufa DELTA-DESIGN.

## - Experimentos 3 e 4

-Material base: Fluoreto de Lítio de monocristal. Este material foi previamente obtido por crescimento de cristal a partir de LiF comercial (PA). O monocristal foi pulverizado e misturado com dopantes conforme item 3.4.1.

-Concentração de dopantes: mesma usada nos experimentos 1 e 2.

-Resfriamento: mesmo usado nos experimentos 1 e 2.

Obs.: No teste 3 o fluxo de nitrogênio foi interrompido acidentalmente.

-Resultados:

O LiF:Mg,Cu,P do experimento 3, irradiado com 10 mGy, apresentou uma sensibilidade relativa de 0,05.

Um primeiro teste com o LiF:Mg,Cu,P do experimento 4, dose de 10 mGy, resultou em uma sensibilidade relativa de 0,09. Como a sensibilidade era muito baixa, um outro teste, com dose de 5Gy, foi realizado para verificação da estrutura da curva de emissão, cuja leitura até 290 °C mostrou a presença de 4 picos acima de 100 °C. O pico de maior altura situava-se em ~288 °C (temperatura onde ocorre o máximo do pico), cuja contribuição para a termoluminescência residual, após tratamento térmico padrão, se mostrou muito elevada. Este teste mostrou que a leitura até 240°C não estava atingindo o maior pico. Um terceiro teste com o material do experimento 4, com dose de 50 mGy, resultou em uma sensibilidade relativa de 0,05 para leituras até 240 °C e 0,17 para leituras até 300 °C.

A TAB. 9 mostra os resultados obtidos nos quatro primeiros testes:

Os resultados destes testes demonstraram que o LiF:Mg,Cu,P já apresentava uma estrutura (picos definidos) na curva de emissão, embora sua sensibilidade continuasse baixa. Foram consideradas as hipóteses de que o número de armadilhas formadas era muito pequeno, por uma concentração inadequada de dopantes ou por uma cristalização insuficiente, devido ao resfriamento utilizado. Os experimentos seguintes foram realizados com outros níveis de doping e outras técnicas de resfriamentos.

TABELA 9: Resultados de sensibilidade relativa

Experimento	Dose (mGy)	Sensibilidade relativa*	Sensibilidade relativa
1	10	0,06	-
2	10	0,04	-
3	10	0,05	-
4	10	0,09	-
4	5000	-	0,06**
4	50	0,05	0,17***

\* - leituras até 240 °C; \*\* - leitura até 290 °C; \*\*\*- leitura até 300 °C

Parâmetros na leitura: HV= 680V; Temp. Integração: 100 °C; Taxa Aquecimento: 8,5 °C/s.

#### - Experimento 5

Neste experimento foram testados outro nível de concentração de dopantes e outro tipo de resfriamento. O objetivo destas alterações foi tornar o experimento 5 mais próximo do realizado por Nakajima et al. (1978) do que aquele realizado por Wang (1988 ) (ver cap. 2).

-Material base: Fluoreto de Lítio (de moagem de monocristal).

-Concentração de dopantes:  $\text{CuF}_2$  (0,03 mol%),  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (4,3 mol %),  $\text{MgF}_2$  (0,2 mol%).

-Resfriamento: após 30 min. a 1050 ° C, a alimentação foi desligada. O tubo de alumina foi deslocado para fora como nos experimentos 1 e 2. Quando a temperatura caiu a 300 °C (~1 hora), a linha foi aberta e o cadinho retirado do forno para o ambiente. Este resfriamento gerou o registro de temperaturas mostrado na FIG. 11.

#### -Resultados:

Irradiado com uma dose de 50 mGy, o  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$  apresentou os resultados mostrados na TAB.10.

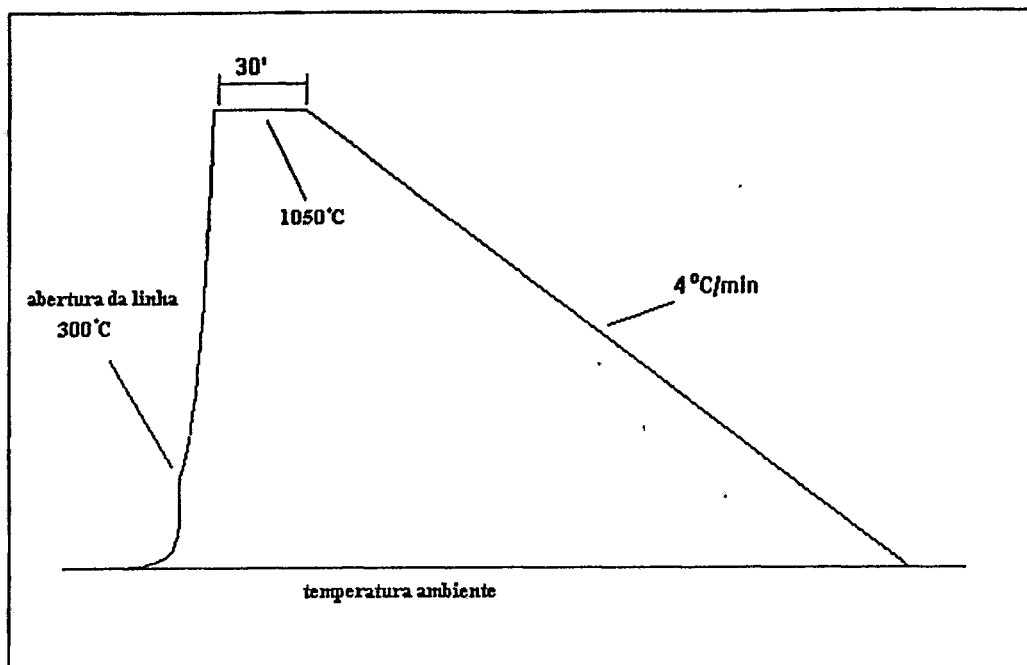


FIGURA 11: Representação do registro das temperaturas do experimento 5.

TABELA 10: Resultados de  $s_R$  e resposta residual com a variação da temperatura máxima de leitura

Temp. Máx. Leitura	Sensibilidade Relativa	Resp.Residual (2ª leitura / 1ª leitura)%
240 °C	0,30	33 %
260 °C	0,44	20 %
280 °C	0,54	9,4%
300 °C	0,56	7,8%
320 °C	0,56	-
360 °C	0,63	-

Parâmetros na leitura: HV= 680V; Temp. Integração: 100 °C; Taxa Aquecimento: 5-8 °C/s.

Este material apresentou uma sensibilidade relativa bem maior e uma curva de emissão mais definida que aqueles produzidos em experimentos anteriores. Como já mencionado, no experimento 5 a concentração de  $\text{CuF}_2$  foi aumentada em 7,5 vezes, enquanto a do  $\text{NH}_4 \text{H}_2 \text{PO}_4$  em duas vezes. Também no regime de resfriamento houve uma mudança como descrita acima.

Outro aspecto importante é que a curva obtida, mostrada na FIG. 12, é diferente, em termos de altura relativa de picos, daquelas apresentadas na literatura. Para Nakajima o pico principal está em  $\sim 227^\circ\text{C}$  e para Wang em  $210^\circ\text{C}$ . O material do experimento 5 tem seu maior pico a  $\sim 284^\circ\text{C}$  (próximo do pico de  $288^\circ\text{C}$  do material 4), embora também apresente um pico a  $\sim 220^\circ\text{C}$ . O pico de temperatura mais alta tem uma altura relativa ao pico considerado como principal (pico dosimétrico) maior que um. Esta relação entre alturas de picos é um aspecto importante, conforme discutido no cap 2 e 4, e deve ser analisada sob os aspectos de temperatura máxima de leitura, perda de sensibilidade, sinal TL residual, emissão da prancheta em altas temperaturas na leitura (aumento do ruído), dentre outros.

O teste seguinte visou verificar o comportamento do material com a variação da taxa de aquecimento na leitura.

Após irradiação com 50 mGy, o LiF:Mg,Cu,P foi lido à temperatura máxima de  $240^\circ\text{C}$  e a taxa de aquecimento variada de 1,5 a  $9,5^\circ\text{C/s}$ . A sensibilidade relativa permaneceu em 0,31. Observou-se um pequeno deslocamento nas temperaturas máximas de cada pico, por exemplo, do pico dosimétrico de  $208^\circ\text{C}$  para  $221^\circ\text{C}$ .

O melhor resultado obtido com o experimento 5 indicou que este nível de concentração de dopantes podia dar melhores resultados e que outras técnicas de resfriamento deveriam ser usadas para aumentar a sensibilidade do LiF:Mg,Cu,P.

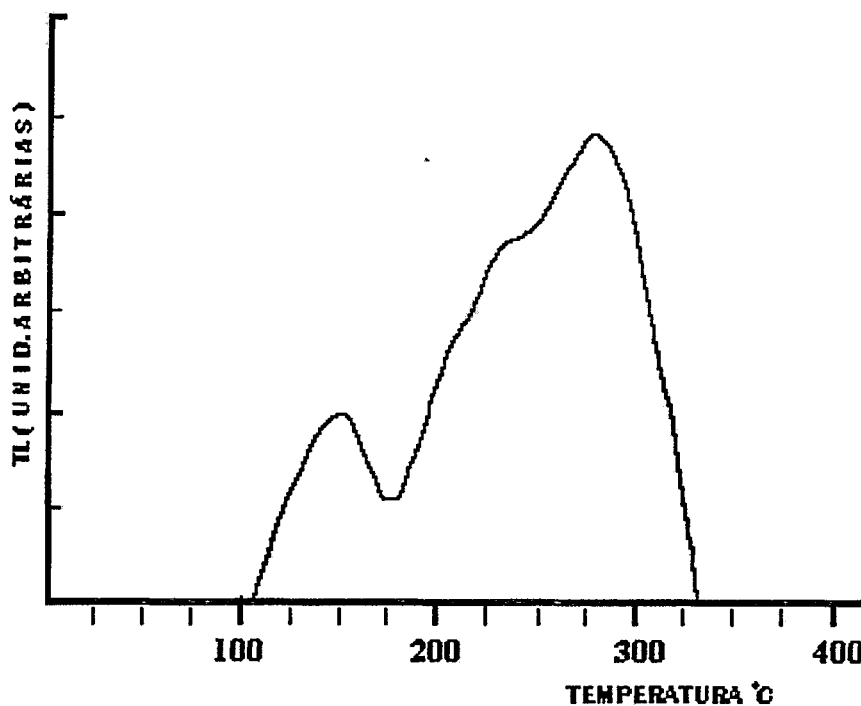


FIGURA 12: Curva de emissão termoluminescente do LiF:Mg,Cu,P; experimento 5.

## - Experimento 6

A partir deste experimento a concentração de dopantes, embora aumentada novamente, foi fixada e procurou-se aprimorar as técnicas de resfriamento.

-Material base: Fluoreto de Lítio (de moagem de monocristal).

-Concentração de dopantes:  $\text{CuF}_2$ (0,05 mol%);  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (6,0 mol%);  $\text{MgF}_2$ (0,2 mol%).

-Resfriamento: após 30 min. a 1050 °C, a alimentação do forno foi desligada. Em seguida foi utilizado um processo de resfriamento no qual o tubo de alumina não foi deslocado para fora. O material sofreu um resfriamento lento até 700 °C (~2 horas), quando a linha foi então aberta e este retirado para o ambiente, conforme registro de temperaturas mostrado na FIG. 13.

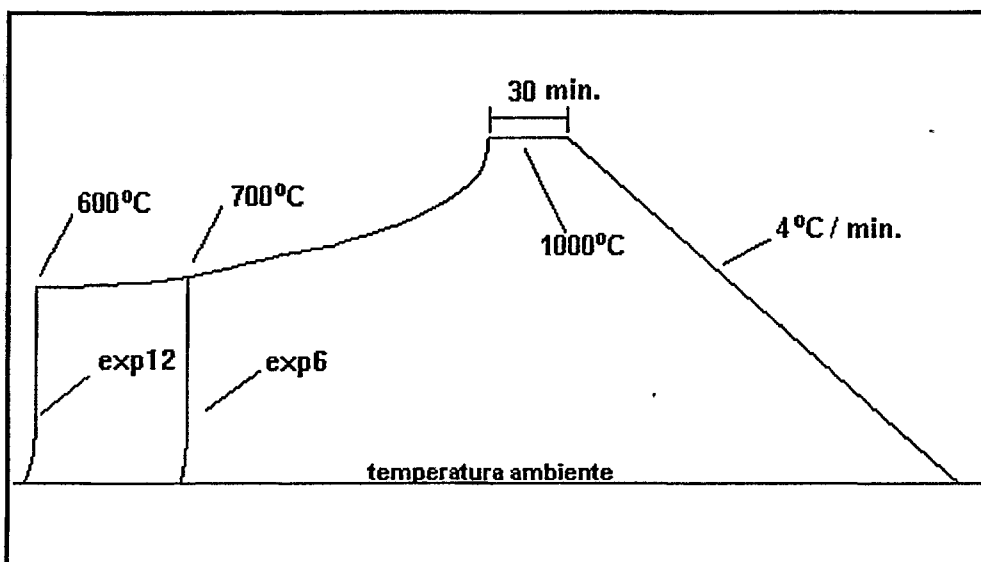


FIGURA 13: Representação do registro das temperaturas nos experimentos 6 e 12. Resfriamento lento.

Zha et al.(1993) consideram este processo de resfriamento lento (até 500- 600 °C em 2 horas) melhor que o resfriamento rápido para materiais com concentrações de Cu maiores que 0,02 mol%. Este tipo de resfriamento foi repetido no experimento 12, no qual a temperatura declinou lentamente até ~600 °C.

## -Resultados

O  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$  resultante deste experimento apresentou uma sensibilidade relativa maior e um aspecto mais poroso, sendo mais quebradiço que os anteriores. Zha et al.(1993)

mencionam que o excesso de P no material pode torná-lo deliçescente, o que explicaria a característica apresentada, e reativo podendo por isto apresentar mudanças de cor com o tempo.

No primeiro teste realizado, duas amostras foram separadas. Na primeira foi realizado o tratamento com ácido (HCl) normalmente utilizado. Na segunda este tratamento não foi feito. Sun et al.(1994 ) relacionam a utilização desta lavagem com ácido à retirada de  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  da superfície dos grãos (ver cap. 2). A presença de um pico a  $365^\circ\text{C}$  estaria relacionada aos defeitos na superfície dos grãos, causados possivelmente, pela retirada daquele composto. As amostras tratadas com ácido apresentariam, segundo o autor, uma sensibilidade  $\sim 15\%$  maior que as não tratadas.

No teste realizado, confirmou-se que as amostras tratadas com ácido apresentam um sinal  $\sim 15\%$  maior que as não tratadas, para temperatura máxima de leitura a  $240^\circ\text{C}$ . Entretanto, para leituras à temperaturas finais mais altas, esta diferença cai rapidamente (TAB. 11).

Na curva de emissão não foi observada diferença entre as duas amostras deste teste, não sendo confirmada a presença de um pico a  $365^\circ\text{C}$ .

TABELA 11: Influência do tratamento com ácido na resposta do  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$ .

Temp. máxima de leitura ( $^\circ\text{C}$ )	Leitura ( $\eta\text{C}$ ) * Amostras tratadas com ácido	Leitura ( $\eta\text{C}$ )* Amostras não tratadas com ácido	Razão entre leituras
240	122	106	1,15
250	135	128	1,06
270	178	166	1,07
330	184	187	0,98

\* - amostras irradiadas com 50 mGy.

No segundo teste, procurou-se verificar se a sensibilidade relativa do  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$  seria a mesma para uma faixa de doses (resposta linear).

Amostras de 15 mg de  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$  e TLD-100 foram irradiadas em várias doses (0,10 mGy a 50 mGy). O  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$  apresentou uma resposta linear (ver cap. 4) e uma sensibilidade, para leituras até a temperatura máxima de  $270^\circ\text{C}$ , de  $3,0 \pm 0,2$  vezes àquela apresentada pelo TLD-100.



O material apresentou 4 picos entre 100 e 400 °C (110, 177, 210, 278 °C). Existe um pico (número 1) abaixo de 100 °C, que não é lido na leitora utilizada (ver cap. 2)<sup>2</sup>. O maior pico entretanto é o de 278 °C, conforme mostra a FIG. 14.

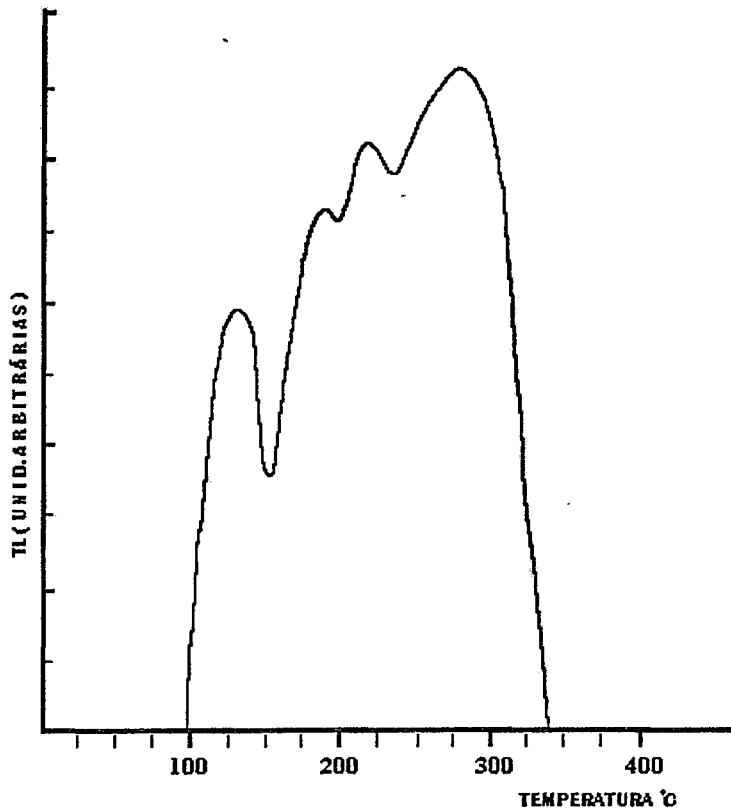


FIGURA 14: Curva de emissão termoluminescente do LiF:Mg,Cu,P; experimento 6.

- Experimentos 7, 8, 9

-Material base: Fluoreto de Lítio (de moagem de monocristais).

-Concentração de impurezas: mesma do experimento 6.

-Resultados:

Estes experimentos falharam por problemas na medição e controle da temperatura do forno<sup>3</sup>. Foi realizada uma avaliação do gradiente de temperatura do forno e reposicionado o termopar de controle da temperatura da amostra.

<sup>2</sup> - A leitora integra o sinal a partir de 100 °C. Para manter a numeração dos picos utilizada por outros autores, os picos observados, nos testes deste trabalho, serão numerados como 2,3,4 e 5.

A partir destes experimentos, a temperatura máxima na fusão foi diminuída para 1000 °C, considerando-se que a temperatura de 1050 °C está muito próxima da temperatura de volatilização do fluoreto de lítio: 1100 - 1200 °C. Os gases resultantes desta volatilização são muito corrosivos e podem atacar o tubo de alumina.

A medição da temperatura passou a ser realizada em um ponto mais próximo da amostra.

- Experimentos 10, 11

Estes experimentos visaram retomar o desenvolvimento da técnica de resfriamento rápido.

-Material base: A partir deste experimento passou-se a usar Fluoreto de Lítio Suprapur (pureza mín. 99%).

-Concentração de dopantes: mesma experimento 6.

-Fusão: temperatura máxima 1000 °C.

-Resfriamento: Tendo em vista os resultados de resfriamentos lentos obtidos nos experimentos 1 a 6, nos de números 10 e 11 usou-se uma técnica de resfriamento rápido na qual, após 30 minutos em estado de fusão, o material é retirado rapidamente do forno e resfriado para temperatura ambiente com ventilação forçada. Para realizá-la, foi introduzida uma vareta de alumina na qual foram presos o cadinho de platina e o termopar (FIG.10). Este resfriamento gera um registro de temperaturas mostrado na FIG. 15.

Zha et al.(1993), como já mencionado, usam o resfriamento rápido para concentrações menores de Cobre (concentração de cobre < 0,005% ).

Horowitz e Horowitz(1990b) usam o resfriamento rápido e consideram a presença e incorporação de oxigênio no estágio de fusão como essencial para a criação da sensibilidade termoluminescente, determinando a concentração ótima como 0,5 mol% de O<sub>2</sub>.

-Resultados:

Os materiais policristalinos resultantes destes experimentos são duros e resistentes, ao contrário do obtido no experimento 6. Isto demonstra que a fragilidade do material do experimento 6 não é devida às concentrações de dopantes (especialmente do Fósforo) mas a um outro fenômeno, possivelmente o número e tipos de defeitos formados na estrutura cristalina ou a uma permanência do cristal em alguma fase intermediária.

---

<sup>3</sup> - O forno havia passado por uma reforma, com a troca de parte das resistências.

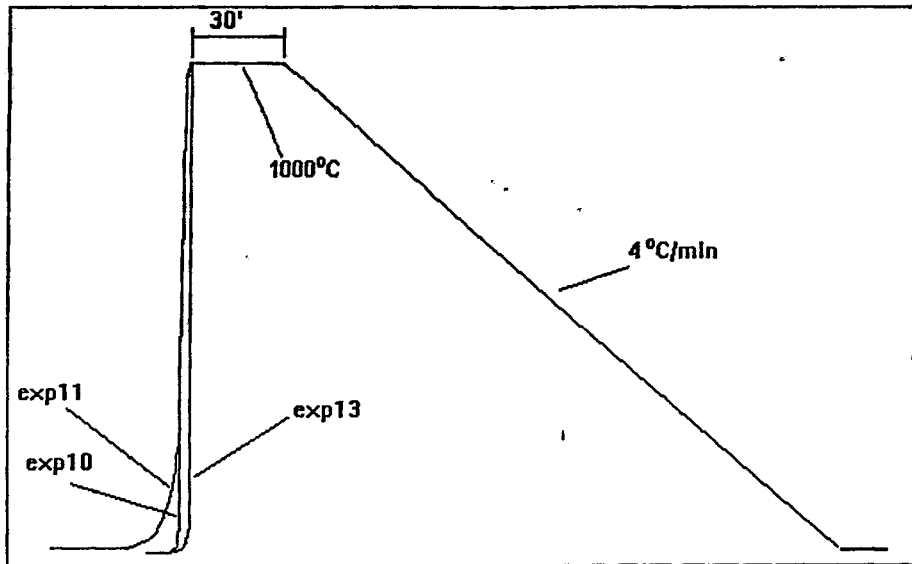


FIGURA 15: Representação do registro das temperaturas dos experimentos 10, 11, 13.  
Resfriamento rápido.

A sensibilidade relativa destes materiais aumentou muito em relação aos anteriores. Irradiados com uma dose de 50 mGy, apresentaram uma sensibilidade relativa igual a 15 (exp. 10) e 8 (exp. 11), conforme resultados mostrados na TAB. 12, para leituras feitas até 270 °C(temp. máxima).

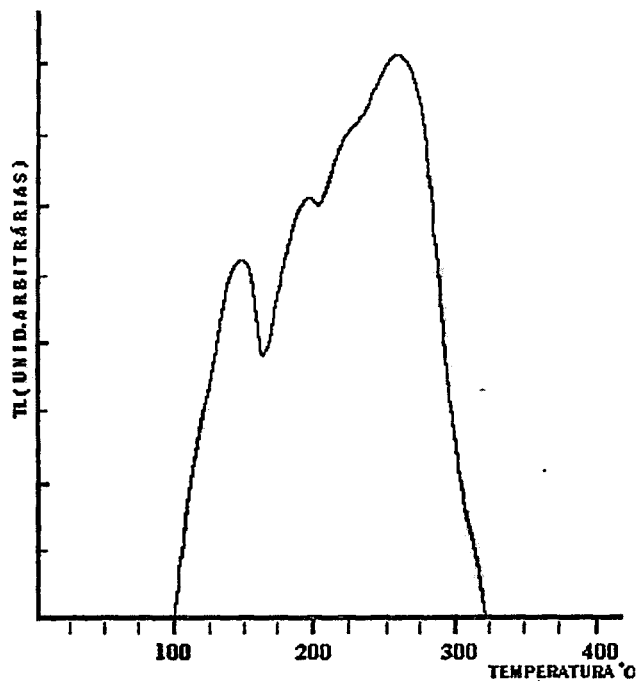


FIGURA 16: Curva de emissão termoluminescente do LiF:Mg,Cu,P; experimento 10.

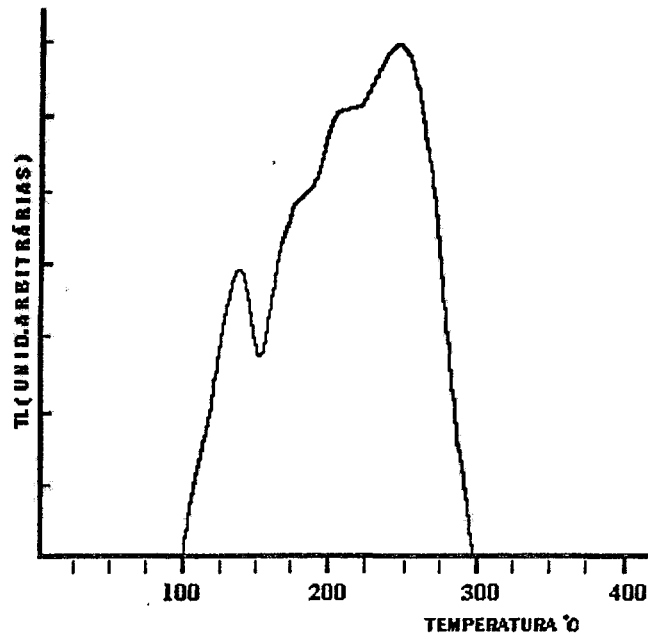


FIGURA 17: Curva de emissão termoluminescente do LiF:Mg,Cu,P; experimento 11.

A altura relativa dos picos, mostradas nas FIG. 16 e 17, especialmente do pico 5 em relação ao pico 4 (considerado o pico dosimétrico), nos materiais dos experimentos 10 e 11 não é a ideal para determinadas aplicações. O pico 5 (aprox. 270 °C) dá origem a uma termoluminescência residual para leituras feitas a temperaturas não superiores a 270 °C.

Tratamentos térmicos iniciais alternativos, indicados na TAB. 12, não mudaram significativamente os valores obtidos com o tratamento térmico normal, embora as curvas de emissão tenham mudado bastante, conforme mostrado na FIG. 18.

Este aspecto é importante quando for desejável a reutilização dos dosímetros sem tratamento térmico intermediário na dosimetria ambiental e individual (ver cap. 4), embora o tratamento térmico deste material (usualmente 240 °C/10 min.) não seja difícil de ser feito, especialmente quando comparado ao tratamento requerido para o LiF:Mg,Ti (1hora /400° C + 2 horas /100°C), no caso mais simples. Os tratamentos térmicos podem também destruir parcialmente defeitos correspondentes ao pico de alta temperatura (ver cap. 2) provocando variações na sensibilidade. A finalidade do tratamento térmico inicial (270 °C/20 min. + 240 °C/10 min.) proposto por Zha et al.(1993), cujo resultado<sup>4</sup> é mostrado na TAB. 12, é eliminar a maior parte destes defeitos, estabilizando o LiF:Mg,Cu,P.

<sup>4</sup> - Este teste foi realizado com uma amostra apenas e deve ser repetido.

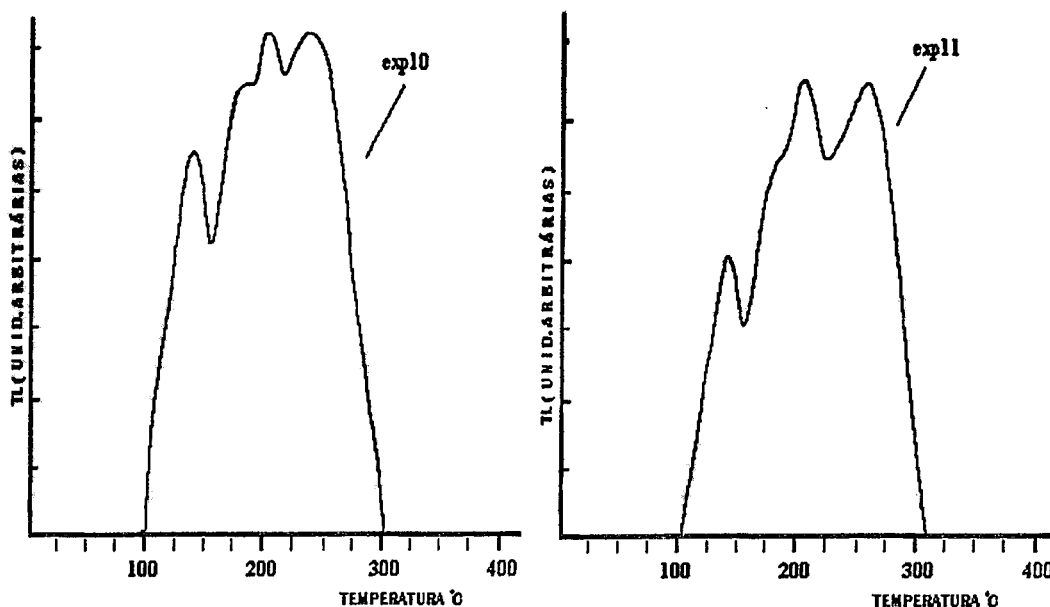


FIGURA 18: Curvas de emissão após tratamento térmico de 270 °C/20 min.(exp. 10) e 270 °C/20 min. + 240 °C/10 min. (exp. 11).

#### - Experimento 12

Este experimento visou repetir o experimento 6 com um resfriamento lento até a temperatura citada por Zha et al.(1993). Verificou também se o grande aumento de sensibilidade ocorrido nos experimentos 10 e 11 foi devido à mudança do material base utilizado ou ao resfriamento.

-Material base: Fluoreto de Lítio Suprapur (pureza mín. 99%).

-Concentração de impurezas: mesma do experimento 6.

-Resfriamento: mesmo processo de resfriamento lento utilizado no experimento 6. Entretanto, a temperatura caiu lentamente até 600 °C (~ 4 horas).

#### -Resultado:

O LiF:Mg,Cu,P obtido apresentou a mesma característica de fragilidade e porosidade do experimento 6 e praticamente nenhuma termoluminescência. A FIG. 13 mostra o registro das temperaturas deste experimento. A utilização do fluoreto de lítio Suprapur não foi condição suficiente para obter alta sensibilidade.

### - Experimento 13

Em vista dos resultados anteriores, optou-se pelo resfriamento rápido como o mais adequado para as condições presentes nestes experimentos.

-Material Base: mesmo dos experimentos 10 , 11 e 12

-Concentração de dopantes: mesma do experimento 6

-Resfriamento: mesma técnica usada nos experimentos 10 e 11, porém com um resfriamento mais rápido, conforme mostrado na FIG. 15.

-Resultados:

Este LiF:Mg,Cu,P apresentou o melhor resultado em termos de sensibilidade. Irradiado com uma dose de 50 mGy apresentou uma sensibilidade relativa ao TLD-100 igual a 26, para leituras sem tratamento térmico pós-irradiação e 34 quando realizado este tratamento. A sensibilidade é adequada para monitoração ambiental, individual e aplicações onde for conveniente a utilização de pequenas quantidades do material (ver cap. 4).

A temperatura do pico principal (210 °C) é adequada à dosimetria. Picos situados em temperaturas mais baixas dão origem a perda de sinal, tanto maior quanto for a temperatura ambiente, enquanto leituras de picos em temperaturas mais altas sofrem influência da emissão de radiação infravermelha pela prancheta.

As temperaturas dos picos para uma taxa de aquecimento de 6,5°C/s são: 117, 177, 210 e 280 °C (FIG. 19).

O LiF:Mg,Cu,P do experimento 13 apresentou também alturas relativas dos picos, em relação ao pico principal, mais adequadas que as dos materiais anteriores. Neste, a termoluminescência residual é de apenas 1,4%, para leituras até 270° C, o que possibilita reutilizações sem tratamentos térmicos intermediários, em aplicações onde o erro devido à contribuição residual seja aceitável (TAB.12).

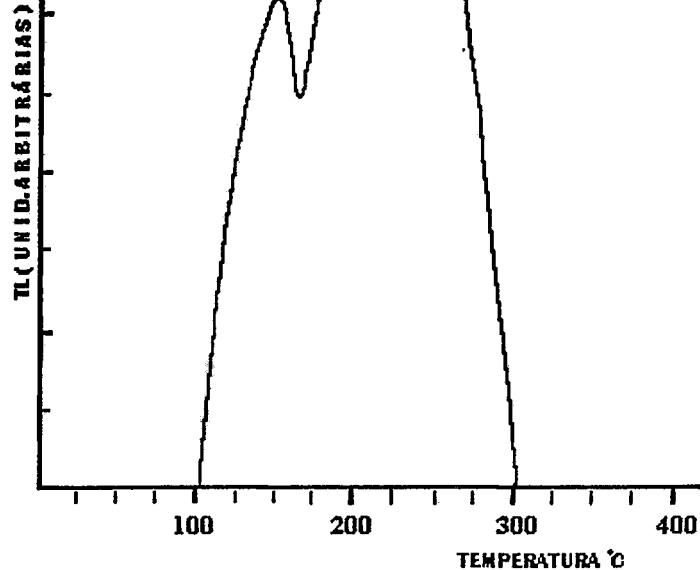


FIGURA 19: Curva de emissão termoluminescente do LiF:Mg,Cu,P; experimento 13.

TABELA 12 - Sensibilidade relativa e resposta residual do LiF:Mg,Cu,P .

Material	Tratamento térmico inicial	Sensibilidade relativa	Resposta residual (%)*
Exp 6	240 °C/ 10 min.	3	10
Exp. 10	240 °C/ 10 min.	14	4
Exp. 10	270 °C/ 20 min.	15	4
Exp. 11	240 °C/ 10 min.	8	11
Exp. 11	270 °C/ 20 min.+240 °C/10 min.	8	14
Exp. 13	240 °C/10 min.	26	1
Exp. 13	240 °C/10 min. e 100 °C/10 min.**	34	-

Parâmetros da leitura: HV= 680V; Temp. Integração: 100 °C; Taxa Aquecimento: 6,5 °C/s.

\* Resposta residual: relação entre a segunda leitura e a primeira, sem tratamento térmico.

\*\* -Tratamento de 100 °C/10 min. é pós-irradiação.

A TAB. 13 mostra a influência do tipo de resfriamento nas sensibilidades relativas dos materiais produzidos com a mesma concentração de dopantes.

Tabela 13: Influência do resfriamento na sensibilidade relativa.

Material	Resfriamento	Sensibilidade relativa
Exp. 6	lento (até 700 °C)	3
Exp. 10	rápido	15
Exp. 11	rápido	8
Exp. 12	lento (até 600 °C)	0
Exp. 13	rápido	26

Concentração de dopantes:  $\text{CuF}_2$  (0,05 mol %);  $\text{NH}_4 \text{H}_2 \text{PO}_4$  (6,0 mol %);  $\text{MgF}_2$  (0,2 mol %).

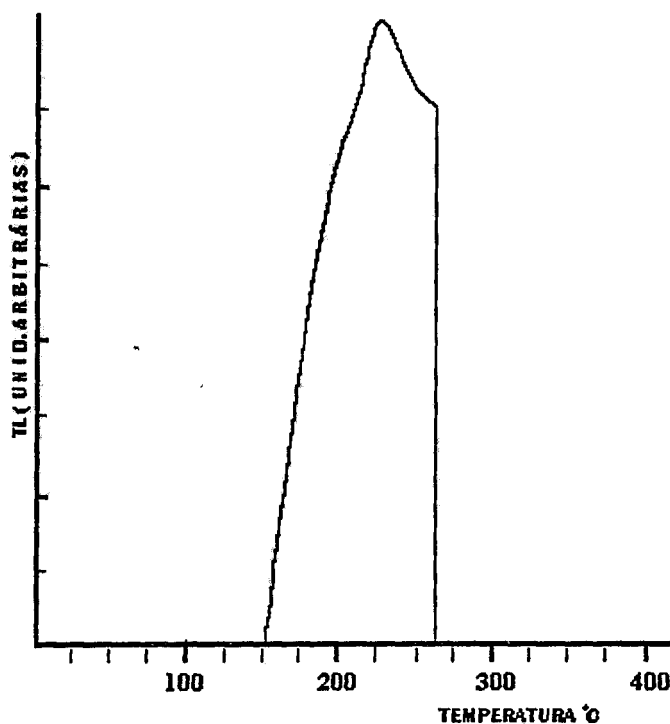


FIGURA 20: Curva de emissão do material 13 após tratamento térmico de 100 °C/10 min.

Embora a perda de sinal (fading) em  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$  devida aos picos de baixa temperatura não seja importante neste material (ver cap. 4) bem como no  $\text{LiF:Mg,Ti}$  (< 5% ano), os picos 1, 2 e 3 são os mais importantes para este efeito. Vários métodos podem ser usados para elimina-



los. O pico 1 é eliminado na leitura (integração a partir de 100 °C na leitora Harshaw 3000A). Pode-se utilizar um tratamento térmico pós-irradiação (100 °C/ 10 min.) no qual o pico 2 é eliminado e o pico 3 reduzido, conforme mostra a FIG. 20. Quando este tratamento foi realizado no material 13 e no TLD-100 simultaneamente, obteve-se uma sensibilidade relativa igual a 34<sup>5</sup>. Isto mostra que a contribuição, para o sinal total, dos picos situados em temperaturas mais baixas, é maior no TLD-100 que no LiF:Mg,Cu,P. Atualmente, métodos de deconvolução da curva termoluminescente estão disponíveis, permitindo a separação do pico principal dos demais (ver cap. 1).

### 3.5 - Discussão

É possível obter-se um material termoluminescente policristalino de alta sensibilidade com uma montagem relativamente simples.

Embora a influência da concentração de dopantes não tenha sido sistematicamente avaliada nos experimentos anteriores, é possível afirmar-se que está em excesso e que este não impede nem tampouco é condição suficiente para a obtenção de um bom material. Porém, para uma determinada concentração, os resultados obtidos com os experimentos 6, 10, 11, 12 e 13, todos com a mesma concentração de dopantes e resultados de sensibilidade relativa bastante diferentes, demonstram que, nas condições em que estes experimentos foram realizados, a taxa de resfriamento tem um papel fundamental para a criação dos defeitos (armadilhas) na estrutura cristalina, responsáveis pela termoluminescência do LiF:Mg,Cu,P.

Não obstante, a sistematização de experimentos com objetivo de otimizar a concentração de dopantes deve ser realizada.

A taxa de resfriamento deve ser quantificada. A retirada do cadinho para resfriar o material fundido foi dificultada pela instabilidade do conjunto utilizado para fazê-lo (vareta de alumina, cadinho, termopar e anéis de vedação). Esta parte da montagem deve ser melhorada. Outros métodos de resfriar rapidamente podem ser investigados. A partir da verificação de qual taxa de resfriamento é mais favorável, o estabelecimento de uma técnica otimizada e reproduzível propiciaria a obtenção de partidas com características satisfatoriamente aproximadas (ver 3.1) e, possivelmente, com sensibilidades relativas ainda maiores.

---

<sup>5</sup> - Tratamento térmico rotineiro na utilização do TLD-100 (no laboratório de TLD do CDTN). Neste teste o LiF:Mg,Cu,P em pó foi comparado com o TLD-100 em pastilhas.

## CAPÍTULO 4

### CARACTERIZAÇÃO DO LiF:Mg,Cu,P PARA UTILIZAÇÃO EM DOSIMETRIA

#### 4.1 - Introdução

A determinação das características de um dosímetro viabiliza a sua utilização dentro dos requerimentos das normas pertinentes, expande ou restringe suas possíveis aplicações e possibilita seu aprimoramento e adequação às mudanças nas grandezas utilizadas.

Entretanto, o projeto e desenvolvimento de um dosímetro, assim denominado o conjunto formado basicamente por um suporte, filtros e detectores, passa, em primeiro lugar, pela caracterização do elemento sensor ou detector utilizado.

O dosímetro, além de prover um conjunto que possibilita a utilização pelo usuário, é projetado para corrigir possíveis características de respostas não satisfatórias dos detectores; fornecer informações complementares (como a energia da radiação) na avaliação de uma grandeza; atenuar parcialmente a radiação para simular determinada profundidade (como no caso das grandezas operacionais definidas nas ICRU- N<sup>o</sup> 39 (1985) e N<sup>o</sup> 47 (1992)(ver anexo)) e amenizar condições adversas como choques, alta temperatura e umidade.

Neste capítulo, adotou-se a metodologia de testes de caracterização de duas normas:

-“ THERMOLUMINESCENCE DOSIMETRY SYSTEMS FOR PERSONAL AND ENVIRONMENTAL MONITORING”, International Electrotechnical Commission - IEC 1066 (1991).

-“ DESEMPENHO DE SISTEMAS DE MONITORAÇÃO INDIVIDUAL - CRITÉRIOS E CONDIÇÕES ”, Comitê de Avaliação de Serviços de Monitoração Individual Externa - CASMIE/IRD (1995).

A primeira fornece critérios de desempenho e testes para *sistemas de dosimetria termoluminescente; leitoras e detectores* utilizados na *dosimetria individual* envolvendo fótons (30 keV a 3 MeV) e radiação beta (0,5 MeV a 3,0 MeV). Classifica os sistemas em classe Po (subdividida em duas sub-classes, não adotadas aqui).

Esta norma também fornece critérios de testes para *sistemas de dosimetria ambiental* envolvendo fótons (30 keV a 3,0 MeV), classificando-os em sistemas classe En (subdividida em quatro sub-classes não adotadas aqui).

A segunda norma fornece padrões de desempenho e testes pertinentes aos *sistemas de dosimetria individual; leitoras e detectores* utilizados na dosimetria fotográfica e termoluminescente, para radiações gama e X.

A norma IEC-1066 utiliza as grandezas kerma no ar, dose absorvida e as grandezas operacionais da ICRU N<sup>o</sup> 39 (ver anexo) na quantificação dos testes.

A norma CASMIE/IRD adota a grandeza kerma no ar e, como grandeza relacionada à dose no indivíduo, o conceito de Dose Individual,  $H_x$ .

Uma vez que nas aplicações práticas o *detector* está incorporado ao *dosímetro* que modifica a sua resposta, e sua leitura é feita numa leitora que tem características próprias, apenas dois testes com requisitos quantitativos são definidos para o *detector*, independentemente do *dosímetro* (homogeneidade do lote e reprodutibilidade). Nos demais testes previstos para o *detector*: linearidade, resposta com a energia da radiação e efeito da luz sobre o detector, deve-se apenas determinar a sua resposta (Norma IEC-1066).

Na norma CASMIE/IRD, nenhum teste relativo ao *detector* tem um requisito quantitativo.

Na caracterização realizada neste capítulo, para usar-se requisitos quantitativos em todos os testes, foi considerado como *dosímetro*, onde necessário, o material LiF:Mg,Cu,P (experimento 13) dentro de um tubo de polietileno semi-transparente com ~1mm de espessura de parede. Como parte do *sistema de dosimetria termoluminescente*, foram usados uma leitora termoluminescente (Harshaw-mod. 3000A) e outros equipamentos descritos no cap. 3 (item 3.2).

Como a maioria dos testes é semelhante para as duas normas, utilizou-se os valores da norma IEC-1066 que são mais restritivos. Requisitos da Norma CASMIE/IRD foram utilizados diretamente no teste de dependência energética (4.9) e influência de um fantoma (4.10).

O teste realizado no item 4.2 (temperatura máxima de leitura e estabilidade) não é parte das normas citadas, mas foi empregada a metodologia destas para avaliar os resultados.

O teste realizado no item 4.8 (determinação do sinal residual sem tratamento térmico) também não faz parte das normas utilizadas.

Este capítulo apresenta, em alguns testes, comentários sobre as características dos detectores e equipamentos usados, componentes do *sistema de dosimetria termoluminescente*.

## 4.2 - Determinação da temperatura máxima de leitura e estabilidade do fósforo

A leitura dos materiais termoluminescentes é feita em um equipamento que é essencialmente composto por uma unidade de aquecimento do fósforo e uma unidade de medição da luz emitida.

Entretanto, no projeto e construção das leitoras termoluminescentes várias soluções são adotadas, especialmente quanto ao modo de aquecer a amostra. Este aquecimento pode ser resistivo, a jato de gás aquecido, ótico (lâmpada), radiofrequência (RF), laser, entre outros. O processo mais usado é o aquecimento resistivo, onde uma prancheta (lâmina de metal ou liga estampada onde se posiciona o detector para leitura) é aquecida pela passagem de uma corrente alternada. Um circuito controla este aquecimento realimentado pela resposta de um termopar colocado em contacto com a prancheta ou próximo ao detector. A temperatura da prancheta pode também ser medida através de sensores de radiação infravermelha, colocados abaixo desta. Este controle de temperatura é importante porque a reprodutibilidade do ciclo de aquecimento é fundamental para a reprodutibilidade das leituras e aumento da relação sinal/ruído. (Horowitz,1984b).

Certamente, quanto mais versátil for a capacidade de programação do perfil de aquecimento, em uma leitora, maiores serão as possibilidades de otimização da leitura de detectores diferentes. A FIG. 21 mostra um exemplo de perfil de aquecimento, programado para utilizar três patamares de temperaturas, o terceiro deles para tratamento térmico.

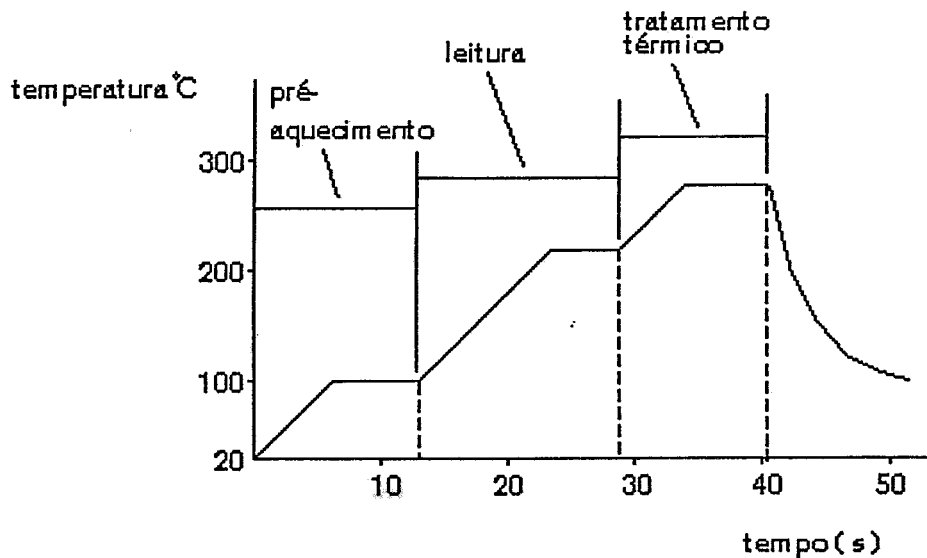


FIGURA 21: Perfil de aquecimento com três patamares de temperatura.

O perfil de aquecimento utilizado na leitura de um fósforo é importante por vários motivos (ver cap. 2):

- A temperatura a partir da qual se integra o sinal é escolhida para se evitar a contribuição de picos menos estáveis de baixa temperatura;

- A utilização de um patamar de aquecimento em baixa temperatura permite um melhor aquecimento do detector, de acordo com sua espessura, condutividade térmica e associação com matriz de outro material, como PTFE (Politetrafluoretileno);

- A taxa de aquecimento deve ser escolhida de acordo com o propósito da leitura, sendo as taxas mais baixas adequadas às investigações de materiais, por permitirem melhor resolução da curva de emissão e as taxas altas adequadas à rotina de utilização, devido ao menor tempo gasto na leitura;

- A temperatura máxima de aquecimento deve esvaziar as armadilhas correspondentes ao pico principal e adjacentes, reduzindo o sinal residual na leitura subsequente. A leitura residual é particularmente importante quando se reutiliza o dosímetro termoluminescente sem tratamento térmico (Horowitz e Horowitz, 1990a; Oster et al. 1993);

- A temperatura máxima não deve ser alta a ponto de aumentar demasiadamente a emissão infravermelha da prancheta, diminuindo a relação sinal/ruído.

Todos estes fatores devem ser considerados ao se determinar um perfil de aquecimento para um determinado material.

As temperaturas máximas às quais é submetido o LiF:Mg,Cu,P, no tratamento térmico e na leitura, são fatores importantes na sua utilização. Quando submetido a temperaturas maiores que  $240 \pm 5$  °C, principalmente no tratamento térmico para reutilizações, onde o material é tratado por 10 minutos, pode ter sua sensibilidade diminuída. Esta diminuição está associada à instabilidade do pico de alta temperatura ( $\sim 280$  °C) (ver 2.3.3).

O processo de leitura, entretanto, tem sido considerado menos prejudicial à sensibilidade do material que o tratamento térmico para reutilizações, devido aos tempos de aquecimento muito curtos utilizados na leitura ( $\sim 10$  seg. no patamar de temperatura máxima), em relação ao tratamento térmico. Alguns autores relatam uma perda inicial de sensibilidade ( $\sim 10$  % em dez ciclos de utilização), para leituras feitas a temperaturas de até 270°C, seguida por uma estabilização (Oster et al., 1993; Bacci, 1993).

A perda de sensibilidade implicaria na necessidade de recalibrações (ajustes da sensibilidade) periódicas do dosímetro, o que de resto é o procedimento adequado para qualquer dosímetro, com detectores termoluminescentes ou não.

O material do experimento 6 (ver cap. 3) foi usado para um teste de determinação da temperatura máxima de leitura e sinal residual sem tratamento térmico de reutilização (ver item 4.8). Este material possui um sinal residual maior que o material do experimento 13 usado nos demais testes.

#### **Procedimento do teste :**

Seis grupos de quatro amostras, de 15 mg cada, foram irradiados com 0,05 Gy. Cada grupo foi lido a uma das seguintes temperaturas máximas: 240 °C, 250 °C, 260 °C, 270 °C, 280 °C e 290°C. Este procedimento foi repetido em dez ciclos sucessivos de irradiação, leitura e tratamento térmico intermediário a 240 °C/10 min.

Os resultados foram submetidos ao teste de reprodutibilidade descrito na Norma IEC-1066 (ver 4.1).

#### **Requisito do teste:**

$$\frac{(s + I_s)}{\bar{E}} \leq 0,075 \quad (7,5\%) \quad (\text{coeficiente de variação})$$

onde:

$\bar{E}$  é a média do valor obtido

$s$  é o desvio padrão destes valores

$I_s$  é a meia largura do intervalo de confiança de  $s$

#### **Resultados:**

A TAB. 14 mostra os valores dos coeficientes de variação obtidos. Nenhuma das temperaturas utilizadas provocou uma variação inaceitável na sensibilidade do material. Além do efeito da temperatura na mudança de sensibilidade, outras variáveis influenciam a resposta, tais como: erros de irradiação; variações nos tratamentos térmicos; diminuição do tamanho das partículas e impurezas agregadas ao material ao longo das reutilizações. Pelo requisito de reprodutibilidade e para o material do experimento 6, poderia ser usada qualquer uma das temperaturas testadas.

TABELA 14 : Teste de reprodutibilidade das respostas

Temp. máxima. leitura (°C)	Leitura média (nC)	Desvio padrão (s)	I <sub>s</sub> *	Coefficiente de variação (%)
240	181,08	7,03	3,73	5,9
250	203,56	6,77	3,59	5,1
260	242,46	7,05	3,74	4,5
270	267,02	9,15	4,85	5,2
280	276,30	12,16	6,44	6,7
290	275,71	11,04	5,85	6,1

\* 95% confiança

O GRAF. 1 e GRAF 2 mostram, como exemplo, a variação da resposta ao longo dos dez ciclos de reutilizações para temperatura máxima de leitura de 240°C e 270 °C.

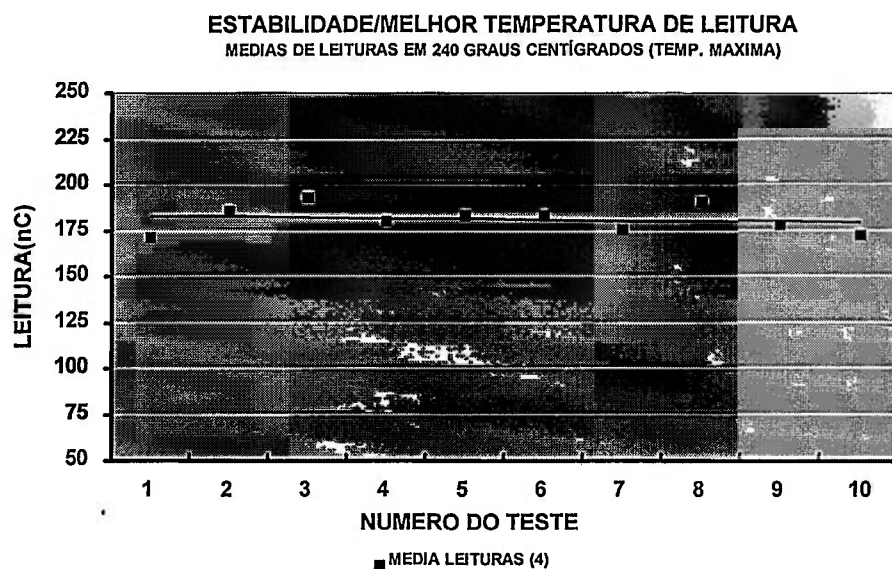


GRÁFICO 1: Variação de resposta para temperatura máxima de leitura de 240 °C (exp6).

O GRAF. 3 mostra o aumento do sinal obtido (nC) com a temperatura máxima de leitura para uma mesma dose absorvida (aumento da eficiência termoluminescente), seguido de uma saturação. Verifica-se que a eficiência termoluminescente não varia muito acima de 270 °C.

ESTABILIDADE/MELHOR TEMPERATURA DE LEITURA  
 MEDIAS DE LEITURAS EM 270 GRAUS CENTÍGRADOS(TEMP. MAXIMA)

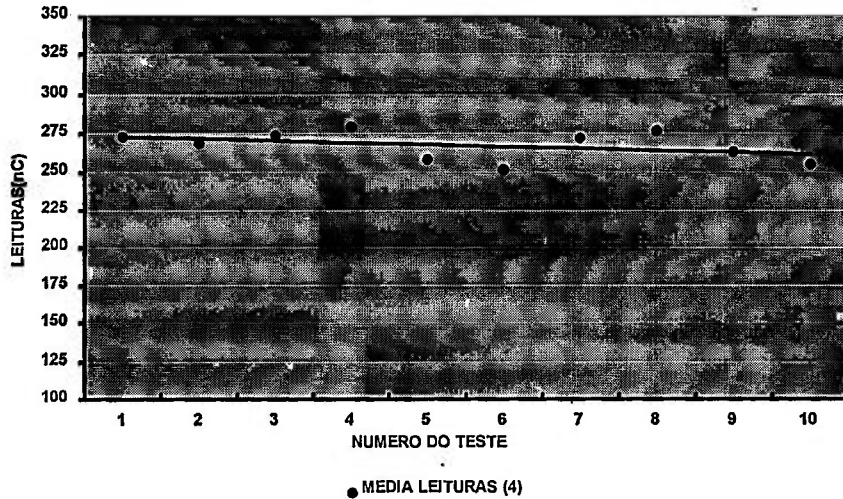


GRÁFICO 2: Variação de resposta para temperatura máxima de leitura de 270 °C (exp6).

Da consideração do coeficiente de variação (TAB. 14) e eficiência termoluminescente (GRAF. 3), a temperatura máxima de leitura foi estabelecida a 270 °C para os testes de caracterização de 4.3 a 4.11, conforme perfil de aquecimento do detector mostrado na FIG. 22.

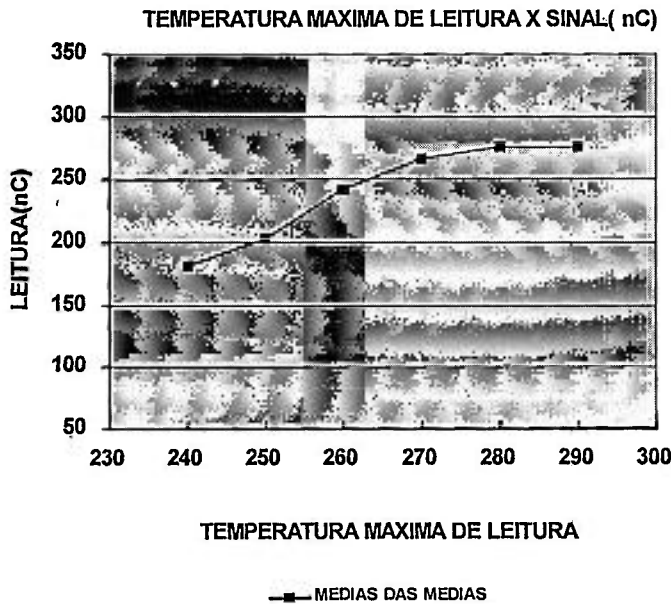


GRÁFICO:3: Variação da eficiência termoluminescente com a temperatura máxima de leitura.



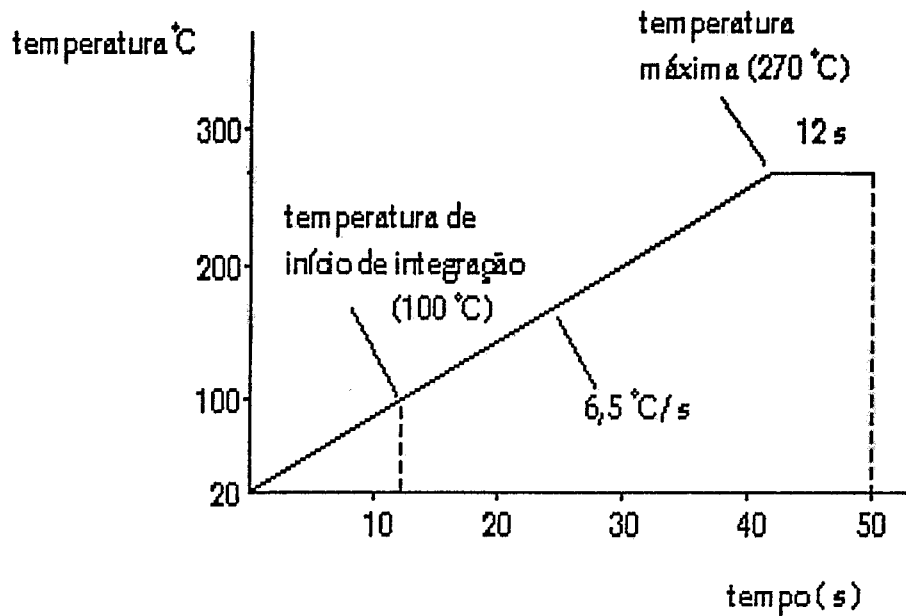


FIGURA 22: Perfil de aquecimento para o LiF:Mg,Cu,P, para a leitora usada.

#### 4.3 - Homogeneidade do lote

Material termoluminescente usado: 50 amostras do experimento 13 (ver cap.3 e 4.1).

##### Procedimento:

Todos os detectores do lote devem ser irradiados com o mesmo valor convencional igual a dez vezes o limite inferior de detecção.

##### Requisito do teste :

Para todas as classes (ver 4.1), o valor avaliado para qualquer detector ( $E$ ) em um lote não deve diferir daquele avaliado para qualquer outro no mesmo lote em mais de 30% para uma dose igual a 10 vezes o limite inferior de detecção exigido.

$$\frac{E_{max.} - E_{min.}}{E_{min.}} \leq 0,30$$

Onde  $E$  é o valor avaliado de cada detector.

### Resultado :

O teste foi realizado para a classe P<sub>0</sub>(limite detecção 0,20 mGy), para uma dose de 2,0 mGy:

$$E_{med} = 1,94 \text{ mGy} \quad E_{max.} = 2,02 \text{ mGy}$$

$$Desv. \text{ pad.} = 0,04 \quad E_{min.} = 1,87 \text{ mGy}$$

$$\frac{E_{max.} - E_{min.}}{E_{min.}} = 0,08 \quad (8\%) \quad (\text{desvio maximo relativo})$$

O resultado foi considerado satisfatório, especialmente para um detector testado em pó. O GRAF. 4 mostra os resultados das leituras.

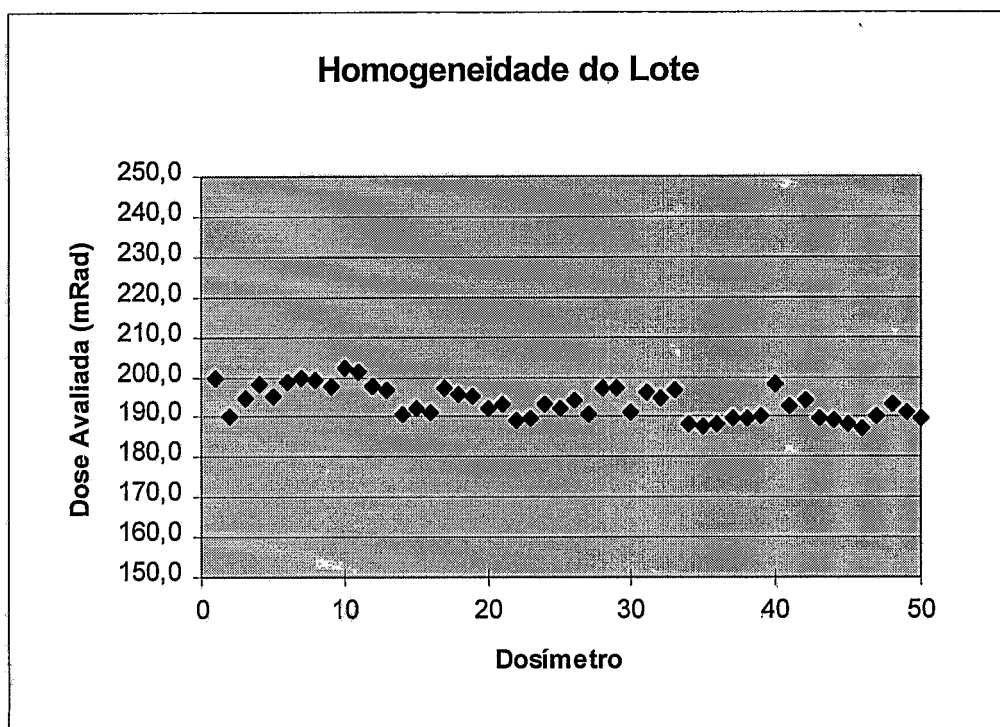


GRÁFICO 4: Verificação de homogeneidade do lote de LiF: Mg,Cu,P.

#### 4.4 - Linearidade

A uniformidade de resposta para uma extensa faixa de dose é uma característica importante para um detector, por permitir sua utilização em variadas aplicações (por exemplo, dosimetria ambiental em um extremo e dosimetria clínica no outro) e facilitar sua calibração.

Uma extensa faixa de linearidade tem sido verificada para o LiF:Mg,Cu,P, uma característica na qual é superior ao LiF:Mg,Ti. Além de um limite de detecção mais baixo (ver 4.6), o limite superior de linearidade é pelo menos uma ordem de grandeza maior do que no LiF:Mg,Ti (LiF:Mg,Cu,P: ~ 10 Gy; LiF:Mg,Ti: ~ 1 Gy).

**Requisito do teste:**

A resposta avaliada não deve variar do valor convencional irradiado por mais que 10% nas seguintes faixas de dose:

- Classe P<sub>0</sub> - 0,1 mGy a 1 Gy (10 mRad a 100 Rad)
- Classe E<sub>n</sub> - 0,03 mGy a 100 mGy (3mRad a 10 Rad)

**Procedimento:**

Os detectores (n = 4 para cada grupo) são irradiados nas doses de 0,03 mGy; 0,1 mGy; 0,20 mGy; 1,00 mGy; 10 mGy; 100 mGy; 1 Gy.

Para cada irradiação: 
$$0,90 \leq \frac{\bar{E}_i \pm I_i}{C_i} \leq 1,10$$

Onde: -  $\bar{E}_i$  é a média das respostas avaliadas em cada irradiação.

-  $C_i$  é o valor convencional verdadeiro em cada irradiação.

-  $I_i$  é a meia largura do intervalo de confiança da média.

- Os limites utilizados (0,90 e 1,10) são para o sistema de dosimetria TLD.

**Resultados:**

Os resultados, com 95% confiança, são mostrados na TAB. 15, até o valor convencional de ~100 mGy.

TABELA 15: Linearidade de resposta do LiF:Mg,Cu,P

Dose $C_i$ (mGy)	E (média) (mGy)	Desvio Padrão ( $\mu$ Gy)	$I_i$ ( $\mu$ Gy)	$(E_i - I_i)/C_i$	$(E_i + I_i)/C_i$
0,03	0,03	1,7	2,7	0,88	1,06
0,11	0,11	4,5	7,1	0,93	1,07
0,19	0,19	9,5	15,2	0,91	1,07
1,03	1,04	20,1	32,0	0,99	1,05
11,37	10,03	263,4	418,8	0,85	0,92
102,33	102,48	2950,7	4691,6	0,96	1,05

O resultado mostra que a resposta do detector é linear até o valor de dose utilizado. Uma repetição deste teste deve incluir o valor de dose mais alto (1 Gy) e um número maior de amostras em cada grupo.

A reta obtida a partir dos dados do teste de linearidade, com interseção em zero e coeficiente de correlação 0,99978, foi utilizada para obter-se os valores de dose avaliada ( $E$ ) neste e nos demais testes.

#### 4.5 - Reprodutibilidade

A reprodutibilidade é a capacidade de um detector, ou um conjunto de detectores, de apresentar a mesma resposta para a mesma dose. O teste de reprodutibilidade pode indicar qual a frequência deve ser usada no ajuste do fator de calibração dos detectores no algoritmo de cálculo da grandeza de interesse.

##### Requisito do teste :

O coeficiente de variação não deve ser maior que 7,5% para cada dosímetro considerado individualmente, bem como para um conjunto de dosímetros, para as seguintes doses:

10 mGy (1 Rad) para classe  $P_0$ ;

200  $\mu$ Gy (20 mRad) para classe  $E_n$ <sup>1</sup>.

<sup>1</sup> - O teste para classe  $E_n$  não foi concluído.

**Procedimento:**

Para 10 dosímetros em 10 ciclos de: tratamento, irradiação e avaliação da dose.

Para cada detector, determinar  $E_{ij}$  onde  $i$  se refere à  $i$ -ésima irradiação e  $j$  se refere ao  $j$ -ésimo detector. Para cada uma das irradiações, calcular a média  $E_i$  e o desvio padrão  $s_i$ .

$$\bar{E}_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n E_{ij} \quad \text{e} \quad \frac{s_i + I_i}{\sum_{i=1}^{10} \frac{E_i}{10}} \leq 0,075 \quad (7,5\%) \quad (\text{coeficiente de variação})$$

**Resultado :**

O resultado da primeira parte do teste, mostrado na TAB. 16, demonstra a reprodutibilidade, para cada irradiação, entre as amostras do detector ( $n = 10$ ) testado em pó.

TABELA 16: Reprodutibilidade entre os detectores em cada irradiação (ciclo)

ciclo (i)	média (i) (mGy)	desvio s (i) (mGy)	$I_i^*$ (mGy)	coeficiente de variação (%)
1	9,79	0,16	0,11	2,9
2	9,66	0,19	0,13	3,5
3	9,43	0,22	0,16	4,0
4	9,64	0,10	0,07	1,8
5	9,68	0,38	0,27	7,0
6	9,02	0,13	0,09	2,4
7	9,06	0,22	0,16	4,1
8	8,91	0,13	0,09	2,4
9	8,72	0,22	0,16	4,0
10	8,65	0,19	0,14	3,6

\*-  $I_i$  com 95% de confiança

A segunda parte do teste avalia a reprodutibilidade de cada detector (j) ao longo do tempo, em 10 ciclos de: irradiação, avaliação e tratamento térmico (i). Como os resultados das 10 amostras (em pó), usadas na etapa anterior, demonstraram boa reprodutibilidade, foram consideradas como um único detector (sem índice) para a etapa seguinte.

**Requisito:** (para o detector)

$$\frac{s + I}{\bar{E}} \leq 0,075 \quad (7,5\%)$$

onde  $\bar{E}$ ,  $s$ ,  $I$ , são: a média das doses avaliadas em cada ciclo, o desvio padrão e o intervalo de confiança do desvio, respectivamente.

**Resultado :** Os resultados de cada ciclo são mostrados na TAB. 17.

TABELA 17: Reprodutibilidade de um mesmo detector em dez ciclos.

ciclo (i)	E (i) (mGy)	ciclo (i)	E(i) (mGy)
1	9,79	6	9,02
2	9,66	7	9,06
3	9,43	8	8,91
4	9,64	9	8,72
5	9,68	10	8,65

$$\bar{E} = 9,26 \text{ mGy}$$

$$s = 0,43 \text{ mGy}$$

$$I_s = 0,23 \text{ mGy (95\% confiança)}$$

$$\text{Coeficiente de Variação} = 7,1 \%$$

O resultado do teste de reprodutibilidade em dez ciclos mostra que o detector, mesmo sendo aquecido à temperatura máxima de 270 °C na leitura, apresenta resultados satisfatórios. Esta temperatura é considerada extrema para este material (Oster et al., 1993). Na utilização

rotineira deste detector, onde o tratamento térmico simples requerido para eliminar a dose residual (240°C/10 min.) é aceitável, não há necessidade de usá-la. O teste realizado em 4.2 para o material do experimento 6 deve ser repetido para o material do experimento 13.

Como já mencionado em 4.2, no teste do material em pó estão presentes outros fatores que contribuem para a variação da sensibilidade além dos efeitos da temperatura: a diminuição do tamanho das partículas e impurezas que se juntam ao material, ambos dificultando a saída dos fótons na leitura. A fabricação de pastilhas deve melhorar a reprodutibilidade do detector.

#### 4.6 - Limite Inferior de Detecção

O limite inferior de detecção é definido como o valor mínimo avaliado para o qual a leitura de um dosímetro é significativamente diferente (95% confiança) da leitura de um dosímetro não irradiado (ponto zero).

Este teste é adequado para um *sistema de dosimetria termoluminescente*, conforme 4.1, uma vez que o aumento da relação sinal/ruído, da qual depende o valor do limite inferior de detecção, envolve todo o sistema.

O aumento da sensibilidade do detector é um dos fatores para o aumento da relação sinal/ruído. Outros fatores, tais como a utilização de um dispositivo fotoelétrico (fotomultiplicadora) com elevada eficiência quântica e de um filtro ótico selecionado para a utilização de um determinado material termoluminescente, cuja banda de passagem de fótons seja mais estreita, podem aumentar significativamente a relação sinal/ruído (Horowitz, 1984b).

A leitora utilizada neste e nos demais testes, componente do sistema TLD, é uma leitora comercial (Harshaw - modelo 3000A) sem qualquer alteração de suas características (ver cap 3).

##### Requisitos do teste:

O limite inferior de detecção não deve exceder:

$H = 100 \mu\text{Gy}$  (10 mRad) para sistemas da classe  $P_0$ ;

$H = 30 \mu\text{Gy}$  (3mRad) para sistemas da classe  $E_n$ .

Limite inferior de detecção =  $t_n \cdot s$

$$t_n \cdot s \leq H$$

Onde  $t_n$  é o  $t$  de Student para  $n-1$  graus de liberdade e  $s$  o desvio padrão.

#### Procedimento:

Para 10 detectores tratados termicamente e lidos sem irradiação, foram determinados  $E_{med}$  e  $s$ .

#### Resultados:

A TAB. 18 mostra dados relativos ao sistema utilizado para leitura. O ponto zero é o sinal que não é induzido pela radiação e não pode ser apagado por tratamentos térmicos.

**Limite inferior de detecção : 2,3  $\mu$ Gy (0,23 mRad) (95% confiança).**

TABELA 18: Background e ponto zero do sistema de dosimetria TLD

	média	desvio padrão
Background da leitora TLD	0,176 $\eta$ C	0,039 $\eta$ C
Background total (leitora + detector)	0,697 $\eta$ C	0,048 $\eta$ C
Ponto Zero	13,2 $\mu$ Gy	1,0 $\mu$ Gy

O resultado do limite inferior de detecção (2,3  $\mu$ Gy) é satisfatório para o requisito do teste. Comparado ao limiar de detecção de filmes dosimétricos (~200  $\mu$ Gy) e TLD-100 (~50  $\mu$ Gy), demonstra a potencialidade do detector para medidas de doses baixas.

Wang et al. (1986) relataram um sinal TL não induzido pela radiação, consideravelmente menor para este material em pastilhas (~ 0,060  $\mu$ Gy) do que para pó (dado não disponível).

#### 4.7 - Determinação do sinal residual

O sinal residual é definido como a segunda leitura após a leitura normal e o tratamento térmico (IEC-1066).



Este teste é definido para um *sistema de dosimetria* e visa assegurar que o detector não sofre alterações significativas em sua sensibilidade após receber doses elevadas. Verifica também a eficiência do tratamento térmico, utilizado entre irradiações, para eliminar o sinal residual.

#### 4. 7. 1 - Efeito no limite inferior de detecção

##### Procedimento:

Os detectores usados no teste do limite inferior de detecção foram irradiados com 100 mGy (10 Rad) para a classe P<sub>0</sub> e com 10 mGy (1 Rad) para a classe E<sub>n</sub>.

##### Requisito do teste:

Repetir o teste do limite inferior de detecção. Após o procedimento descrito acima, o detector não pode exceder os limites do teste 4.6 (100 µGy para classe P<sub>0</sub> e 30 µGy para a classe E<sub>n</sub>).

##### Resultados:

A TAB. 19 mostra os resultados obtidos.

TABELA 19: Influência do sinal residual no limite inferior de detecção.

Dose anterior	Dose média*	Desvio Padrão*	Limite de Detecção**
100 mGy (Classe P <sub>0</sub> )	39,6 µGy	3,1 µGy	7,0 µGy
10 mGy (Classe E <sub>n</sub> )	21,3 µGy	2,2 µGy	4,9 µGy

\* - Após leitura da dose anterior e tratamento térmico.

\*\* - 95% de confiança.

#### 4. 7. 2 - Efeito na resposta

##### Procedimento:

Os detectores usados no teste 4.7.1 foram novamente irradiados com 100 mGy (10 Rad) para a classe P<sub>0</sub> e 10 mGy (1 Rad) para a classe E<sub>n</sub>. No ciclo seguinte de reutilização foram irradiados com 2mGy para a classe P<sub>0</sub> e 0,20 mGy para a classe E<sub>n</sub>.

**Requisito:**

$$0,90 \leq \frac{\bar{E} \pm I}{C} \leq 1,10$$

Onde:  $\bar{E}$  é a média dos valores avaliados;

C é o valor verdadeiro convencional;

I é a meia largura do intervalo de confiança da média.

**Resultados :** A TAB. 20 mostra os resultados obtidos.

TABELA 20: Influência do sinal residual na resposta do detector

Dose (C) (mGy)	E (média) (mGy)	Desvio Padrão ( $\mu$ Gy)	I* ( $\mu$ Gy)	(E-I)/C	(E+I)/C
2,00	1,94	117,0	83,70	0,93	1,02
0,20	0,20	3,59	2,57	0,99	1,01

\* - 95% confiança

Os resultados demonstram que o tratamento térmico para reutilização (240°C/10 min.) é eficiente para eliminar a termoluminescência residual e que o detector não teve sua sensibilidade alterada pela dose anterior.

#### 4.8 - Determinação do sinal residual sem tratamento térmico

Outra abordagem para o sinal residual, como mencionado no cap. 3 (3.2.7), é a quantificação deste sinal *sem o tratamento térmico pré-irradiação*. Este aspecto não é abordado pelas normas IEC-1066 e CASMIE/IRD, e não é tratado aqui com a metodologia destas.

Este tipo de utilização é feito eventualmente na dosimetria ambiental e pessoal com o LiF:Mg,Ti, sob o argumento de que o tratamento térmico em altas temperaturas envolve custos elevados. Embora o tratamento térmico do LiF:Mg,Cu,P seja extremamente simples (240°C/10 min) quando comparado ao utilizado para o LiF:Mg,Ti (400 °C/1 hora + 100 °C/2 horas), é

desejável que se possa utilizá-lo eventualmente sem tratamento. Nestas aplicações o erro na avaliação da dose será maior, mas ainda aceitável pelo usuário.

LiF:Mg,Ti fornece uma **leitura residual** (segunda leitura) da ordem de 0,1-0,2%, embora este valor dependa de muitos fatores como a *dose recebida* e a *temperatura máxima de leitura*, o que faz com que sua **leitura residual total** (somatório das nove leituras subsequentes à primeira) seja bastante reduzida (Horowitz e Horowitz, 1990a; Oster et al., 1993).

No LiF:Mg,Cu,P a leitura residual total, para leituras até 240 °C é da ordem de 7-10% , podendo chegar a 30-40% (Horowitz e Horowitz, 1992). Leituras até 270°C por 12 s podem diminuir este sinal residual total para 0,6% (0,5% para a segunda leitura).

O GRAF. 5 mostra a variação da leitura residual com o nível de dose recebida anteriormente para o LiF:Mg,Cu,P, obtido no experimento 13.

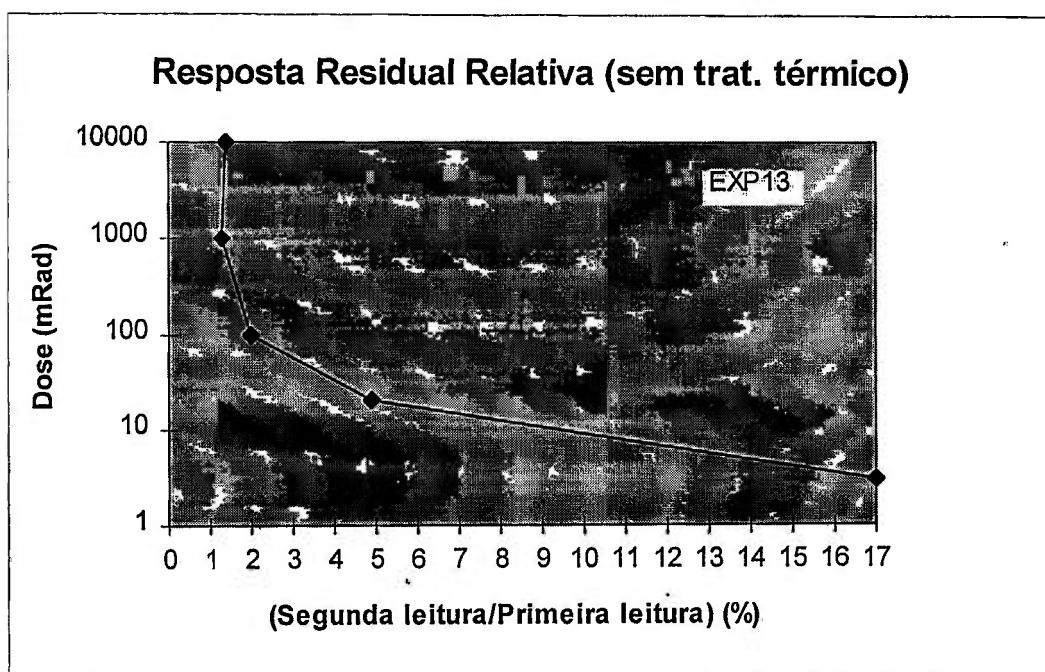


GRÁFICO 5: Variação da resposta residual relativa com a dose recebida.

O GRAF. 6 mostra a variação da leitura residual com a temperatura máxima de leitura para o LiF:Mg,Cu,P, obtido no experimento 6, material que possui um pico de alta temperatura mais pronunciado que o do experimento 13.

As razões entre as nove leituras subsequentes à primeira e esta, cuja soma fornece a leitura residual total, são mostradas no GRAF. 7, para o material do experimento 6, leituras até 270 °C. A diminuição rápida do sinal residual mostra que o tratamento térmico de 240 °C/10 min. entre reutilizações pode, especialmente em doses baixas, ser substituído por uma segunda leitura.

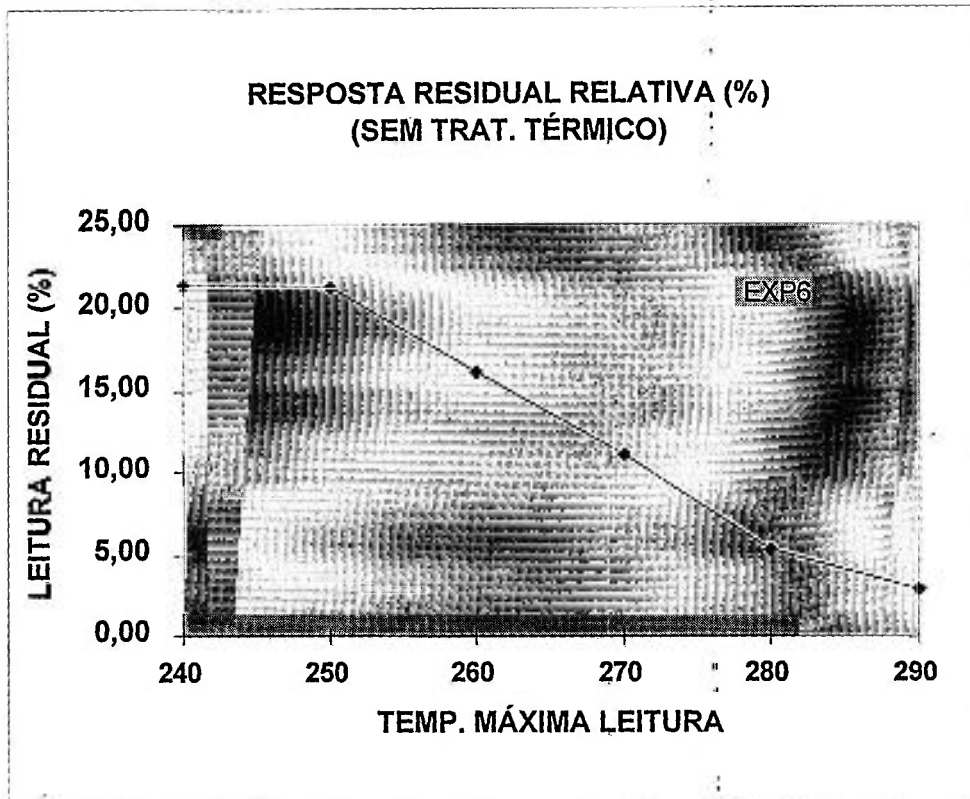


GRÁFICO 6: Variação da resposta residual relativa com a temperatura máxima de leitura.

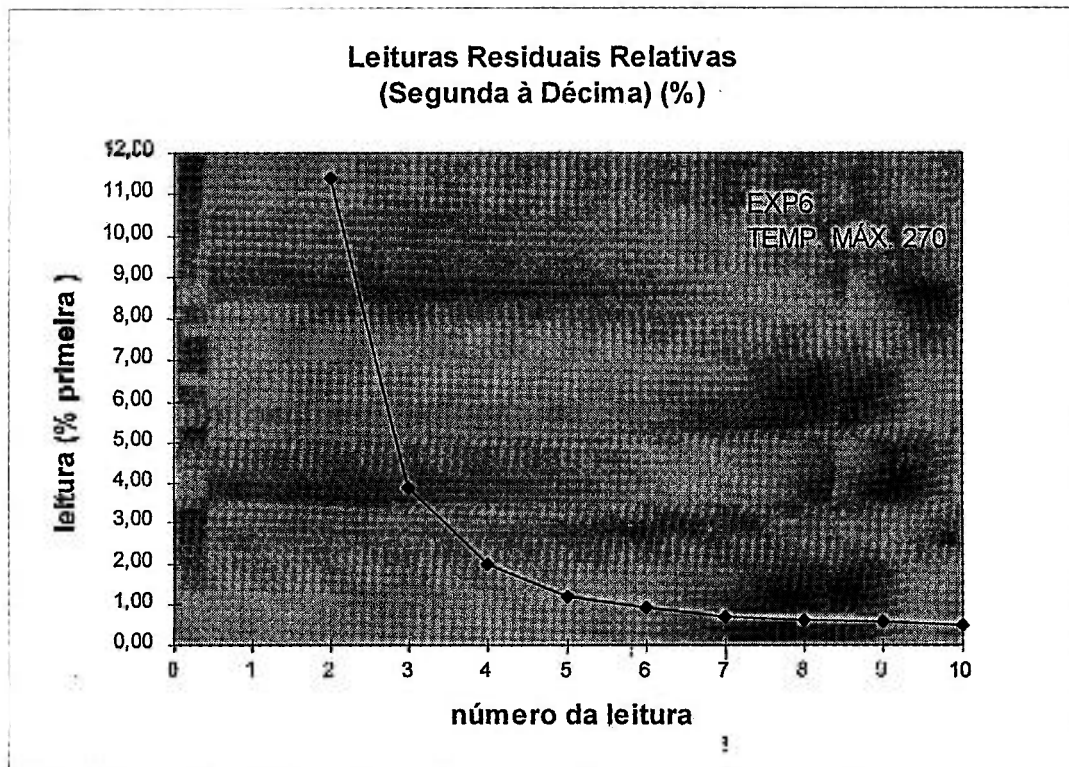


GRÁFICO 7: Leituras subsequentes à primeira (segunda à décima).

Os métodos utilizados para diminuir este sinal têm sido: o aumento da temperatura máxima de leitura (até 270° C), como mencionado acima, e modificações na preparação do material que possam resultar em uma redução do pico de alta temperatura (~280 °C), responsável pelo sinal residual (ver cap. 2).

Experimentos de variação das concentrações dos dopantes mostram a influência destes parâmetros na resposta e estrutura da curva de emissão termoluminescente (Wang, 1988). Outros autores não obtiveram o mesmo resultado para esta variação, verificando uma relativa constância na altura do pico de alta temperatura (Horowitz e Horowitz, 1990b).

Horowitz e Horowitz (1993) obtiveram uma redução do pico de alta temperatura através de “métodos especiais de controle dos parâmetros de preparação do material”. O material resultante tem uma sensibilidade menor que os obtidos pelo método de preparação normal (sensibilidade relativa ao TLD-100 igual a 17), mas com um sinal residual total em torno de 0,5 a 1%.

Nos experimentos descritos anteriormente (ver cap. 3), observou-se uma variação nas alturas relativas dos picos de alta temperatura, com os mesmos compostos, concentração dos dopantes e técnica de preparação do material.

Nos experimentos descritos no cap. 3 obteve-se um material (Exp.13) com uma leitura residual total da ordem de 1,4 % para 10 mGy. Sua curva de emissão (até 400° C) mostra um pico de alta temperatura menor que o dos outros materiais obtidos. Esta variação e otimização foi atribuída à taxa de resfriamento do material na cristalização, parâmetro que não é mencionado pelos autores citados. Há referências a resfriamentos do tipo lento ou rápido, de acordo com a concentração de cobre utilizada, com a obtenção de materiais com as mesmas características finais. Entretanto, não há referências às variações das taxas de resfriamento, dentro do mesmo tipo (lento ou rápido) utilizado.

#### **4.9 - Dependência da resposta com a energia da radiação**

Os detectores, em maior ou menor grau, apresentam uma resposta à determinada grandeza, variável em relação a energia da radiação incidente. O conjunto de detectores, filtros e invólucro, denominado dosímetro, deve ser capaz de determinar esta energia para que a devida correção seja feita na determinação do valor numérico da grandeza, ou fazer com que a resposta passe a ser independente da energia. Os métodos geralmente aplicados para corrigir a resposta são:

- Método de análise de filtros ou das razões, no qual determina-se uma energia média através da análise dos quocientes das respostas dos detectores sob diferentes filtros;

- Método de compensação, no qual tenta-se obter, por combinação linear das respostas do detector sob diferentes filtros (determinação de coeficientes de ponderação das respostas), uma resposta aproximadamente independente da energia;

- Método de combinação de filtros, no qual tenta-se obter os coeficientes necessários à combinação das respostas dos detectores (como no método anterior), através de razões entre as áreas de filtros combinados, colocados na frente de cada detector (Will, 1990).

O primeiro passo no projeto de um dosímetro (para fótons), é conhecer a resposta do detector em relação a energia dos fótons para a grandeza que será utilizada.

O requisito das normas IEC-1066 e CASMIE/IRD para detectores é determinar esta resposta para kerma no ar, que deverá ser corrigida pelo dosímetro e algoritmo por um dos métodos citados.

Entretanto, como os detectores de LiF têm um número atômico efetivo relativamente baixo, sua resposta em relação a kerma ou Exposição não deve exceder os limites requeridos para o dosímetro completo, ou seja, o próprio detector já é relativamente pouco dependente da energia da radiação para estas grandezas. Consequentemente, o projeto do suporte e filtros que compõem o dosímetro pode ser simplificado. Reside neste ponto uma vantagem na utilização deste tipo de detector. Esta avaliação da resposta normalmente é feita em relação à resposta para a energia do Cobalto-60 ou Cs-137.

**Requisito (norma CASMIE/IRD):**

Energias de teste (uma em cada faixa):

Grupo 1: intervalo de 20-25 keV;

Grupo 2: intervalo de 30-40 keV ;

Grupo 3: intervalo de 80-100 keV;

Grupo 4:  $^{137}\text{Cs}$  ou  $^{60}\text{Co}$ .

Determinar o valor avaliado médio  $\bar{E}_i$  e  $s_i$  para cada grupo.

$$0,7 \leq \frac{\bar{E}_i}{E_A} \pm 1_i \leq 1,3$$

### Resultados:

Os resultados são mostrados na TAB. 21

As energias usadas foram: 48 keV; 118 keV e 662 keV.

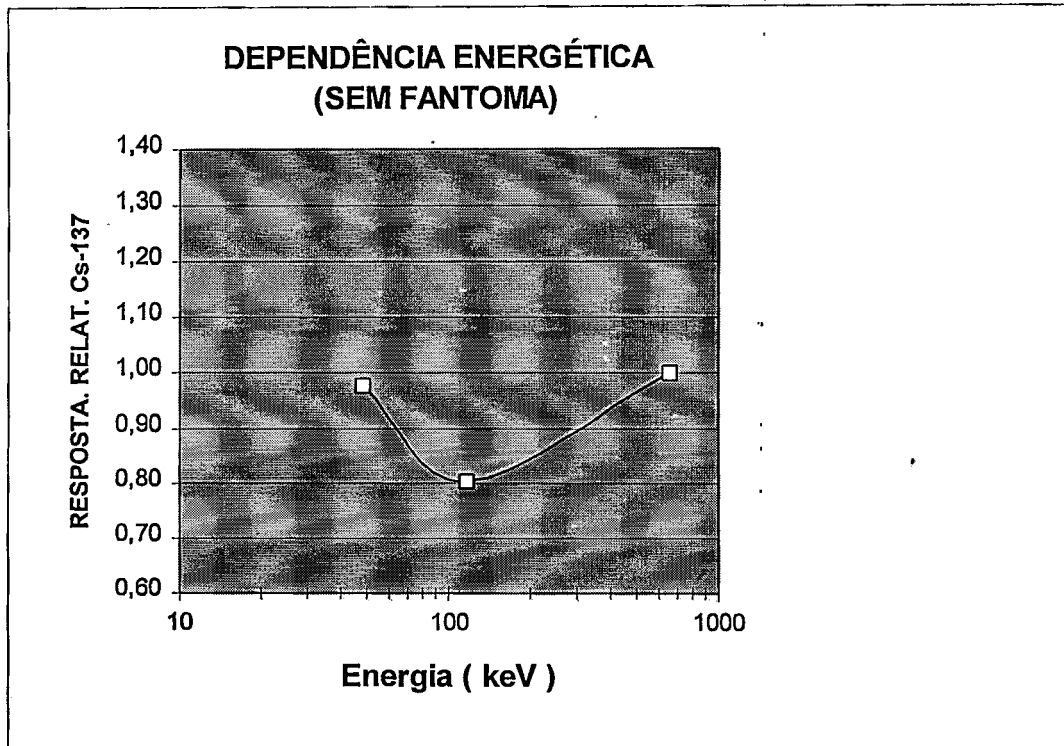
TABELA 21: Razões entre respostas do detector para diferentes energias.

Energia (keV)	$E_{med}$ (mGy)	s ( $\mu$ Gy)	$I^*$	$\frac{\overline{E}_i}{\overline{E}_4} - I$	$\frac{\overline{E}_i}{\overline{E}_4} + I$
48	8,64	107	0,025	0,95	1,0
118	7,11	92	0,021	0,78	0,82
662	8,85	147	-	-	-

\*- 95% confiança

\*\* -  $\overline{E}_4$  se refere a dose média avaliada para 662 keV.

O GRAF. 8 mostra a dependência da resposta para kerma no ar .



GRAF. 8: Variação da resposta do detector de LiF:Mg,Cu,P relativa à energia do Cs<sup>137</sup>, irradiação livre no ar.

#### 4. 10 - Influência do fantoma

##### Requisito (norma CASMIE/IRD):

Irradiar os dosímetros sobre um fantoma com a dose de 10 mSv e energia efetiva de 60 keV.

$$0,7 \leq \frac{\bar{E} \pm I}{C} \leq 1,3$$

Onde:  $\bar{E}$  é a dose média avaliada.

$C$  é o valor convencional verdadeiro

$I$  é a meia largura do intervalo de confiança

Enquanto as grandezas operacionais definidas nas ICRU N<sup>o</sup> 39 e 47 (ver anexo) não forem formalmente adotadas no sistema metrológico brasileiro, o CASMIE/IRD adotou o conceito de "Dose Individual,  $H_x$ , que é por definição, a grandeza operacional para fótons obtida quando multiplica-se o valor avaliado pelo detector, calibrado em exposição ou kerma no ar, pelo fator

$f = 0,01 \text{ Sv/R}$  (38,76 Sv.kg/C), para exposição, ou  $f = 1,14 \text{ Sv/Gy}$ , para kerma no ar."

##### Resultados:

Os resultados são mostrados na TAB. 22 para uma irradiação com a energia efetiva de 48 keV.

TABELA 22: Influência da presença do fantoma na resposta do detector

$\bar{E}$ (mSv)	s(mSv)	I*(mSv)	$(\bar{E} + I)/C$	$(\bar{E} - I)/C$
13,40	0,50	0,62	1,40	1,28

\* - 95% de confiança

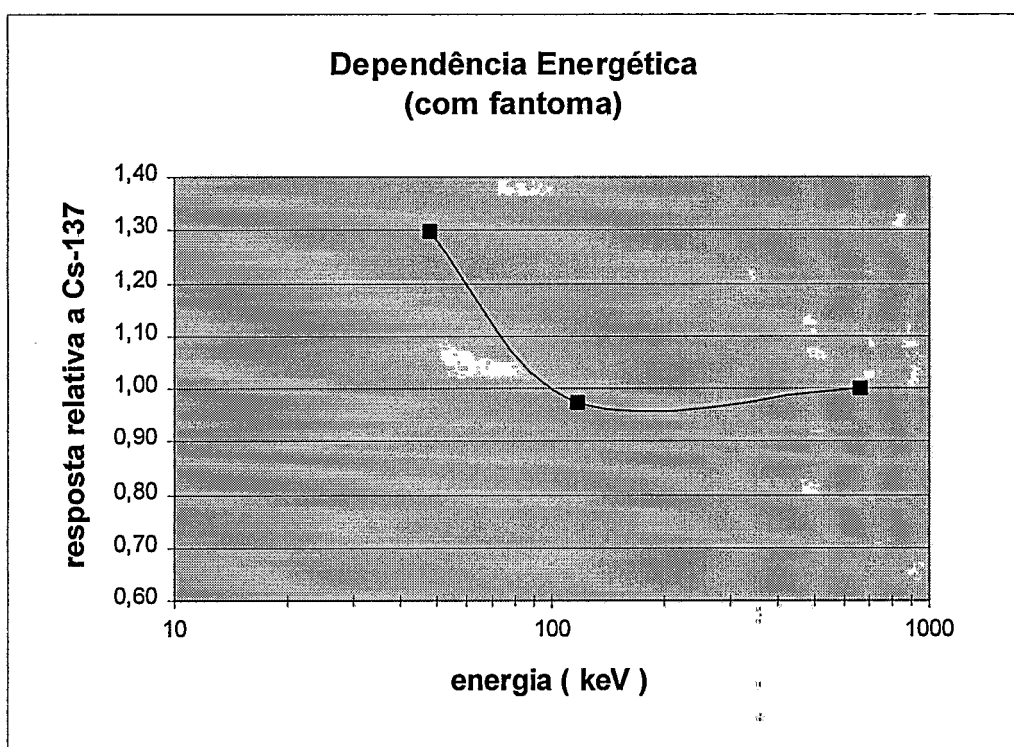
O GRAF. 9 mostra a variação da resposta do detector para a grandeza Dose Individual ( $H_x$ ), na presença do fantoma, relativa à energia de 662 keV.

Alberts et al. (1995) comentam a utilização de  $H_x$  (photon dose equivalent), cuja definição é a mesma da Dose Individual  $H_x$  (definida acima). Segundo os autores, dosímetros de área ou dosímetros pessoais usam a mesma grandeza  $H_x$ . Ambos são calibrados livres no ar. Dosímetros de área medem  $H_x$  livre no ar. Em contraste, medidas com um dosímetro pessoal



são feitas em um campo de radiação no qual parte do feixe primário incidente no corpo é espalhado ou absorvido. Devido a estas diferentes condições, medidas feitas no mesmo campo de radiação primária fornecem diferentes valores, embora tanto a dose de área quanto a dose pessoal sejam medidas como “photon dose equivalent”. Devido ao espalhamento da radiação pelo corpo, diferenças entre as medidas dos dois tipos de dosímetros podem exceder o fator 1,5.

Se no teste acima considerar-se como valor convencional verdadeiro, C, o valor da dose livre no ar, Hx, multiplicado pelo fator de retroespalhamento no fantoma, B (B = 1,73 para 48 keV, espectro estreito, para um fantoma de 30x30x15 cm de PMMA)<sup>2</sup>, obtém-se uma dose na superfície do fantoma C = 17,3 mSv. Os resultados para esta situação são mostrados na TAB. 23 abaixo.



GRAF. 9: Variação da resposta do detector de LiF:Mg,Cu,P relativa à energia do Cs<sup>137</sup>, irradiação na presença de um fantoma.

TABELA 23: Influência da presença do fantoma na resposta do detector

$\bar{E}$ (mSv)	s(mSv)	I*(mSv)	$(\bar{E} + I)/C$	$(\bar{E} - I)/C$
13,40	0,50	0,62	0,81	0,74

\* - 95% de confiança

<sup>2</sup> - PMMA- polimetilmetacrilato.

#### 4. 11 - Estabilidade do detector

A verificação da estabilidade sob diferentes condições climáticas é aplicável ao dosímetro. Este teste foi realizado na condição de armazenagem sob condições ambientais estimadas (temperatura máxima ~25 °C e umidade relativa do ar ~ 60%).

##### Requisito (IEC 1066) :

Para classes P<sub>0</sub> e E<sub>n</sub>, os valores avaliados dos detectores irradiados, tanto no começo quanto no final do período de estocagem, não devem diferir do valor convencional avaliado por mais que 5% para 30 dias e 10% para 90 dias.

$$0,95 \leq \frac{\bar{E} \pm I}{C} \leq 1,05 \quad (30 \text{ dias}) \quad e \quad 0,90 \leq \frac{\bar{E} \pm I}{C} \leq 1,10 \quad (90 \text{ dias})$$

Onde:  $\bar{E}$  é a dose média avaliada

$C$  é o valor convencional verdadeiro

$I$  é a meia largura do intervalo de confiança de 95%.

Para a norma CASMIE/IRD a variação aceita é de 10% (30 dias) e 15% (90 dias).

**Resultados:** os resultados são mostrados na TAB. 24.

TABELA 24: Estabilidade do detector

tempo	$\bar{E}$ (mGy)	s (mGy)	I (mGy)	$(\bar{E} - I)/C$	$(\bar{E} + I)/C$
24 horas (1ª parte)	10,83	0,27	0,42	1,04	1,05
30 dias (1ª parte)	10,39	0,15	0,37	1,00	1,08
24 horas (2ª parte)	10,18	0,60	1,50	0,87	1,17
90 dias (2ª parte)	10,12	0,20	0,50	0,96	1,06

A estabilidade do detector, está dentro dos limites aceitos pela norma CASMIE/IRD, com exceção dos detectores irradiados 24 horas antes (limite superior do intervalo da média), na segunda parte do teste. Os resultados atendem também os requisitos da norma IEC 1066, com

as exceções do limite superior do intervalo da média dos detectores estocados por 30 dias (1,08) e dos irradiados 24 horas antes na segunda parte do teste (0,87 e 1,17).

A observação dos resultados, sobretudo no tempo de 24 horas, indica uma provável influência de erros de calibração e de amostragem (15 mg) na leitura dos detectores, maiores que os erros de perda de sinal (fading) devido a sua estocagem.

Não obstante, como a perda de sinal se dá principalmente pelo decaimento dos picos 1, 2 e 3, a utilização de programas de deconvolução (ver cap. 1) na avaliação da dose podem restringir a leitura ao pico principal. Podem ser utilizados também tratamentos térmicos para eliminação destes picos. A FIG. 22 mostra as curvas de emissão termoluminescente registradas no teste de estabilidade e a curva de um detector que recebeu um tratamento térmico de 10 min./100 °C antes da leitura.

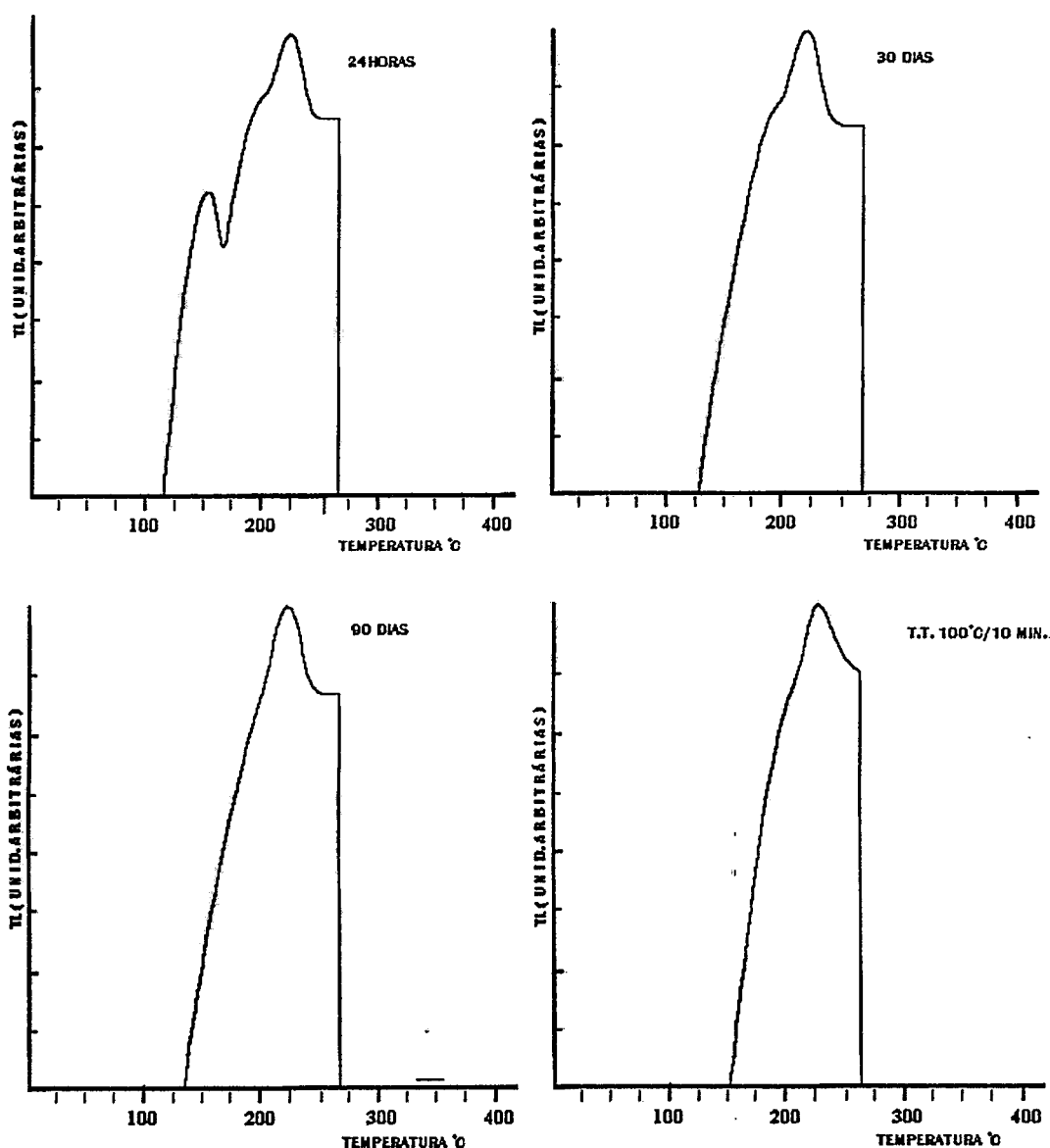


FIGURA 22: Curvas de emissão termoluminescente do LiF:Mg,Cu,P. 24 horas após irradiação, após 30 dias, 90 dias e tratamento térmico pós-irradiação.(exp13).

#### 4. 12 - Discussão

Os testes realizados demonstram a potencialidade do LiF:Mg,Cu,P como detector para radiações gama e X. Um dosímetro que utilize este detector não deve requerer uma filtração e algoritmo complexos para obter uma resposta independente da energia, seja para a grandeza operacional  $H_x$ , seja para as grandezas operacionais definidas nas ICRU N<sup>o</sup> 39 e 47 (ver anexo).

Novos testes com temperaturas máximas de leitura devem ser realizados para acumular dados sobre a variação de sensibilidade e, possivelmente, uma temperatura abaixo de 270 °C deve ser utilizada por segurança.

O teste de estabilidade sob diferentes condições climáticas deve também ser repetido (e estendido para armazenamento em diferentes temperaturas e umidades), com maior número de amostras e maior precisão nas irradiações.

## Conclusão

Utilizando equipamento já existente no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, foi possível realizar experimentos de produção de  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$ . Nestes experimentos foi desenvolvida uma técnica de produção e foram estabelecidos parâmetros básicos para obtenção de um material com as características desejadas.

Dentre os parâmetros analisados, observou-se que a utilização de uma determinada concentração de dopantes, supostamente excessiva, deixou de ser um parâmetro crítico na obtenção de alta sensibilidade. Nas condições em que os experimentos foram realizados, este parâmetro crítico foi identificado como sendo a taxa de resfriamento na cristalização do material, sem impedimento, entretanto, de uma futura otimização desta concentração.

A necessidade da presença de oxigênio no estágio de fusão para a criação da termoluminescência, conforme trabalho importante na área, não foi verificada. Observe-se, entretanto, que nos melhores resultados obtidos, o material foi exposto ao ar antes de solidificar-se.

Através dos registros de temperaturas no resfriamento, verificou-se que a sensibilidade obtida foi extremamente dependente de pequenas variações devidas às dificuldades na retirada do cadinho do forno. A produção de partidas de materiais com características semelhantes requer uma reformulação desta montagem.

Os testes de caracterização do  $\text{LiF:Mg,Cu,P}$  produzido demonstraram que este preenche os requisitos para ser utilizado em dosimetria pessoal e ambiental para radiações gama e X. Em alguns deles observou-se uma resposta além da requerida, como é o caso do limite inferior de detecção. Alguns testes devem ser refeitos como é o caso da perda de sinal com o tempo de estocagem. Outros devem ser completados como a dependência da resposta com a energia da radiação, que deve ser estendido para energias mais baixas e o teste de linearidade, que deve ser estendido para altas doses.

O requisito de reprodutibilidade foi atendido, mas verificou-se uma perda gradual de sensibilidade para leituras feitas até a temperatura máxima de  $270^{\circ}\text{C}$ , confirmando uma característica descrita por vários autores. Esta temperatura ( $270^{\circ}\text{C}$ ) é considerada um limite máximo para este material. Este fenômeno não é ainda entendido completamente, mas deve ser visto como um estágio no desenvolvimento deste material, que de modo algum impede a sua utilização. Relatos de tratamentos térmicos de estabilização e preparações especiais já

demonstraram possibilidades de eliminar-se o pico de alta temperatura responsável por esta variação.

A possível ocorrência de diminuição de sensibilidade, por ser conhecida, pode ser contornada pela recalibração do detector periodicamente, procedimento necessário e corriqueiro na utilização de qualquer detector. Como o pico de alta temperatura diminui, existe uma tendência de estabilização, fato também relatado por vários autores. Testes para seleção da temperatura máxima de leitura entre 240 e 270 °C, devem ser repetidos para materiais com sensibilidade mais alta. A continuação dos ciclos de irradiação e leituras no material usado nestes testes fornecerão mais dados a este respeito.

Se neste trabalho demonstrou-se a possibilidade de obter-se um detector com qualidades desejáveis na dosimetria com recursos simples, é possível afirmar-se que ele abre muitas possibilidades de investigações, quer sejam de aprimoramento das várias fases de produção quer sejam das possíveis aplicações. Em certo sentido este foi um dos objetivos deste trabalho. Dentre estes possíveis aprimoramentos, alguns deles já mencionados, pode-se citar: otimizar os parâmetros e desenvolver a técnica de produção do material; investigar e determinar os procedimentos de utilização; determinar parâmetros da estrutura cristalina e armadilhas; projetar suportes para dosimetria ambiental e pessoal e investigar parâmetros para obtenção de pastilhas e sinterização.

## ANEXO

### GRANDEZAS, UNIDADES E CALIBRAÇÃO

#### 1. 1- Introdução

Dosímetros<sup>1</sup> termoluminescentes são largamente utilizados para dosimetria pessoal e ambiental. A adequação de cada um, ou a resposta a uma determinada grandeza utilizada, depende de vários fatores:

- tipo de material termoluminescente (composto principal e dopante): determina as características gerais do dosímetro como a sensibilidade, a estabilidade e a dependência da resposta com a energia da radiação ( que pode ser corrigida pelo suporte).

- forma do detector (sensor): os detectores podem ser fabricados em diversas formas como discos, cilindros, dispersos em adesivos termoplásticos ou mesmo em pó encapsulado. As formas são adaptadas principalmente à finalidade e aos processos de leitura. Na calibração com relação a uma determinada grandeza, a forma influencia a resposta angular (1. 2. 3. 2).

- dimensões do detector: as dimensões estão relacionadas aos processos de leitura (transmissão de calor e da luz) e ao tipo de aplicação, como por exemplo, a utilização de detectores de pequena espessura para dosimetria de radiação Beta.

- suporte do detector: os filtros do suporte permitem a correção da resposta espectral do detector e a necessária atenuação, simulando uma profundidade no corpo, requerida para determinadas grandezas.

- procedimentos de utilização : tipo e reprodutibilidade de tratamentos térmicos, resfriamento e manuseio são fatores entre outros que influenciam a resposta do detector.

A avaliação de determinada grandeza inclui ainda as condições de calibração: tipos e composições de fantasmas; as radiações de referência utilizadas; a rastreabilidade aos padrões primários; os fatores de conversão utilizados e do algoritmo de avaliação.

Assim como as grandezas, que vêm sendo alteradas e desenvolvidas com o tempo, procura-se adaptar os dosímetros para que se possa medi-las convenientemente.

---

<sup>1</sup> - Dosímetro: conjunto formado por um ou mais detectores, um suporte que pode ou não ter filtros metálicos ou plásticos, prendedores, identificação etc (ver cap. 4).

## 1. 2 - Grandezas e unidades

A radiação ionizante à qual os indivíduos estão expostos, principalmente em decorrência de seu trabalho, precisa ser quantificada para os propósitos de planejamento e atuação da proteção radiológica e cumprimento das normas regulatórias.

O progresso no conhecimento das interações dos diversos tipos de radiações com a matéria, dos efeitos biológicos bem como a crescente disponibilidade de cálculos computacionais (cálculos de transporte de radiação), tem resultado no desenvolvimento de novos conceitos e alterações nas grandezas utilizadas.

A função de cada uma destas grandezas tem sido também melhor definida, havendo já implícita na definição uma restrição à sua utilização em outro papel (Harvey e Portal, 1994). Basicamente, estão divididas em três grupos: grandezas limites, grandezas primárias e grandezas operacionais.

### 1. 2. 1 - Grandezas limites

As grandezas limites são aquelas definidas pela ICRP cuja função é dar uma indicação do risco para o homem exposto às radiações ionizantes, relacionando-o a um valor (Dose) (Dietze e Menzel, 1994).

Uma evolução importante na concepção destas grandezas aparece na ICRP26 (1977). A filosofia de radioproteção anterior era baseada na grandeza *Dose Equivalente*, que procurava limitar a dose equivalente para o órgão crítico, ou seja, órgão considerado de maior importância em face da distribuição da dose recebida, de sua radiosensibilidade e de sua indispensabilidade.

Em seu lugar aparece um novo conceito, *Dose Equivalente Efetiva*, uma grandeza para a dose no corpo, que leva em consideração o risco total atribuível à exposição de todos os tecidos ou órgãos irradiados. Imaginando que um tecido T receba uma *Dose Equivalente*  $H_T$  e sendo  $w_T$  um fator de ponderação que representa a razão entre o risco do efeito estocástico<sup>2</sup> decorrente da irradiação deste tecido e o risco de efeito estocástico decorrente da irradiação uniforme do *corpo inteiro*, a *Dose Equivalente Efetiva* correspondente à irradiação homogênea do corpo inteiro ou irradiação parcial será:

$$H_E = \sum H_T w_T \quad (\text{Dose Equivalente Efetiva})$$

sendo  $w_T$ , o fator de ponderação para tecido ou órgão ( seis valores tabelados na ICRP26 ).

e

---

<sup>2</sup> -Os efeitos estocásticos são aqueles cuja ocorrência só pode ser definida em termos de probabilidade, sendo sua gravidade independente da dose recebida. Como exemplos, os defeitos genéticos e diversos tipos de câncer radio-induzidos.

Os efeitos não estocásticos são aqueles que se caracterizam por uma gradação em sua intensidade em função da dose recebida. Como exemplo, cataratas radio-induzidas, dermatites e redução de células da medula óssea (Wakabayashi, 1985).



$$H_T = Q D_T \quad (\text{dose equivalente média em um órgão ou tecido})$$

sendo  $Q$  o fator de qualidade da radiação, relacionado à efetividade biológica do tipo de radiação envolvida e  $D_T$  a dose absorvida no órgão ou tecido  $T$ .

A unidade, tanto para  $H_T$  quanto  $H_E$ , é  $J\ kg^{-1}$ , cujo nome especial é Sievert (Sv).

Outros princípios importantes são também desenvolvidos na ICRP26 tais como a necessária justificativa para a exposição de um indivíduo à radiação e a minimização possível desta exposição através da otimização da proteção radiológica.

Estes princípios refletem o reconhecimento da não existência de limiar para a ocorrência de efeitos estocásticos. Os limites não devem ser vistos como fronteira entre estar-se ou não em segurança e devem ser considerados fatores sociais e econômicos na quantificação do risco (TAB. 25).

TABELA 25: Limites Primários Anuais de Dose Equivalente (ICRP- 26 - adotados pela Norma 3.01 no Brasil)

Dose Equivalente	Trabalhador	Indivíduo do Público
Dose equivalente efetiva	50 mSv	1 mSv
Dose equivalente no órgão ou tecido	500 mSv	1 mSv/ $w_T$
Dose equivalente para pele	500 mSv	50 mSv
Dose equivalente para cristalino	150 mSv	50 mSv
Dose equivalente para extremidades	500 mSv	50 mSv

Em 1991, a ICRP em sua publicação N<sup>o</sup> 60, faz novas recomendações que incluem conceitos básicos e diretrizes de proteção radiológica.

As modificações mais importantes para a monitoração individual são:

**Novas definições das grandezas limites :**

- Dose Equivalente no órgão ou tecido,  $H_T$  :

A Dose Equivalente no órgão ou tecido  $T$  para um dado tipo e energia de radiação  $R$  incidente no corpo humano, é a dose absorvida média neste órgão ou tecido,  $D_{T,R}$ , multiplicada pelo fator de peso da radiação,  $w_R$ .

Para um órgão ou tecido irradiado com vários tipos de radiação:

$$H_T = \sum_R w_R D_{T,R}$$

O fator de ponderação para a radiação,  $w_R$ , é determinado pela característica da radiação incidente no corpo.

- Dose Efetiva,  $E$  :

“A Dose Efetiva é o somatório das Doses Equivalentes para órgãos ou tecidos, apropriadamente ponderadas”.

$$E = \sum_T H_T w_T$$

sendo  $w_T$ , o fator de ponderação para tecido ou órgão (doze valores tabelados na ICRP 60).

A unidade, para  $H_T$  e  $E$ , é  $J\ Kg^{-1}$ , cujo nome especial é Sievert (Sv).

### Novos limites para exposição ocupacional :

A comissão recomenda uma média anual de Dose Efetiva de 20,00 mSv, considerado um período de cinco anos para o cálculo da média. Em um único ano a Dose Efetiva não deve exceder a 50,00 mSv.

### 1. 2. 2 - Grandezas primárias

“As grandezas primárias são geralmente usadas na metrologia e na dosimetria em particular, sendo definidas sem considerar nenhum aspecto específico de proteção radiológica.” (Dietze e Menzel, 1994).

Devem ser mensuráveis (obtidas através de padrões primários) e ter definições que não mudam com o tempo. (Harvey e Portal, 1994).

São grandezas pontuais e devem descrever um campo de radiação, sua distribuição espectral e direcional (fluência) ou a transferência de energia para a matéria (kerma no ar ou dose absorvida no tecido) (Dietze e Menzel, 1994).

Grandezas primárias usadas para cada tipo de radiação<sup>3</sup> (Harvey e Portal, 1994):

- Fótons : Kerma no ar,  $K_a$

O kerma,  $K$ , (para qualquer meio) é definido como “ O quociente de  $dE_{tr}$  por  $dm$ , onde  $dE_{tr}$  é a soma das energias cinéticas iniciais de todas as partículas ionizantes carregadas liberadas pelas partículas ionizantes não carregadas numa massa  $dm$  do material”.

---

<sup>3</sup> - As grandezas mencionadas (exceto kerma) não são usadas exclusivamente para o tipo de radiação indicada.

$$K = dE_{tr} / dm$$

- Nêutrons : **Fluência,  $\phi$**

A fluência,  $\phi$ , é o quociente de  $dN$  por  $da$ , onde  $dN$  é o número de partículas incidentes numa esfera de seção reta de área  $da$ .

$$\phi = dN/da$$

Unidade :  $m^{-2}$ .

- Radiação Beta : **Dose absorvida no tecido, D**

A Dose Absorvida, D, é o quociente de  $d\epsilon$  /  $dm$ , onde  $d\epsilon$  é a energia média transferida pela radiação ionizante à matéria em um volume elementar  $dv$ , e  $dm = \rho dv$ , é a massa da matéria nesse volume de massa  $dm$ .

$$D = d\epsilon / dm$$

Unidade:  $Jkg^{-1}$ , cujo nome especial é Gray (Gy).

### 1. 2. 3 - Grandezas operacionais

Não sendo as grandezas limites diretamente mensuráveis (não é esta sua função) e as grandezas primárias medidas através de padrões primários, um outro tipo, denominadas grandezas operacionais, é definido para ser usado nas medições da prática de proteção radiológica tanto na monitoração de área quanto individual.

Sua função é realmente quantificar a irradiação de pessoas expostas, usualmente servindo como uma estimativa ou um limite superior para a grandeza limite.

A ICRU em seu relatório número 39 (ICRU 39, 1985), complementado pela ICRU 43 (1988) e ICRU 47 (1992), define novas grandezas a serem usadas com esta função, refletindo as recomendações e limites definidos na ICRP 26, e complementando para medições práticas, as recomendações dos relatórios ICRU 25 e ICRU 33 em relação ao uso do índice de dose absorvida e índice de dose equivalente.

Vários fatores foram considerados e várias propriedades, mencionadas a seguir, são desejáveis nas grandezas para uso em proteção radiológica:

- Ser unificada para todos os tipos de radiação;
- Ser aditiva com relação à radiação incidente de várias direções;
- Considerar a radiação espalhada pelo corpo (backscattering);
- Ser mensurável por um dosímetro usado no corpo;
- Permitir que os dosímetros sejam calibrados em termos da própria grandeza operacional;

-Permitir a avaliação da dose efetiva (ou dose equivalente efetiva) ou fornecer uma estimativa conservadora da mesma. (ICRU 39, 1985; Dietze e Menzel, 1994).

Nas definições destas grandezas são estipulados certas condições para o campo de radiação, derivados de situação real, onde estas condições do ponto de referência são estendidas para uma pequena região ( volume de interesse ) onde está o dosímetro.

Assim, no “campo expandido”, a fluência e sua distribuição angular e de energia tem o mesmo valor no volume de interesse.

No “campo alinhado e expandido” as condições são as mesmas do anterior mas a fluência é unidirecional.

### 1. 2. 3. 1- Monitoração ambiental ou de área :

A ICRU 39 define separadamente grandezas operacionais para monitoração ambiental ou de área e monitoração Individual.

A monitoração ambiental ou de área tem o propósito de estimar a dose equivalente que seria recebida por uma pessoa que estivesse no local (no ponto de referência). Tal tipo de medição é adequada para avaliações, otimizações e planejamento em termos de radioproteção.

- Dose Equivalente Ambiente,  $H^*(d)$  : apropriada para radiação fortemente penetrante, é definida como: a dose equivalente em um ponto de um campo de radiação, que seria produzida pelo campo alinhado e expandido correspondente, na profundidade  $d$  na esfera da ICRU, no raio na direção oposta à do campo de radiação considerado.

Unidade:  $Jkg^{-1}$  , cujo nome especial é sievert (Sv).

A profundidade recomendada para  $H^*(d)$  é 10 mm e  $H^*(d)$  pode ser escrita como  $H(10)$ . A dose equivalente que seria produzida neste caso é a Dose Equivalente Efetiva ou Dose Efetiva (ICRP 26 e ICRP60).

- Dose Equivalente Direcional,  $H'(d)$ : apropriada para radiação fracamente penetrante, é definida como: a dose equivalente em um ponto de um campo de radiação, que seria produzida pelo campo expandido correspondente, na profundidade  $d$  na esfera da ICRU, em um raio em uma direção especificada.

Unidade:  $Jkg^{-1}$  ,cujo nome especial é sievert (Sv).

A profundidade recomendada para  $H'(d)$  é 0,07 mm e  $H'(d)$  pode ser escrita como  $H'(0,07)$ . A dose equivalente que seria produzida neste caso seria a Dose Equivalente na pele, possivelmente a Dose Equivalente no cristalino e, em circunstâncias não usuais, em outros órgãos.

### 1.2.3.2 - Monitoração Individual :

As grandezas definidas para monitoração individual tem o propósito de avaliar diretamente a radiação recebida pelo indivíduo no campo de radiação, sendo portanto definidas no corpo humano, ao invés da esfera da ICRU, podendo ser medidas por um detector usado na superfície do corpo, recoberto com uma espessura apropriada de material tecido equivalente ou substituto.

- A Dose Equivalente Individual Penetrante,  $H_p(d)$ , apropriada para órgãos profundos irradiados por radiação fortemente penetrante, é definida como: a dose equivalente no tecido mole a uma profundidade  $d$  abaixo de um ponto especificado no corpo.

Unidade:  $Jkg^{-1}$ , nome especial Sievert (Sv).

- A Dose Equivalente Individual Superficial,  $H_s(d)$ , apropriada para órgãos superficiais, irradiados por radiação fracamente penetrante, é definida como: a dose equivalente no tecido mole a uma profundidade  $d$  abaixo de um ponto especificado no corpo.

Unidade:  $Jkg^{-1}$ , nome especial Sievert (Sv).

As profundidades recomendadas pela ICRU são 10mm para  $H_p$  e 0,07 mm para  $H_s$ , podendo estas serem escritas como  $H_p(10)$  e  $H_s(0,07)$  respectivamente.

Dosímetro medindo  $H_p(10)$ , usado num dado ponto na porção anterior do corpo pode ser relacionado com  $H_E$ . A dose  $H_s(0,07)$  fornecerá uma estimativa de dose equivalente na pele.

Ainda segundo a ICRU 39, na maioria das condições de exposição, a dose equivalente para o cristalino,  $H_s(3)$ , não será excedida se os limites para dose equivalente efetiva e dose equivalente para a pele não o forem. Somente será necessário avaliar  $H_s(3)$  quando houver dúvidas sobre qual dose é mais restritiva.

Na ICRU 47 (1992) são feitas algumas modificações nas grandezas :

A Dose Equivalente Direcional passa a ser definida "... na esfera da ICRU, à profundidade  $d$ , em um raio na direção especificada,  $\Omega$ .",  $H'(d,\Omega)$ . Qualquer referência à dose equivalente direcional deve mencionar a profundidade,  $d$ , e a direção  $\Omega$ .

As grandezas para monitoração individual, Dose Equivalente Individual, penetrante, e Dose Equivalente Individual, superficial, são combinadas na Dose Equivalente Pessoal,  $H_p(d)$ .

Na ICRU 39  $d$  foi definido como 10 mm para  $H^*(d)$  e  $H_p(d)$  e 0,07 mm para  $H'(d)$  e  $H_s(d)$ . Na ICRU 47,  $d$  recebe os valores de 0,07 mm, 3 mm e 10 mm para  $H^*(d)$ ,  $H'(d, \Omega)$  e  $H_p(d)$ .

### 1.3 - Coeficientes de conversão:

A relação entre os três tipos de grandezas é obtido através dos coeficientes de conversão. Assim, torna-se possível usar uma fonte de fótons calibrada em uma grandeza primária como kerma no ar, para calibrar um dosímetro a ser usado no corpo de um indivíduo e este ser avaliado em termos de  $H_p(d)$ . Esta dose, medida em  $H_p(d)$ , por sua vez pode fornecer uma estimativa de  $H_E$  ou  $E$ , também através de fatores de conversão.

Estes fatores são calculados e medidos e o "appendix A" da ICRU 47 fornece coeficientes de conversão das grandezas primárias (para fótons), kerma no ar e Exposição, para as grandezas operacionais (monitoração de área e individual).

### 1.4 - Calibração:

Como a grandeza dose equivalente pessoal,  $H_p$ , é definida no corpo, a calibração dos dosímetros em termos desta, deve, em geral, ser feita em um fantoma para que haja a contribuição da radiação que seria espalhada pelo corpo. Se a calibração é feita no ar, fatores de correção devem ser usados.

Os dosímetros devem ser calibrados em termos de dose equivalente pessoal para as profundidades de 7  $\text{mg.cm}^{-2}$  e 1000  $\text{mg.cm}^{-2}$ . Devem ser irradiados na superfície do fantoma em várias energias entre 15 KeV e 3 MeV. O valor convencional verdadeiro na grandeza desejada  $H_p(d)$ , é obtido multiplicando-se o valor em kerma no ar para fótons (por ex.) pelos fatores de conversão calculados para uma determinada energia da radiação e profundidade no fantoma. Para radiação gama e raios-x acima de 15 KeV, a grandeza a ser usada é  $H_p(10)$  e os fatores de correção são fornecidos pela tabela A4, pag. 26, ICRU 47.

O quociente do valor convencional verdadeiro na grandeza usada,  $H_p(d)$ , pela leitura do dosímetro,  $L$ , fornecerá o fator de calibração (para um tipo de radiação, energia e distribuição angular) para aplicação em rotina.

$$f_c = H_p(d) / L$$

O retroespalhamento fornecido pela esfera da ICRU é aceito como uma razoável aproximação daquele que acontecerá no corpo humano onde o dosímetro será usado. As dificuldades de utilização prática deste fantoma levaram à utilização de outros tipos de maior praticidade como o de PMMA (polymethylmethacrylate) (30x30x15cm), recomendado pela ICRU para efeito de se obter uniformidade nos procedimentos de calibração.

## Referências Bibliográficas

- ALBERTS, W. G. et al., New Dose Quantities in Radiation Protection. Braunschweig, Physikalish Technische Bundesanstalt, 1995, (PTB-Bericht Dos-23e).
- AZORÍN, J. et al., Dosimetric Characteristics of LiF:Mg,Cu,P TL Phosphor Prepared at ININ, México. Radiation Protection Dosimetry, v. 33, n. 1/4, p. 283-286, 1990.
- BACCI, C. et al., Comprehensive Study on LiF:Cu,Mg,P (GR-200 A). Radiation Protection Dosimetry, v. 47, n. 1/4, p. 215-118, 1993.
- CAI, G. G. et al., Beta Energy Dependence of LiF:Mg,Cu,P Thermoluminescent Films on Thickness of Sensitive Layer. Radiation Protection Dosimetry, v. 40, n. 1, p. 53-57, 1992.
- CAMERON, J. R. et al., Radiation Dosimeter Utilizing The Thermoluminescence of LiF, Science, 134, 233, 1961 apud HOROWITZ, Y. S., Ed., Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, v.1, 1984.
- COMITÊ DE AVALIAÇÃO DE SERVIÇOS DE MONITORAÇÃO INDIVIDUAL EXTERNA, Desempenho de Sistemas de Monitoração Individual - Critérios e Condições, Comissão Nacional de Energia Nuclear, Instituto de Radioproteção e Dosimetria, 1995, (CASMIE/IRD - 003.04/95).
- CHANDRA, B. et al., Annealing an Re-usability Characteristics of LiF (Mg,Cu,P) TLD Phosphor. Radiation Protection Dosimetry, v. 3, n. 3, p. 161-167, 1982.
- CHEN, R., Kinetics of Thermoluminescence Glow Peaks. In: HOROWITZ, Y. S., Ed., Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, v.1, p. 49-88, 1984.
- CHEN, R., Electrochem. Soc. 106, 1254-1259,1969 apud DELGADO, A. et al. Study of the Kinetics Parameters in LiF:Mg,Cu,P. Madrid, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, 1990, (CIEMAT- n. 717).
- DANIELS, F.; BOYD, C. A.; SAUNDERS, D. F., Thermoluminescence as a Research Tool, Science, 117, 343, 1953 apud HOROWITZ, Y. S., Ed., Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, v.1, 1984.
- DELGADO, A. et al., Study of the Kinetics Parameters in LiF:Mg,Cu,P. Madrid, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, 1990, (CIEMAT- n. 717).
- DELGADO, A., ROS, J. M. G. and MUÑIZ, J. L., Computerized Analysis of LiF GR-200 TL Signals: Application to Dose Measurements in the  $\mu$ Gy Range. Radiation Protection Dosimetry, vol. 60, n. 2, pp. 147-153. 1995.
- DIETZE, G.; MENZEL, H. G., Aspects of ICRP 60 and ICRU 47 Relevant to Individual Monitoring of External Exposure. Radiation Protection Dosimetry, vol. 54, n. 3/4, pp. 167-173. 1994.

- DRISCOLL, C. M. H. et al., The Characteristics of New LiF Preparations and Sensitized LiF, Radiation Protection Dosimetry, vol. 17, p. 367-371, 1986.
- FOWLER, J. F. and ATTIX, F. H., Solid State Dosimeters. In: ATTIX, F. H. and ROESCH, W. C., Eds., Radiation Dosimetry, New York, Academic Press, v. 2, p. 241-283, 1966.
- GARLICK, G. F. J.; GIBSON, A. F., The Electron Trap Mechanism of Luminescence in Sulphide and Silicate Phosphors, Pro. Phys. Soc., 60, 574, 1948 apud CHEN, R., Kinetics of Thermoluminescence Glow Peaks. In: HOROWITZ, Y. S., Ed., Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, v.1, p. 49-88, 1984.
- GINTER, R. J.; KIRK, R. D., J. Electrochem. Soc., 104, 365, 1957 apud MCKINLAY, A. F. Thermoluminescence Dosimetry. Bristol, Adam Hilger Ltd, 1982.
- GROSSWEINER, L. I., J. Appl. Phys. 24 (10), 1306-1307, 1953 apud DELGADO, A. et al., Study of the Kinetics Parameters in LiF:Mg,Cu,P. Madrid, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, 1990, (CIEMAT- n. 717).
- HALPERIN A.; BRANER, A. A., Phys. Rev., 117(2), p. 408-415, 1960 apud DELGADO, A. et al., Study of the Kinetics Parameters in LiF:Mg,Cu,P. Madrid, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, 1990, (CIEMAT- n. 717).
- HARVEY, J. R.; PORTAL, G.; Quantities in Radiation Protection, Functions and Roles. Radiation Protection Dosimetry, vol. 54, n. 3/4, p. 183-187, 1994.
- HOFMANN, M. W., Comparison of radioactivity with cathode rays and x-rays. Ann. Phys. Chem., 60, 269, 1897 apud ZANGARO, R. A., Etude et Application du Sulfate de Calcium en Cartographie de Radiation Ionisante. Montpellier; Universite des Sciences et Techniques du Languedoc, These (Doctorat), 1988.
- HOROWITZ, Y. S., Ed., Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, v.1, 1984.
- HOROWITZ, Y. S., Ed., Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, v.2, 1984.
- HOROWITZ, Y. S.; SHACHAR, B. B., Thermoluminescent LiF:Cu,Mg,P for Gamma Ray Dosimetry in Mixed Fast Neutron-Gamma Radiation Fields. Radiation Protection Dosimetry, vol. 23, n. 1/4, p. 401-404, 1988.
- HOROWITZ, A.; HOROWITZ, Y. S.; Characterization of LiF:Cu,Mg,P (GR-200) for Personnel Thermoluminescence Dosimetry. Radiation Protection Dosimetry, vol. 33, n. 1/4, p. 279-282, 1990a.
- HOROWITZ, A.; HOROWITZ, Y. S., Optimization of LiF:Cu,Mg,P for Radiation Protection Dosimetry. Radiation Protection Dosimetry, vol. 33, n. 1/4, p. 267-270, 1990b.
- HOROWITZ, A.; HOROWITZ, Y. S., Elimination of the Residual Signal in LiF:Cu,Mg,P. Radiation Protection Dosimetry, v. 40, n. 4, p. 265-267, 1992.



- HOROWITZ, A.; HOROWITZ, Y. S., Elimination of the High Temperature Glow Peak in LiF:Cu,Mg,P. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 47, n. 1/4, p. 69-72, 1993.
- HOROWITZ, Y. S., LiF:Mg,Ti Versus LiF:Mg,Cu,P: The Competition Heats Up. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 47, n. 1/4, p. 135-141, 1993.
- HOROWITZ, Y. S.; YOSSIAN, D., Computerised Glow Curve Deconvolution: Application to Thermoluminescence. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 60, n. 1, 1995.
- INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION; Recommendations of the International Commission on Radiological Protection, *Annals of the ICRP* 1, n. 3, Oxford, Pergamon Press, 1977. ICRP-26.
- INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION; Recommendations of the International Commission on Radiological Protection, *Annals of the ICRP* 21, n. 1/3, Oxford, Pergamon Press, 1991. ICRP-60.
- INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIATION UNITS AND MEASUREMENTS, Determination of Dose Equivalents Resulting from External Radiation Sources, Report 39, Bethesda, MD, 1985, ICRU-39.
- INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIATION UNITS AND MEASUREMENTS, Determination of Dose Equivalents Resulting from External Radiation Sources, Part 2, Report 43, Bethesda, MD, 1988, ICRU-43.
- INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIATION UNITS AND MEASUREMENTS, Measurements of Dose Equivalents from External Photon and Electron Radiations, Report 47, Bethesda, MD, 1992, ICRU-47.
- INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION, Thermoluminescence Dosimetry Systems for Personal and Environmental Monitoring, n. 1066, 1991, (IEC-1066).
- ILICH, B. M., *Soviet Phys. Solid State* 21(11), p. 1880-1882, 1979 apud DELGADO, A. et al., Study of the Kinetics Parameters in LiF:Mg,Cu,P. Madrid, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, 1990, (CIEMAT- n. 717).
- LUSHCHIK, Ch. B., *Soviet Phys. JETP* 3(3), p. 390-399, 1956 apud DELGADO, A. et al., Study of the Kinetics Parameters in LiF:Mg,Cu,P. Madrid, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, 1990, (CIEMAT- n. 717).
- MAHAJNA, S. et al., Kinetic Trapping Parameters in LiF:Mg,Cu,P Via 'Prompt' and 'Residual' Isothermal Decay. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 47, n. 1/4, p. 73-77, 1993.
- McKEEVER, S. W. S., Measurements of Emission Spectra During Thermoluminescence (TL) from LiF(Mg,Cu,P) TL Dosimeters. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, n. 24, p. 988-996, 1991.
- McKEEVER, S. W. S.; LEWANDOWSKI, A. C.; MARKEY, B. G., A New Look at Thermoluminescence Kinetics. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 47, n. 1/4, p. 9-16, 1993.
- McKEEVER, J.; WALTER, F. D.; McKEEVER, S. W. S. Properties of the Thermoluminescence Emission from LiF:Mg,Cu,P. *Nucl. Tracks Radiation. Meas.*, n.21, p. 179-183, 1993, apud HOROWITZ, Y. S.; YOSSIAN, D., Computerised Glow Curve

- Deconvolution: Application to Thermoluminescence. Radiation Protection Dosimetry*, v. 60, n. 1., 1995.
- McKEEVER, S. W. S.; *Thermoluminescence Dosimetry: Deterministic Unpredictability*, Editorial, *Radiation Protection Dosimetry*, v. 49, n. 4, p. 405-406, 1993.
- McKINLAY, A. F. *Thermoluminescence Dosimetry*. Bristol, Adam Hilger Ltd, 1981.
- NAKAGIMA, T. et al.; Development of a New Highly Sensitive LiF Thermoluminescence Dosimeter and Its Applications. *Nuclear Instruments and Methods*, n.157, p. 155-162, 1978.
- NIWA, Takeo et al.; Preparation of Single LiF TLD and Its Characteristics. *J. At. Energy Soc. Japan*, v. 34, n. 9, p. 869-878, 1992.
- OSTER, L.; HOROWITZ, A.; HOROWITZ, Y. S., Glow Curve Readout of LiF:Mg,Cu,P (GR-200) Chips at Maximum Temperatures Between 240°C and 280°C: Elimination of the Residual Signal. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 49, n. 4, p. 407-411, 1993.
- PRADHAN, A. S., Influence of Heating Rate on TL Response of LiF TLD-700, LiF:Mg,Cu,P and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 58, n. 3, p. 205-209, 1995.
- RANDALL, J. T.; WILKINS, M. H. F., The Phosphorescence of Various Solids, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 184, 347, 1945 apud CHEN, R., Kinetics of Thermoluminescence Glow Peaks. In: Horowitz, Y. S., Ed., *Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry*, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, v.1, p. 49-88, 1984.
- RANDALL, J. T.; WILKINS, M. H. F., Phosphorescence and Electron Traps. I. The Study of Trap Distribution, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 184, 366, 1945 apud CHEN, R., Kinetics of Thermoluminescence Glow Peaks. In: Horowitz, Y. S., Ed., *Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry*, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, v.1, p. 49-88, 1984.
- RANDALL, J. T.; WILKINS, M. H. F., Phosphorescence and Electron Traps. II. The Interpretation of Long Period Phosphorescence, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 184, 390, 1945 apud CHEN, R., Kinetics of Thermoluminescence Glow Peaks. In: Horowitz, Y. S., Ed., *Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry*, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, v.1, p. 49-88, 1984.
- SIEBERT, B. R. L., Radiation Quantities: Their Inter-Relationship. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 54, n. 3/4, p. 193 -202, 1994.
- SUN, F. et al., X Ray Diffraction and ESR Studies on LiF:Mg,Cu,P Phosphor. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 51, n. 3, p. 183-189, 1994.
- URBACH, F., Storage and Release of Light by Phosphors, John Wiley & Sons, New York, 1948, 115 apud CHEN, R., Kinetics of Thermoluminescence Glow Peaks. In: Horowitz, Y. S., Ed., *Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry*, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, v.1, p. 49-88, 1984.
- ZANGARO, R. A. , Etude et Application du Sulfate de Calcium en Cartographie de Radiation Ionisante. Montpellier; Universite des Sciences et Techniques du Languedoc, These (Doctorat), 1988.

- WANG, S., The Dependence of Thermoluminescence Response and Glow Curve Structure of LiF(Mg,Cu,P) TL Materials on Mg,Cu,P Dopants Concentration. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 25, n. 2, p. 133-136, 1988.
- WANG, S., Influence of Various Compounds of Phosphorus Dopants on Dosimetric Characteristics of LiF:Mg,Cu,P Thermoluminescence Materials. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 47, n. 1/4, p. 219-221, 1993.
- WANG, S. et al., Newly Developed Highly Sensitive LiF (Mg,Cu,P) TL Chips With High Signal-To-Noise Ratio. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 14, n. 3, p. 223-227, 1986.
- WANG, S. et al., A New TL Detector Developed for Multiple Applications. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 47, n. 1/4, p. 223-225, 1993.
- WANG, S. T.; CAI, G. G., LiF:Mg,Cu,P Detectors With Adjustable Energy Responses. *J. Phys. D:Appl. Phys.* n. 24, p. 2072-2075, 1991.
- WANG, Z. et al., Application of Thermoluminescence Dosimetry in the Exploration for Oil and Gas Using Chinese GR-200 LiF (Mg,Cu,P) TLD. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 47, n. 1/4, p. 323 -326, 1993.
- WAKABAYASHI, T., Estimativa de Dose Equivalente Efetiva a Partir de Irradiações Externas, Belo Horizonte, Escola de Engenharia da UFMG, 1985. Dissertação (Mestrado) em Ciências e Técnicas Nucleares.
- WIEDMANN et al., Ueber Luminescenz, *Ann. Phys. Chem. Neue Folge*, 54, 604, 1895 apud Horowitz, Y. S., *Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry*, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, v.1, 1984.
- WILL, W., Comparison of Evaluation Methods for LiF Thermoluminescence Dosimeters for Measuring Photon Individual Dose Equivalents. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 34, n. 1/4, p. 107 - 110, 1990.
- WU, D. K.; SUN, F. Y.; DAI, H. C., A High Sensitivity LiF Thermoluminescent Dosimeter - LiF (Mg,Cu,P). *Health Physics*, v. 46, n. 5, p. 1063 -1067, 1984.
- ZHA, Z. et al., Preparation and Characteristics of LiF:Mg,Cu,P Thermoluminescent Material. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 47, n. 1/4, p. 111-118, 1993.
- ZHA, Z. et al., Measurement of Extremely Low Level Dose With LiF (Mg,Cu,P) TL Chips. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 17, p. 415 -418, 1986.