

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares
Departamento de Engenharia Nuclear

Desenvolvimento e caracterização de cristais de K_2GdF_5 , $LaAlO_3$ e Al_2O_3 para aplicação em dosimetria das radiações e imagens digitais termoluminescentes para campos de radiação de nêutrons, ultravioleta, X e gama.

Edna Carla da Silva Batista

BELO HORIZONTE
Junho de 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares
Departamento de Engenharia Nuclear

Desenvolvimento e caracterização de cristais de K_2GdF_5 , $LaAlO_3$ e Al_2O_3 para aplicação em dosimetria das radiações e imagens digitais termoluminescentes para campos de radiação de nêutrons, ultravioleta, X e gama.

Tese apresentada ao Departamento de Engenharia Nuclear do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências e Técnicas Nucleares.

Área de Concentração: Ciência das Radiações
Orientador: Prof. Dr. Luiz Oliveira de Faria

BELO HORIZONTE

Junho de 2014

B333d

Batista, Edna Carla da Silva.

Desenvolvimento e caracterização de cristais de K_2GdF_5 , $LaAlO_3$ e Al_2O_3 para aplicação em dosimetria das radiações e imagens digitais termoluminescentes para campos de radiação de nêutrons, ultravioleta, X e gama [manuscrito] / Edna Carla da Silva Batista. – 2014.
112 f., enc.: il.

Orientador: Luiz Oliveira de Faria.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais,
Escola de Engenharia.

Anexos: f. 82-90.

Bibliografia: f. 91-95.

1. Engenharia nuclear - Teses. 2. Radiação - Dosimetria - Teses.
3. Termoluminescência - Teses. I. Faria, Luiz Oliveira de. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 621.039(043)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu pai que esteja onde estiver estará sempre torcendo e acreditando em mim e à minha mãe, exemplo de amor, dedicação, força e vitória.

“O futuro pertence àqueles que acreditam na
beleza de seus sonhos” (Eleanor Roosevelt)

AGRADECIMENTOS

A Deus, minha fonte de inspiração eterna.

Ao Dr. Luiz Oliveira de Faria por seu profissionalismo ao confiar em meu trabalho e por sua orientação, zelo, incentivo, apoio e amizade.

Aos professores e aos demais funcionários do Departamento de Engenharia Nuclear da UFMG por contribuir pela minha formação acadêmica.

Ao Dr. Eudice Correia Vilela por contribuir na realização dos experimentos com nêutrons.

Ao Dr. Nicholas M Khaidukov por fornecer os cristais de K_2GdF_5 , $LaAlO_3$ desenvolver parte deste trabalho de tese.

Ao Dr. Wilmar Ferreira Barbosa por possibilitar a síntese da alumina e apoiar na execução deste trabalho.

Aos servidores e funcionários do CDTN por contribuírem com suas experiências para a realização deste projeto.

A CAPES pela bolsa de estudos, ao CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

Ao meu esposo, Rodrigo da Silva Batista pelo amor, incentivo, apoio e presença durante todo o período de realização deste trabalho.

À minha família, em especial à minha mãe pelo amor incondicional, educação e incentivo e a minha irmã por sempre estarem presentes.

Aos amigos do Departamento de Engenharia Nuclear e aos do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear pelo apoio, companheirismo e amizade.

Aos meus amigos eternos que sempre posso contar em minha vida.

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidos e caracterizados materiais termoluminescentes (TL) para serem aplicados em dosimetria para campos de radiação X, gama, nêutron e ultravioleta. Para raios X e gama, policristais micro e nanoparticulados de óxido de alumínio (Al_2O_3) na fase alfa foram dopados com diferentes porcentagens de carbono e sinterizados nas temperaturas de 1700 °C, 1745 °C e 1770 °C. Amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopadas com 1,0% e 5,0% de carbono e sinterizados a 1745°C apresentaram excelentes respostas termoluminescentes para dose gama relacionadas à sua reprodutibilidade e linearidade. Monocristais de K_2GdF_5 dopados com 0,2, 1,0, 5,0 e 10,0% de íons trivalentes opticamente ativos de Dy^{3+} foram crescidos pelo método hidrotérmico e caracterizados para campos de nêutrons térmicos. O $\text{K}_2\text{Gd}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{F}_5$ apresentou uma resposta TL para nêutrons térmicos (15700 u.a.) bastante superior à resposta TL obtida em trabalhos anteriores para nêutrons rápidos (707 u.a.) e radiação gama (15 u.a.). Os picos de emissão TL principais são centrados em 230°C para nêutrons térmicos e 215 °C para nêutrons rápidos. Este bom resultado é atribuído à alta seção de choque de captura para nêutrons térmicos do gadolínio para nêutrons dos isótopos ^{155}Gd e ^{157}Gd , presentes nas quantidades de 14,7% e 15,7% no Gadolínio natural. Monocristais de LaAlO_3 não dopados e dopados com 1,0 e 5,0% de Ce^{3+} e co-dopados com 5,0% de Ce^{3+} e 1,0% de Dy^{3+} foram caracterizados para utilização em campos de radiação ultravioleta. O LaAlO_3 co-dopado com 5,0% de Ce^{3+} e 1,0% de Dy^{3+} e sensibilizados com $147,6\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ de radiação UV apresentou alta sensibilidade TL, com picos de emissão em 125,7 °C, 151,2°C, 213,1 °C e 287,2 °C. A possibilidade de estes três materiais serem utilizados em radiografia digital foi avaliada para os campos de radiação X, gama, UV e de nêutrons. Filmes produzidos utilizando alumina microparticulada dopada com 1% e 5% de carbono apresentaram imagens com boa resolução e profundidade para campos de raios X. O aluminato de lantânio co-dopado com Cério e Disprósio foi utilizado para a fabricação de filmes sensibilizados pela radiação ultravioleta. Obtivemos imagens com boa resolução TL. Para neutrografia, o filme TL produzido com o K_2GdF_5 dopado com 5% de Dy^{3+} foi irradiado com nêutrons térmicos. A dose de 10 mSv não foi suficiente para sensibiliza-lo. Entretanto, depois de irradiado com dose de 50 Gy de radiação gama, foi possível obter uma imagem TL de resolução não satisfatória. Tendo em vista a altíssima resposta TL deste material para nêutrons térmicos, quando comparados à resposta para radiação gama, podemos inferir que, para doses maiores de nêutrons térmicos, o

K_2GdF_5 poderá ser futuramente investigado para aplicações em imagens digitais de neutrografia.

Palavras Chaves: Dosimetria, termoluminescência, filmes radiológico digital.

ABSTRACT

In this work, thermoluminescent (TL) materials were developed and characterized aiming applications in dosimetry for X, gamma, neutron and ultraviolet radiation fields. Micro and nanosized aluminum oxide (Al_2O_3) polycrystals in the alpha phase were doped with different carbon atoms concentrations and sintered at 1700 °C, 1745 °C and 1770 °C. Samples of α - Al_2O_3 doped with 1.0 and 5.0 at.% of carbon and sintered at 1745 °C have shown excellent TL responses for gamma doses concerning to its reproducibility and linearity. K_2GdF_5 single crystals doped with 0.2, 1.0, 5.0 and 10.0 at.% of trivalent optically active Dy^{3+} ions have been synthesized under hydrothermal conditions and characterized for thermal neutron fields. $\text{K}_2\text{Gd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{F}_5$ crystals have shown TL output for thermal neutrons (15,000 a.u.) well above that obtained in a previous work for fast neutrons (707 a.u.) and gamma radiation (15 a.u.). Their main TL emission peaks are centered at 230 °C for thermal neutrons and at 215 °C for fast neutrons. This good performance is attributed to the high capture cross section for thermal neutrons of ^{155}Gd and ^{157}Gd isotopes, which are present in amounts of 14.7 and 15.7% in natural Gadolinium. Undoped LaAlO_3 single crystals and those doped with 1.0 and 5.0 at.% of Ce^{3+} as well as those co-doped with 5.0 at.% of Ce^{3+} and 1.0 at.% of Dy^{3+} were characterized for use in UV dosimetry. The LaAlO_3 single crystals co-doped with 5.0 at.% of Ce^{3+} and 1.0 at.% of Dy^{3+} and sensitized with $147.6 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ of UV radiation have shown high TL sensitivity, with TL emission peaks centered at 125.7 °C, 151.2 °C, 213.1 °C e 287.2 °C. The possibility of using these three materials in digital radiography have been evaluated for X, gamma, UV and neutron radiation fields. The thermoluminescent films manufactured using microsized α - Al_2O_3 doped with 1.0 and 5.0 at.% of carbon have presented the best images for X-rays fields, with good resolution and profundity. UV sensitized films of LaAlO_3 single crystals co-doped with Ce^{3+} and Dy^{3+} were manufactured. TL images with good resolution were obtained for UV fields. On the other hand, for neutrongraphy applications, the TL film made with $\text{K}_2\text{Gd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{F}_5$ crystals was irradiated with 10 mSv of thermal neutrons. This very low neutron dose has produced no TL output in the TL film. However, after being irradiated with 50 Gy of gamma dose, it was possible to capture a not satisfactory TL image. Taking into account the high TL output of this material to thermal neutrons, when compared to its TL output for gamma radiation, we may infer that, for higher

thermal neutron doses, this material could be investigated in future work for applications in neutron digital imaging.

Keywords: Dosimetry, thermoluminescence, digital radiographic films

SUMÁRIO

Sumário

1	REVISÃO BIBLIOGRÁFIA.....	5
1.1	Aspectos teóricos da termoluminescência e fotoluminescência	5
1.1.1	Termoluminescência	5
1.1.2	Armazenamento de energia	5
1.1.3	Liberação de energia	6
1.1.4	Materiais termoluminescentes aplicados à dosimetria das radiações	9
1.2	Luminescência Opticamente Estimulada (OSL)	10
1.3	Termoluminescência e Luminescência Opticamente Estimulada da α-Al₂O₃.....	12
1.3.1	Estrutura Cristalina.....	16
1.3.2	Centros de defeitos e propriedades das aluminas	17
1.4	Receptores Radiográficos Fosforescentes	19
1.5	Imagem radiografia com nêutrons	25
1.6	Seção de choque do gadolínio.....	26
2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
2.1	Desenvolvimento de cristais de K₂GdF₅ dopado com 5% de Dy³⁺ para a utilização em radiografia com nêutrons.....	30
2.2	Desenvolvimento de cristais de LaAlO₃ para utilização em radiografia digital para campos de radiação UV.....	30
2.3	Processos de dopagem da alumina nanoparticulada e microparticulada para utilização em radiografia com fótons de raios X e gama	31
2.3.1	Manufatura do cristal α -Al ₂ O ₃ :C.....	31
2.3.2	Dopagem	31
2.3.3	Prensagem	32
2.3.4	Sinterização das pastilhas de α -Al ₂ O ₃ :C.....	34
2.3.5	Corte das pastilhas.....	35
2.4	Setup de irradiação	36
2.4.1	Setup utilizado para irradiações com raios X.....	36
2.4.2	Setup utilizado para irradiação gama	36
2.4.3	Setup utilizado para radiação com nêutrons	37

2.4.4	Setup utilizado para radiação ultravioleta	38
2.5	Leitora de dosímetros termoluminescentes	39
2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura	40
2.7	Difração de Raios X	41
2.8	Espectrofotometria no Ultravioleta/Visível (UV-VIS)	41
2.9	Análise de Teor de Carbono por Combustão	42
2.10	Equipamento de raios X	43
2.11	Produção de filmes TL.....	43
2.12	Aparato experimental para aquisição de imagens	44
3	<i>RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES</i>	47
3.1	Análise da sensibilidade TL dos cristais de K_2GdF_5 dopados com 5% para campo misto nêutron-gama.....	47
3.2	Investigação da resposta TL de cristais de $LaAlO_3$ para utilização em radiografia digital para campos de radiação UV	49
3.3	Desenvolvimento de cristais de $\alpha-Al_2O_3$ dopada com carbono para utilização em radiografia digital para campos de fótons X e gama	52
3.3.1	Tratamento Térmico - <i>Annealing</i>	53
3.3.2	Reprodutibilidade com a dose	53
3.3.3	Linearidade com a dose	56
3.3.4	Análise do teor de carbono da alumina sinterizada	58
3.3.5	Análise da morfologia da alumina micro e nanoparticulada	60
3.3.6	Análise estrutural da α -alumina.....	65
3.3.7	Interferência na taxa de temperatura durante o processamento TL;	66
3.3.8	Análise da presença dos centros de luminescência F^+ da $\alpha-Al_2O_3$ por espectrometria UV-Vis	67
3.4	Investigação da resposta OSL de aluminas nano-particuladas puras e dopadas com carbono	70
3.5	Aquisição de imagens TL.	72
3.5.1	Filmes de $\alpha-Al_2O_3$ produzidos para a obtenção de imagens TL sensibilizadas por fótons de raios X.	73
3.5.2	Filmes de $LaAlO_3:Ce,Dy$ produzidos para a obtenção de imagens TL sensibilizadas por fótons de ultravioleta.....	77
3.5.3	Filmes de K_2GdF_5 dopado com Dy^{3+} produzidos para neutrografia.....	78
4	<i>CONCLUSÕES</i>	80

5	<i>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</i>	81
6	<i>APENDICE 1</i>	82
7	<i>APÊNDICE 2</i>	86
8	<i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Modelo simplificado da termoluminescência	7
Figura 2 – Curva típica de um material termoluminescente	9
Figura 3 – Etapas do processo OSL.....	12
Figura 4 - Curva de emissão TL para o α -Al ₂ O ₃ :C (TLD-500K)	13
Figura 5 - Resposta TL como função de dose para o α -Al ₂ O ₃ :C - comportamento linear-supralinear-sublinear ..	14
Figura 6 - Exemplos de curva de emissão TL para o α -Al ₂ O ₃ :C em vários níveis de dose	15
Figura 7- Dependência energética para fótons do α -Al ₂ O ₃ :C.....	16
Figura 8 – Estrutura simplificada do cristal de Al ₂ O ₃	17
Figura 9 – Diagrama de nível de energia para o processo de absorção e emissão associado aos centros F e F ⁺ da α -Al ₂ O ₃	18
Figura 10 - Imagem radiográfica gerada por um Filme Termoluminescente de PVDF/ CaSO ₄ :Mn.	22
Figura 11 - Imagem radiográfica produzida por um Filme Termoluminescente de P(VDF-TrFE)-PMMA/ CaSO ₄ :Mn.	23
Figura 12 – Comparação entre os métodos de radiografia e neutrongrafia	26
Figura 13- Esquema da seção de choque microscópica	27
Figura 14 - Seção de choque de captura para o gadolínio-155.....	28
Figura 15 - Seção de choque de captura para o gadolínio-157.....	28
Figura 16 - Representação esquemática das etapas da prensagem uniaxial de pós.	33
Figura 17 – Prensa utilizada na produção de pastilhas de α -Al ₂ O ₃ nano e microparticuladas.....	34
Figura 18 – Amostra cilíndrica de α -Al ₂ O ₃ :C prensada com 6 toneladas.	34
Figura 19 – Forno ROM utilizado para a sinterização das amostras de α -Al ₂ O ₃ :C.....	35
Figura 20 – Isomet utilizada para corte das pastilhas de α -Al ₂ O ₃ :C	35
Figura 21 - Arranjo experimental para irradiação de peças industriais. Equipamento de raios X industrial Andrex, modelo 3002 AUT.....	36
Figura 22 - Setup para irradiação gama de materiais TL com uma fonte de ¹³⁷ Cs.	37
Figura 23 – Setup para irradiação de materiais TL com uma fonte de ⁶⁰ Co.....	37
Figura 24 - Setup para irradiação com nêutron rápidos em uma fonte de ²⁴¹ Am-Be.	38
Figura 25 – Esquema do aparato de irradiação ultravioleta.	39
Figura 26 - Leitora termoluminescente Harshaw 3500.....	40
Figura 27 – Microscópio Eletrônico de Varredura.....	40
Figura 28 – Microscópio: marca Rigaku, modelo D/MAX Ultima Automático.....	41
Figura 29 – Analisador de carbono e enxofre LECO – modelo CS-230.	43
Figura 30 – Esquema de aberturas de um obturador frequentemente encontradas em câmeras digitais.	44
Figura 31 - Esquema do aparato experimental para aquisição de imagens TL.	45
Figura 32 – Indicadores de qualidade de imagem utilizados para aquisição de imagens TL.....	46

<i>Figura 33 – Linearidade do $K_2Gd_{0,95}Dy_{0,05}F_5$ para a faixa de dose de 0 a 200 mGy de irradiação gama.</i>	47
<i>Figura 34 - Comparação da resposta TL para nêutrons rápidos entre os cristais de K_2GdF_5.</i>	48
<i>Figura 35 – Curva de emissão TL do cristal de $K_2Gd_{0,95}Dy_{0,05}F_5$ irradiado com $H_p(10) = 3$ mSv por nêutrons térmicos e nêutrons rápidos.</i>	49
<i>Figura 36 – Curva de emissão TL do cristal de $LaAlO_3$ dopado com 1% e 5% de Ce^{3+} e co-dopado com 5% de Ce^{3+} e 1% de Dy^{3+}. O curva de emissão TL para os cristais co-dopados de $LaAlO_3$.</i>	50
<i>Figura 37 – Gráfico da linearidade dos cristais $LaAlO_3:Ce,Dy$ sensibilizado, para doses 0,042 a $470mJ.cm^{-2}$ em campo de radiação UV.</i>	51
<i>Figura 38 – Curvas de emissão TL da alumina microparticulada dopada com 0,01% de carbono e sinterizada a 1700°C, 1745°C e 1770°C.</i>	54
<i>Figura 39 - Curva de emissão TL da alumina microparticulada dopada com 0,05% de carbono e sinterizada a 1700°C, 1745°C e 1770°C.</i>	55
<i>Figura 40 - Curva de emissão TL da alumina nanoparticulada dopada com 0,01% de carbono e sinterizada a 1700°C, 1745°C e 1770°C.</i>	55
<i>Figura 41 - Curva de emissão TL da alumina nanoparticulada dopada com 0,05% de carbono e sinterizada a 1700°C, 1745°C e 1770°C.</i>	56
<i>Figura 42 - Comportamento da linearidade com a dose (0,1; 5,0 e 10mGy) para $\alpha-Al_2O_3$ microparticulada, sinterizada a 1700°C e dopada com 0,01% de carbono proveniente do grafite.</i>	57
<i>Figura 43 - Comportamento da linearidade com a dose (0,1; 5,0 e 10mGy) para $\alpha-Al_2O_3$ microparticulada, sinterizada a 1700°C e dopada com 0,05% de carbono proveniente do grafite.</i>	57
<i>Figura 44 - Comportamento da linearidade com a dose (0,1; 5,0 e 10mGy) para $\alpha-Al_2O_3$ microparticulada, sinterizada a 1745°C e dopada com 0,01% de carbono proveniente do grafite.</i>	57
<i>Figura 45 - Comportamento da linearidade com a dose (0,1; 5,0 e 10mGy) para $\alpha-Al_2O_3$ microparticulada, sinterizada a 1745°C e dopada com 0,05% de carbono proveniente do grafite.</i>	57
<i>Figura 46 – Avaliação do teor de carbono da Al_2O_3 nanoparticulada e microparticulada dopadas com diferentes fontes e porcentagens de carbono.</i>	60
<i>Figura 47 – Micrografia: Pastilha de $\alpha-Al_2O_3$ microparticulada com aumento de 1000X - Microscópio Jeol JSM5310.</i>	61
<i>Figura 48 – Micrografia: pastilha de $\alpha-Al_2O_3$ microparticulada com aumento de 5000X. Microscópio Jeol JSM5310.</i>	61
<i>Figura 49 – Micrografia: Pastilha de $\alpha-Al_2O_3$ microparticulada com aumento de 3500X - Microscópio Jeol JSM840A.</i>	61
<i>Figura 50 – Micrografia: Pastilha de $\alpha-Al_2O_3$ nanoparticulada com aumento de 1000X. Microscópio Jeol JSM5310.</i>	62
<i>Figura 51 – Micrografia: Pastilha de $\alpha-Al_2O_3$ nanoparticulada com aumento de 5000X. Microscópio Jeol JSM5310.</i>	62
<i>Figura 52 – Micrografia: Pastilha de $\alpha-Al_2O_3$ nanoparticulada com aumento de 9000X - Microscópio Jeol JSM840A.</i>	62

<i>Figura 53 - Análise da geometria e distribuição de grãos da alumina microparticulada.</i>	64
<i>Figura 54 - Análise da geometria e distribuição de grãos da alumina nanoparticulada.</i>	65
<i>Figura 55 - Difratoograma da α-Al₂O₃ nanoparticulada e microparticulada</i>	66
<i>Figura 56 - Análise da influência da taxa de temperatura durante o processamento TL para a alumina alfa pura</i>	67
<i>Figura 57 - Análise da influência da taxa de temperatura durante o processamento TL para a alumina alfadopada com 0,01% de carbono.</i>	67
<i>Figura 58 – Espectro da α-Al₂O₃ microparticulada, sem dopagem e dopada com carbono proveniente do grafite, com porcentagens de 0,01 e 0,05%.</i>	69
<i>Figura 59 - Espectros da α-Al₂O₃ nanoparticulada sem dopagem e dopada com carbono proveniente do grafite, com porcentagens de 0,01 e 0,05%.</i>	69
<i>Figura 60 - Espectro da α-Al₂O₃ nanoparticulada, sem dopagem e dopada com nanotubos de carbono com porcentagens de 0,01 e 0,05%.</i>	70
<i>Figura 61 - Investigação da resposta OSL de aluminas nano-particuladas puras e dopadas com carbono.</i>	72
<i>Figura 62 - Imagem TL da α-alumina microparticulada, dopada com 0,01% de carbono (grafite). A imagem apresenta corresponde ao IQI de placa número 50.</i>	73
<i>Figura 63 – Imagem TL da α-alumina microparticulada, dopada com 0,01% de carbono (grafite). A imagem apresenta corresponde ao IQI de chumbo.</i>	74
<i>Figura 64 - Imagem TL da α-alumina microparticulada, dopada com 0,01% de carbono (grafite). A imagem apresenta corresponde ao IQI de chumbo coberto por uma placa de aço de 0,5mm.</i>	74
<i>Figura 65 - Imagem TL da α-alumina microparticulada, dopada com 0,05% de carbono (grafite). A imagem apresenta corresponde ao IQI de placa número 50.</i>	75
<i>Figura 66 - Imagem TL da α-alumina microparticulada, dopada com 0,05% de carbono (grafite). A imagem apresenta corresponde ao IQI de placa número 50 coberto por uma placa de aço de 0,21mm.</i>	76
<i>Figura 67 - Imagem TL da α-alumina nanoparticulada, dopada com 0,01% de carbono (grafite). A imagem apresenta corresponde ao IQI de placa número 50. Imagem com alargamento do histograma e adicionalmente, à direita, conversão em tons de cinza.</i>	77
<i>Figura 68 - Imagem TL da LaAlO₃. A imagem apresenta corresponde ao IQI de acrílico</i>	78
<i>Figura 69 – Imagem TL de um filme de K₂Gd_{0,95}Dy_{0,05}F₅ submetido a 50Gyde irradiação gama.</i>	79

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 – Isótopos do Gadolínio</i>	<i>27</i>
<i>Tabela 2 - Relação de cristais de K_2GdF_5 com seus respectivos dopantes</i>	<i>30</i>
<i>Tabela 3 – Relação de dopantes do $LaAlO_3$ com respectivas porcentagens</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 4– Descrições dos Indicadores de Qualidade de Imagens industriais tipo furo.</i>	<i>46</i>
<i>Tabela 5 – Descrição das amostras submetidas à avaliação do teor de carbono.</i>	<i>59</i>

LISTA DE SIGLAS

CCD	<i>Charge-Coupled Device</i> (Dispositivo de Carga Acoplada)
CDTN	Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
CR	Radiografia Computadorizada
DEN	Departamento de Engenharia Nuclear
ENDF	Evaluated Nuclear Data File
IAEA	International Atomic Energy Agency
ICCD	Internacional Centre for Diffraction Data
ICRP	Comissão Internacional de Proteção Radiológica
IGIC	Instituto de Química Geral e Inorgânica de Moscou
IP	<i>Imaging Plate</i>
LIG	Laboratório de Irradiação Gama
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MWNCT	<i>Multi-Wall Carbon Nanotubes</i> (nanotubo de carbono de paredes múltiplas)
NTC	<i>Nano Carbon Technology</i> (Nanotubo de Carbono)
OSL	Luminescência Opticamente Estimulada
PSL	Luminescência Fotoestimulada
PVA	<i>Polyvinyl alcohol</i> (Acetato de polivinila)
TL	Termoluminescência
TTP	<i>Time Temperature Profile</i> (Perfil de Temperatura e Tempo)
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UV	Ultravioleta

INTRODUÇÃO

Materiais termoluminescentes (TL) com a finalidade dosimétrica são utilizados desde a década de 40. A sugestão da utilização destes materiais foi de Farrinston Daniels, devido ao aumento do número de trabalhadores expostos às radiações, surgindo então à necessidade da utilização de materiais que fossem possíveis de detectá-las [1]. Inúmeras foram as aplicações envolvendo as propriedades termoluminescentes sugeridas por vários pesquisadores [2]. Dentre elas, podemos destacar em particular as aplicações nas áreas de radiodiagnóstico, radioterapia, monitoração individual e ambiental, datação arqueológica, datação de cerâmicas e dosimetria de altas doses.

Uma aplicação bem sucedida de Daniels foi à utilização do fluoreto de lítio dopado com magnésio e titânio (LiF:Mg,Ti ou TLD-100) em 1950, para a dosimetria das radiações durante testes com a bomba atômica. Atualmente, o TLD-100 é um dos materiais TL mais utilizados comercialmente. Em 1957, começaram estudos com o óxido de alumínio (Al_2O_3) [3]. Neste mesmo ano, as propriedades do fluoreto de cálcio dopado com manganês ($CaF_2:Mn$) chamaram bastante atenção por apresentarem uma ótima sensibilidade TL [2].

Na década de 60 surgiram o $Li_2B_4O_7:Mn$ [4], $CaSO_4:Dy$ [4], e CaF_2 [5]. Nos anos 70, foram realizados alguns aprimoramentos nas aluminas (Al_2O_3), principalmente aquelas com os dopantes manganês e ítrio ($Al_2O_3:Mg,Y$) [6] e com silício e titânio ($Al_2O_3:Si,Ti$) [7]. Outros importantes materiais desta década foram: $CaF_2:Tm$ [8] e $Li_2B_4O_7:Cu$ [9]. Em 1986 foram identificadas algumas variações nas propriedades do fluoreto de lítio, como por exemplo, o LiF:Mg,Cu,P que apresentou uma resposta termoluminescente cerca de 50 vezes maior que o LiF:Mg,Ti [9].

Apesar de existirem vários materiais termoluminescentes já descobertos, sendo alguns deles extensamente investigados tais como as fluoritas (LiF, CaF_2), os óxidos (Al_2O_3 , BeO, MgO) e os sulfatos ($CaSO_4$) dopados com os mais diversos elementos químicos tais como Mg, Mn, Dy, Cu, P e outros, a investigação de novos materiais termoluminescentes permanece até hoje um campo de pesquisa bastante atraente em virtude das inúmeras aplicações tecnológicas que podem advir de dosímetros termoluminescentes (TLD's) que apresentem maior sensibilidade

à radiação ionizante. Por exemplo, existem aplicações desde a dosimetria ambiental até a formação de imagem digital termoluminescente.

Deve-se ressaltar a necessidade de materiais TL mais sensíveis, em conjunto com outras propriedades operacionais intrínsecas dos TLD's, como nas aplicações em dosimetria "in vivo" para tratamentos de radioterapia. Em qualquer caso, a busca de detectores de radiação cada vez mais sensíveis sempre está ligada à diminuição das doses de radiação em trabalhadores e indivíduos do público, com consequente diminuição dos danos provocados pela radiação, seja em radiodiagnóstico ou radioterapia.

Em trabalhos recentes, investigou-se a resposta de um novo tipo de material termoluminescente, o cristal K_2YF_5 dopado com íons trivalentes opticamente ativos para campos de radiação alfa e beta [10]. Estes cristais pertencem a uma promissora classe de materiais termoluminescentes, os cristais fluorados dopados com terras raras e que, pela primeira vez, foram produzidos e investigados do ponto de vista da termoluminescência. Em pesquisa recente executada pelo CDTN/CNEN em parceria com o Instituto de Química Inorgânica de Moscou e a Universidade Chinesa de Hong Kong, investigou-se a resposta deste novo tipo de material termoluminescente, o cristal K_2YF_5 dopado com íons opticamente ativos de Tb^{3+} [11] e Dy^{3+} [12], para campos de radiação de fótons (X e gama).

As características luminescentes do óxido de alumínio são investigadas desde a década de 50. Entretanto, foi apenas em 1990, com a introdução do carbono como dopante da estrutura α - Al_2O_3 , que a sensibilidade TL e OSL foi tremendamente aumentada, desta forma tornando-a bastante eficiente para aplicações em dosimetria das radiações [13]. A alumina dopada com carbono chega a ter sua sensibilidade TL cerca de 40-60 vezes superior à do LiF:Mg,Ti.

Em 2010 foi realizada a síntese do óxido de alumínio com objetivo de investigar as metodologias de preparação dos cristais Al_2O_3 dopados com carbono de forma a obter uma síntese que conduza a uma melhor eficiência nas suas propriedades fosforescentes para aluminas policristalinas. Verificou-se que a alumina na fase alfa, sinterizada a 1700 °C e dopada com 0,01% de carbono produz dosímetros de alta sensibilidade com propriedades termoluminescentes semelhantes aos melhores materiais monocristalinos produzidos por metodologia patenteada, em temperaturas superiores a 2000 °C [14].

Levando em consideração a importância de se ter materiais termoluminescentes cada vez mais sensíveis, este trabalho de doutorado tem como objetivo o desenvolvimento e caracterização de novos materiais TL sensíveis a campos de radiação X, gama, nêutrons e ultravioleta para aplicação em dosimetria das radiações e imagens digitais.

No capítulo 1 apresenta uma revisão bibliográfica sobre os aspectos teóricos da termoluminescência e da fotoluminescência e sobre os receptores radiográficos sensibilizados em campos de nêutrons e fótons de raios X, gama e ultravioleta.

No capítulo 2 são apresentados os materiais e métodos utilizados deste trabalho de tese e no capítulo 3 são mostrados os resultados e discussões dos experimentos realizados. No capítulo 4 é dada a conclusão do trabalho e posteriormente são sugeridos alguns trabalhos para dar continuidade a esta tese e nos apêndices 1 e 2 estão presentes os artigos publicados a respeito de dados referentes à pesquisa e experimentos realizados neste trabalho de doutorado.

OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é o desenvolvimento e caracterização de novos materiais termoluminescentes sensíveis à radiação X, gama, nêutrons e ultravioleta para aplicação em dosimetria TL. Para campos de raios X e gama, estudar novas metodologias de dopagem de carbono e sinterização, com o objetivo de aumentar a resposta TL da alumina policristalina nanoparticulada e microparticuladas. Adicionalmente, avaliar a resposta luminescente opticamente estimulada da alumina dopada e sinterizada.

A resposta termoluminescente de cristais de K_2GdF_5 sem dopagem e dopada com diferentes porcentagens de Dy^{3+} foi investigada para campos de nêutrons térmicos. Em análise preliminar [15], $K_2Gd_{0,95}Dy_{0,05}F_5$ apresentou excelentes resultados pra campos de fótons X e gama e nêutrons rápidos.

Paralelamente ao objetivo dosimétrico dos materiais estudados, investigamos a possibilidade de utilizá-los em radiografia termoluminescente digital. Desta forma, o $K_2GdF_5:Dy^{3+}$ foi utilizado para a investigação de filmes para neutrografia.

Em contribuição ao trabalho recentemente realizado pelo grupo de pesquisa sobre novos materiais para sensores de radiação, a resposta TL dos cristais de $LaAlO_3$ dopados com 5% de Ce^{3+} e 1% de Dy^{3+} foi investigada [15; 16; 17]. Dentre os resultados obtidos, verificamos que este material apresenta um comportamento interessante para campos de radiação ultravioleta, tais como boa reprodutibilidade e linearidade com a dose de radiação e boa resposta termoluminescente. Neste sentido, e devido à baixa temperatura do pico de emissão TL, o $LaAlO_3:Ce,Dy$ foi investigado para a produção de filmes digitais para campos de radiação UV.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFIA

1.1 Aspectos teóricos da termoluminescência e fotoluminescência

1.1.1 Termoluminescência

A produção do efeito da termoluminescência (TL) em materiais dosimétricos é muito complexa, envolvendo vários estágios, tais como transferência de carga e energia entre os defeitos na rede cristalina do cristal. A intensidade de emissão termoluminescente é resultado da reação entre fótons ou partículas do campo de radiação e do material TL. Ela é dependente do tipo, número e distribuição das diferentes espécies de defeitos presentes dentro do material que será irradiado, da energia dos fótons absorvidos ou partículas e outros fatores como tempo e taxa de irradiação, temperatura, etc.

A termoluminescência é basicamente um processo composto por dois estágios sendo que no primeiro o material é exposto a uma energia externa (Ex.: radiação ionizante) passando do seu estado de equilíbrio para o metaestável. No segundo, o material sofre uma relaxação termoestimulada e retorna ao equilíbrio emitindo luz.

A dosimetria termoluminescente tem por objetivo indicar qual a quantidade de energia por unidade de massa (dose) que foi absorvida pelo material durante o processo de irradiação. Desta forma, mede-se a intensidade da luz emitida pelo material devida à liberação termoestimulada da energia absorvida. A intensidade de luz emitida pode ser correlacionada com a dose após um processo de calibração. A curva de emissão termoluminescente (TL ou termoestimulada) representa a intensidade da luz emitida em função da temperatura.

1.1.2 Armazenamento de energia

O processo de absorção de energia depende do tipo e do espectro de radiação incidente em cada tipo de material. Em materiais não metálicos, a absorção desta energia ocorre através de dois processos principais: excitação eletrônica e dano por deslocamento. Estes processos resultam em danos no material, isto é, são formados defeitos induzidos por radiação. Neste sentido, estes defeitos são qualquer espécie eletrônica ou atômica fora de seu estado de equilíbrio termodinâmico originada no material pela irradiação. Os estados de energia não

ocupados localizados no material provenientes de defeitos extrínsecos ou intrínsecos existentes na rede tornam-se defeitos induzidos por radiação quando preenchidos durante o processo de irradiação. Da mesma forma, átomos deslocados de sua posição normal para posições intersticiais da rede pela absorção da energia e a vacância criada por este movimento, também são defeitos induzidos por radiação TL [2].

Irradiações com fótons criam preferencialmente excitações eletrônicas enquanto que irradiações com partículas carregadas aumentam o número de defeitos criados por deslocamento de átomos, apesar do processo de ionização continuar significativo.

Basicamente, o mecanismo da termoluminescência ocorre quando a radiação ionizante ao interagir com os elétrons cede energia aos mesmos que são aprisionados pelas armadilhas (imperfeições da rede cristalina assim como os centros de luminescência). Se o material for submetido a um aquecimento, os elétrons aprisionados nas armadilhas são liberados, fazendo com que percam energia nos centros de luminescência. A diferença de energia entre esses dois níveis (estado ligado e estado de condução) é emitida através de fótons com energia na faixa da luz visível (da ordem de alguns eV).

1.1.3 Liberação de energia

A liberação de energia pode ser estimulada pelo aumento da temperatura em um material, podendo vir da recombinação elétron-buraco ou par vacância-interstício. Nos dois casos, os elétrons sofrem uma desexcitação de estado metaestável para o estado estável (fundamental).

O modo mais simples que se pode realizar a liberação de energia é via recombinação elétron-buraco, como representado na Figura 1. Podemos observar que os elétrons são liberados termicamente.

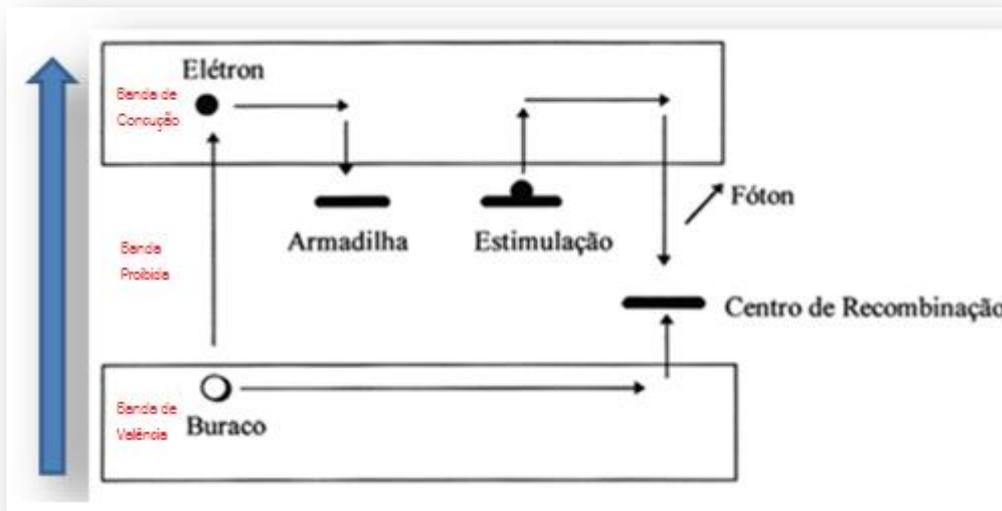


Figura 1 - Modelo simplificado da termoluminescência [18]

O início do processo acontece quando o acoplamento de fônons (onda de perturbação semelhante à onda sonora que se propaga num cristal) entre o elétron e a rede cristalina resulta na absorção de energia térmica disponível na rede. A probabilidade $p(T)$ por segundo desta quantidade de energia ser suficiente para liberar o elétron de seu estado localizado e passar para a banda de condução é dada pela equação 1.

$$p(T) = s(T) \cdot e^{(-E_a/kT)} \quad (1)$$

Onde E_a é a energia de ativação e $s(T)$ é um termo fracamente dependente da temperatura conhecido como fator de frequência, estando relacionado com a frequência de vibração da rede no local e com a mudança de entropia associada à liberação da carga, K é a constante de Boltzmann ($8,617 \times 10^{-5}$ eV/K). Desta forma, o aumento da temperatura aumenta a probabilidade do elétron passar a ter energia suficiente para ser liberado para a banda de condução, e assim ficar livre para voltar à mesma armadilha ou ser capturado em outro estado localizado ou ainda se recombinar com buracos. No processo de recombinação pode haver não só a emissão de fônons (emissão não radioativa), mas também a emissão de fótons (emissão radioativa). Caso a recombinação ocorra com a emissão de fótons na região do visível (luz), uma curva de emissão TL pode ser observada, podendo ser representada por: TL x t, onde t é o tempo ou TL x T, onde T representa a temperatura. Em processos não

radioativos, a energia é transferida para outro elétron ou para a rede através de fônons. Deste modo, tem-se um retorno termicamente estimulado do sistema de seu estado metaestável para o equilíbrio, com uma parte excedente sendo liberada em forma de luz.

Um terceiro mecanismo também é possível, envolvendo um elétron e/ou buraco liberado, mas sem a ocorrência da passagem intermediária pela banda proibida. Este mecanismo é possível nas situações em que existe uma forte associação espacial entre o centro de captura e o sítio de estados localizados, ou seja, estados que não estão na banda de condução nem na banda de valência.

Independentemente do mecanismo de recombinação, a emissão TL aumenta com o aumento da temperatura devido ao aumento do número de portadores (cargas livres ou átomos intersticiais) liberados de acordo com a população existente nos centros de captura (estados populados). Conforme a probabilidade da reação aumenta, a população diminui. Assim, a intensidade da luminescência (recombinação) cresce até uma determinada temperatura (temperatura do pico de emissão) e depois começa a diminuir até atingir um valor mínimo, ou seja, quando não há mais elétrons (ou átomos intersticiais) para serem liberados dos centros de captura.

A cor da luz emitida (comprimento de onda associado à energia do fóton) é geralmente característica do centro de recombinação. Conforme ilustrado na Figura 2, a curva de emissão TL é consequência do somatório de vários picos, sendo que cada um deles está associado a um tipo de armadilha e recombinação com diferentes valores de energia de ativação e fator de frequência [18].

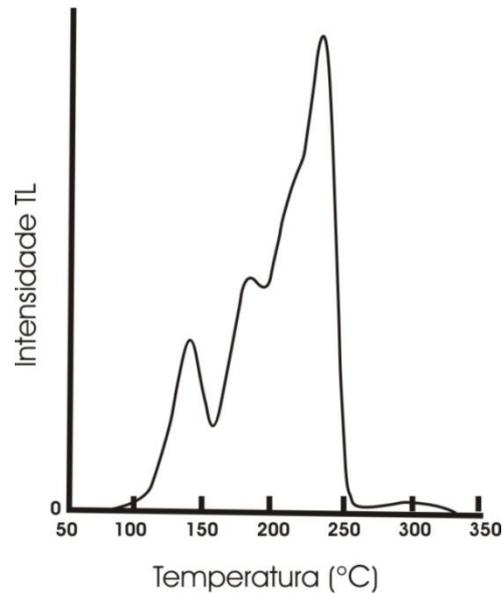


Figura 2 – Curva típica de um material termoluminescente [18].

Os materiais TL, de acordo com suas particularidades relacionadas aos centros de recombinação, apresentam um espectro de comprimento de onda. Os equipamentos leitores que processam a termoluminescência geralmente integram a curva de emissão TL em uma ampla faixa de comprimentos de onda, sem discriminá-los. Alguns filtros óticos costumam ser colocados entre a amostra e o tubo fotomultiplicador para barrar fótons com comprimentos de onda na região UV (abaixo de 360 nm).

1.1.4 Materiais termoluminescentes aplicados à dosimetria das radiações

Desde a sugestão de Daniels et al. [1] os materiais termoluminescentes (TL) encontraram diversas aplicações. Dentre as aplicações, as mais difundidas são a monitoração individual e a ambiental. Os materiais TL têm sido usados em escala crescente também em dosimetria clínica.

Devido às significativas aplicações da dosimetria TL, tornou-se importante o estudo criterioso das propriedades destes materiais, bem como o desenvolvimento de novos materiais TL.

Algumas revisões detalhadas e livros sobre as propriedades e o uso de materiais termoluminescentes dosimétricos foram publicados [2] e [19]. Alguns pesquisadores formularam princípios gerais para o desenvolvimento e a seleção dos materiais TL ([20], [21], e [22]). Na atualidade, estas revisões e estudos não perderam seu sentido teórico, embora

novos materiais estejam sendo desenvolvidos e suas propriedades termoluminescentes estudadas.

No geral, eles devem possuir:

- Largo intervalo de resposta no qual a intensidade luminescente é linear com a dose absorvida. Na maioria dos materiais, o intervalo linear é limitado pela supralinearidade e pela saturação (sublinearidade) da intensidade TL em altas doses (> 1 Gy). A escala útil é normalmente restrita à faixa de dependência linear da dose;
- Sensibilidade elevada, isto é, um sinal TL elevado por unidade de dose absorvida. Ela é importante para o uso em dosimetria pessoal e clínica, bem como na monitoração ambiental da radiação;
- Baixa dependência da resposta TL com a energia da radiação incidente. Caso seja necessário, a dependência em energia pode parcialmente ser compensada por filtros metálicos;
- Baixa perda do sinal TL com o tempo (*fading*), isto é, ter habilidade de armazenar por muito tempo a informação dosimétrica;
- Curva TL simples (com um pico isolado). Se vários picos estiverem presentes, o protocolo de aquecimento do dosímetro será complicado;
- Um espectro de emissão termoluminescente que corresponda à sensibilidade máxima do espectro da fotomultiplicadora;
- Forte resistência mecânica, ser quimicamente inerte e resistente à radiação.

Geralmente, todas estas exigências devem ser cumpridas em um dosímetro TL para que ele tenha uma qualidade elevada. Na maioria dos materiais termoluminescentes, não é possível obter todas estas características, principalmente em relação à perda do sinal TL com o tempo.

1.2 Luminescência Opticamente Estimulada (OSL)

A luminescência opticamente estimulada é um fenômeno que ocorre quando alguns materiais quando expostos a uma fonte luminosa com comprimento de onda e intensidade específicas é capaz de estimular uma luminescência no material. A OSL é observada em alguns materiais previamente excitados, geralmente por radiação ionizante. A excitação deixa o cristal em estado metaestável caracterizado por elétrons e buracos separados por armadilhas na rede

cristalina. Durante o processo OSL, a fonte luminosa estimula a liberação dos elétrons e buracos dos centros de captura resultando na recombinação elétron/buraco e excitação dos centros de luminescência decaindo para o estado fundamental. O processo OSL pode ser observado em materiais semicondutores, em polímeros e em cristais [23]. Em geral, a OSL é muito semelhante à TL, uma vez que a luminescência foto-estimulada advém do mesmo tipo de dopante introduzido na rede cristalina.

A Figura 3 ilustra o processo descrito anteriormente. No primeiro estágio Figura 3-a, o detector OSL é exposto a uma fonte de radiação ionizante. A energia depositada resulta em ionizações e excitações: elétrons são promovidos para a banda de condução onde podem se mover livremente pelo cristal deixando um buraco que também tem a liberdade de se mover.

Após a irradiação, há um período de latência caracterizado por uma concentração metaestável de elétrons e buracos (Figura 3-b). Quanto mais profunda for a armadilha, menor a probabilidade das cargas elétricas escaparem com a temperatura ambiente. O período de latência é caracterizado por uma concentração de elétrons e buracos no estado metaestável capturados nos defeitos do cristal.

A informação do detector OSL pode ser lida através da estimulação luminosa, como mostrado na Figura 3-c. Como exemplo, fótons de comprimento de onda (ex: luz verde) estimula os elétrons na banda de condução. Uma vez na banda de condução os elétrons livres se movem através do cristal e podem se recombinar em alguma armadilha. A recombinação elétron/buraco cria um defeito no estado excitado, voltando para o estado fundamental e emitindo um fóton com comprimento de onda específico (ex: luz azul).

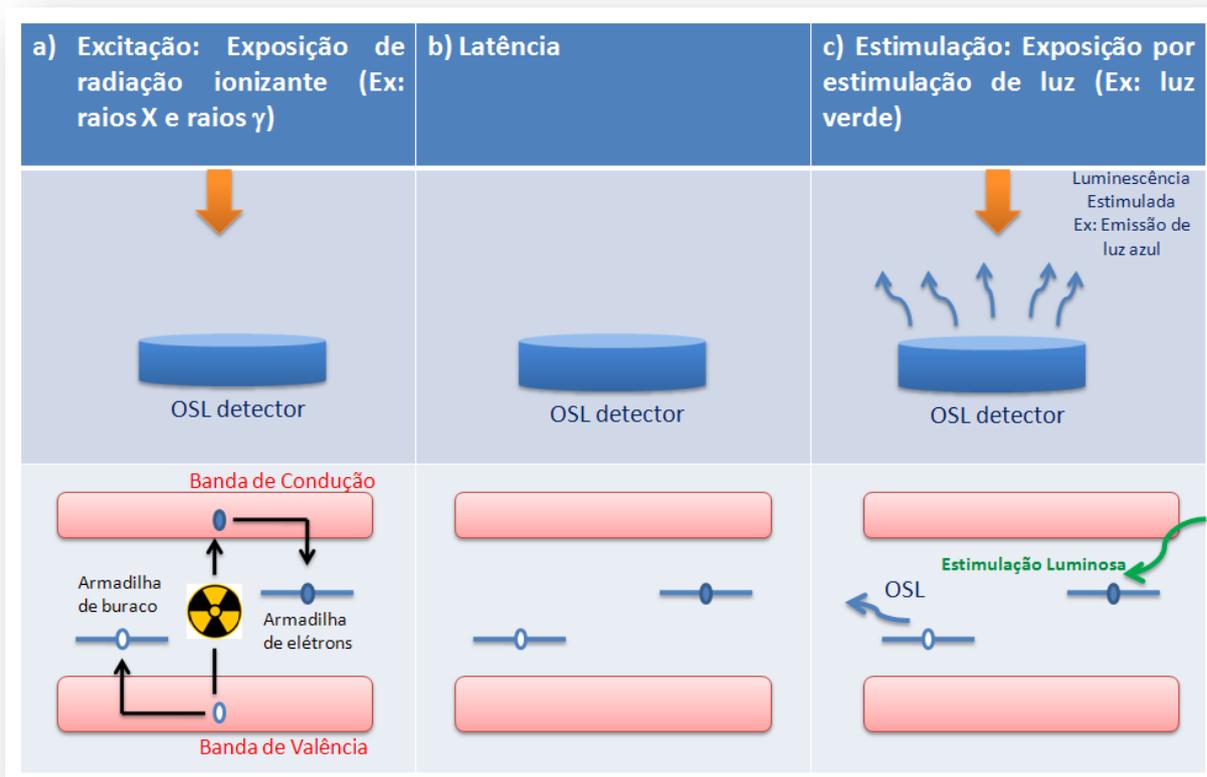


Figura 3 – Etapas do processo OSL. a) Excitação do detector OSL pela radiação ionizante criando elétrons livres e buracos. b) período de latência caracterizado por uma concentração de elétrons e buracos no estado metaestável capturados nos defeitos do cristal. c) estimulação do material por luz, levando a recombinação dos pares de elétron-buraco e emissão de luz. A parte superior da figura representa a interação do detector com o campo de radiação ionizante e a estimulação luminosa. A parte inferior ilustra o diagrama de banda de energia do cristal e as transições eletrônicas que ocorrem em cada estágio [23].

Em suma, a Figura 3 ilustra como um material OSL pode ser usado como dosímetro. Em (a) corresponde o período no qual o dosímetro é exposto a uma fonte de radiação ionizante. Na coluna b é ilustrado o período pré-leitura e em (c) representa a estimulação do material através do um feixe luminoso com comprimento de onda específico e posterior emissão de luz.

1.3 Termoluminescência e Luminescência Opticamente Estimulada da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

O óxido de alumínio, ou alumina, é encontrado na natureza na forma de coríndon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Outras formas conhecidas da alumina são β -alumina e γ -alumina, podendo ser convertidas para a fase alfa através de tratamento térmico. Encontramos comercialmente a alumina em forma de monocristais em forma de discos de aproximadamente 5mm de diâmetro e 1mm de espessura.

A alumina é um atrativo material devido a algumas propriedades, como por exemplo: alta resistência elétrica, excelente condutor de calor e alto ponto de fusão. A introdução do carbono como dopante da estrutura $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ faz com que a sensibilidade TL e OSL seja aumentada e desta forma torna-o bastante eficiente para a aplicação em dosimetria. A alumina dopada com carbono chega a ter sua sensibilidade TL cerca de 40-60 vezes superior em relação ao LiF:Mg,Ti [13]. Além de apresentar alta sensibilidade TL, a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresenta alta sensibilidade OSL [24]. O óxido de alumínio na fase alfa apresenta propriedades adequadas para a aplicação em dosimetria pessoal, ambiental e de extremidades.

A curva de emissão da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, também conhecida comercialmente como TLD-500K, é ilustrada na Figura 4. Aparentemente ela consiste em um pico simples centrado em 209 °C (para uma taxa de aquecimento de 10 °C.s⁻¹). A eficiência luminescente deste dosímetro termoluminescente é, entre outros fatores, extremamente dependente da temperatura de tratamento térmico pré-irradiação e da temperatura para temperaturas maiores que aproximadamente 150 °C. Uma das consequências do resfriamento é a mudança do pico de emissão TL, que se desloca para altas temperaturas em resposta ao aumento da taxa de aquecimento [2].

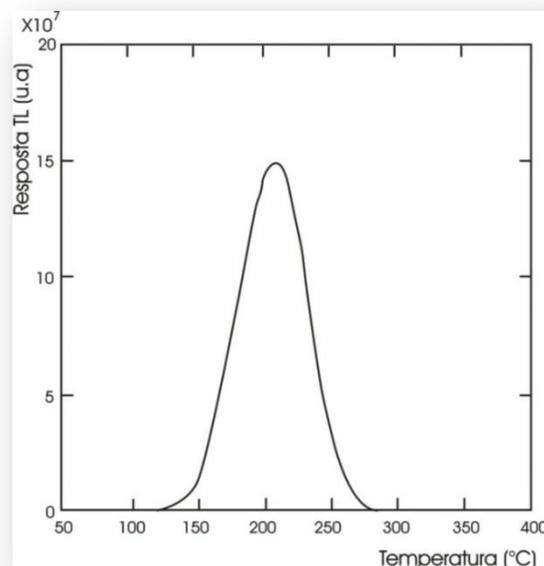


Figura 4 - Curva de emissão TL para o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ (TLD-500K) após uma irradiação de 1 Gy em uma fonte de ^{137}Co [2]

A resposta TL da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ para doses de radiação é linear-supralinear-sublinear, como pode ser observado na Figura 5. Como resultado da alta sensibilidade e baixo limiar de detecção (background) deste material, a faixa de linearidade começa com baixos níveis de dose (1 μGy). A resposta é linear até aproximadamente 1 Gy, onde se torna lentamente supralinear e satura-se aproximadamente em 30 Gy. Devido esta faixa útil de dose, este material pode ser indicado para aplicações incluindo dosimetria ambiental, pessoal, de extremidade, etc.

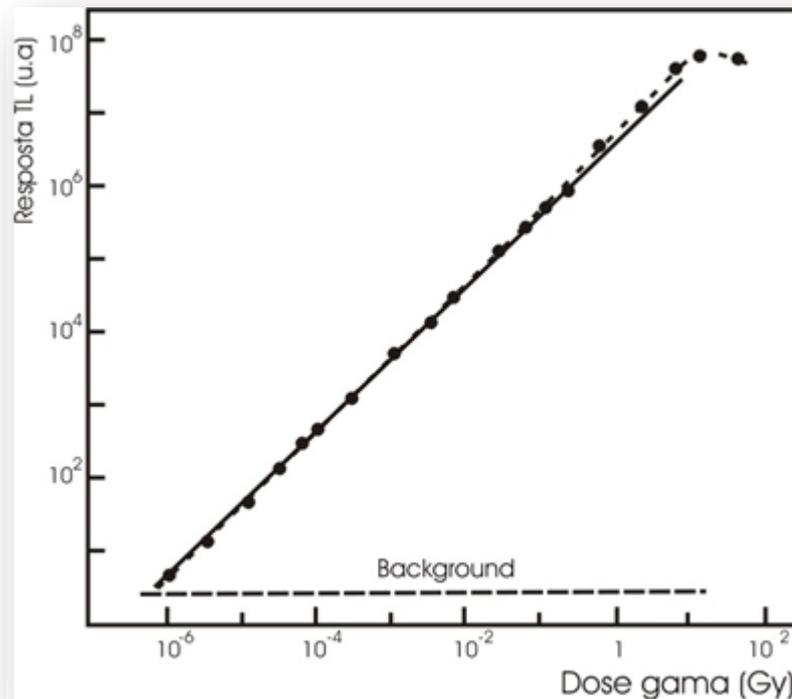


Figura 5 - Resposta TL como função de dose para o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ mostrando o comportamento linear-supralinear-sublinear [2]

A sensibilidade destes óxidos é maior em 40 a 60 vezes em relação ao LiF:Mg,Ti , irradiados nas mesmas condições, a uma taxa de aquecimento de $4,3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$. Este material apresenta baixo limiar de detecção “background” (BG). Esta é uma importante característica, fazendo com que este material seja um bom candidato para aplicações em baixas doses, principalmente em monitoração ambiental. Podemos observar na Figura 6 vários exemplos de curvas de emissão da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ para vários níveis de baixas doses. Notamos que em 1 μGy a definição da curva de emissão TL e a intensidade TL apresenta-se acima do limiar de detecção. Em 0,3 μGy , o pico de emissão TL ainda pode ser distinguido do BG, enquanto que em 0,1 μGy o pico de emissão não é medido [2].

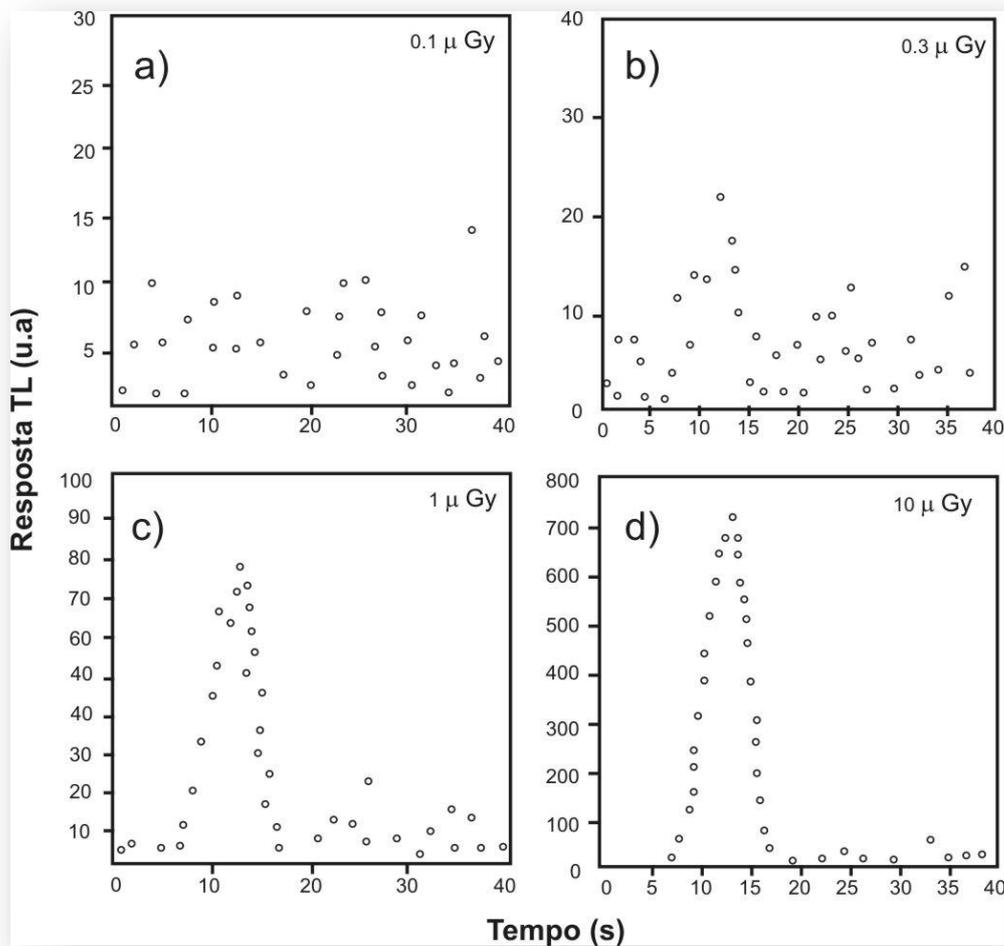


Figura 6 - Exemplos de curva de emissão TL para o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ em vários níveis de dose [2]

O número atômico efetivo de alguns dosímetros comerciais é similar ao do tecido humano e podemos dizer que o mesmo é um material “tecido equivalente”. Esta característica está bem refletida na resposta energética dos fótons por parte do material TL, fazendo com que a resposta do material TL seja pouco dependente da energia da radiação incidente. Contudo, para se obter uma dosimetria mais exata, é necessário corrigir a resposta TL do detector devido à sua dependência energética. O número atômico efetivo para o tecido humano é 7,30. Este valor é baseado no homem-padrão estabelecido pela Comissão Internacional de Proteção Radiológica (ICRP), representando a composição de músculos, tecido adiposo, fluidos, etc.

O número atômico efetivo para o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ é 10,2, resultando em uma sobre resposta para fótons de baixas energias, como podemos notar na Figura 7. Para a resposta TL para fótons

com energia de 30 keV, a sensibilidade tem um fator maior que 2,9 relativo à resposta em 1.25 MeV (Co-60).

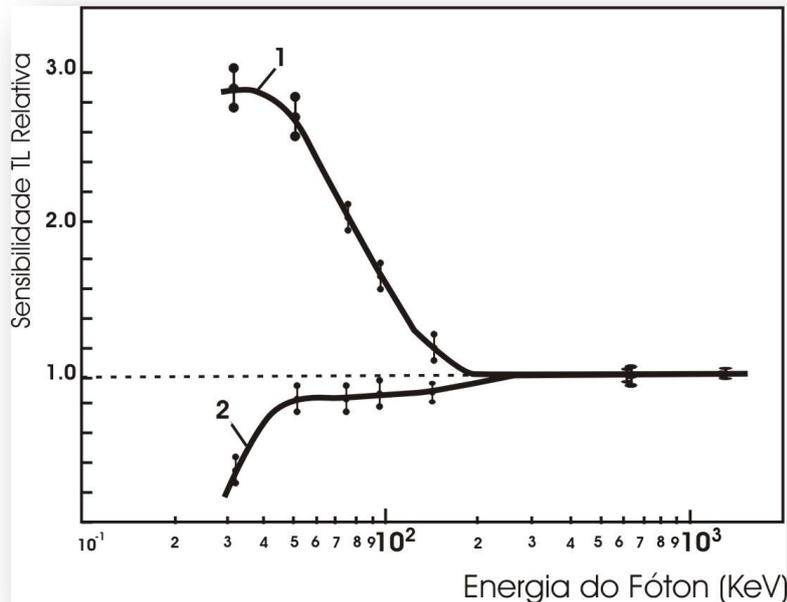


Figura 7- Dependência energética para fótons do α - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$. As curvas são: (1) sem filtração; (2) coberto com 0.2 mm de espessura por um filtro de chumbo [2].

1.3.1 Estrutura Cristalina

A estrutura cristalina da α - Al_2O_3 , também conhecida como coríndon, tem uma superfície hexagonal de empacotamento de íons de O^{2-} e íons de Al^{3+} ocupando dois ou mais interstícios do octaedro. Cada íon de Al^{3+} é cercado por seis íons de O^{2-} , como mostrado na Figura 8 [25].

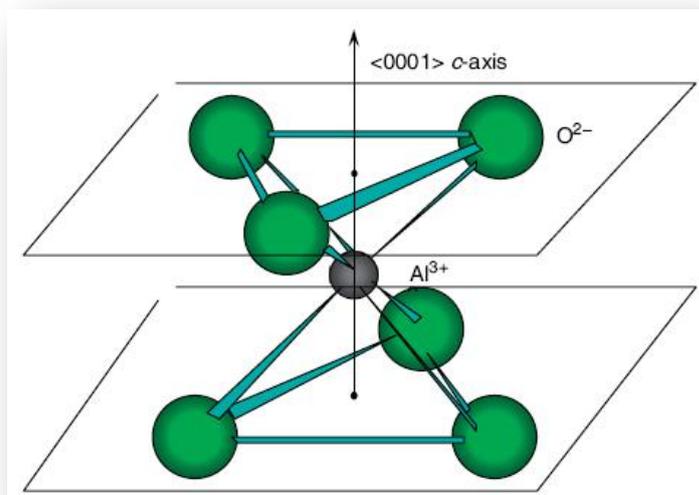


Figura 8 – Estrutura simplificada do cristal de Al_2O_3 [25]

1.3.2 Centros de defeitos e propriedades das aluminas

O crescimento do cristal em atmosfera redutora induz uma alta concentração de lacunas de oxigênio e substituição de alguns átomos de Al^{3+} por íons de carbono (ânions de C^{2+}) na rede do óxido. Uma vacância do íon de oxigênio é resultado da remoção do íon O^{2-} . A compensação de carga deste centro leva a dois centros F presos por elétrons. Quando a vacância de oxigênio contém um único elétron, forma um centro carregado positivamente (F^+). Por outro lado, quando a vacância de oxigênio é ocupada por dois elétrons, origina o centro F.

Na década de 70, estes centros foram identificados por uma forte banda de absorção em 205 nm atribuído ao centro F [26], e duas bandas de absorção em 230 e 255 nm, ambas relacionadas às transições dos centros F^+ [27].

Devido à falta de alguns íons de O^{2-} na rede, reduzidos pelo hidrogênio da atmosfera redutora, o íon C^{2+} pode substituir o íon Al^{3+} , por ter maior mobilidade para difundir pelo cristal. Desta maneira, o íon C^{2+} na alumina requer compensação de carga, levando a formação de centro F^+ e por este meio a um aumento da sensibilidade TL e OSL da alumina [13]. Os centros F e F^+ da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ não irradiada são caracterizados por linhas de absorção e emissão como mostrados na Figura 9 [28].

O processo de emissão luminosa durante o processamento TL ou OSL é provavelmente devido aos elétrons presos, que são termicamente ou opticamente libertados para a banda de condução onde fazem as transições com os centros F^+ . Os centros F são formados em centros excitados F^* que relaxam a partir do nível 3P para 3S com emissão de fótons em 410-420 nm. O tempo de vida do centro de relaxação é em torno de 35 ms [29].

Os centros F^+ são gerados durante a irradiação da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, fazendo com que sua sensibilidade seja aumentada. Eles são identificados pela forte absorção na banda de 250nm. As lacunas se originam da substituição de íons de C^{2+} que substituem os íons trivalentes de Al^{3+} . As transições de energia nos centros F^+ são relacionadas com as sobreposições nas bandas de 230 e 255 nm.

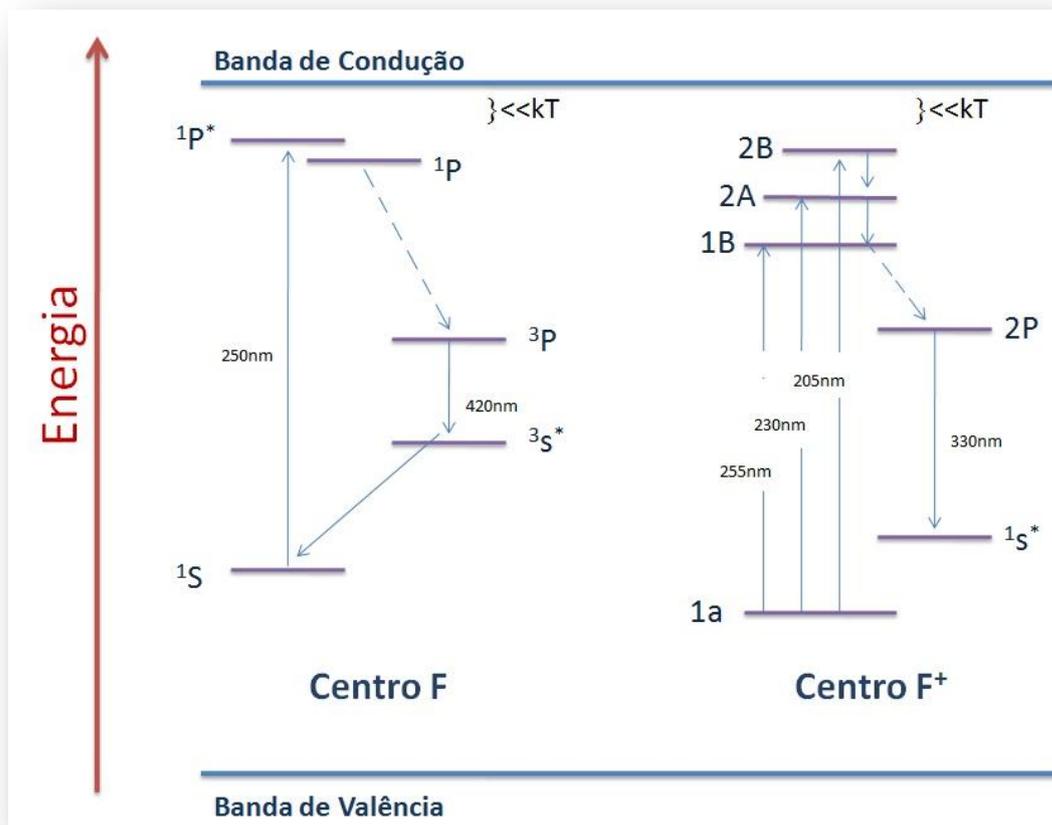
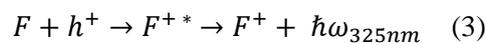
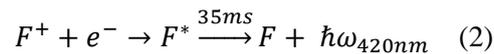


Figura 9 – Diagrama de nível de energia para o processo de absorção e emissão associado aos centros F e F⁺ da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [28].

A emissão do centro de emissão F^+ durante a leitura TL é provavelmente devido à liberação térmica dos buracos de recombinação dos centros F. Ao excitar o centro F^+ , há o relaxamento do nível 2P para o nível $1S^*$ acompanhado por um fóton de 330 nm [30].

Os processos de recombinação que conduzem à emissão dos centros F e F^+ podem ser representados por meio de reações do tipo (Equações 2 e 3):



1.4 Receptores Radiográficos Fosforescentes

Desde a descoberta dos raios X por Roentgen, a exploração de imagens radiográficas tornou-se uma prática bastante importante, principalmente para o diagnóstico por imagem. A qualidade da imagem está relacionada a alguns fatores, tais como, a qualidade do feixe de radiação, a espessura e densidade do objeto a ser radiografado e o posicionamento deste objeto. Além destes fatores, o tipo de receptor de imagem influencia substancialmente a qualidade da imagem radiográfica.

Os receptores radiográficos convencionais são compostos por uma película de celulose, conhecida por base e sobre esta, uma emulsão onde contém dispersos cristais de sais halogenados (brometo ou iodeto) de prata. Geralmente, estes receptores são bastante sensíveis à luz visível e ficam confinados dentro de um chassi metálico. No interior do chassi há dois écrans, que são folhas de cartolina com cristais de terras raras distribuídas sobre elas. A função do écran é fornecer um fluxo adicional de fótons, diminuindo assim, a dose aplicada para fabricação da radiografia. No método de radiografia convencional, a película fotográfica é revelada através de produtos químicos e forma um registro permanente.

Hoje em dia os filmes convencionais são utilizados com uma menor frequência. Eles estão sendo substituídos por sistemas digitais [31]. Na década de 80 uma revolução tecnológica nos sistemas formadores de imagens começou a emergir com o advento de um mini sensor conversor de luz visível em sinal elétrico, o CCD, possibilitando um grande avanço na formação da Imagem Radiológica Digital. Atualmente imagens radiográficas digitais podem

ser geradas através de câmaras CCD sensíveis aos raios X, materiais fluorescentes ou pela captura da luz emitida por fósforos fotoluminescentes [31]. Neste caso, a captação do sinal é realizada por um arranjo matricial de tubos fotomultiplicadores e construída ponto a ponto por softwares.

Os sistemas de imagens radiográficas convencionais registram e mostram seus dados de forma analógica. Apresentam frequentemente exigências de exposição muito rígidas devido a gama estreita de profundidade de brilho dos filmes e hipóteses muito reduzidas de processamento de imagem. Os sistemas de radiografias digitais oferecem a possibilidade de obtenção de imagens com exigências de exposição muito menos rigorosas do que os sistemas analógicos. No sistema de aquisição convencional as imprecisões em termos de exposição provocam normalmente o aparecimento de radiografias demasiado escuras, demasiado claras ou com pouco contraste. Na radiografia digital, as imagens são facilmente melhoradas com técnicas digitais de processamento e exibição de imagem.

As vantagens dos sistemas de radiografia digitais podem ser divididas em quatro classes:

1. Facilidade de exibição da imagem – Na radiografia digital a imagem vai ser mostrada em um monitor de vídeo, em vez do processo tradicional de expor o filme contra a luz.
2. Redução da dose de raios X – Ajustando-se a dose para que a imagem tenha uma relação sinal ruído conveniente, consegue-se uma diminuição real da radiação absorvida pelo paciente.
3. Facilidade de processamento de imagem – O aumento do contraste ou a equalização por histograma são técnicas digitais que podem ser usadas. A técnica de subtração de imagens pode remover grande parte da arquitetura de fundo não desejado, melhorando assim a visualização das características importantes da radiografia.
4. Facilidade de aquisição, armazenamento e recuperação da imagem – Armazenamento em bases de dados eletrônicas, facilitando a pesquisa de dados e a transmissão para longas distâncias, usando redes de comunicações de dados.

Certas substâncias são conhecidas por emitir luz quando irradiadas por fótons X e gama, raios ultravioleta, feixes de elétrons ou mecanicamente quando estimulados por reações químicas, em alguns casos. Estes materiais são conhecidos por fluorescentes.

Ao serem estimulados, estes materiais emitem luz. Quando a luz desaparece instantaneamente ao cessar o estímulo, o fenômeno é conhecido como Fluorescência. Entretanto, alguns materiais podem emitir luz em tempos muito maiores após a exposição à radiação, desde que sejam estimulados com calor ou luz visível, como por exemplo. Estes materiais são conhecidos como Fosforescentes. Estas características definem a aplicação do material.

Filmes Termoluminescentes são formados a partir da mistura de um material hospedeiro translúcido, normalmente um polímero, com um material termoluminescente. Materiais termoluminescentes são largamente utilizados em dosimetria de radiações ionizantes, tanto para monitoração de doses individuais quanto de níveis de radiação ambiental. Através da interação da radiação com os elétrons da banda de valência da rede cristalina, os mesmos são aprisionados em átomos impuros da rede, sendo liberados posteriormente com o fornecimento de energia térmica. Ao serem liberados, emitem luz visível e retornam à banda de valência do cristal. A luz emitida é proporcional à quantidade de radiação que incidiu no cristal, podendo a informação ser guardada por longos períodos de tempo. Após um tratamento térmico adequado, o cristal pode ser reutilizado. O processamento da informação é realizado com o fornecimento de calor, em taxas que variam normalmente de 5 °C/s (maioria dos Leitores Termoluminescentes disponíveis comercialmente) até 1000 °C/s (Leitores TL por aquecimento a *laser*).

Depois que a técnica de aquecimento rápido a *laser* foi introduzida no final da década de 80, começou-se a explorar a possibilidade de produção de filmes termoluminescentes para utilização em radiografia digital [32]. Em teoria, imagens termoluminescentes podem ser geradas com a mesma qualidade que imagens fluorescentes, uma vez que a única diferença entre os dois processos é o tempo decorrido após a irradiação no qual a luz é emitida. A intenção era a de se obter imagens radiográficas com qualidade igual ou superior às então obtidas por chapas fotográficas, que na verdade reproduzem a imagem emitida por um material fluorescente (ECRAM), utilizando-se doses de radiação iguais ou inferiores. Particularmente, para as aplicações em radiodiagnóstico, a diminuição da exposição à radiação, tanto para pacientes quanto para operadores de máquinas de raios X, conduz à diminuição no número de casos de câncer radioinduzidos, com um benefício social incalculável.

A primeira tentativa de obtenção de uma imagem termoluminescente de um objeto radiografado foi realizada pioneiramente por Zângaro et al. [32]. Utilizando o homopolímero poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) como matriz hospedeira e o material termoluminescente CaSO₄:Mn como elemento detector de radiação, a imagem radiográfica foi obtida através de uma leitura ponto a ponto do filme como pode ser observado na Figura 10. Neste processo, o aquecimento é feito com um *laser* de CO₂ ($\lambda = 10,6 \text{ nm}$) e o sinal termoluminescente (pulso de luz visível) é transmitido via fibra ótica a um equipamento leitor que o transforma em carga elétrica. Este valor, que é proporcional à quantidade de radiação incidente, é então atribuído a um ponto em uma imagem virtual, elaborada por um computador.

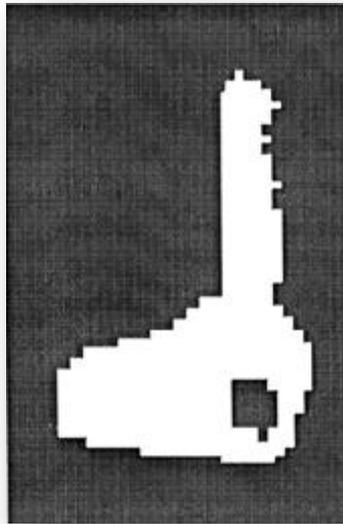


Figura 10 - Imagem radiográfica gerada por um Filme Termoluminescente de PVDF/ CaSO₄:Mn, utilizando um sistema de geração de imagem ponto a ponto, com aquecimento a *laser* [32].

A imagem de uma chave metálica obtida através deste sistema, com uma dose de raios X de 12 mGy é apresentada na Figura 10. Em virtude da péssima qualidade das imagens obtidas, atribuída principalmente à pequena resolução espacial do feixe de *laser*, poucos trabalhos sobre filmes termoluminescentes foram realizados desde então, sem nenhum progresso significativo.

Por volta de 2004, em um trabalho desenvolvido pelo CDTN em parceria com o DEN-UFMG foram obtidas imagens termoluminescentes de qualidade superior, utilizando como matriz hospedeira a blenda polimérica P(VDF-TrFE)/PMMA e o CaSO₄:Mn como material

termoluminescente [33]. A superioridade das imagens, mostradas na Figura 11, é atribuída à maior transparência óptica da matriz hospedeira, ao fato da imagem ter sido coletada instantaneamente utilizando-se uma câmera digital CCD e à utilização de filtros digitais (softwares específicos). Neste processo de obtenção de imagens, o filme TL é aquecido homogeneamente como um todo e a imagem radiográfica é revelada em uma determinada faixa de temperatura durante um intervalo de tempo (20 a 40 segundos). A imagem é então fotografada pela câmera digital e transferida para um computador, aonde são aplicados os filtros digitais.



Figura 11 - Imagem radiográfica produzida por um Filme Termoluminescente de P(VDF-TrFE)-PMMA/ CaSO₄:Mn reproduzindo a) uma chapa de Chumbo com furos de diâmetros de 1mm até 4 mm e b) um padrão radiográfico (fotografia à esquerda) coberto por uma chapa de aço de 1,64 mm (centro) e 0,5 mm (direita). Os furos do padrão radiográfico possuem diâmetros de 0,2, 0,02 e 0,1 mm (número 50) e de 0,1, 0,01 e 0,025 mm (número 25) [33].

Apesar da qualidade destas imagens ser superior às obtidas por Zângaro, sendo capaz de identificar furos com diâmetro de 0,01 mm sob uma chapa de aço de 0,5 mm de espessura, ela está ainda muito aquém da qualidade das imagens radiográficas obtidas pelos dispositivos convencionais, isto é, películas fotográficas, câmeras CCD de raios X e filmes fotoluminescentes (sistema CR). Além disto, as doses necessárias para a obtenção das imagens da Figura 11 (da ordem de 5 Gy) são proibitivas para o uso em radiodiagnóstico.

Na radiografia digital, existe o método direto onde o receptor de imagem transmite diretamente a informação da imagem para o computador, tendo assim uma imagem instantânea. Este sistema denominado Radiografia Digital Direta utiliza uma câmara CCD (*Charge-Coupled Device*) sensível aos raios X. Para este tipo de receptor de imagem, não se utiliza produtos químicos para revelar a imagem. A imagem digitalizada pode ser tratada por

algoritmos específicos, de acordo com a necessidade da análise. Entretanto, o nível de ruído na imagem é alto, devido à exposição direta do CCD ao feixe de raios X.

Outro sistema de radiografia digital utiliza placa de imagem (*Imaging Plate*), IP, placa fosforescente de iodobrometo de bário dopada com európio [34]. O IP é um tipo de detector bidimensional que acumula a radiação ionizante utilizando um fósforo fotoestimulável para a formação da imagem latente.

Os detectores digitais são conhecidos desde a década de 70, com a aparição da Tomografia Computadorizada [2; 35]. A maioria dos fósforos utilizados na radiografia computadorizada faz parte de uma classe de haletos alcalinos terrosos dopados com európio, entre os quais destaca o flúor brometo de bário dopado com európio bivalente (BaFBr:Eu^{2+}). Este elemento possui uma resposta de luminescência fotoestimulada (PSL) altamente linear quando exposto a energia dos raios X. Além disso, possui uma resposta muito rápida, com um tempo de vida muito curto, possibilitando a sua utilização em sistema de escaneamento de alta velocidade [36].

Durante muitos anos, o fenômeno PSL não foi atrativo. Contudo, no Japão, este foi estudado por militares no final da Segunda Guerra Mundial para o desenvolvimento de um detector de raios infravermelhos. Nos estados Unidos, em 1947, pesquisas foram realizadas com a produção de filmes PSL para a detecção de imagens radiográficas [34]. A imagem formada com o *Imaging Plate* é de ótima resolução. Quando comparado com as câmeras CCD's, a área de detecção é cerca de 10 vezes maior [37].

O *Imaging Plate* é composto por uma fina camada é constituída por pequenos grãos de fósforo de cerca de $5\mu\text{m}$ incorporado em um aglutinante orgânico, que é revestido por um substrato. Quando o IP é exposto a raios X, os elétrons do IP são excitados para um nível de energia superior e são presos em lacunas de iodetos para formar centros de cor. A informação de imagem, formada por esta excitação é estável por muitas horas, e decai em questão de dias.

A imagem latente é revelada através de estímulo luminoso com comprimento de onda específico, como por exemplo, *laser* He-Ne. Os centros de cor absorvem a radiação

eletromagnética fazendo com que os elétrons presos nas armadilhas sejam liberados e recombinem-se, gerando a luminescência do európio [38].

1.5 Imagem radiografia com nêutrons

A imagem radiográfica produzida por nêutrons é um método de ensaio não destrutivo. Ela geralmente apresenta melhor eficiência e qualidade quando comparado à radiografia com fótons de raios X [39]. Normalmente é utilizada como técnica complementar em materiais de número atômico pequeno, chamados de “materiais leves”, como por exemplo os materiais constituídos por plásticos, explosivos e compostos orgânicos.

As primeiras pesquisas envolvendo a técnica da radiografia com nêutrons surgiram em 1935 com Kallmann e Kuhn na Alemanha em 1935 utilizando um acelerador para produção de um feixe com intensidade em torno de 4×10^7 nêutrons por segundo (n/s). No ano de 1956, Thewlis e Derbyshire em Harwell na Inglaterra publicam o primeiro trabalho referente a esta técnica, utilizando um reator nuclear. Neste caso, o emprego de um feixe bem colimado de uma fonte mais intensa permitiu obter radiografias de melhor qualidade, quando comparadas às anteriores com aceleradores. A partir deste trabalho, Thewlis apontou o caminho para as possíveis aplicações práticas desta técnica de ensaio não destrutivo [40].

Em 1987 foi realizada uma neutrografia no reator IPR-R1 [41] com o objetivo de mostrar o benefício desta técnica como complementar à técnica de radiografia convencional, com raios X. A neutrografia da Figura 12 citada foi feita pelo método direto onde o filme permaneceu em contato direto com o conversor de nêutrons durante a irradiação neutrônica. Observou-se que a técnica de neutrografia é considerada complementar a radiografia porque os nêutrons térmicos são atenuados por elementos de baixo número atômico e os fótons de raios X e gama são atenuados por elementos alto número atômico.

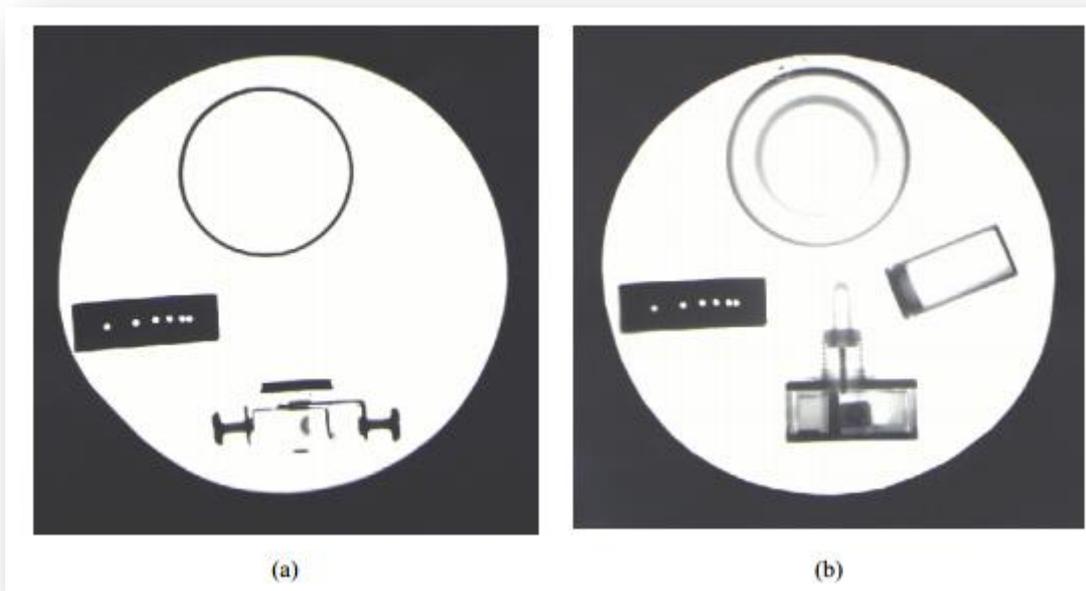


Figura 12 – (a) Radiografia (raios X) de um redentor de borracha, uma lâmina de cádmio, um interruptor de plástico e um frasco de polietileno. Em (b) Neutrografia para os mesmos objetos citados em (a). Nota: densidade de fluxo térmico: $1,68 \times 10^{-6} \text{ n.cm}^{-2}$ [41].

Atualmente, existem diversas aplicações para a radiografia com nêutrons, como por exemplo, radiografias de soldas, aplicações em biociências, geologia e energia nuclear. A obtenção de imagens produzida por um feixe de nêutrons é semelhante às técnicas convencionais com raios X e raios γ . O material a ser inspecionado é posicionado em um feixe homogêneo de nêutrons registrando o padrão de intensidade transmitido por meio de uma tela conversora e um filme. Geralmente são utilizados filmes convencionais ou detectores de traços nucleares do estado sólido. Devido ao fato dos nêutrons interagirem indiretamente com a matéria, torna-se necessária a utilização das telas para a conversão da radiação em outra mais apropriada para sensibilizar o filme radiográfico [42].

1.6 Seção de choque do gadolínio.

A probabilidade de uma reação envolvendo nêutrons ocorrer é caracterizada por uma grandeza denominada seção de choque nuclear. A unidade para esta grandeza é o barn onde: $1 \text{ barn (b)} = 10^{-24} \text{ cm}^2$. A seção de choque microscópica é determinada pela equação 4 e ilustrada na Figura 13 [43]:

$$\sigma = \frac{\text{Taxa de reações/número de alvo do alvo}}{\text{intensidade do feixe incidente}} = \frac{R/N_A X}{I} \quad (4)$$

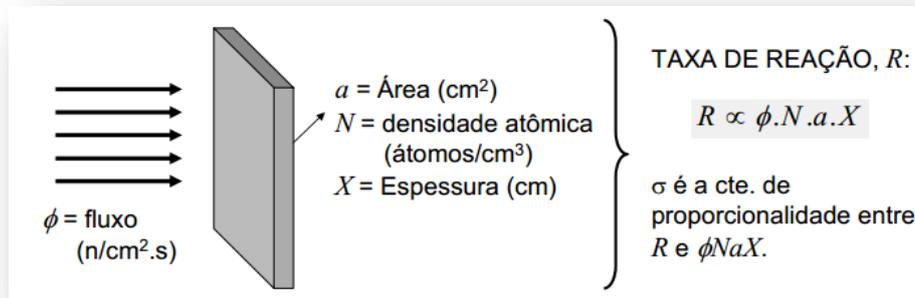


Figura 13- Esquema da seção de choque microscópica

Para cada tipo de reação nuclear, existe uma seção de choque correspondente que é uma característica do núcleo alvo, sendo, entretanto, função da energia do nêutron incidente. A seção de choque total, como mostrado na Equação 5, é a somatória das seções de choque individuais para cada tipo de reação nuclear.

$$\sigma_T = \sum \text{seção de choque de espalhamentos} + \sum \text{seção de choque de absorção} \quad (5)$$

O gadolínio foi o elemento químico escolhido neste trabalho para servir como dopante do K_2GdF_5 por possuir alta seção de choque de absorção de microscópica para nêutrons térmicos. Os isótopos do gadolínio encontrados na natureza são demonstrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Isótopos do Gadolínio

^{134}Gd	^{135}Gd	^{136}Gd	^{137}Gd	^{138}Gd	^{139M}Gd	^{139}Gd	^{140}Gd	^{141M}Gd	^{141}Gd	^{142}Gd	^{143M}Gd	
^{143}Gd	^{144}Gd	^{145M}Gd	^{145}Gd	^{146}Gd	^{147}Gd	^{148}Gd	^{149}Gd	^{150}Gd	^{151}Gd	^{152}Gd	^{153M}Gd	^{153}Gd
^{154}Gd	^{155}Gd	^{156}Gd	^{157M}Gd	^{157}Gd	^{158}Gd	^{159M}Gd	^{159}Gd	^{160}Gd	^{161}Gd	^{162}Gd	^{163}Gd	^{164}Gd
^{165}Gd	^{166}Gd	^{167}Gd	^{168}Gd	^{169}Gd								

O Gd-155 e o Gd-157 destacam por apresentarem abundâncias significativas na natureza sendo respectivamente, 14,7% e 15,7%. Utilizando como referência a biblioteca ENDF (Evaluated Nuclear Data File) da IAEA (International Atomic Energy Agency), foi possível verificar a seção de choque de captura para estes isótopos (Figura 14 e Figura 15). Para ambos radionuclídeos, é possível observar a região de ressonância na faixa térmica, sendo, portanto,

uma região onde há grande possibilidade de interações. Para os outros isótopos também é possível verificar esta região de ressonância, porém, em menor intensidade.

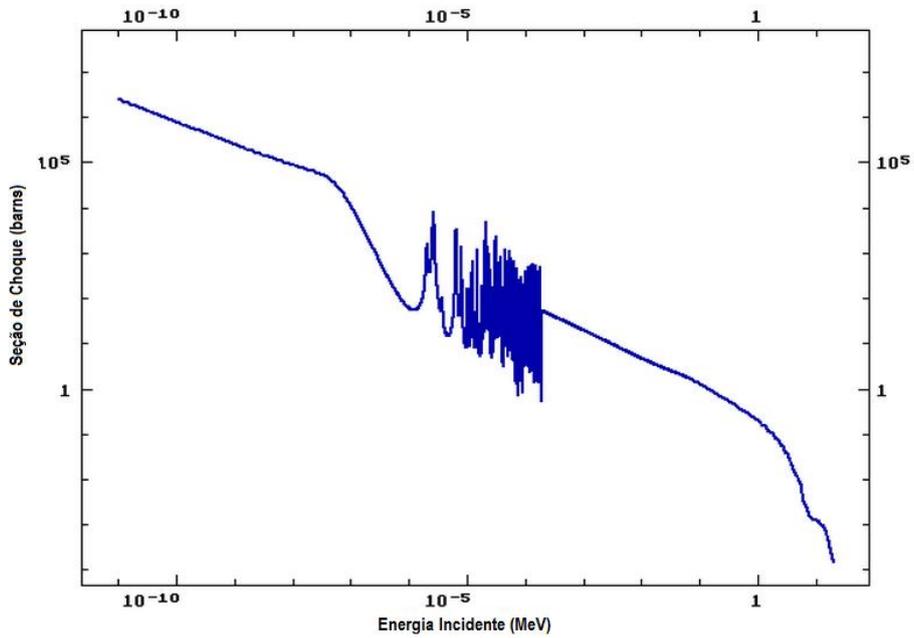


Figura 14 - Seção de choque de captura para o gadolínio-155.

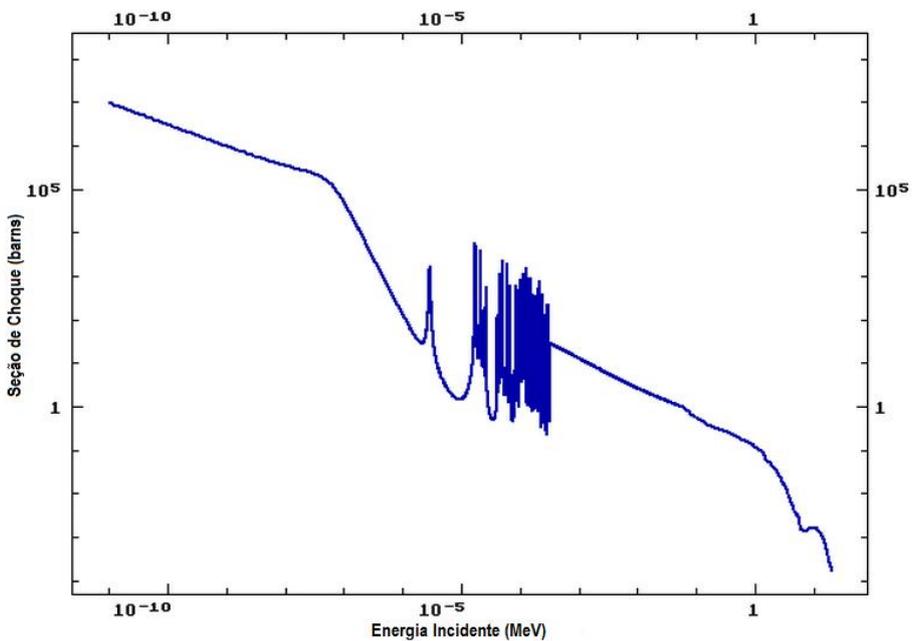


Figura 15 - Seção de choque de captura para o gadolínio-157.

As reações nucleares com nêutrons com energias de 0 a 10 MeV em uma fonte de Am-Be, induz transições nas camadas mais internas envolvendo emissão de fótons gama, elétrons de

conversão interna e elétrons Auger em conjunto com fótons de raios X. Como no caso dos nossos experimentos utilizaremos as reações nucleares nesta faixa de energia, o gadolínio foi escolhido como dopante do cristal de K_2Gd_5 .

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Desenvolvimento de cristais de K_2GdF_5 dopado com 5% de Dy^{3+} para a utilização em radiografia com nêutrons

Em um trabalho anterior para a investigação dos cristais termoluminescentes K_2GdF_5 , realizamos uma análise com diferentes dopantes e suas porcentagens [44]. Estes cristais foram crescidos pelo método hidrotérmico, no Instituto Geral de Química Inorgânica de Moscou. Este método baseia-se na reação química entre constituintes de um sistema, normalmente utilizando reagentes líquidos e envolvendo temperaturas e pressões relativamente altas, conduzidos em autoclaves. A relação dos cristais investigados e seus respectivos dopantes está representada na Tabela 2.

Tabela 2 - Relação de cristais de K_2GdF_5 com seus respectivos dopantes [44].

Dopante	Concentração de dopante (%)
Disprósio (Dy^{3+})	0,0; 0,2; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0
Térbio (Tb^{3+})	1,0
Praseodímio (Pr^{3+})	1,0
Cério (Ce^{3+})	1,0

Foram realizados alguns ensaios com estas amostras que foram irradiadas com raios gama e posteriormente processadas em uma leitora termoluminescente da Thermo Electron Corporation (Harshaw), modelo 3500. Os cristais de K_2GdF_5 dopados com 5% (cinco por cento) de disprósio apresentaram boa definição do formato da curva de emissão TL, maior intensidade e reprodutibilidade do sinal TL.

2.2 Desenvolvimento de cristais de $LaAlO_3$ para utilização em radiografia digital para campos de radiação UV

Em trabalho realizado pelo grupo de pesquisa, cristais de $LaAlO_3$ foram desenvolvidos e caracterizados para campos de radiação UV. O $LaAlO_3$ dopado com íons de terras raras opticamente ativos foi produzido pelo método hidrotérmico, no Instituto Geral de Química Inorgânica de Moscou pelo pesquisador Nikolas M. Khaidukov.

Em análise preliminar, foram analisados os cristais de LaAlO_3 dopados com Dy^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} e Bi^{3+} e co-dopados com [45], como mostrados na

Tabela 3.

Tabela 3 – Relação de dopantes do LaAlO_3 com respectivas porcentagens [45]

LaAlO_3	Ce^{3+}	Dy^{3+}	Eu^{3+}	Bi^{3+}
1	1%	–	–	–
2	5%	–	–	–
3	5%	1%	–	–
4	–	–	1%	–
5	–	–	–	1%

Foi possível observar que os cristais co-dopados com 5% de Ce^{3+} e 1% de Dy^{3+} apresentaram excelente resposta TL para campos de radiação UV. Além disso, este material apresentou pico de emissão TL em baixa temperatura, o que o caracteriza como um material para utilização em filmes digitais.

2.3 Processos de dopagem da alumina nanoparticulada e microparticulada para utilização em radiografia com fótons de raios X e gama

2.3.1 Manufatura do cristal $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$

A alumina alfa, também conhecida como alumina calcinada, é resultado da calcinação do hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$. A $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ cresce em atmosfera redutora na presença de grafite com o objetivo de induzir nas amostras grande concentração de lacunas de oxigênio (centros F e F^+). Após o crescimento, é feito um tratamento térmico de $950\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos com o objetivo de remover cargas elétricas das armadilhas mais profundas [2]

2.3.2 Dopagem

O processo de dopagem de carbono foi realizado através de mistura mecânica manual. Este método conhecido como *Stepanove*, de baixo custo, consiste em submeter os cristais de alumina à alta temperatura em atmosfera rica em carbono ou na presença de um gás inerte a baixa pressão para a cristalização do material [25]. Este método permite a formação dos

centros F, sendo que quando são ocupados por dois elétrons, são conhecidos por centro F e quando ocupados por apenas um elétron, é conhecido como centro F⁺.

A alumina na fase alfa em diferentes granulometrias foi dopada com diferentes concentrações de carbono. Foram utilizadas três fontes de carbono: grafite de alta pureza, solução de acetato de polivinila ou PVA (C₄H₆O₂)_n e nanotubos de carbono.

Com a finalidade de dar continuidade ao trabalho desenvolvido pelo grupo de pesquisa, foram produzidas amostras de α -Al₂O₃ dopadas com carbono provenientes do grafite de alta pureza [14]. O PVA foi sugerido para utilização por sua alta concentração de carbono.

O dopante foi agregado à matriz α -Al₂O₃ de forma gradativa, com o objetivo de homogeneizá-los. No caso do PVA, após a incorporação mecânica, foi feito um tratamento térmico a 60°C para a evaporação do solvente.

A alumina microparticulada utilizada foi da Alfa Aesar, pureza: 99,98% e granulometria em torno de 1 μ m. A alumina nanoparticulada foi da Nanum Nanotecnologia, pureza: 99,0% e granulometria variando de 80 a 100 nm. A variação de porcentagens de dopante foi de 0,01, 0,05, 0,1 e 1. A síntese foi realizada nas temperaturas de 1700 °C, 1740 °C e 1770 °C.

2.3.3 Prensagem

O procedimento de prensagem do pó de alumina foi de prensagem uniaxial. Neste caso, o pó é compactado em matriz metálica mediante pressão aplicada em única direção. A peça conformada assume a configuração da matriz e do punção pelo qual a pressão é aplicada. Este processo pode ser observado na Figura 16.

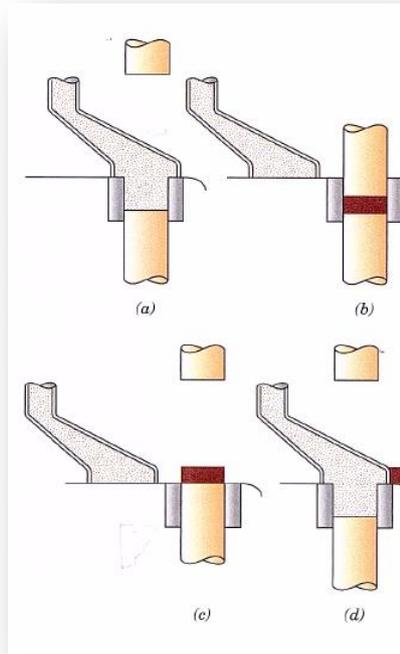


Figura 16 - Representação esquemática das etapas da prensagem uniaxial de pós. (a) a cavidade da matriz é preenchida com o pó. (b) o pó é compactado pela aplicação da pressão pela parte superior da matriz. (c) a peça compactada é ejetada pela ação do punção inferior. (d) a sapata de enchimento empurra a peça compactada para fora da matriz e a etapa de enchimento é repetida. [46]

Neste processo foi utilizada uma prensa semiautomática, modelo tipo “C” modificado segundo projeto do CDTN-MG, por Ângelo Ciola & Filhos, com diâmetro da matriz de 11,1mm e do punção 11,06mm (Figura 17). A condição de prensagem uniaxial foi a utilização de uma pressão de compactação de 6 toneladas, equivalente a $92,7\text{kg/cm}^2$ no medidor e tempo de 5 segundos. A massa de cada pastilha prensada foi de aproximadamente 0,4 g em massa Figura 18.



Figura 17 – Prensa utilizada na produção de pastilhas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nano e microparticuladas.



Figura 18 – Amostra cilíndrica de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ prensada com 6 toneladas.

2.3.4 Sinterização das pastilhas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$

As pastilhas de alumina produzidas foram submetidas a um processo de sinterização com objetivo de aumentar sua resistência mecânica. O processo foi conduzido a uma temperatura abaixo do ponto de fusão, aproximadamente 2000°C , tal que em geral não existe uma fase líquida presente. Foram utilizadas três temperaturas: 1700°C , 1745°C e 1770°C .

O forno utilizado para a sinterização foi o ROM, fabricado pelo CDTN, modelo tubular, com resistência de Molibdênio e termopar de Tungstênio (5%) – Ródio (26%) (Figura 19).

As amostras foram colocadas sobre um bote de molibdênio e levadas para purga com N_2 durante 1 hora com fluxo de 2/min para a retirada do oxigênio na amostra e na resistência. Após este tempo, o nitrogênio foi substituído por H_2 . Por aproximadamente 12 horas o hidrogênio ficou passando pela amostra antes de ligar o forno. Durante todo o processo de aquecimento, patamar e resfriamento do forno mantiveram-se na atmosfera redutora com H_2 de alta pureza.

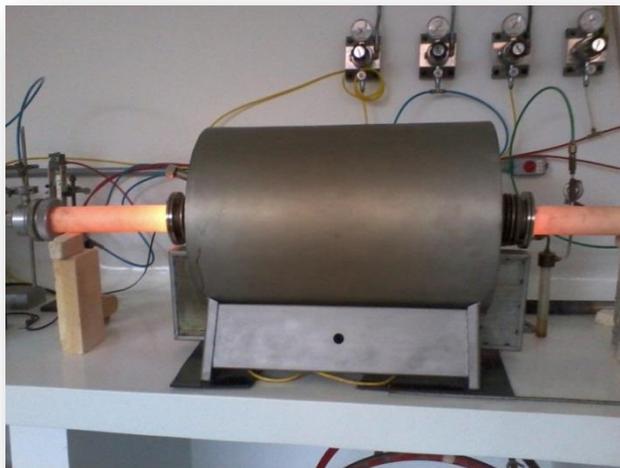


Figura 19 – Forno ROM utilizado para a sinterização das amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$. à esquerda é mostrado o controlado de temperatura e à direita, o forno aquecido a 1745°C.

2.3.5 Corte das pastilhas

Para facilitar a caracterização das pastilhas, estas foram cortadas em quatro partes, utilizando uma Isomet, como mostrado na Figura 20.



Figura 20 – Isomet utilizada para corte das pastilhas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ (a). Em (b), preparação do corte das pastilhas.

2.4 Setup de irradiação

2.4.1 Setup utilizado para irradiações com raios X

Para as irradiações com raios X foi utilizado o equipamento de raios X diagnóstico industrial Andrex, modelo 3002 AUT do Laboratório de Radiografia Industrial do CDTN. A Figura 21 apresenta um setup típico para a irradiação de peças industriais.

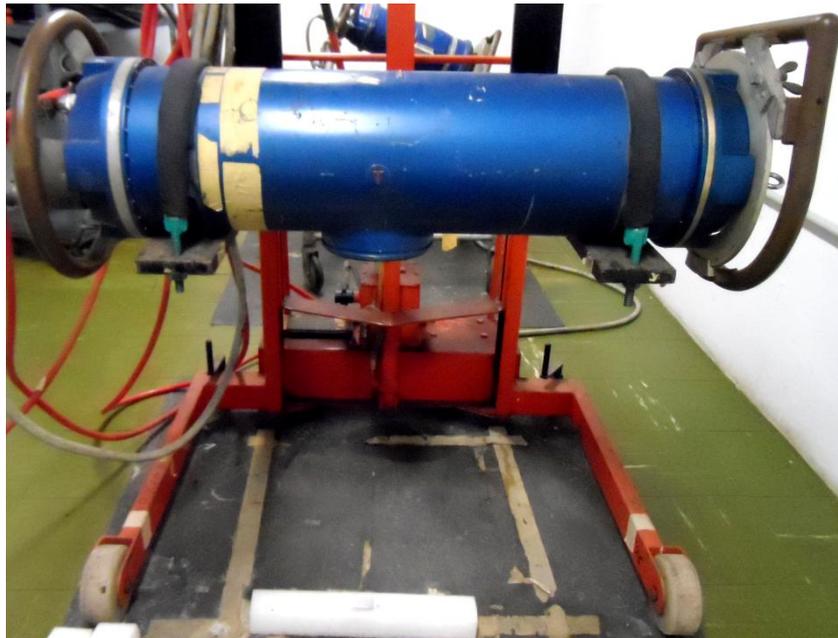


Figura 21 - Arranjo experimental para irradiação de peças industriais. Equipamento de raios X industrial Andrex, modelo 3002 AUT.

2.4.2 Setup utilizado para irradiação gama

Para irradiação gama, utilizamos uma fonte de Césio-137 com energia de 662 keV e outra de cobalto com energias de 1,17 MeV e 1,33 MeV. As irradiações foram realizadas no Laboratório de Calibração de Dosímetros (Figura 22) e no Laboratório de Irradiação Gama, respectivamente, do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN (Figura 23).

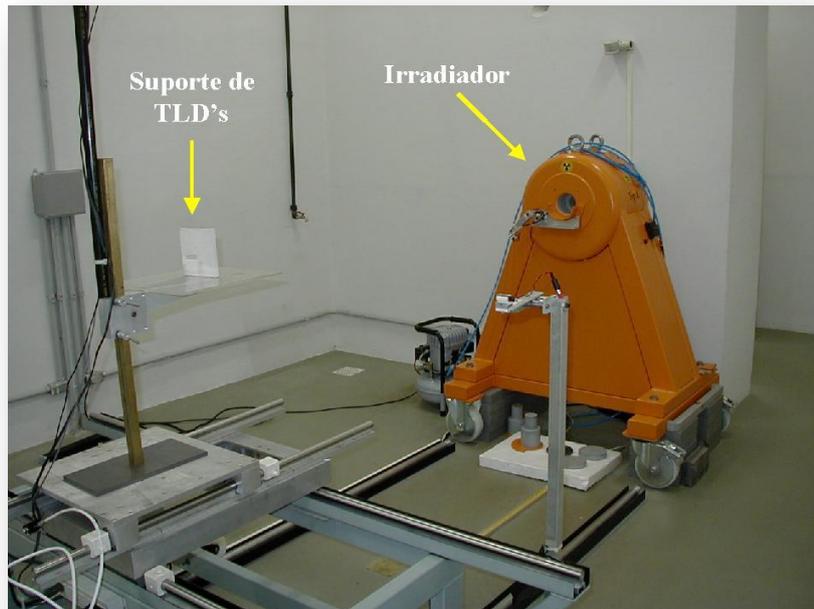


Figura 22 - Setup para irradiação gama de materiais TL com uma fonte de ^{137}Cs . (Laboratório de Calibração de Dosímetros do CDTN).

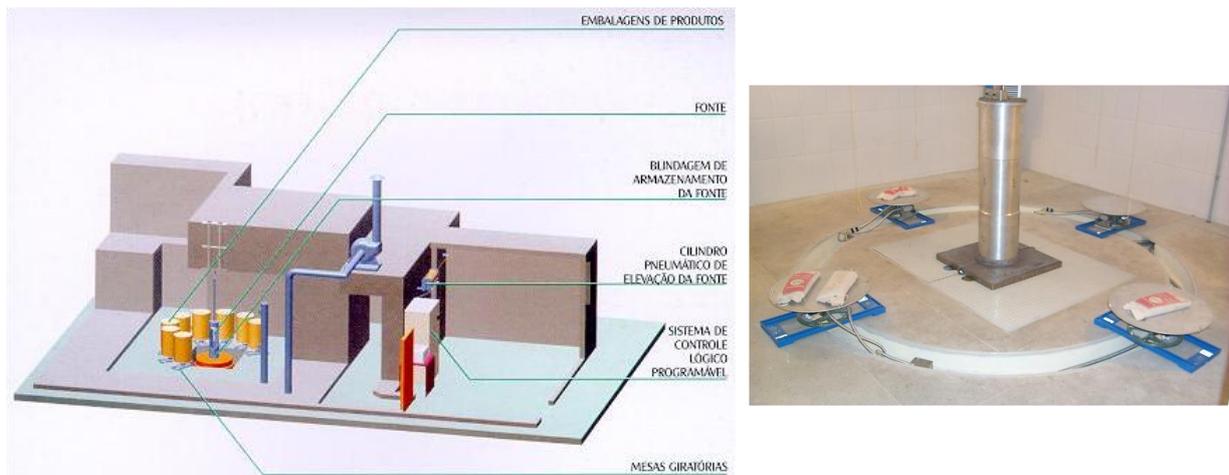


Figura 23 – Setup para irradiação de materiais TL com uma fonte de ^{60}Co . (Laboratório de Irradiação Gama do CDTN)

2.4.3 Setup utilizado para radiação com nêutrons

As irradiações com nêutrons foram realizadas no Laboratório de Dosimetria de Nêutrons do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste – CRCN-NE.

Foi utilizada uma fonte de $^{241}\text{Am-Be}$ cuja taxa de emissão era $(4,46 \pm 0,08) \times 10^6$ n/s em 15/03/2006 devidamente calibrada pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria – IRD. Os dosímetros foram colocados sobre um fantoma de acrílico 30 x 30 x 15 cm e distanciados da fonte em 75 cm, sendo essa a distância recomendada para irradiações pela norma ISO 10647 (1996). Esse fantoma foi posicionado em um suporte de alumínio cuja altura é (180 ± 1) cm [44]. A montagem deste setup é mostrada na Figura 24.



Figura 24 - Setup para irradiação com nêutron rápidos em uma fonte de $^{241}\text{Am-Be}$. Os dosímetros são colocados em um fantoma de acrílico em uma distância de 75 cm da fonte. (Laboratório de dosimetria de nêutrons do CRCN-NE)

2.4.4 Setup utilizado para radiação ultravioleta

O $\text{LaAlO}_3:\text{Ce,Dy}$ foi irradiado em um campo de radiação ultravioleta. O aparato experimental utilizado é composto por duas lâmpadas de 8 W com certificado de calibração da Philips. Com o auxílio de um radiômetro UVX 100E-22476 com um sensor de 254 nm, foi possível medir o valor da irradiação espectral. O valor encontrado foi de $2,98 \text{ J.cm}^{-2}$. A oito centímetros do ponto focal à superfície da amostra, a irradiância espectral a 1 hora equivale a $147,5 \text{ mJ.cm}^{-2}$. O esquema do aparato para irradiação ultravioleta está representado na Figura 25.

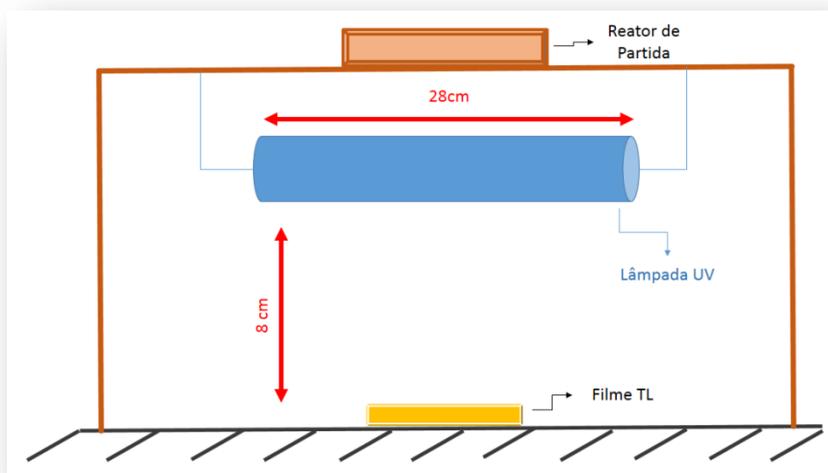


Figura 25 – Esquema do aparato de irradiação ultravioleta.

2.5 Leitora de dosímetros termoluminescentes

Uma leitora de dosímetros termoluminescentes consiste em um sistema de aquecimento e de uma fotomultiplicadora para captar a luz emitida por ele. São dois os métodos mais utilizados no aquecimento do dosímetro TL: um que utiliza a prancheta metálica conectada a uma resistência elétrica, sobre a qual se coloca o dosímetro, que é aquecida pela passagem de corrente elétrica e outro sistema, onde a temperatura do dosímetro é aumentada devido à ação de um fluxo de gás aquecido com temperatura controlada.

Neste trabalho utilizamos uma leitora TL da Thermo Electron Corporation, modelo 3500 (Figura 26) e outra modelo 4500, que utilizam o primeiro método. O protocolo utilizado de taxa de aquecimento de 25°C/s , temperatura máxima de 300°C e tempo de aquisição de 33 segundos.



Figura 26 - Leitora termoluminescente Harshaw 3500.

2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Micrografias foram obtidas com o objetivo de verificar a morfologia dos grãos da α -alumina micro e nanoparticulada. Os equipamentos utilizados de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram o Jeol, modelo JSM 5310 do CDTN e o Jeol, modelo JSM 840A do Laboratório de Microanálise da Física/UFGM, como mostrado na Figura 27.

a)



b)

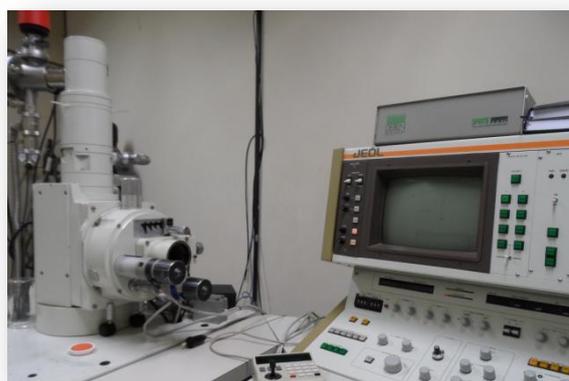


Figura 27 – Microscópio Eletrônico de Varredura: (a) marca Jeol, modelo JSM 5310 e em (b) marca Jeol, modelo JSM 840A.

2.7 Difração de Raios X

A difração de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. O objetivo de sua utilização será obter informações estruturais da alumina sinterizada. O Microscópio utilizado foi da marca Rigaku, modelo D/MAX Ultima Automático, com goniômetro θ - θ e tubo de raios X de cobre do CDTN Figura 28.



Figura 28 – Microscópio: marca Rigaku, modelo D/MAX Ultima Automático, com goniômetro θ - θ e tubo de raios X de cobre do CDTN.

As condições para as análises foram: faixa de 2θ (4 a 80°), velocidade do goniômetro ($4^\circ 2\theta/\text{min}$), intensidade de corrente (20mA) e tensão (40kV). Para verificar a fase alfa da alumina após o processo de sinterização, utilizamos a base de dados ICDD utilizando a ficha catalográfica para a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 48-0366 (*Internacional Centre for Diffraction Data*).

2.8 Espectrofotometria no Ultravioleta/Visível (UV-VIS)

A espectrofotometria no UV-Vis foi utilizada para verificar a presença das bandas de absorção características da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$. Como referenciadas na Figura 9, as bandas de absorção da alumina estão centradas em 205 , 230 e 255 nm. O equipamento utilizado para esta análise foi o Shimadzu, modelo UV-2401PC.

Durante o processo de sinterização das aluminas micro e nanoparticuladas, sob atmosfera redutora, a remoção dos íons O^{2-} resulta em centros de vacância de oxigênio. A ocupação destes centros por dois elétrons dá origem a centros F neutros. Por outro lado, se este centro é ocupado por apenas um elétron, um centro positivamente carregado é formado (F^+). Desta forma, a presença de centros F^+ em α -aluminas recém-formadas requer a presença de compensadores de carga carregados negativamente.

Um destes compensadores de carga pode ser a impureza C^{2+} . Estas impurezas substituirão alguns íons de Al^{3+} . Assim, a incorporação de impurezas C^{2+} catalisa a formação de centros F^+ . Estes centros F^+ são fundamentais no processo de termoluminescência, uma vez que eles funcionam como centros aprisionadores de elétrons.

Uma das maneiras de se determinar se a adição de grafite ou NTC incorpora íons de C^{2+} na rede cristalina, criando centros F^+ , é por espectrometria de absorção no UV-Vis. É sabido que, em amostras comerciais de α - $Al_2O_3:C$, os centros F^+ apresentam absorção em 205, 230 e 255nm [27]. Desta maneira, as características intrínsecas do óxido de alumínio relacionadas acima, foram realizadas análises de refletância total atenuada na região do UV-Vis com o objetivo de identificá-las nas amostras sinterizadas de α - Al_2O_3 nano e microparticuladas.

2.9 Análise de Teor de Carbono por Combustão

A análise de teor de carbono das amostras de alumina sinterizadas foi realizada pelo método de combustão utilizando o analisador LECO CS-230 (Figura 29). Esta análise tem por base a combustão total do carbono presente na amostra em câmara cerâmica, em presença de oxigênio e alta temperatura durante 40 segundos. Cada amostra possuía massa de aproximadamente 0,1 g. A partir do sistema de combustão, o fluxo de gases é medido através de um instrumento de infravermelho, controlado por um sistema computadorizado que identifica a queima completa da amostra e informa o respectivo teor de carbono concentrado e o converte para valores percentuais.



Figura 29 – Analisador de carbono e enxofre LECO – modelo CS-230.

2.10 Equipamento de raios X

O equipamento de raios X utilizado neste experimento foi o equipamento industrial Andrex, modelo 3002 AUT do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. Para uma dose de 3 Gy, a tensão aplicada foi de 150 kV, corrente de 4 mA, tempo de 90 minutos e distância foco-filme de 91 cm. A escolha da tensão utilizada deveu-se a dependência energética da alumina como demonstrado Figura 7. Geralmente são utilizadas tensões de 100, 150, 200 e 250 kV e corrente de 4 mA para a distância utilizada neste experimento. Porém, o quanto maior a tensão, menor será a resposta TL para os fótons de raios X (vide Figura 7). Desta forma, utilizamos 150 kV, tendo em vista que a alumina responde melhor para tensões menores.

2.11 Produção de filmes TL

As pastilhas de alumina e LaAlO_3 sinterizadas foram pulverizadas e pelo processo de serigrafia, o pó produzido foi fixado em uma placa de cobre de 0,3mm utilizando a resina Dow Corning 805. Esta resina foi escolhida por suportar altas temperatura.

2.12 Aparato experimental para aquisição de imagens

As imagens TL são adquiridas através de um processo de aquecimento. Para isso, utilizamos uma câmera fotográfica Samsung Smart WB150F e uma placa de aquecimento.

As imagens foram obtidas em uma câmara escura. A câmera foi configura de modo que o número de pixels efetivos fossem de aproximadamente 14,2 megapixels A abertura do obturador (diafragma) da câmera foi de $f/3,2$, de modo a ficar o mais aberto possível para a maior quantidade de luz possível. A Figura 30 ilustra como a abertura do diafragma de uma câmera fotográfica funciona. O diafragma pode se abrir e fechar, permitindo uma passagem maior ou menor de luz para o obturador e para o sensor. Quanto maior é a abertura, mais luz é captada. A abertura do obturador pode ser comparada em funcionamento a dilatação da pupila do olho humano. Quando existe muita luz a pupila se contrai diminuindo a quantidade de luz que chega ao olho. Inversamente quando há pouca luz, a pupila se dilata, permitindo uma maior entrada de luz.

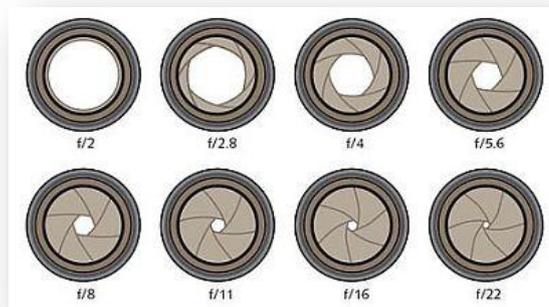


Figura 30 – Esquema de aberturas de um obturador frequentemente encontradas em câmeras digitais.

A velocidade do obturador ou tempo de exposição, está diretamente relacionada com a quantidade de tempo que o obturador da câmera fotográfica leva para abrir e fechar, deixando passar a luz que irá sensibilizar a película fotográfica ou o sensor digital CCD/CMOS e formar a imagem. Utilizamos para o nosso experimento 12 segundos, tempo este suficiente para capturar a imagem termoluminescente.

As imagens foram adquiridas a temperatura de 300°C. A taxa de aquecimento prévio foi de aproximadamente 20°C/min. A Figura 31 ilustra o esquema do aparato experimental para aquisição das imagens TL.

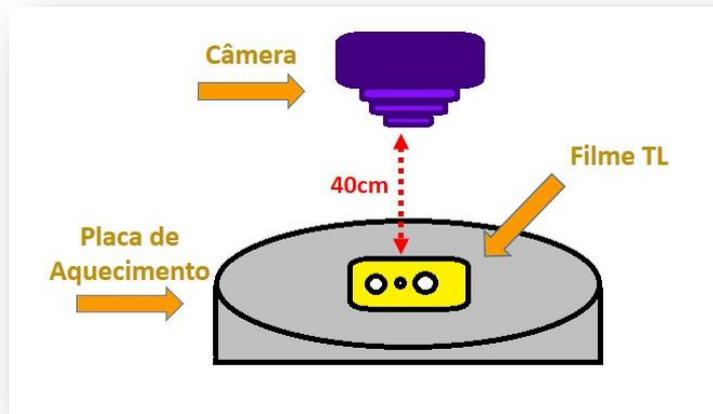


Figura 31 - Esquema do aparato experimental para aquisição de imagens TL.

Para avaliar a sensibilidade dos filmes TL produzidos, utilizamos os indicadores de qualidade de imagem (IQI's). Conhecidos também como penetrâmetros, estes são dispositivos utilizados para a avaliação da qualidade da imagem radiográfica. Eles foram posicionados sobre o filme TL e sua imagem será formada e capturada durante o processamento. Existem indicadores com diferentes configurações geométricas, dependendo de sua origem. Entretanto, o objetivo da sua utilização é o mesmo, o de possibilitar a avaliação da qualidade da imagem radiográfica obtida e, conseqüentemente, da sensibilidade do ensaio para a detecção de descontinuidades em peças industriais.

Para o filme produzido com a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, utilizamos os IQI's tipo placa. Eles são produzidos com material similar ao material a ser ensaiado. Os furos destes indicadores tem diâmetros conhecidos como 1T, 2T e 4T. A Tabela 4 apresenta as descrições dos IQI's de placa utilizados. Para simular descontinuidades internas em uma peça, utilizamos sobre os IQI's filtros de aço com espessuras de 0,21 mm e 0,5 mm.

Tabela 4– Descrições dos Indicadores de Qualidade de Imagens industriais tipo furo.

Código	Diâmetro (mm)		
	1T	2T	4T
50	1	2,5	5
35	0,5	1,5	3
20	0,25	1	2

O IQI de chumbo foi utilizado para irradiação com fótons de raios X e gama. Os diâmetros dos furos deste IQI são: 5,6; 3,4; 2,6, 1,7 e 1 mm.

O IQI de acrílico na espessura de 4,55 mm foi utilizado para filmes de LaAlO_3 para fótons de ultravioleta. O padrão foi produzido em três diâmetros (3,0; 2,5 e 2,0 mm) os primeiros furos de cada sequência de diâmetros todo vazados e os seguintes com 0,1; 0,2; 0,3 e 0,4 mm. Os IQI's de placa, de chumbo e de acrílico estão representados na Figura 32.

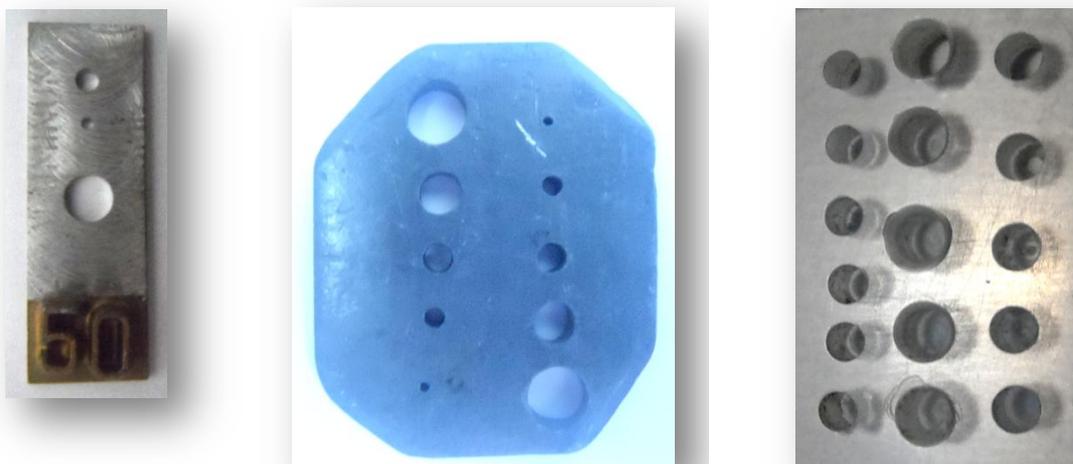


Figura 32 – IQI de placa à esquerda, de chumbo ao meio e de acrílico à direita.

3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

3.1 Análise da sensibilidade TL dos cristais de K_2GdF_5 dopados com 5% para campo misto nêutron-gama

Após análise preliminar de cristais de K_2GdF_5 sem dopagens e com a variação de dopante de 0,2; 1,0; 5,0 e 10%, verificamos que os dopados com 5% de Dy^{3+} apresentaram melhores resultados TL para campos de radiação gama. A intensidade da dose em função da dose administrada em uma faixa de 0 a 200 mGy para o K_2GdF_5 dopado com 5% de Dy^{3+} é mostrada na Figura 33. Podemos ver que o material apresenta boa linearidade para a faixa de dose analisada.

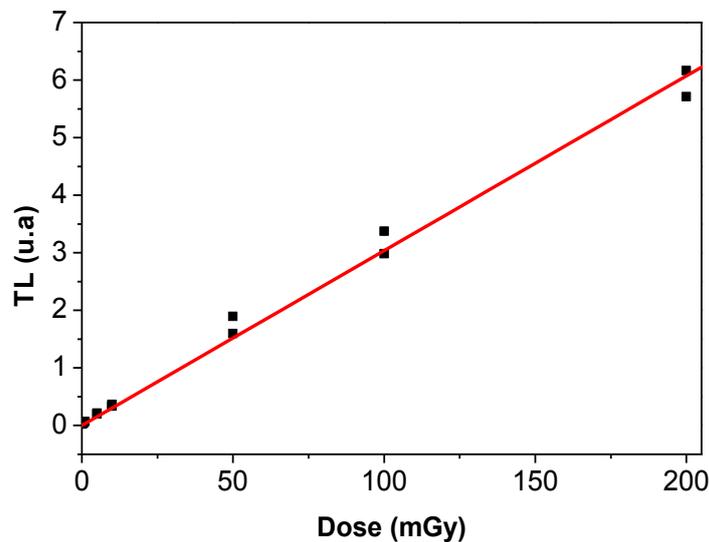


Figura 33 –Linearidade do $K_2Gd_{0,95}Dy_{0,05}F_5$ para a faixa de dose de 0 a 200 mGy de irradiação gama.

Com a finalidade de determinar a sensibilidade TL para campos de radiação de nêutrons, os cristais $K_2Gd_{0,95}Dy_{0,05}F_5$ foram irradiados com uma fonte de $^{241}Am-Be$, com 10 mSv. As curvas de emissão TL destes materiais são semelhantes, quando comparadas àquelas irradiações com gama [44].

A Figura 34 apresenta curvas de emissão TL do K_2GdF_5 dopado com 5% de Dy^{3+} e do TLD-600 irradiados nas mesmas condições, isto é, com 10 mSv em uma fonte de nêutrons rápidos. Podemos notar que a intensidade TL para o K_2GdF_5 é maior em relação ao dos fluoretos. Devemos levar em consideração que o TLD-600 detecta tanto nêutrons quanto aos raios

gama. Da mesma forma o K_2GdF_5 dopado com 5% de Dy^{3+} também é um detector gama, portanto, devemos compará-lo com o TLD-600 por apresentarem a mesma característica de detectar os dois tipos de radiação.

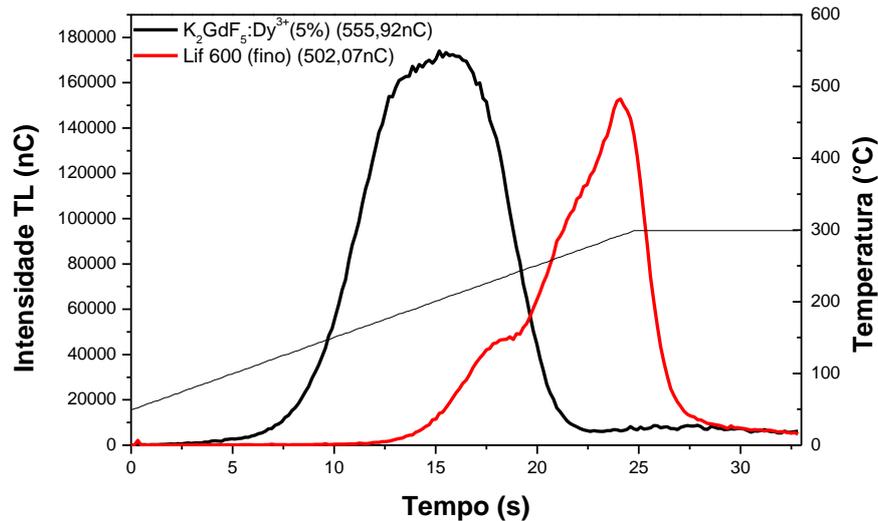


Figura 34 - Comparação da resposta TL para nêutrons rápidos entre os cristais de K_2GdF_5 dopado com 5% de Dy^{3+} e o TLD-600, irradiados sob as mesmas condições [44].

Como vimos no item 1.6, o gadolínio tem alta seção de choque de captura para nêutrons térmicos. Desta maneira, com a finalidade de determinar a sensibilidade dos cristais de $K_2Gd_{0,95}Dy_{0,05}F_5$ para nêutrons térmicos, neste trabalho realizamos uma irradiação das amostras no irradiador de nêutrons térmicos do CRCN (Recife), com dose equivalente $H_p(10) = 3,0$ mSv. Para esta irradiação, as amostras foram posicionadas dentro de um aparato que possui quatro canais feitos de tubos cilíndricos de alumínio preenchidos com parafina. A fonte de Am-Be foi posicionada do lado de fora deste aparato. A espessura das paredes de alumínio era de 5,0mm. Dois pares de TLD-600 e TLD-700, sendo um deles coberto por uma fina folha de cádmio, foram colocados juntos com as amostras de $K_2Gd_{0,95}Dy_{0,05}F_5$. A distância entre a fonte de nêutrons e os detectores TL dentro do canal de irradiação termal era de 17,0 cm.

Para efeito de comparação, na Figura 35 são apresentadas as curvas TL para os cristais irradiados com a mesma dose de nêutrons térmicos e rápidos. Podemos observar que a

resposta TL deste material para nêutrons térmicos é bem superior à resposta TL para nêutrons rápidos. As respectivas respostas TL foram de 15700 nC para os nêutrons térmicos contra 707 nC para os nêutrons rápidos.

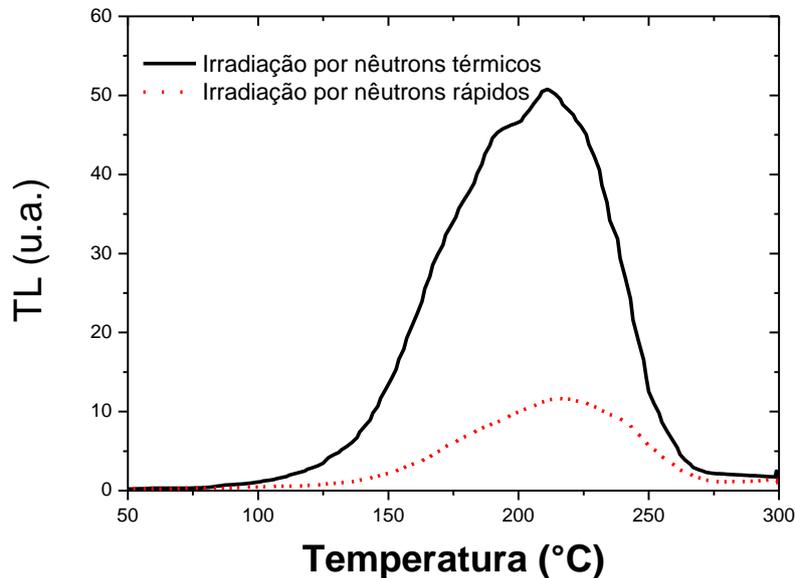


Figura 35 – Curva de emissão TL do cristal de $K_2Gd_{0,95}Dy_{0,05}F_5$ irradiado com $H_p(10) = 3$ mSv por nêutrons térmicos e nêutrons rápidos.

Em suma, os cristais K_2GdF_5 dopados com 5% de Dy^{3+} apresentaram boa reprodutibilidade no formato de suas curvas e com a dose de radiação, tanto para fótons gama quanto para nêutrons, boa linearidade com a dose e sensibilidade superior ao TLD-600, dosímetro comercialmente utilizado.

Levando em consideração a excelente resposta TL para nêutrons térmicos, o uso deste material justifica o desenvolvimento de filmes digitais aplicados à radiografia com nêutrons (neutrografia). A produção de filmes com materiais termalizadores irá contribuir para a produção de filmes digitais de alta sensibilidade TL.

3.2 Investigação da resposta TL de cristais de $LaAlO_3$ para utilização em radiografia digital para campos de radiação UV

Em trabalho recente realizado pelo grupo de pesquisa, foi realizado o desenvolvimento e investigação das propriedades dos cristais de $LaAlO_3$ para campos de radiação UV [47].

A Figura 36 apresenta a curva de emissão TL do cristal de LaAlO_3 dopado com 1% e 5% de Ce^{3+} e co-dopado com 5% de Ce^{3+} e 1% de Dy^{3+} . Observamos que a curva de emissão TL para os cristais co-dopados de LaAlO_3 muda de formato após exposição a uma fonte UV com $147,6 \text{ mJ.cm}^{-2}$ (sensibilização), revelando um pico em temperatura mais baixa, em torno de $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

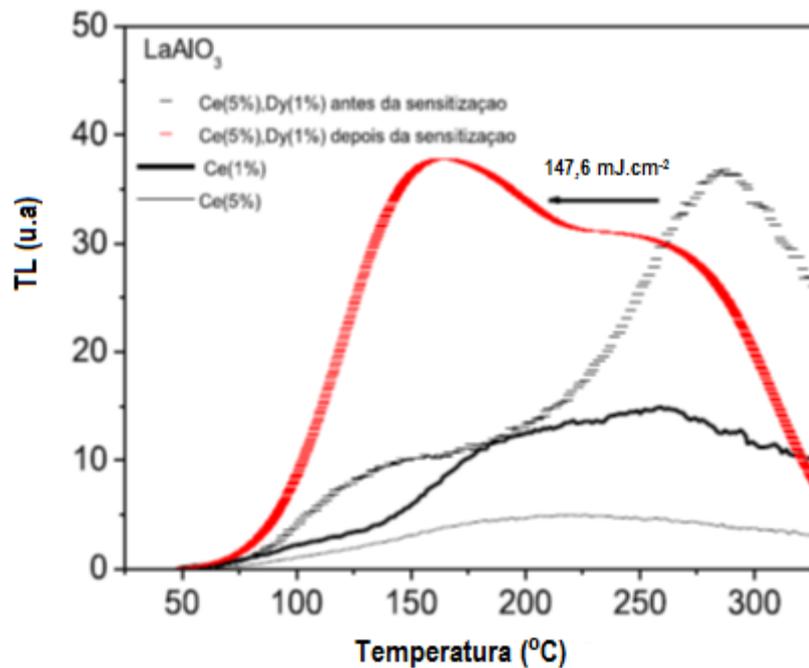


Figura 36 – Curva de emissão TL do cristal de LaAlO_3 dopado com 1% e 5% de Ce^{3+} e co-dopado com 5% de Ce^{3+} e 1% de Dy^{3+} . A curva de emissão TL para os cristais co-dopados de LaAlO_3 muda de formato após exposição a uma fonte UV com $147,6 \text{ mJ.cm}^{-2}$, revelando um pico em temperatura mais baixa, em torno de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ [47].

Apenas para efeito de comparação, é mostrado na Figura 37 que a resposta em unidade de carga elétrica (nC) deste material para uma dose de radiação UV de $0,208 \text{ mJ.cm}^{-2}$ é equivalente a resposta do TLD-100 irradiado com 10 mGy de radiação gama, processado no mesmo leitor TL. Neste experimento, a dose UV de $0,208 \text{ mJ.cm}^{-2}$ corresponde apenas a cinco segundos de exposição a uma lâmpada fluorescente UV de 8 watts.

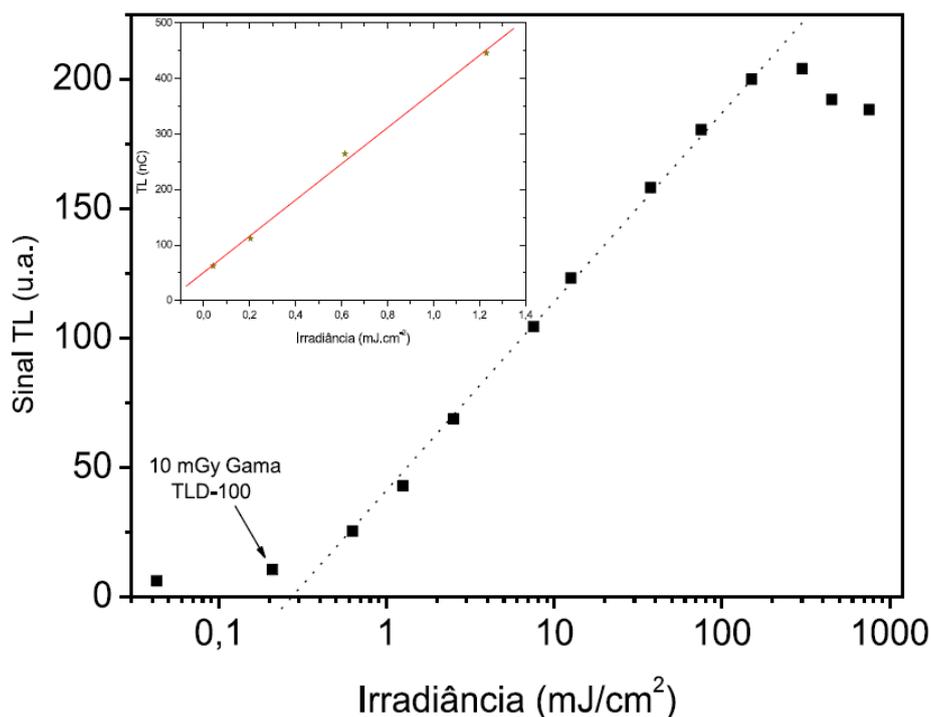


Figura 37 – Gráfico da linearidade dos cristais $\text{LaAlO}_3:\text{Ce},\text{Dy}$ sensibilizado, para doses 0,042 a $470\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ em campo de radiação UV. *Inset*: escala normal de irradiância entre 0,042 a $1,256\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ [47]

A presença do pico de emissão TL em baixa temperatura caracteriza o LaAlO_3 co-dopado com 5% de Ce^{3+} e 1% de Dy^{3+} como excelente candidato para radiografia digital. A maioria das matrizes poliméricas hospedeiras que são combinadas aos materiais TL sofre degradação em torno de 200°C , o que obriga aos materiais sensores possuírem picos de emissão TL abaixo desta temperatura.

Adicionalmente, foi possível verificar que os cristais de LaAlO_3 co-dopados com 5% de Ce^{3+} e 1% de Dy^{3+} apresentam resposta TL linear para doses de radiação ultravioleta de 0,042 a $470\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ em campo de radiação UV. É possível observar no *inset* da figura acima que para valores muito pequenos variando entre 0,042 a $1,254\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ existe uma relação linear entre a saída do TL e da própria irradiância espectral.

Ao levar em conta que a função da resposta da irradiância espectral, podemos deduzir que (Equação 6):

$$I_{TL} = a + b \cdot D_{SI} \quad (6)$$

Onde:

- I_{TL} = é a intensidade de saída TL
- a e b são constantes ($a = 50,6 \text{ nC}$ e $b = 325,9 \text{ nC/mJ.cm}^{-2}$ para esta montagem)
- D_{SI} = irradiância espectral

Notamos que este é um fator de conversão entre a energia da radiação UV e da carga induzida no tubo da fotomultiplicadora. Por exemplo, o fator de conversão entre a energia de radiação gama na mesma fotomultiplicadora utilizando TLD-100 é de $69,3 \text{ nC/mGy}$. Neste contexto, como apontado na Figura 37, a saída de TL para TLD-100 irradiadas com 10 mGy de radiação gama é semelhante à saída de TL para o $\text{LaAlO}_3: \text{Ce, Dy}$ expostos a $0,208 \text{ mJ.cm}^{-2}$ de radiação UV.

Devido ao pico de baixa temperatura em conjunto com sua alta sensibilidade TL, e sua resposta linear com a dose, este material foi investigado no desenvolvimento de filmes digitais para campos de radiação UV.

3.3 Desenvolvimento de cristais de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopada com carbono para utilização em radiografia digital para campos de fótons X e gama

As amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ policristalinas dopadas com carbono foram analisadas com o objetivo de explorar a sensibilidade termoluminescente. Elas foram separadas em três grupos de acordo com a temperatura de sinterização:

- Grupo A: 1700°C
- Grupo B: 1745°C
- Grupo C: 1770°C

Em trabalhos realizados pelo grupo de pesquisa do CDTN, foi observado que amostras de alumina irradiadas com 50 Gy tiveram sua sensibilidade TL aumentada consideravelmente. Levando em consideração esta experiência, separamos um grupo de amostras sinterizadas a 1700°C e 1745°C e as sensibilizamos com a dose sugerida de 50 Gy . Esta irradiação foi feita

no Laboratório de Irradiação Gama – LIG do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. Outro grupo de amostras foi separado para realizar testes com baixas doses de radiação gama, porém sem sensibilizá-los. Adicionalmente, para verificar a possibilidade de o sinal TL aumentar com o acréscimo da temperatura de sinterização, preparamos um terceiro lote para ser sinterizado a 1770°C.

3.3.1 Tratamento Térmico - *Annealing*

O tratamento térmico utilizado neste trabalho foi determinado de acordo com a metodologia utilizada em trabalhos anteriores [14]. Desta forma, optamos pelo tratamento de 1 hora a 400°C.

3.3.2 Reprodutibilidade com a dose

Inicialmente, as amostras dos grupos A e B passaram por um tratamento térmico de 400°C com o objetivo de esvaziar as armadilhas mais profundas. Ambos os grupos são compostos por pastilhas sinterizadas de α -Al₂O₃:C sensibilizadas e não-sensibilizadas. As amostras sinterizadas foram irradiadas com 10 mGy em campo de radiação gama com o propósito de verificar a sensibilidade TL. A fonte utilizada foi de ¹³⁷Cs do Laboratório de Irradiação de Dosímetros do CDTN. Em análise preliminar, verificamos que as amostras dopadas com 0,1% e 1%, independentemente da origem do dopante, grafite ou PVA, não apresentaram boa resposta TL e conseqüentemente, não foram selecionadas para análise da reprodutibilidade com a dose de radiação.

Para verificar a reprodutibilidade com a dose de irradiação, as amostras que apresentaram sensibilidade TL foram irradiadas duas vezes com 5 mGy de radiação gama em uma fonte de ¹³⁷Cs. O equipamento utilizado para o processamento foi uma leitora termoluminescente da Thermo Electron Corporation (Harshaw), modelo 4500.

As amostras analisadas foram de Al₂O₃ nanoparticuladas e microparticuladas, dopadas com 0,01 e 0,05% de carbono e sinterizadas a 1700°C e a 1745°C. Como podemos observar nas Figura 38 a Figura 41, um incremento na temperatura melhora a intensidade do sinal termoluminescente emitido. Constatamos nestas figuras um terceiro grupo de alumina dopada com carbono. Com a finalidade em averiguar uma melhora na intensidade do sinal TL, este grupo foi produzido e sinterizado a 1770 °C com a mesma porcentagem de dopante dos grupos A e B.

A Figura 38 curvas de emissão TL para as amostras microparticuladas dopadas com 0,01% de carbono proveniente do grafite. Observamos que as que para as amostras sinterizadas a 1700 °C há uma falta de reprodutibilidade nas distintas amostras analisada quando levamos em consideração as posições dos picos de emissão TL. Entretanto, o valor integrado de carga foi reprodutível para ambas as temperaturas de síntese. As melhores intensidades estão para as temperaturas de 1770 °C e 1745 °C.

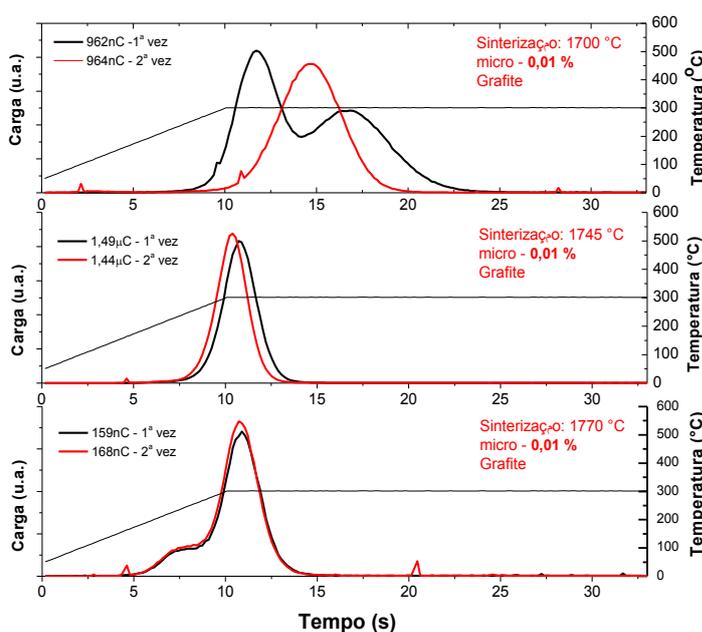


Figura 38 – Curvas de emissão TL da alumina microparticulada dopada com 0,01% de carbono e sinterizada a 1700°C, 1745°C e 1770°C, respectivamente. Fonte de irradiação: ^{137}Cs – 5 mGy.

A Figura 39 mostra as curvas de emissão TL para a alumina microparticulada dopada com 0,05% de carbono proveniente do grafite. Para ambas as temperaturas de síntese verificadas, houve reprodutibilidade na posição dos picos de emissão TL e como na figura anterior, as amostras dopadas com 1700 °C e 1745 °C obtiveram melhores resultados.

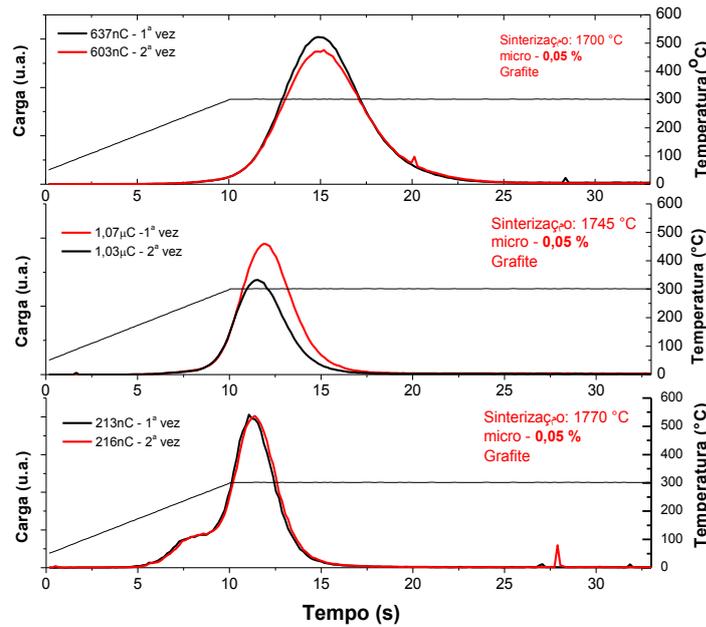


Figura 39 - Curva de emissão TL da alumina microparticulada dopada com 0,05% de carbono e sinterizada a 1700°C, 1745°C e 1770°C, respectivamente. Fonte de irradiação: ^{137}Cs – 5 mGy.

Para as amostras nanoparticuladas, as Figura 40 e Figura 41 ilustram os resultados. Observamos boa reprodutibilidade tanto para a posição dos picos de emissão TL como quanto para a intensidade do sinal TL. Contudo, a intensidade do sinal TL é muito baixa, cerca de 1000 vezes, quando comparamos às amostras microparticuladas.

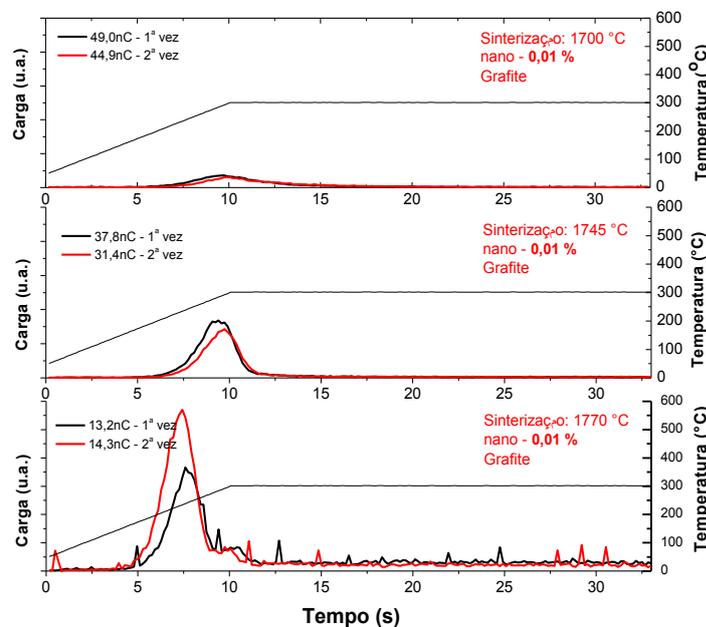


Figura 40 - Curva de emissão TL da alumina nanoparticulada dopada com 0,01% de carbono e sinterizada a 1700°C, 1745°C e 1770°C, respectivamente. Fonte de irradiação: ^{137}Cs – 5 mGy.

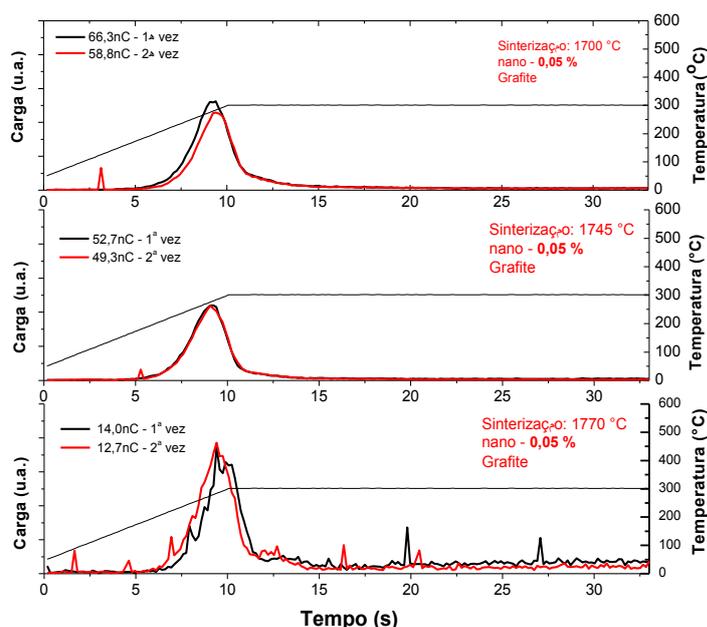


Figura 41 - Curva de emissão TL da alumina nanoparticulada dopada com 0,05% de carbono e sinterizada a 1700°C, 1745°C e 1770°C, respectivamente. Fonte de irradiação: ^{137}Cs – 5 mGy.

Para as amostras que foram sensibilizadas com 50 Gy de radiação gama proveniente de uma fonte de cobalto 60, apuramos um aumento da sensibilidade TL em cerca de 1000 vezes. A sensibilização de materiais TL tem como importância a criação de armadilhas profundas no material, o que melhora e sensibiliza o material dosimétrico para a absorção óptica [48; 49]. As amostras que apresentaram melhores resultados em se tratando simultaneamente da reprodutibilidade com a dose e intensidade TL foram aquelas dopadas com 0,01% de carbono e sinterizadas a 1745°C e as dopadas com 0,05% de carbono e sinterizadas a 1745°C.

3.3.3 Linearidade com a dose

A análise da linearidade com a dose de radiação foi verificada para as amostras de alumina sinterizadas a 1700 °C e a 1745 °C. Elas foram submetidas a doses de 0,1; 5,0 e 10 mGy de irradiação gama. Dentre elas, as que apresentaram melhor linearidade na faixa de dose mencionada foram:

- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ microparticulada, sinterizada a 1700°C e dopada com grafite:
 - 0,01% de carbono/grafite - Figura 42
 - 0,05% de carbono/grafite - Figura 43

- α -Al₂O₃ microparticulada, sinterizada a 1745°C e dopada com carbono proveniente do grafite:
 - 0,01% de carbono/grafite - Figura 44
 - 0,05% de carbono/grafite - Figura 45

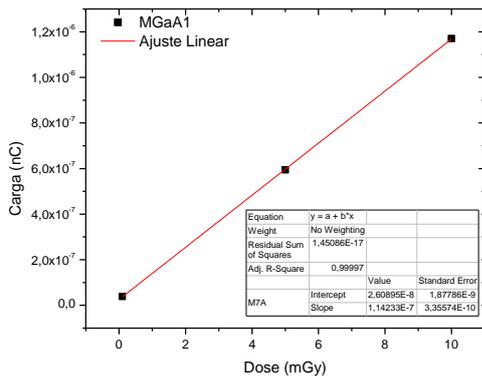


Figura 42 - Comportamento da linearidade com a dose (0,1; 5,0 e 10mGy) para α -Al₂O₃ microparticulada, sinterizada a 1700°C e dopada com 0,01% de carbono proveniente do grafite.

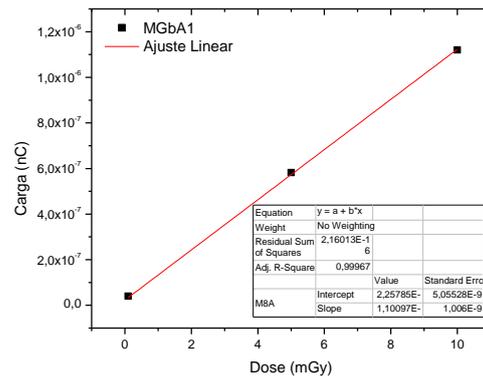


Figura 43 - Comportamento da linearidade com a dose (0,1; 5,0 e 10mGy) para α -Al₂O₃ microparticulada, sinterizada a 1700°C e dopada com 0,05% de carbono proveniente do grafite.

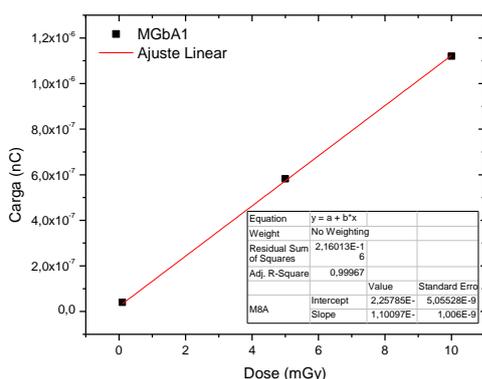


Figura 44 - Comportamento da linearidade com a dose (0,1; 5,0 e 10mGy) para α -Al₂O₃ microparticulada, sinterizada a 1745°C e dopada com 0,01% de carbono proveniente do grafite.

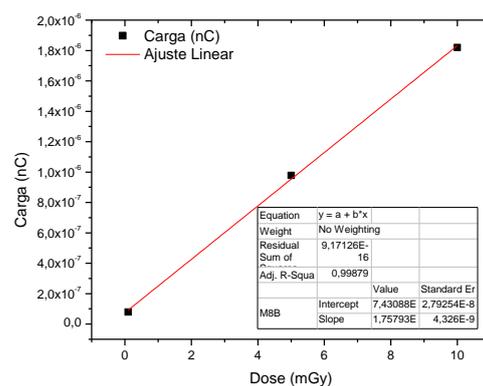


Figura 45 - Comportamento da linearidade com a dose (0,1; 5,0 e 10mGy) para α -Al₂O₃ microparticulada, sinterizada a 1745°C e dopada com 0,05% de carbono proveniente do grafite.

Dentre as amostras de α -Al₂O₃ microparticuladas que apresentaram melhor linearidade com a dose, podemos destacar as dopadas com 0,01 e 0,05% de carbono proveniente do grafite e sinterizadas a 1745°C. Este resultado tornar-se bastante evidente por elas também apresentarem boa reprodutibilidade com a dose de radiação.

As amostras sensibilizadas, como mencionadas na seção anterior, apresentam resposta TL superior àquelas não sensibilizadas. Contudo, elas não apresentaram boa linearidade com a dose de radiação. As amostras nanoparticulada que não foram sensibilizadas também não apresentaram linearidade com a dose de radiação.

Uma das grandes características dos bons materiais TL é a existência de uma curva de emissão simples, facilitando o protocolo de análise. Com efeito, além de apresentarem boa linearidade, as amostras citadas acima expõem esta característica e, portanto, são boas candidatas para a aplicação em filmes digitais.

3.3.4 Análise do teor de carbono da alumina sinterizada

Para avaliar a efetividade da dopagem de carbono no material sinterizado, realizamos o teste de avaliação de teor de carbono com o equipamento LECO-CS230. As amostras analisadas foram sinterizadas a 1745°C. As descrições destas amostras avaliadas estão contidas na Tabela 5.

Tabela 5 – Descrição das amostras submetidas à avaliação do teor de carbono.

Código	Descrição
NTC005	Al ₂ O ₃ nanoparticulada dopada com 0,01% de carbono (NTC)
NTC001	Al ₂ O ₃ nanoparticulada dopada com 0,01% de carbono (NTC)
PN01	Al ₂ O ₃ nanoparticulada dopada com 0,1% de carbono (PVA)
PM01	Al ₂ O ₃ microparticulada dopada com 0,1% de carbono (PVA)
PN005	Al ₂ O ₃ nanoparticulada dopada com 0,05% de carbono (PVA)
PM005	Al ₂ O ₃ microparticulada dopada com 0,05% de carbono (PVA)
PN001	Al ₂ O ₃ nanoparticulada dopada com 0,01% de carbono (PVA)
PM001	Al ₂ O ₃ microparticulada dopada com 0,01% de carbono (PVA)
N01	Al ₂ O ₃ nanoparticulada dopada com 0,1% de carbono (grafite)
M01	Al ₂ O ₃ nanoparticulada dopada com 0,1% de carbono (grafite)
N005	Al ₂ O ₃ nanoparticulada dopada com 0,05% de carbono (grafite)
M005	Al ₂ O ₃ microparticulada dopada com 0,05% de carbono (grafite)
N001	Al ₂ O ₃ nanoparticulada dopada com 0,01% de carbono (grafite)
M001	Al ₂ O ₃ microparticulada dopada com 0,01% de carbono (grafite)

A Figura 46 apresenta o resultado da análise da porcentagem de carbono do material analisado. Com exceção da Al₂O₃ microparticulada dopada com 0,1% de carbono proveniente do grafite, as outras amostras apresentaram resultados semelhantes em relação ao teor de carbono. O resultado desta análise torna-se incoerente quando levamos em consideração resultados experimentais. Como exemplo, a alumina microparticulada dopada com 5% de carbono (proveniente do grafite de alta pureza) (Figura 39) apresentou resultados superiores quando comparado à alumina nanoparticulada dopada com a mesma porcentagem de dopante (Figura 41). Desse modo, inferimos que o processo de síntese não foi adequado para permitir a entrada do carbono na rede cristalina da alumina.

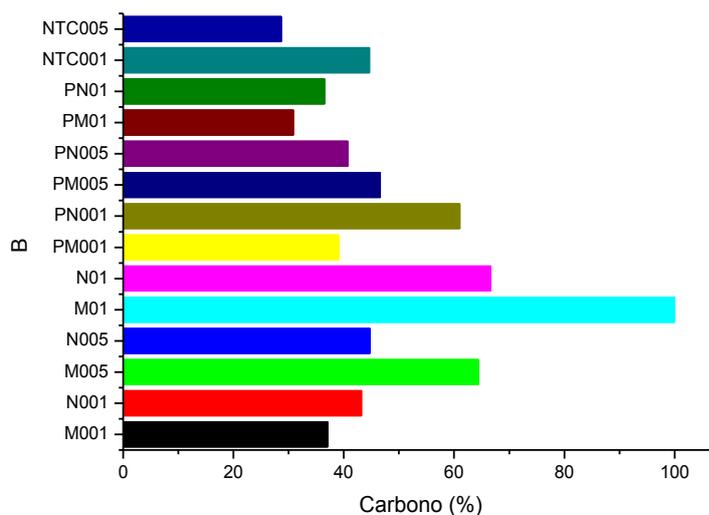


Figura 46 – Avaliação do teor de carbono da Al_2O_3 nanoparticulada e microparticulada dopadas com diferentes fontes e porcentagens de carbono.

3.3.5 Análise da morfologia da alumina micro e nanoparticulada

A morfologia das amostras sinterizadas de alumina microparticulada e nanoparticulada foi analisada utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura. As micrografias obtidas estão representadas nas Figura 47 à Figura 52.

Podemos observar que existe um melhor empacotamento dos grãos na alumina microparticulada (Figura 47 à Figura 49). O conceito de empacotamento infere que vazios maiores podem ser preenchidos por partículas menores e vazios menores por partículas menores ainda [50].

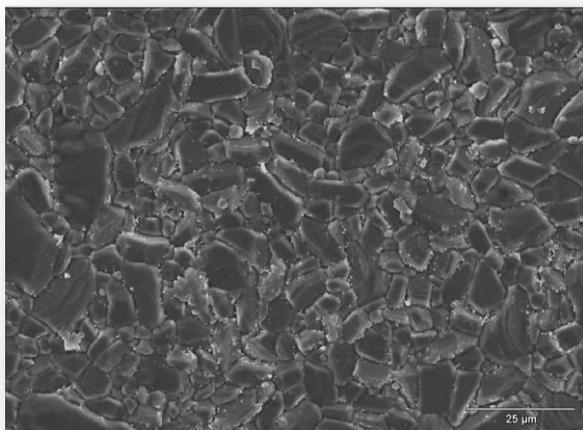


Figura 47 – Micrografia: Pastilha de α -Al₂O₃ microparticulada com aumento de 1000X - Microscópio Jeol JSM5310.

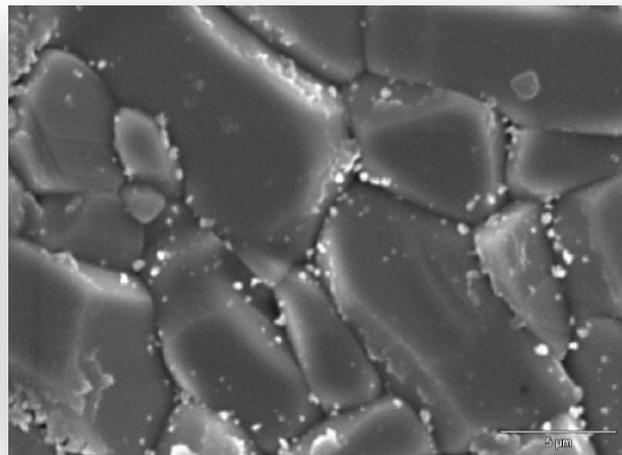


Figura 48 – Micrografia: pastilha de α -Al₂O₃ microparticulada com aumento de 5000X. Microscópio Jeol JSM5310.

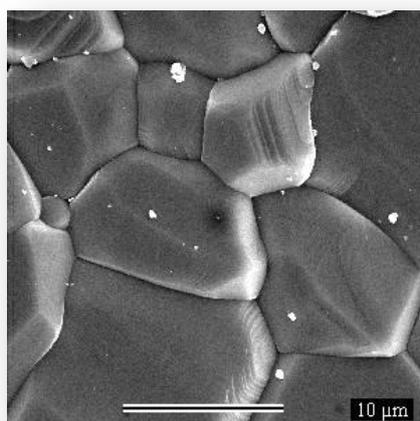


Figura 49 – Micrografia: Pastilha de α -Al₂O₃ microparticulada com aumento de 3500X - Microscópio Jeol JSM840A.

O processo de sinterização é não-linear e a fase final caracteriza-se pelo crescimento de grãos e surgimento de poros fechados e isolados em seus contornos. Uma das características da alumina é que o crescimento exagerado dos grãos ultrapasse os poros. Como podemos observar, grãos adjacentes cresceram pressionando os poros localizados nos contornos dos grãos e conseqüentemente, aumentando a densificação do material.

Diferente à característica relacionada anteriormente, a alumina nanoparticulada após o processo de prensagem apresenta um grande número de poros em sua estrutura, como pode ser observado nas Figura 50 à Figura 52. A separação entre contornos e poros não possibilitou uma densificação como na alumina microparticulada, porque os poros no interior do grão não foram eliminados.

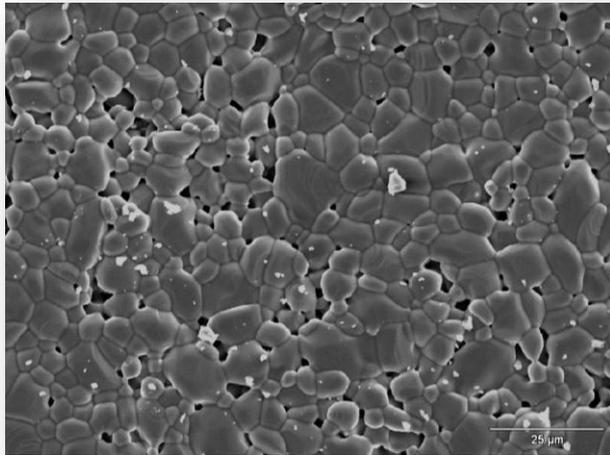


Figura 50 – Micrografia: Pastilha de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticulada com aumento de 1000X. Microscópio Jeol JSM5310.

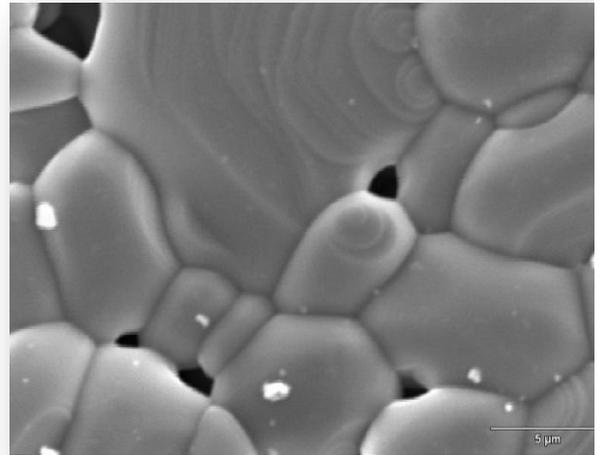


Figura 51 – Micrografia: Pastilha de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticulada com aumento de 5000X. Microscópio Jeol JSM5310.

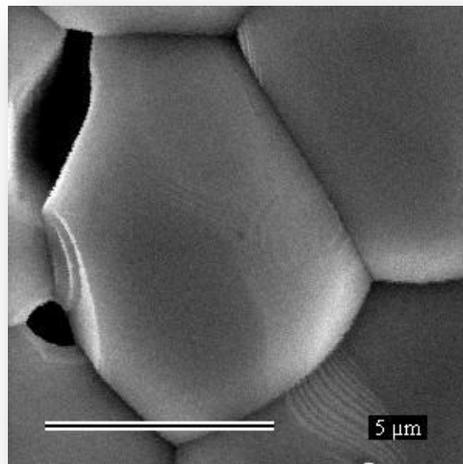


Figura 52 – Micrografia: Pastilha de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticulada com aumento de 9000X - Microscópio Jeol JSM840A.

Com a utilização do programa de análise de imagens Quantikov, versão 2012, foram verificadas características da alumina nas proporções microparticulada e nanoparticulada, como tamanho médio dos grãos e diâmetro.

Para a alumina microparticulada, foi utilizada a micrografia ilustrada na Figura 50. Foram analisados 338 grãos em uma área de $8,04\mu\text{m}^2$ (Figura 53). Observa-se que o diâmetro médio dos grãos é de $5,5\ \mu\text{m}$, com valores máximo de $18\ \mu\text{m}$ e mínimo de $0,2\ \mu\text{m}$. O comprimento médio é de $6,1\ \mu\text{m}$, sendo mínimo de $0,15\ \mu\text{m}$ e máximo de $24\ \mu\text{m}$. A esfericidade para os grãos analisados é de $0,67$.

Por outro lado, para a alumina nanoparticulada, Figura 50. Foram analisados 332 grãos em uma área de $8,97\ \mu\text{m}^2$ (Figura 54). Observa-se que o diâmetro médio dos grãos é de $5,7\ \mu\text{m}$, com valores máximo de $14,8\ \mu\text{m}$ e mínimo de $0,1\ \mu\text{m}$. O comprimento médio de $6,2\ \mu\text{m}$, sendo mínimo de $0,14\ \mu\text{m}$ e máximo de $17,6\ \mu\text{m}$. A esfericidade para os grãos analisados é de $0,77$.

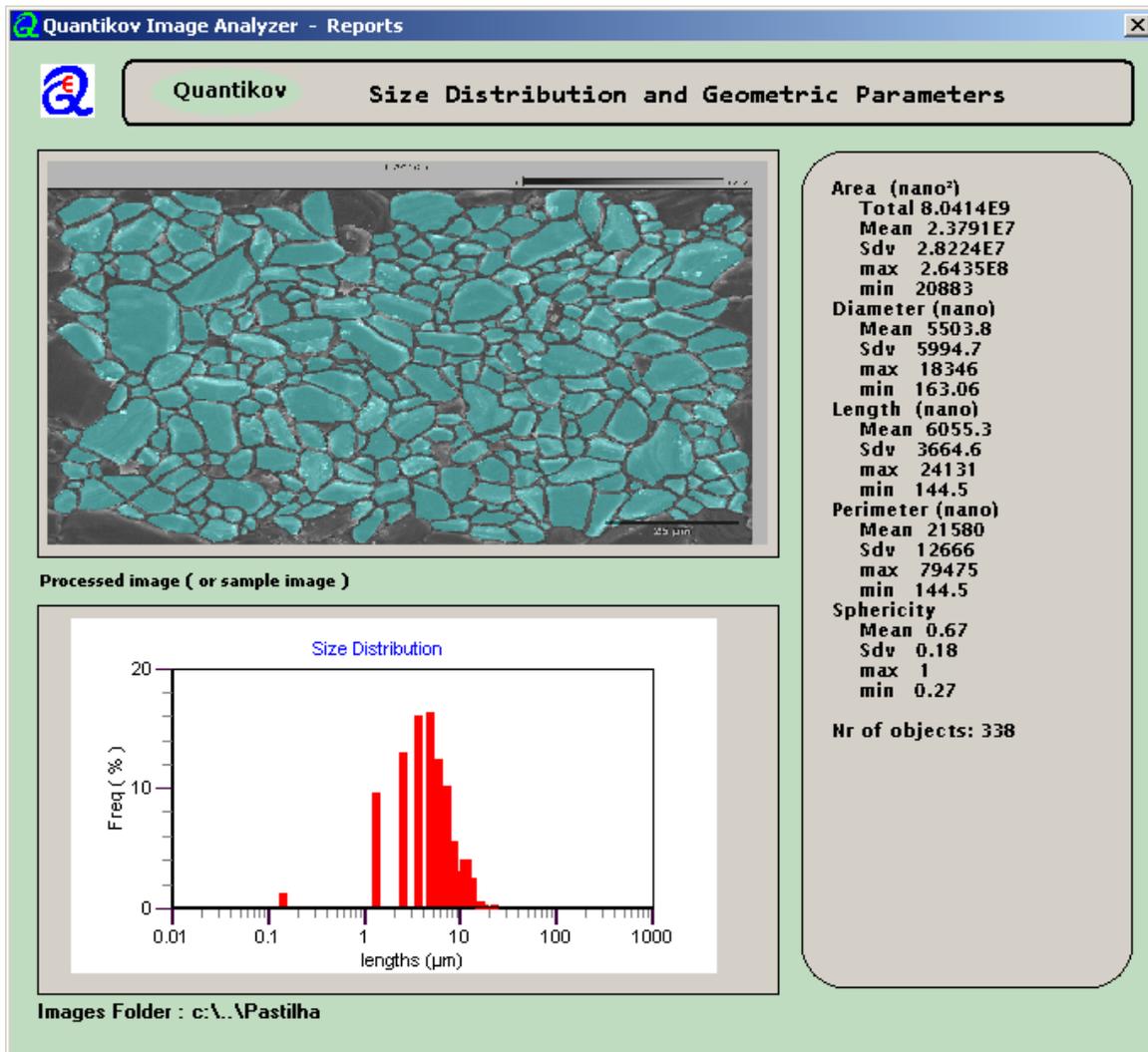


Figura 53 - Análise da geometria e distribuição de grãos da alumina microparticulada.

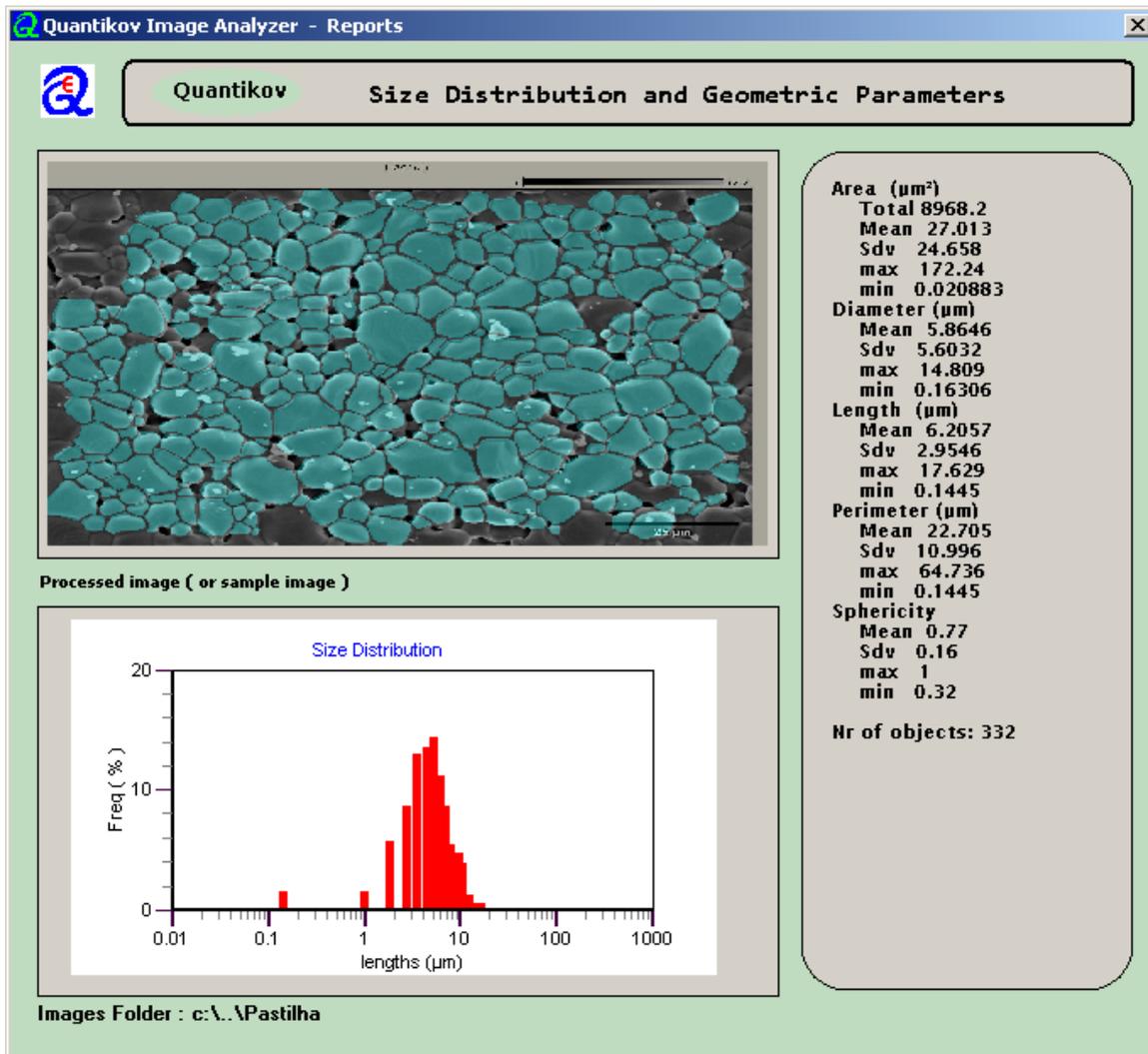


Figura 54 - Análise da geometria e distribuição de grãos da alumina nanoparticulada.

3.3.6 Análise estrutural da α -alumina

As amostras de α -alumina foram caracterizadas por difração de raios X. Podemos observar na Figura 55 que a estrutura cristalina para ambas granulometrias da alumina após a sinterização manteve a estrutura cristalina na fase alfa definidas e não apresentaram fases metaestáveis, como acontece na fase gama.

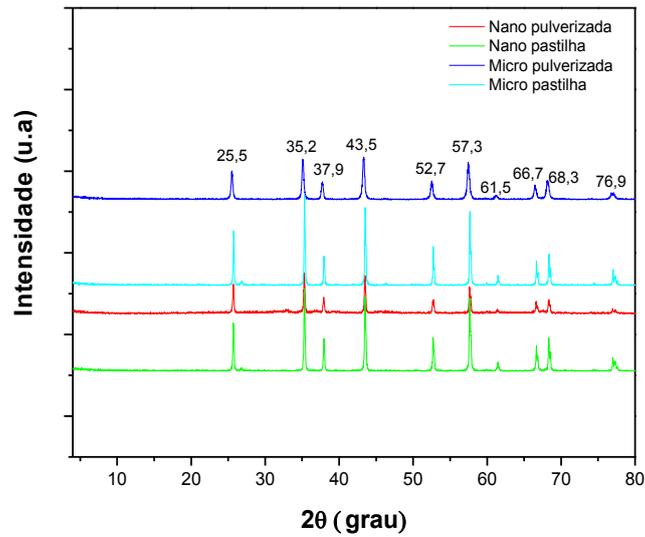


Figura 55 - Difratoograma da α - Al_2O_3 nanoparticulada e microparticulada do pó do fabricante, Nanotecnologia e Alfa Aesar respectivamente e pó das pastilhas sinterizadas.

3.3.7 Interferência na taxa de temperatura durante o processamento TL;

A α - Al_2O_3 nanoparticulada e microparticulada foram processadas com diferentes taxas de temperatura. As figuras Figura 56 e Figura 57 representam o resultado desta experiência. Para fins ilustrativos, apresentamos as análises feitas para amostras de alfa-alumina microparticulada pura sem sensibilizar, sensibilizada, dopada com 0,01% de carbono e nanoparticulada dopada com 0,01% de carbono. A alumina em ambas granulometrias e com as diferentes porcentagens de dopantes apresentaram os mesmos resultados. Observamos que com o aumento da taxa de aquecimento, a intensidade do sinal termoluminescente aumenta e o pico principal se desloca para a região de temperatura mais baixa.

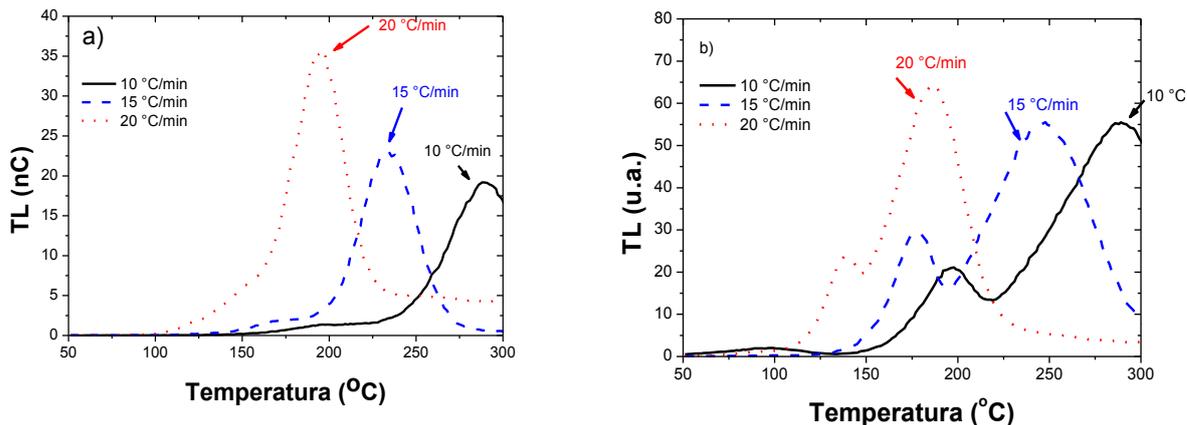


Figura 56 - a) α -Alumina microparticulada pura irradiada com 5mGy – fonte: Cs-137 e b) α -Alumina microparticulada pura previamente sensibilizada com 50 Gy de irradiação gama, irradiada com 5mGy – fonte: Cs-137

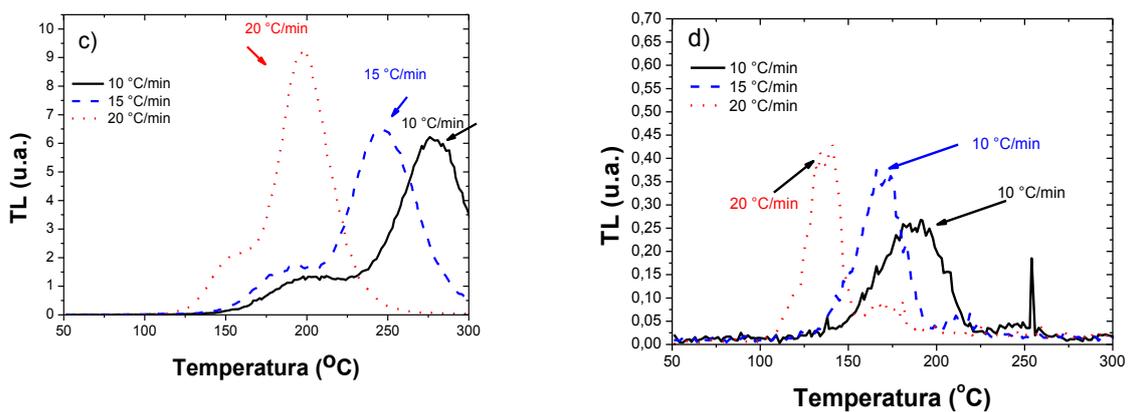


Figura 57 - c) α -Alumina microparticulada dopada com 0,01% de carbono, irradiada com 5mGy – fonte: Cs-137 d) α -Alumina nanoparticulada dopada com 0,01% de carbono, irradiada com 5mGy – fonte: Cs-137

De acordo com os resultados apresentados, a taxa de temperatura influencia consideravelmente o a intensidade do sinal TL bem como a posição do pico principal.

3.3.8 Análise da presença dos centros de luminescência F^+ da α - Al_2O_3 por espectrometria UV-Vis

As figuras Figura 58 a Figura 60 apresentam espectros de amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticuladas e microparticuladas, sem dopagem e dopadas com diferentes fontes de carbono (grafite e NTC) nas proporções de 0,01 e 0,05%. Podemos observar que nestas figuras que quando comparadas às amostras sem dopagem, tanto microparticulada como nanoparticulada, há um aumento na refletância na região das bandas características da alumina. Estas bandas estão representadas pela sobreposição dos centros de cor (F^+) centrados em 205, 230 e 255nm, respectivamente. Este fato caracteriza a contribuição do carbono inserido na rede cristalina do óxido para aumentar sua eficiência termoluminescente.

Neste sentido, observamos que os melhores resultados foram obtidos para as amostras nanoparticuladas dopadas com nanotubo de carbono. O acréscimo do dopante, nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNCT – do inglês *multi-wall carbono nanotubes*), influenciou expressivamente a intensidade das bandas de absorção e, assim, estes materiais são grandes candidatos para aplicação em dosimetria TL.

Por outro lado, a alumina nanoparticulada dopada com carbono proveniente do grafite também apresentou resultados consideráveis. Em contraste, em análises preliminares, estas não apresentaram bons resultados termoluminescentes, quando comparadas às aluminas microparticuladas.

Como o objetivo deste trabalho é desenvolver materiais luminescentes apropriados para a radiografia digital, torna-se interessante aprimorar o desenvolvimento da alumina nanoparticulada, tendo em vista que uma das características que influencia a qualidade da imagem radiográfica é o tamanho dos grãos. Desta forma, como demonstrado nos espectrogramas, estes materiais apresentam centros de cor propícios para gerar sinal termoluminescente de grande intensidade. No restante deste trabalho de tese, o objetivo passa a ser a investigação de novos tratamentos térmicos, técnicas de sensibilização e parâmetros de processamentos, como por exemplo, a taxa de aquecimento, para melhorar o sinal TL das aluminas nanoparticuladas dopadas com carbono provenientes do MWNCT. Por certo, como a catalisação de formação dos centros F^+ é bastante importante para a produção do sinal OSL, a investigação destes parâmetros será feita também com o objetivo de melhorar a intensidade do sinal OSL.

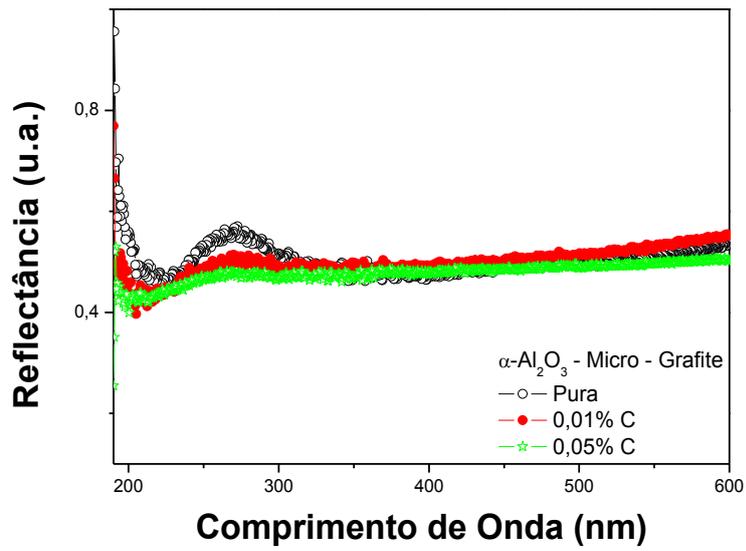


Figura 58 – Espectro da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ microparticulada, sem dopagem e dopada com carbono proveniente do grafite, com porcentagens de 0,01 e 0,05%.

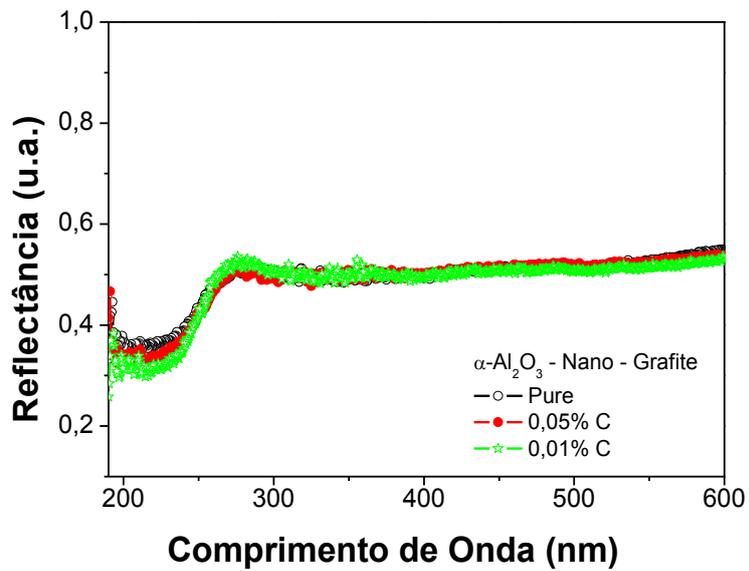


Figura 59 - Espectros da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticulada sem dopagem e dopada com carbono proveniente do grafite, com porcentagens de 0,01 e 0,05%.

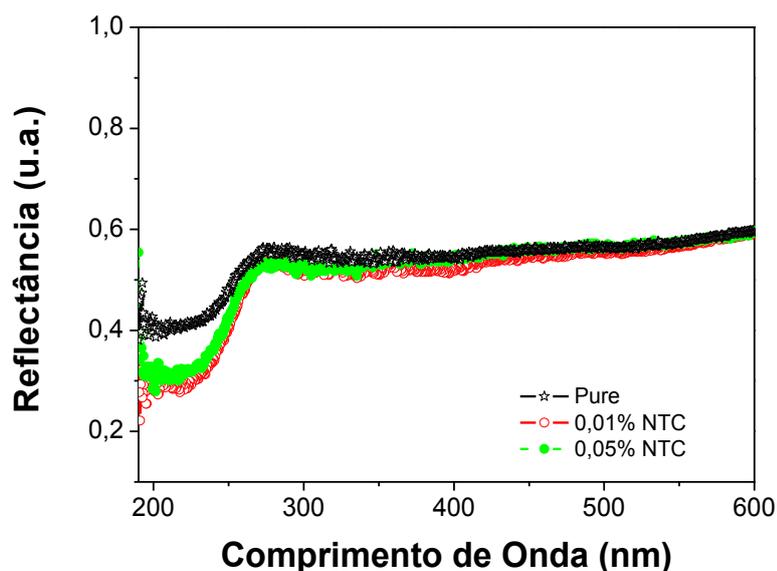


Figura 60 - Espectro da α -Al₂O₃ nanoparticulada, sem dopagem e dopada com nanotubos de carbono com porcentagens de 0,01 e 0,05%.

3.4 Investigação da resposta OSL de aluminas nano-particuladas puras e dopadas com carbono

Além do interesse na obtenção de aluminas nanoparticuladas com boa resposta termoluminescente, existe também o interesse na obtenção destes materiais com boa resposta OSL. Da mesma forma que os materiais nanoparticulados tendem a aumentar a resolução da imagem TL para aplicação em Radiografia Digital, eles poderiam também melhorar a qualidade das imagens OSL nos dispositivos de Radiografia Computadorizada [14] atualmente em uso.

Para realizar uma investigação exploratória da fotoluminescência nas nano-aluminas comerciais, tanto puras quanto dopadas com carbono, foi necessário desenvolver uma metodologia específica, levando em conta o aparato experimental disponível. Apesar de existir no CDTN um dispositivo comercial CR (Radiografia Computadorizada), este não é adequado para a investigação de materiais diferentes daqueles para os quais foi projetado.

Sendo assim, a metodologia desenvolvida consiste em depositar uma fina camada de nano-alumina comercial sobre uma lamínula de vidro, recobrindo-a com uma fina camada de resina imobilizadora Enthelan. Esta resina é transparente para fótons com comprimento de onda variando de 230 até 900 nm. A lamínula contendo o material investigado é então exposta a um

Laser iZi (fabricado pela Laserline) de 405nm e o espectro de luz resultante, após passar por um filtro óptico, é medido via fibra óptica em um espectrômetro USB2000 (fabricado pela Ocean Optics), onde o sinal luminoso é processado e decomposto em função do comprimento de onda dos fótons presentes.

Para a coleção do sinal de luz emitido pelo laser na amostra de nano- Al_2O_3 foi utilizado um tempo de excitação de 4 s. O espectrômetro armazena toda a luz emitida durante 5 segundos e então gera a curva de emissão, como pode ser observado na

Figura 61(a). Nesta figura, são apresentados os espectros de background (laser + filtro) e o de emissão da amostra, no modo de transmissão. Na

Figura 61(b) é apresentado o espectro puro, com o background já descontado. É possível observar nesta figura 3 picos entre 670 e 715 nm, que são atribuídos às transições internas de impurezas Cr^{2+} , Cr^{3+} e Cr^{4+} , normalmente presentes nas aluminas [51]. Outro pico, largo e assimétrico, pode ser observado em torno de 515 nm, que possivelmente é proveniente de impurezas que provocam o aparecimento de defeitos aprisionadores de elétrons, dando origem tanto à TL quanto OSL. A assimetria deste pico é provocada pela absorção do filtro óptico utilizado no aparato.

Uma forma de se descobrir se o pico em 515 nm é um pico OSL é medir a intensidade do pico durante certo tempo com o Laser excitando a amostra. Com efeito, como mostrado na

Figura 61(c), a intensidade do pico em 694 nm devido à transição do Cr^{3+} permanece constante, enquanto que o pico em 515 nm apresenta um decréscimo durante o tempo de excitação. Como mostrado na

Figura 61(d), o decaimento pode ser descrito por um ajuste exponencial de primeira ordem, típico dos materiais que apresentam OSL. Adicionalmente, este pico já é citado na literatura como sendo um pico OSL em aluminas dopadas com carbono.

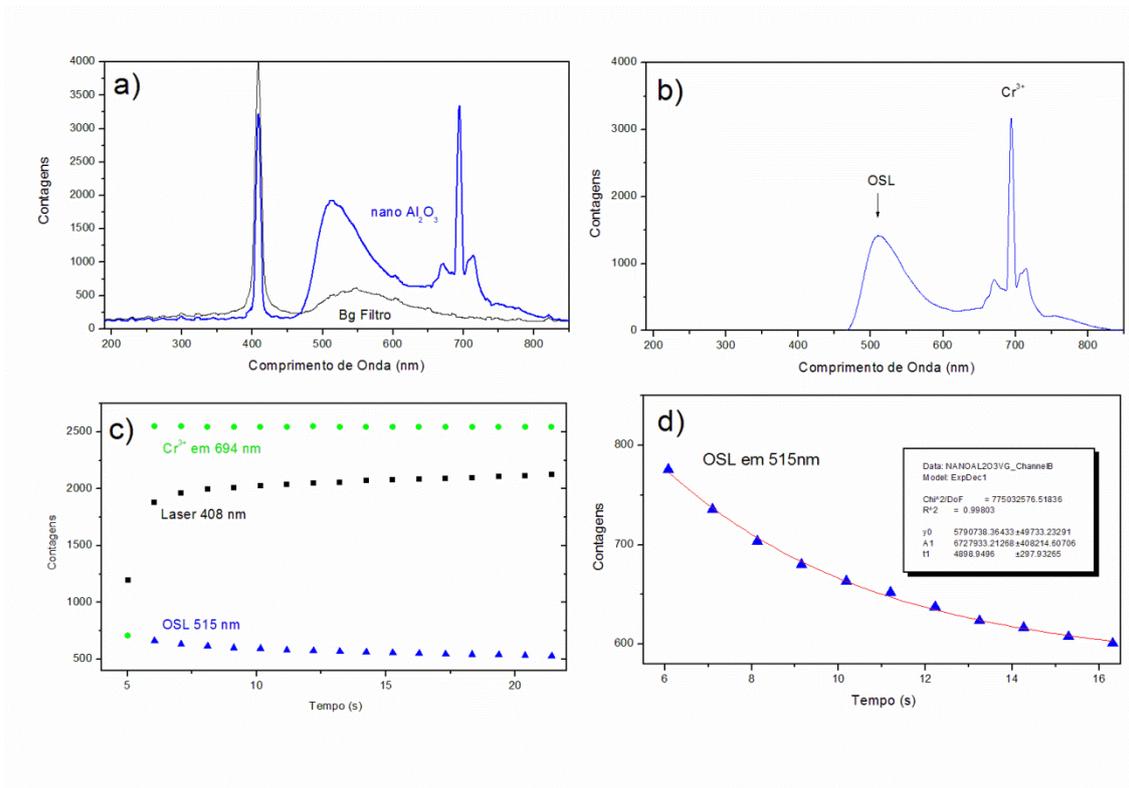


Figura 61 - Investigação da resposta OSL de aluminas nano-particuladas puras e dopadas com carbono. Em (a): espectro de background (*laser* + filtro) e da alumina nanoparticulada; (b): espectro puro, com o background descontado; (c): medida da intensidade do pico OSL durante um tempo durante a excitação da amostra com um *laser* de 405nm; (d): decaimento do pico OSL.

Com esta metodologia é possível investigar o comportamento de amostras puras e dopadas com diferentes percentuais de carbono, em função da dose de radiação gama, com o objetivo de descobrir se ele pode ser utilizado em dosimetria das radiações e, conseqüentemente, em formação de imagem OSL.

3.5 Aquisição de imagens TL.

Uma das possíveis aplicações dos materiais estudados neste trabalho é a possibilidade de utilizá-los para a obtenção de filmes termoluminescente digitais. Neste conceito, obtivemos imagens TL digitais para campos de fótons de raios X e ultravioleta. As imagens foram tratadas pelo software de imagem Image J[®], versão 1.47. Foram utilizados os filtros da média (5x5) para eliminar o ruído aleatório e o da mediana (25x25), para remover o ruído preservando das bordas. Neste item apresentamos as imagens TL geradas. Cada dupla de imagem contém a imagem original e a tratada, sequencialmente.

3.5.1 Filmes de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ produzidos para a obtenção de imagens TL sensibilizadas por fótons de raios X.

As figuras Figura 62 a Figura 64 apresentam imagem TL de um filme produzido pela $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopada com 0,01% de carbono e irradiadas com 3 Gy com fótons de raios X. É possível visualizar com clareza os furos 1T, 2T e 4T do IQI de placa na Figura 62. Adicionalmente, na Figura 63, conseguimos observar uma boa resolução espacial. Com o intuito em avaliar a possibilidade em detectar discontinuidades internas em uma peça, a imagem da Figura 64 foi produzida com a presença de uma chapa de aço de 0,5 mm sobre o IQI de chumbo. Nestas condições, ainda é possível perceber os furos e a resolução espacial.

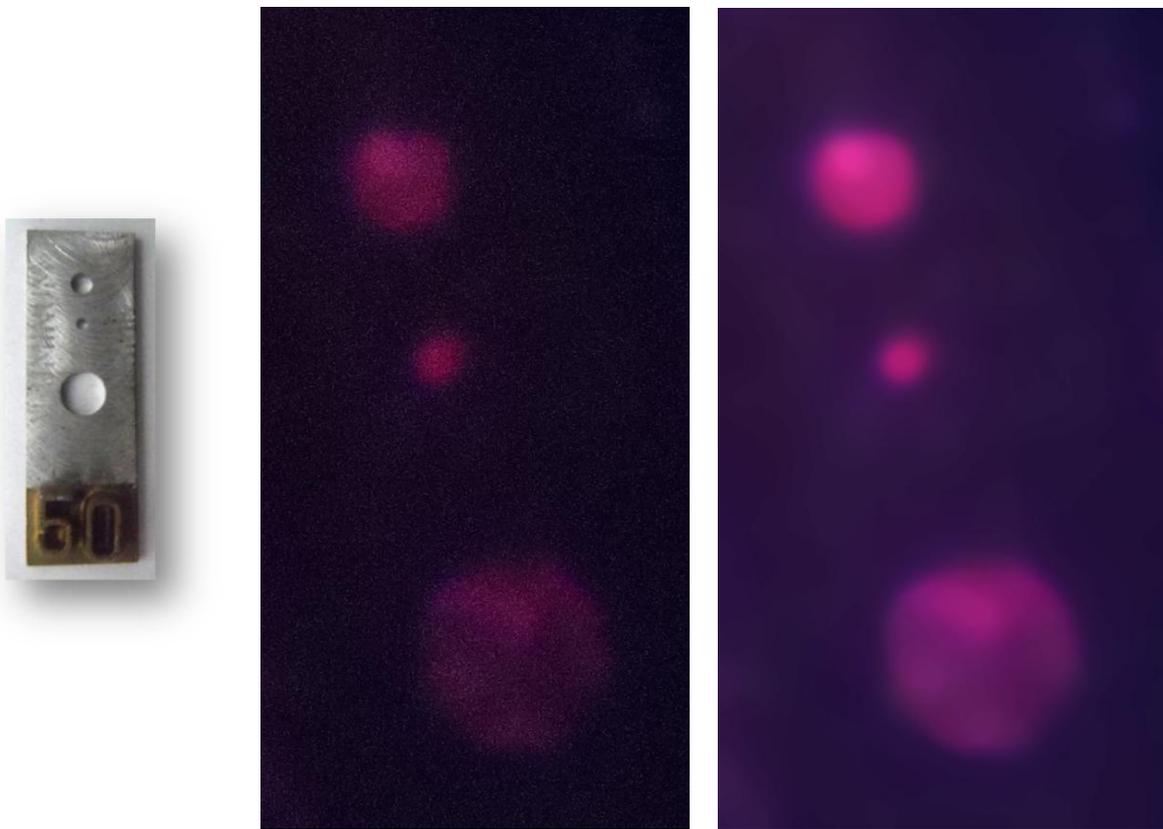


Figura 62 - Imagem TL da α -alumina microparticulada, dopada com 0,01% de carbono (grafite). À esquerda, IQI de placa número 50, no meio imagem sem processamento digital e a direita imagem processada.

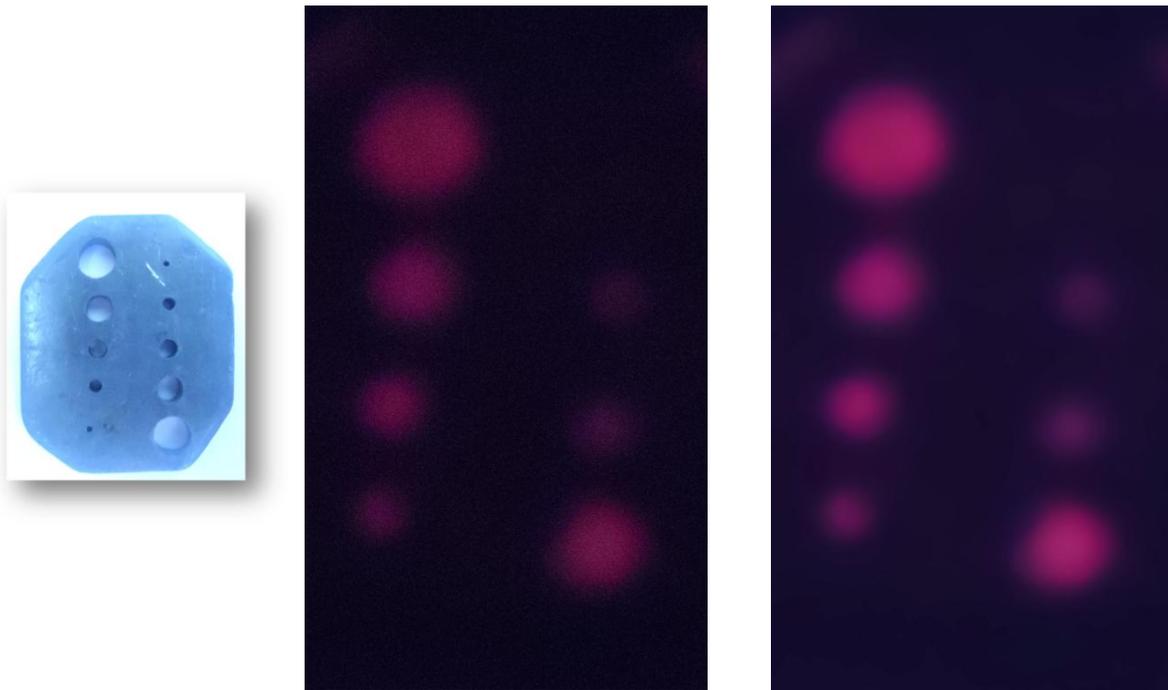


Figura 63 – Imagem TL da α -alumina microparticulada, dopada com 0,01% de carbono (grafite). À esquerda, IQI de chumbo, no meio imagem sem processamento digital e a direita imagem processada.

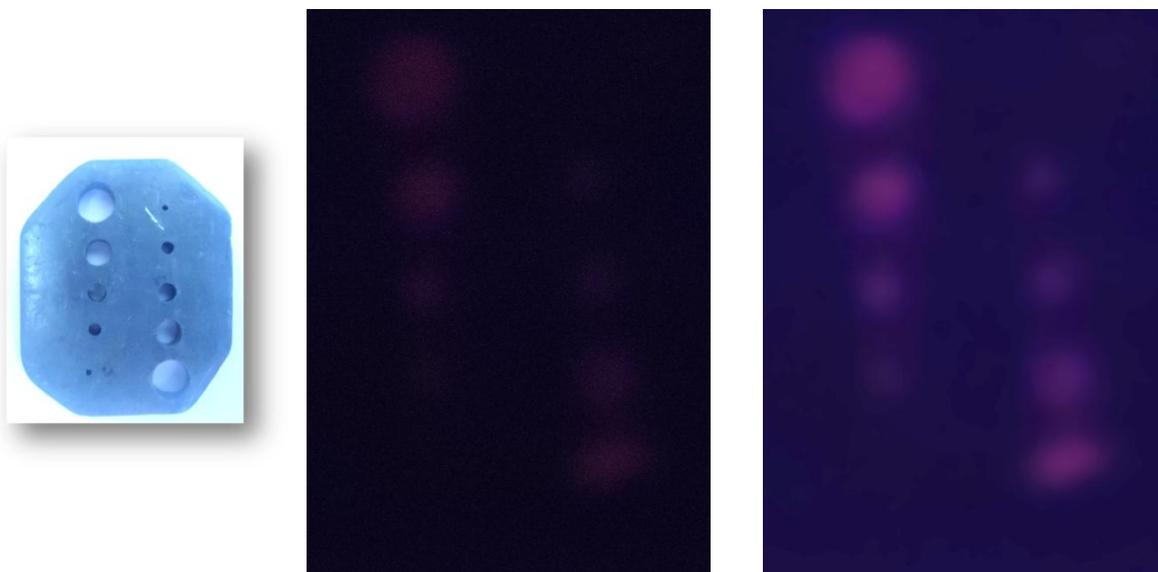


Figura 64 - Imagem TL da α -alumina microparticulada, dopada com 0,01% de carbono (grafite). A imagem apresentada corresponde ao IQI de chumbo coberto por uma placa de aço de 0,5mm. À esquerda, IQI de chumbo, no meio imagem sem processamento digital e a direita imagem processada.

As figuras Figura 65 e Figura 66 ilustram as imagens TL digitais da α -alumina microparticulada, dopada com 0,05% de carbono e irradiadas com raios X. Na Figura 65 observamos que o furo 1T apresenta pouca resolução. A imagem da Figura 66 foi produzida

com uma chapa de aço de 0,21mm sobre o IQI. Nota-se que apesar da sensibilidade diminuída, ainda é possível identificar os furos do indicador de qualidade.

A imagem TL da alumina microparticulada ainda pode ser melhorada. Um dos problemas observados na produção dos filmes foi relacionado ao tamanho final da partícula. A pulverização das pastilhas sinterizadas foi obtida de forma manual e conseqüentemente, as partículas ficaram com tamanhos irregulares. Partículas mais uniformes e mais finas iriam contribuir para a qualidade da imagem.

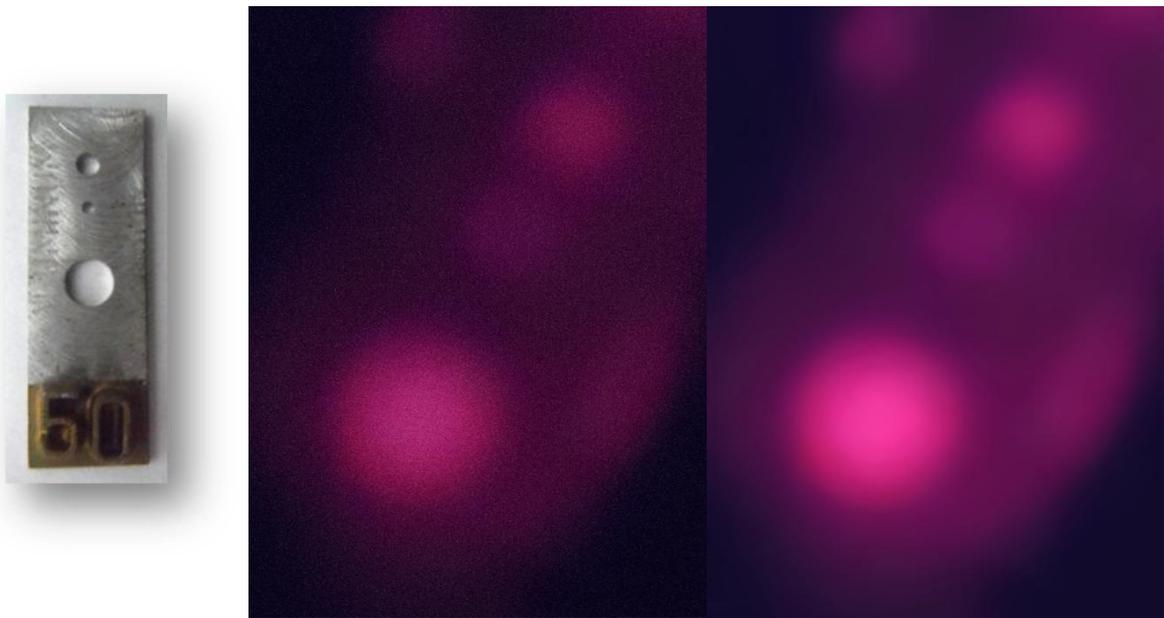


Figura 65 - Imagem TL da α -alumina microparticulada, dopada com 0,05% de carbono (grafite). À esquerda, IQI de placa número 50, no meio imagem sem processamento digital e a direita imagem processada.

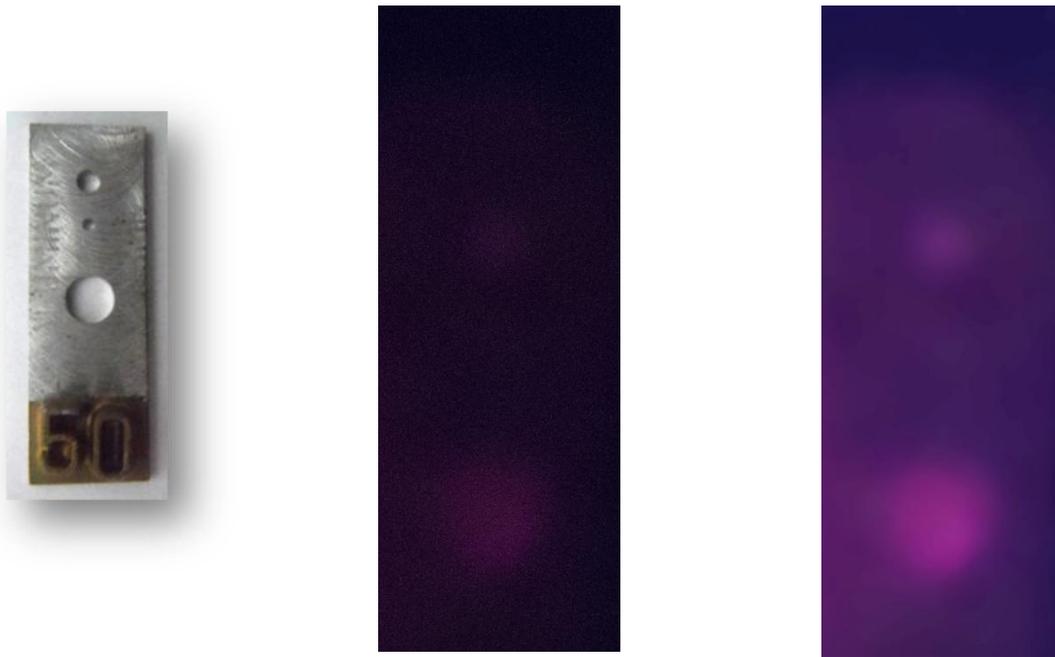


Figura 66 - Imagem TL da α -alumina microparticulada, dopada com 0,05% de carbono (grafite). A imagem apresenta corresponde ao IQI de placa número 50 coberto por uma placa de aço de 0,21mm. À esquerda, IQI de placa número 50, no meio imagem sem processamento digital e a direita imagem processada.

Para a alumina nanoparticulada não foi possível obter uma imagem com boa resolução e sensibilidade. Observamos este fato na Figura 67. Para visualizar os furos 2T e 4T, além de passar os filtros da média e da mediana, foi preciso realizar um alargamento no histograma. A segunda versão da figura é apresentada em tons de cinza. Teoricamente, o material nanoparticulado deveria apresentar bons resultados relacionados à intensidade TL e melhoraria substancialmente a qualidade da imagem. Entretanto, não foi isso que encontramos na prática deste trabalho. Provavelmente, a rota de síntese utilizada não tenha sido a mais adequada. Sendo assim, um novo método de dopagem da alumina deve ser analisado para que seja produzida uma alumina nanoparticulada com boa intensidade TL e podendo contribuir para a imagem digital termoluminescente.

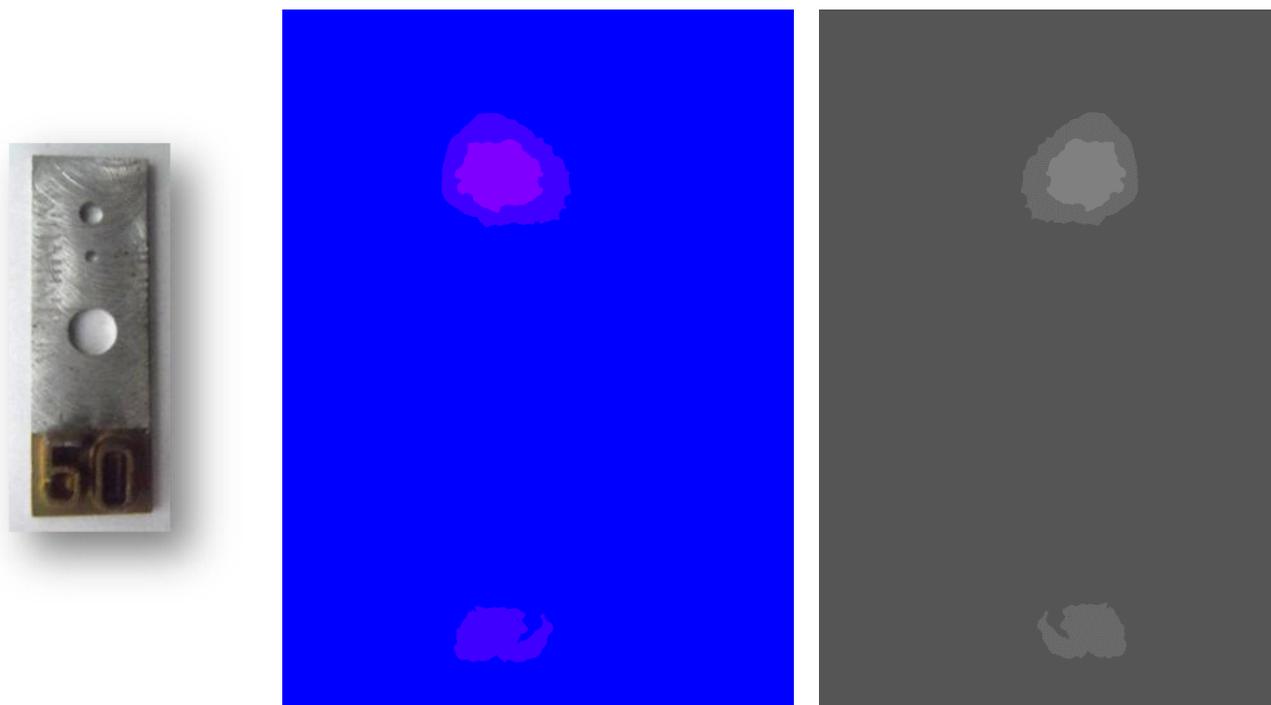


Figura 67 - Imagem TL da α -alumina nanoparticulada, dopada com 0,01% de carbono (grafite). A imagem apresenta corresponde ao IQI de placa número 50. Imagem com alargamento do histograma e adicionalmente, à direita, conversão em tons de cinza. À esquerda, IQI de placa número 50, no meio imagem com alargamento do histograma e a direita imagem em tons de cinza.

3.5.2 Filmes de $\text{LaAlO}_3:\text{Ce,Dy}$ produzidos para a obtenção de imagens TL sensibilizadas por fótons de ultravioleta.

A Figura 68 apresenta a imagem TL do aluminato de lantânio dopado com cério e disprósio. O filme de $\text{LaAlO}_3:\text{Ce,Dy}$ foi submetido a 45 segundos de irradiação ultravioleta correspondendo a uma resposta espectral de $0,208 \text{ mJ.cm}^{-2}$. O indicador de qualidade utilizado neste experimento além de nos dar uma referência do tamanho do objeto a ser analisado, nos precisa a sensibilidade do filme relacionada à profundidade de uma área do objeto a ser examinada. Notamos que é possível obter imagens para objetos com espessura de até 0,4 mm de profundidade.

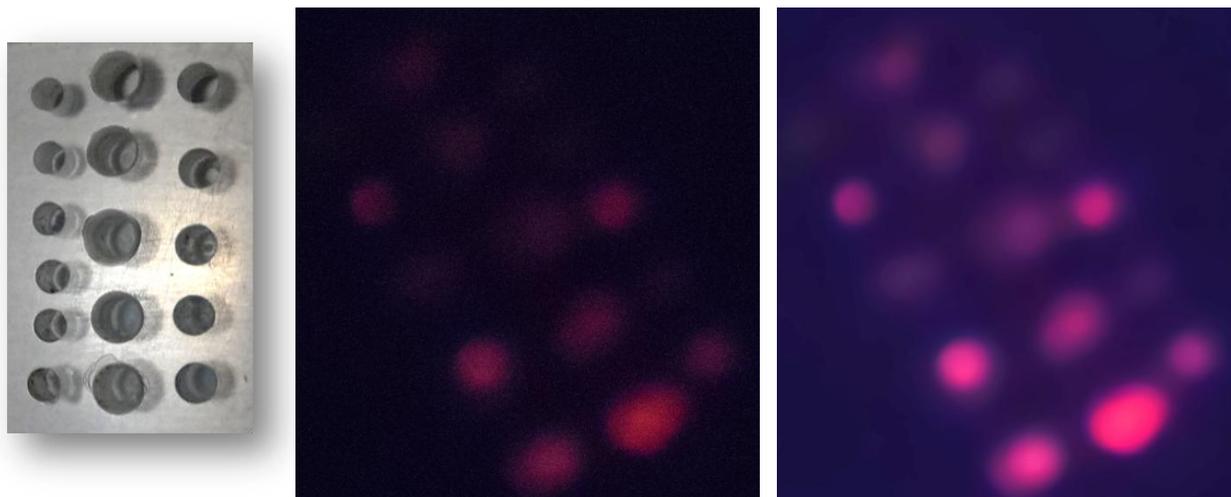


Figura 68 - Imagem TL da LaAlO_3 . A imagem apresenta corresponde ao IQI de acrílico. À esquerda, IQI de acrílico, no meio imagem sem processamento digital e a direita imagem processada.

3.5.3 Filmes de K_2GdF_5 dopado com Dy^{3+} produzidos para neutrografia.

Tendo em vista a alta sensibilidade do $\text{K}_2\text{Gd}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{F}_5$ para nêutrons térmicos, realizamos a neutrografia com uma dose de 10 mSv. A dose aplicada não foi suficiente para produzir uma imagem TL. Uma dose maior com a fonte disponível no CRCN seria inviável devido ao fato desta ter uma atividade muito pequena, 20 mCi. Assim, para verificar a possibilidade de utilizar este material para filmes TL digitais, optamos em realizar um teste com radiação gama, com uma dose de 50 Gy (Figura 69). A imagem apresentada passou por um refinamento através de filtros da média e da mediana e alongamento do histograma. Podemos observar que mesmo depois de processamento digital, esta imagem apresentou pouquíssima resolução. Este fato pode ser atribuído à pouca quantidade de material TL contido no filme.

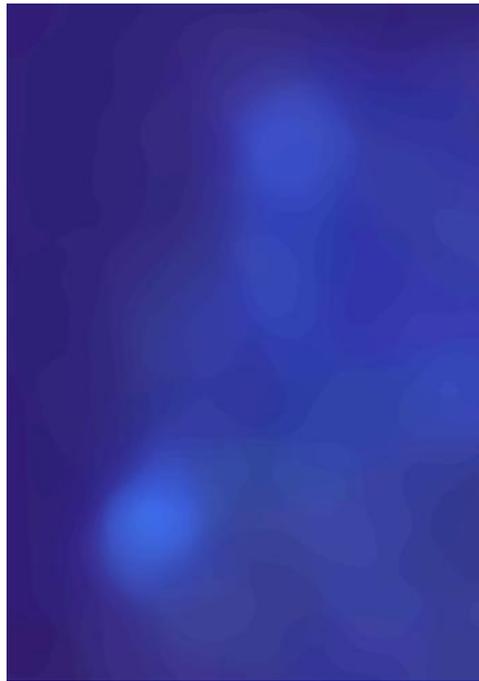


Figura 69 – Imagem TL de um filme de $K_2Gd_{0,95}Dy_{0,05}F_5$ submetido a 50 Gy de irradiação gama. À esquerda, IQI de placa número 50 e a direita imagem processada.

4 CONCLUSÕES

A investigação sobre a resposta TL de cristais de $K_2GdF_5:Dy$ para nêutrons térmicos revelou que o $K_2Gd_{0,95}Dy_{0,05}F_5$ apresenta boa reprodutibilidade no formato de suas curvas, reprodutibilidade com a dose, uma resposta TL para nêutrons térmicos bastante superior à resposta para nêutrons rápidos, boa linearidade com a dose e sensibilidade superior ao TLD-600, dosímetro comercialmente utilizado.

A investigação das propriedades termoluminescentes dos cristais de $LaAlO_3$ dopados com 1% e 5% de Ce^{3+} e co-dopado com 5% de Ce^{3+} e 1% de Dy^{3+} para campos de irradiação UV revelou que os cristais co-dopados com 5% de Ce^{3+} e 1% de Dy^{3+} sensibilizados com $147,6mJ.cm^{-2}$ de radiação UV apresentaram uma ótima resposta TL, com quatro picos de emissão na faixa de $125^\circ C$ até $288^\circ C$. Esta propriedade caracteriza o $LaAlO_3:Ce^{3+},Dy$ como excelente candidato para radiografia digital em campos de radiação UV.

O desenvolvimento da $\alpha-Al_2O_3$ nanoparticulada foi realizado com a sinterização em diferentes temperaturas e com diferentes porcentagens de dopante, o carbono. Para efeito de comparação, aluminas microparticuladas também foram produzidas nas mesmas condições. Inicialmente, as temperaturas de síntese foram de $1700^\circ C$ e $1745^\circ C$. Observamos que o aumento da temperatura de síntese melhora consideravelmente a intensidade da resposta TL. O incremento de temperatura acima de $1745^\circ C$ na síntese não melhora a intensidade do sinal TL.

A possibilidade de obtenção de imagens TL foi demonstrada neste trabalho. A imagem produzida em um filme de alumina microparticulada, em especial a dopada com 0,01% de carbono apresentaram bons resultados quanto a sensibilidade e resolução. A imagem produzida pelo $LaAlO_3$ também apresentaram resultados satisfatórios para campos de ultravioleta. Entretanto, os filmes produzidos pelo $K_2GdF_5:Dy$ apresentaram baixíssima resolução. Levando em consideração a excelente resposta TL obtida para nêutrons térmicos, o uso desse material se justifica na produção de filmes digitais aplicados à radiografia com nêutrons (neutrografia). A produção de filmes com materiais termalizadores irá contribuir para a produção de filmes digitais de alta sensibilidade TL.

5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho de tese de doutorado, novos materiais TL foram desenvolvidos e caracterizados para aplicações em campos de dosimetria TL para campos de raios X, gama, ultravioleta e nêutrons. Além desta aplicação, há a sugestão de utilizá-los em radiografia digital.

Novas técnicas de síntese com o objetivo de dopar os materiais estudados devem ser investigadas. Uma sugestão seria utilizar um *gattering* de *zircaloy* para contribuir na entrada do dopante na rede cristalina da alumina ou mesmo do aluminato de lantânio. Este experimento tem um potencial muito grande de modificar fortemente o estado de equilíbrio termodinâmico em circunstâncias de alta temperatura. O provável resultado seria elevar o potencial TL dos materiais sinterizados.

Como vimos, a síntese da alumina nanoparticulada faz com que ela cresça ao ponto do grão formado tornar-se microparticulado. Este fato descredencia este material para aumentar a qualidade de uma imagem radiográfica pensando-se no conceito de que as imagens com alta qualidade de resolução são produzidas por filmes extremamente finos. Devem-se estudar novas técnicas de dopagem da alumina nanoparticulada de forma que as partículas permaneçam com a granulometria nanométrica.

O tratamento térmico é um dos pontos chaves para um bom desempenho de um material termoluminescentes. Novas técnicas de tratamentos térmicos devem ser testadas para verificar a possibilidade de aumentar a eficiência TL dos materiais desenvolvidos.

A taxa de aquecimento do material TL durante seu processamento para emissão da luminescência é sem dúvida um ponto importante a ser verificado. Quanto maior a taxa, maior a intensidade do sinal emitido. Neste sentido, o aparato experimental utilizado durante a aquisição das imagens TL deve conter um dispositivo que possa controlar a taxa de aquecimento do filme TL em uma faixa de melhor desempenho.

6 APENDICE 1

Study of TL properties of LaAlO₃:Ce,Dy crystals for UV dosimetry



Technical report

Study of TL properties of LaAlO₃:Ce,Dy crystals for UV dosimetryV.H. Oliveira^a, N.M. Khaidukov^b, E.C. Silva^c, L.O. Faria^{a,*}^a Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Av. Antonio Carlos 6627, C.P. 941, 30161-970 Belo Horizonte, MG, Brazil^b Institute of General and Inorganic Chemistry, Leninskii Prospect 31, 119991 Moscow, Russia^c Depto. de Engenharia Nuclear UFMG, Av. Antonio Carlos 6627, 31270-970 Belo Horizonte, MG, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 May 2011

Received in revised form

23 August 2011

Accepted 24 August 2011

Keywords:

UV dosimetry

Thermoluminescence

LaAlO₃:Ce,Dy crystals

TLD

ABSTRACT

Thermoluminescence properties of lanthanum aluminum oxide (LaAlO₃) crystals doped with optically active rare earth ions have been investigated for ultraviolet dosimetry purposes. Single crystals co-doped with 5.0 at.% of Ce³⁺ and 1.0 at.% of Dy³⁺ ions have two thermoluminescent (TL) peaks at 151 °C and 213 °C which can be sensitized after 1 h of UV exposure. The material shows very high TL output and linear response for UV spectral irradiance ranging from 0.04 to 1.20 mJ cm⁻², that corresponds to 10 times the TL response of the Al₂O₃:C oxides. From 0.62 to 148.0 mJ cm⁻² the dependence is linear with the logarithm of the spectral irradiance. The investigation demonstrates that LaAlO₃:Ce,Dy crystals are very attractive to be investigated as UV dosimeters.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Synthetic and natural thermoluminescent (TL) materials have been extensively proposed for ionizing radiation dosimetry since the early 1950s (Daniels et al., 1953). At present, the major applications are for personal and environmental monitoring in hospitals, industries and nuclear facilities. The main commercially available TL dosimeters are normally fluorides, oxides and sulphates, doped with selected impurities that supply these materials with the electron traps responsible for the TL emission. In this context, LiF:Mg,Ti, CaF₂:Mn and α -Al₂O₃:C are among the most used TL materials in the world (McKeever et al., 1995).

On the other hand, there is an increasing interest in the development of new TL materials for ultraviolet (UV) dosimetry purposes, owing to simplicity of the sample readout compared to other techniques. It is well known that UV radiation can induce certain deleterious effects, such as erythema, painful inflammation of the membrane of the eye and skin cancer (Blum, 1959; Koller, 1982), and therefore it has been pushing the research for producing new and high-performance TL materials. Different materials have been employed for monitoring UV radiation using thermoluminescence, such as ZrO₂:Cu and α -Al₂O₃:C (Chang and Su, 1993; Pagonis et al., 2008; Rivera et al., 2007).

In this work we propose to investigate the thermoluminescence of a new material for UV dosimetry application, the lanthanum aluminum oxide (LaAlO₃) crystals doped with optically active rare earth ions. LaAlO₃ crystal belongs to the well-known perovskite group, a class of materials whose cubic crystalline structure follows the general formula ABO₃. They can be found in various distinct forms such as zirconates, titanates and aluminates. Perovskites find application in very different fields such as piezoelectric devices (Pb(Zr, Ti)O₃) and ferromagnetism ((Ca, La)MnO₃) (Warren et al., 1996; Kowalczyk et al., 2001). LaAlO₃ crystals grown in laboratories are well known as superconductive substrate (Dere and Krupa, 2003). We note that LaAlO₃:Ce³⁺ has an absorption band at 322 nm (Zeng et al., 2004) and, in principle, this material and also a compound co-doped with some other ion, for example Dy³⁺, could be a TL material sensitive to UV. Therefore, in this work we investigate the TL properties of LaAlO₃ doped with Ce³⁺ and co-doped with Dy³⁺ ions for UV dosimetry purposes.

2. Experimental

LaAlO₃ crystals doped with 1.0 and 5.0 at.% Ce³⁺, co-doped with 5.0 at.% Ce³⁺–1.0 at.% Dy³⁺ as well as undoped ones were synthesized by hydrothermal technique (Yoshimura, 1998). Before studying the dosimetric characteristics, samples in the powder form were annealed by heating from room temperature to 330 °C at a heating rate of 15 °C/s and subsequent quenching to 25 °C. This time temperature profile was used to readout samples after UV irradiation in a Harshaw–Bicon 3500 TL reader. The UV irradiation

* Corresponding author. Tel.: +55 (0)31 3499 3128; fax: +55 (0)31 3499 3164.
E-mail address: farialo@cdtn.br (L.O. Faria).

was performed using a commercial 8 W UV fluorescent lamp. The spectral irradiance at the lamp surface was 2.98 mJ cm^{-2} , measured using a calibrated radiometer UVX100 E-22476 with a 254 nm sensor. The samples were exposed to values of spectral irradiance ranging from 0.042 to 740.0 mJ cm^{-2} and stored in a dark ambient to prevent against UV–vis induced fading.

3. Results and discussion

Samples of undoped LaAlO_3 crystals as well as those doped with 1.0 and 5.0 at.% Ce^{3+} , and co-doped with 5.0 at.% Ce^{3+} –1.0 at.% Dy^{3+} , were exposed to increasing UV values of spectral irradiance ranging from 0.042 to 147.6 mJ cm^{-2} . The resulting TL glow curves for the highest values of spectral irradiance are shown in Fig. 1 except for the undoped sample since it has shown no significant TL signal. We see that the samples doped with 1.0 and 5.0 at.% Ce^{3+} present a non-characteristic glow curve, i.e. without evidence of individual TL peaks, in spite of the high amount of electrical charge induced in the photomultiplier tube (in the μC range). However, the glow curve for the sample co-doped with 5.0 at.% Ce^{3+} –1.0 at.% Dy^{3+} presents a more characteristic shape, with 3–4 well defined component TL peaks. Also, the total TL output signal is much higher than the Ce^{3+} doped samples. Based on these results we have proceeded to the UV irradiation just for the co-doped samples at higher values of spectral irradiance, up to 740.0 mJ cm^{-2} . In the first irradiations above 147.6 mJ cm^{-2} we observed changes in the shape of glow curves, i.e. changes in the relative intensities of the individual TL peaks, as it can be seen in Fig. 1, in the curve with a more prominent peak around 150°C . These samples were then irradiated again in the lower range (0.042 – 147.6 mJ cm^{-2}) in order to verify if the glow curves would return to the original shape. Surprisingly, all glow curves presented the prominent peak at 150°C . That is to say, there was a sensitization process for the lower temperatures peaks at UV spectral irradiance around 147.6 mJ cm^{-2} , which corresponds to 1 h of UV exposure in our irradiation setup. Thus, we may conclude that this value of spectral irradiance is some kind of “threshold UV dose” for LaAlO_3 crystals co-doped with 5.0 at.% Ce^{3+} –1.0 at.% Dy^{3+} . Below this value, all TL curves are similar to the curve labeled with “Ce(5%), Dy(1%)” in Fig. 1. Above this value, all TL curves are similar to that curve pointed with an arrow in Fig. 1, even for subsequent reutilization under lower UV spectral irradiance.

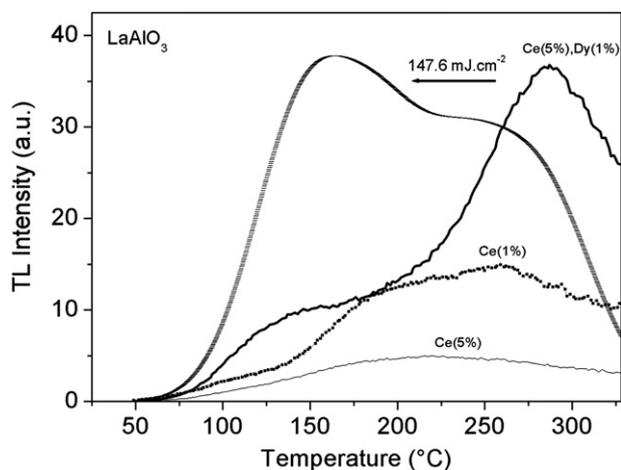


Fig. 1. Thermoluminescent glow curves for LaAlO_3 crystals doped with 1.0 and 5.0 at.% Ce^{3+} , and co-doped with 5.0 at.% Ce^{3+} –1.0 at.% Dy^{3+} , exposed to UV radiation. The glow curve shape for co-doped LaAlO_3 crystals changes its shape after a delivered UV exposure of 147.6 mJ cm^{-2} , showing a more prominent lower temperature peak around 150°C .

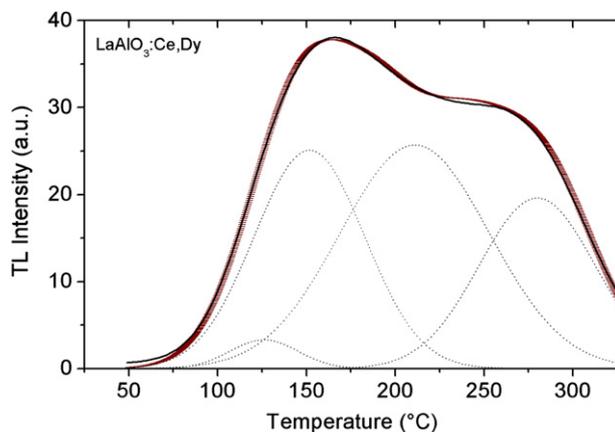


Fig. 2. Individual peaks of $\text{LaAlO}_3:\text{Ce}, \text{Dy}^{3+}$ samples, obtained after peak-fitting with Gaussian lines, exposed to 147.6 mJ cm^{-2} of UV radiation.

In order to explain the better TL response for the co-doped samples than for the single doped ones, it should be noted that LaAlO_3 crystals doped with Ce^{3+} may not show d–f luminescence due to the fact that the 5d Ce^{3+} levels are within the conduction band. Due to this, the Ce^{3+} ions can be photo-ionized through 5d excitation and, in this case, an electron is delocalized in the host conduction band. The free electron can then be trapped into an electron trap which may be inserted in the host forbidden band, as it is the case of the co-doped sample with Dy^{3+} ions. By taking into account that $\text{LaAlO}_3:\text{Ce}$ has an absorption band at 322 nm (Zeng et al., 2004), in principle, this mechanism could explain why the addition of Dy^{3+} ions improves the TL response of LaAlO_3 crystals doped with Ce^{3+} to UV radiation.

The glow curve of UV sensitized $\text{LaAlO}_3:\text{Ce}, \text{Dy}^{3+}$ crystals of Fig. 1 is shown again in Fig. 2 together with the four individual TL peaks obtained after peak-fitting using Gaussian lines. This peak-fitting was performed using PeakFit® v.4 with a coefficient of determination $r^2 = 0.99993$. This deconvolution has demonstrated to be well fitted to all glow curves for UV exposures ranging from 0.017 to 740 mJ cm^{-2} , including those glow curves of samples before sensitization (Fig. 1). Through out the deconvolution it was possible to see that the UV sensitization affects mainly the TL peaks centered at 151.2°C and 213.1°C , as it can be seen in Table 1, which compares the individual TL peak intensities before and after sensitization. We remark that the TL peaks at 125.7°C and 287°C remain with similar intensities.

The ratio between the TL intensities for the peak centered at 151.2°C , taken before and after sensitization in Table 1, is 19.3, a number that give us an idea of how much this peak is increased by the sensitization process. However, the total TL output increases by a factor of 3.8 for the same UV exposure.

We may consider now the behavior of TL output, integrated over the whole range of TL curves, versus the UV exposure ranging from 0.042 to 740 mJ cm^{-2} . In Fig. 3 we can see that there is a linear function between the TL output and the logarithm of the spectral

Table 1

Temperature and TL output intensities of the individual peaks of $\text{LaAlO}_3:\text{Ce}, \text{Dy}^{3+}$ samples before and after being exposed to 147.6 mJ cm^{-2} of UV radiation.

	P1	P2	P3	P4
Temperature ($^\circ\text{C}$)	125.70	151.20	213.10	287.20
TL intensity (a.u.)				
Before sensitization	3.56	1.30	9.45	27.22
After sensitization	3.31	25.09	25.69	19.59

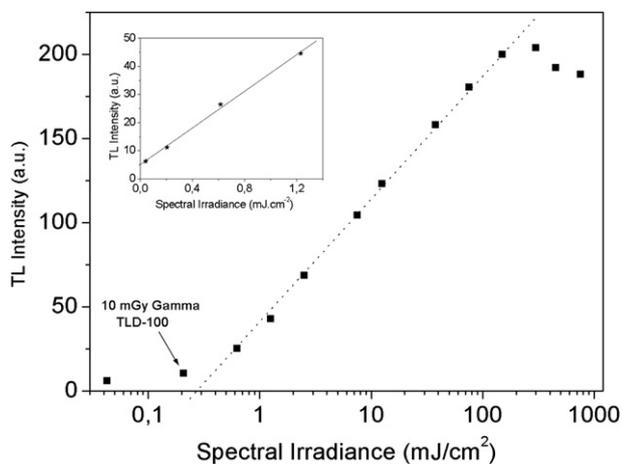


Fig. 3. Plot of the logarithm of the TL output of LaAlO₃:Ce,Dy crystals versus UV spectral irradiance ranging from 0.042 to 740.00 mJ cm⁻². In the inset the normal scale for spectral irradiance between 0.042 and 1.256 mJ cm⁻².

irradiance, for exposures ranging from 0.62 to 147.6 mJ cm⁻². For very small values ranging from 0.042 to 1.254 mJ cm⁻², there is a linear relation between the TL output and the spectral irradiance itself, as it can be seen in the inset of Fig. 3. By taking into account that the spectral irradiance response function can be fitted as $I_{TL} = a + b \cdot D_{SI}$, where I_{TL} is the TL output intensity, a and b are constants, and D_{SI} is the spectral irradiance, we obtain $a = 50.6$ nC and $b = 325.9$ nC/mJ cm⁻² for this fitting. We note that it is a high conversion factor between the energy of UV radiation and the induced charge in the PM tube. For instance, the conversion factor between the energy of gamma radiation in the same PMT using TLD-100 is only 69.3 nC/mGy. In this context, as pointed out in Fig. 3, the TL output for TLD-100 irradiated with 10 mGy of gamma radiation is similar to the TL output for LaAlO₃:Ce, Dy crystals exposed to 0.208 mJ cm⁻² of UV radiation.

Another important feature to comment is about the lower limit of detection. We remark that the lower possible UV exposure in our irradiation setup is 0.042 mJ cm⁻² that corresponds to an exposure time of 1.0 s. It means that the lower limit of detection has the potential to be improved to values smaller than 0.042 mJ cm⁻² once a better experimental setup can be developed allowing exposure times shorter than 1.0 s, which is technologically quite plausible.

Finally, it would be interesting to compare the TL response of LaAlO₃:Ce,Dy crystals with other TL materials sensible to UV radiation. In Table 2 we present a comparison with other three different oxides, whose UV detection ranges have been reported in literature for the same wavelength, i.e. 254 nm (Chang and Su, 1993; Pagonis et al., 2008; Rivera et al., 2005, 2007), and for 305 nm (Colyott et al., 1997, 1999). These data reveal that, although the range of detection

Table 2

Comparison between the TL response of LaAlO₃:Ce,Dy and other common TL phosphors for UV exposure measured at 254 nm.

	I_{min} (mJ/cm ²)	I_{max} (mJ/cm ²)
LaAlO ₃ :Ce,Dy	0.042	145.0
G ₂ O ₃ :Eu	0.800	15.0
Al ₂ O ₃ :C (TL)	0.390 ^a	500.0
Al ₂ O ₃ :C (PTTL)	0.350 ^b	500.0
Al ₂ O ₃ :C (PTTL)	0.050 ^c	100.0
ZrO ₂ + PTFE	0.002	3000.0
ZrO ₂ :Cu	10.000	2500.0

^a Pagonis et al. (2008).

^b Colyott et al. (1999).

^c Colyott et al. (1997).

of LaAlO₃:Ce,Dy crystals is smaller than the ZrO₂ oxides, the lower limit is about 10 times higher than the TL response for Al₂O₃:C oxides. Thus, taking into account the possibility of improving the lower limit of detection and the similar TL response when compared to other oxides, we conclude that the TL response of LaAlO₃:Ce,Dy crystal for UV radiation is quite excellent and that it is a very promising candidate for being investigated for UV dosimetric purposes.

4. Conclusion

Thermoluminescence properties of lanthanum aluminum oxide (LaAlO₃) crystals doped with optically active rare earth ions have been investigated for ultraviolet dosimetry purposes. Single crystals doped with 1.0 and 5.0 at.% Ce³⁺, co-doped with 5.0 at.% Ce³⁺–1.0 at.% Dy³⁺ as well as undoped LaAlO₃ were synthesized by the hydrothermal technique. The co-doped crystals have shown a high thermoluminescent response for UV radiation, around 10 times the TL response of the Al₂O₃:C oxides. The glow curve can be resolved into four individual TL peaks. Two thermoluminescent (TL) peaks at 151 °C and 213 °C, respectively, are sensitized after 1 h of UV exposure. The TL response is linear for spectral irradiance ranging from 0.04 to 1.20 mJ cm⁻². From 0.62 to 148.0 mJ cm⁻² the dependence is linear with the logarithm of the spectral irradiance. The results suggest that LaAlO₃:Ce,Dy single crystals are good candidates to be explored as UV dosimeters.

Acknowledgements

This work was supported by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) and the Russian Foundation for Basic Research (RFBR Grants 10-02-91167 and 10-03-90305).

References

- Blum, H.F., 1959. Carcinogenesis by Ultraviolet Light. University Press, Princeton.
- Chang, S.C., Su, C.S., 1993. Influence of the sintering process of ZrO₂ pellets on thermoluminescence induced by ultraviolet radiation. Radiat. Prot. Dosim. 47 (1–4), 689–692.
- Colyott, L.E., Akselrod, M.S., McKeever, S.W.S., 1997. An integrating ultraviolet-B dosimeter using phototransferred thermoluminescence from α -Al₂O₃:C. Radiat. Prot. Dosim. 72 (2), 87–94.
- Colyott, L.E., McKeever, S.W.S., Akselrod, M.S., 1999. An integrating UVB dosimeter system. Radiat. Prot. Dosim. 85 (1–4), 309–312.
- Daniels, F., Boyd, C.A., Saunders, D.F., 1953. Thermoluminescence as a research tool. Science 117, 343–349.
- Dere, P.J., Krupa, J.C., 2003. Spectroscopic investigations of LaAlO₃:Eu³⁺. J. Lumin. 102–103, 386–390.
- Koller, L.R., 1982. Ultraviolet Radiation, second ed. Wiley, New York.
- Kowalczyk, A., Baszyński, J., Szajek, A., Słebarski, A., Toliński, T., 2001. Electronic structure of doped LaMnO₃ perovskite studied by x-ray photoemission spectroscopy. J. Phys.: Condens. Matter 13, 5519–5525.
- McKeever, S.W.S., Moscovitch, M., Townsend, P.D., 1995. Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses. Nuclear Technology Publishing, Kent, England.
- Pagonis, V., Chen, R., Lawless, J.L., 2008. A quantitative kinetic model for Al₂O₃:C response to UV-illumination. Radiat. Meas. 43, 175–179.
- Rivera, T., Furetta, C., Azorín, J., Falcony, C., García, M., Martínez, E., 2005. Thermoluminescent properties of high sensitive ZrO₂+PTFE for UV radiation dosimetry. Mater. Sci. Forum 480–481, 373–380.
- Rivera, T., Olvera, L., Martínez, A., Molina, D., Azorín, J., Barrera, M., Soto, A.M., Sosa, R., Furetta, C., 2007. Thermoluminescence properties of copper doped zirconium oxide for UV dosimetry. Radiat. Meas. 42, 665–667.
- Warren, W.L., Robertson, J., Dimos, D., Tuttle, B.A., Pike, G.E., Payne, D.A., 1996. Pb displacements in Pb(Zr, Ti)O₃ perovskites. Phys. Rev. B 53, 3080–3087.
- Yoshimura, M., 1998. Importance of soft solution processing for advanced inorganic materials. J. Mater. Res. 13, 796–802.
- Zeng, X., Zhang, L., Zhao, G., Xu, J., Hang, Y., Huiyong Pang, H., Jie, M.Y., Yan, C., He, X., 2004. Crystal growth and optical properties of LaAlO₃ and Ce-doped LaAlO₃ single crystals. J. Cryst. Growth 271, 319–324.

7 APÊNDICE 2

Preliminary TL Studies of $\text{K}_2\text{GdF}_5:\text{Dy}^{3+}$ exposed to photon and neutron radiation fields



Technical report

Preliminary TL Studies of $K_2GdF_5:Dy^{3+}$ exposed to photon and neutron radiation fieldsE.C. Silva^a, N.M. Khaidukov^b, E.C. Vilela^c, L.O. Faria^{d,*}^a Depto. de Engenharia Nuclear (DEN/UFMG-MG), Av. Antônio Carlos 6627, 31270-970 Belo Horizonte, MG, Brazil^b Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, Leninskii Prospect 31, 119991 Moscow, Russia^c Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste, Av. Prof. Luiz Freire, 200, 50740-540 Recife, PE, Brazil^d Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Av. Antônio Carlos 6627, C.P. 941, 30270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil

H I G H L I G H T S

- Thermoluminescence responses of $K_2GdF_5:Dy$ crystals exposed to X, gamma and neutron radiation fields have been investigated.
- For radiation doses ranging from 0.12 to 242 mSv, the TL output from $K_2Gd_{0.95}Dy_{0.05}F_5$ has a linear behavior and low fading.
- TL sensitivity for thermal neutrons is 18 lower than the TLD-600.
- Otherwise, for fast neutrons, $K_2GdF_5:Dy$ crystals show TL output 5 times higher.

A R T I C L E I N F O

Article history:

Received 17 June 2011

Received in revised form

2 April 2013

Accepted 9 June 2013

Keywords:

Thermoluminescence

TLD

Neutron dosimetry

TL materials

 $K_2GdF_5:Dy$

A B S T R A C T

Results of the investigation concerning thermoluminescence (TL) responses to X, gamma and neutron radiation fields for crystals of complex fluoride K_2GdF_5 undoped and doped with varying concentrations of Dy^{3+} ions are presented. Crystals doped with 5.0 at% Dy^{3+} have shown the most efficient TL response, with a linear response to doses for all the radiation fields. In the X rays range, the maximum TL response has been found to be 15 times more than the response for gamma. The fast and thermal neutron TL outputs were evaluated for $K_2Gd_{0.95}Y_{0.05}F_5$ and the contribution of the gamma component in the TL curve was estimated.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Thermoluminescent materials such as LiF, $CaSO_4$ and CaF_2 doped with different impurities are broadly utilized in environmental monitoring, personal and clinical dosimetry (McKeever et al., 1995).

Recently, K_2YF_5 crystals singly doped with rare earth ions (RE), e.g. Ce^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} or Tm^{3+} , have been shown to be attractive TL materials for detection and discrimination of different types of radiation (Kui et al., 2006; Azorin-Nieto et al., 2007). The investigation of such materials containing high concentrations of optically active RE ions is a promising direction for the developing of novel TL phosphors by taking into account that RE ions can efficiently

capture electrons and/or holes and can be simultaneously recombination and luminescent centers (Kui et al., 2006; Krumpel et al., 2008). In this context, it should be also noted that K_2YF_5 crystals singly doped with 10.0 at% Tb^{3+} and 1.0 at% Dy^{3+} have high TL sensitivity to photon radiation fields with energies in the range of X and gamma rays (Faria et al., 2004; McLean et al., 2004; Silva et al., 2007).

On the other hand, by taking into account that Tb^{3+} doped K_2GdF_5 fluorides are phosphors that show good photo-stimulated and thermally stimulated luminescence after they have been exposed to ionizing radiation (Azorin-Nieto et al., 2007; Hanh et al., 2010), one can expect that K_2GdF_5 crystals doped with Dy^{3+} ions could also show good thermoluminescent response (Krumpel et al., 2008). Also it should be noted that Gd has the highest thermal neutron cross section of any natural element, namely 49700 b and accordingly gadolinium compounds are used as neutron scintillators and converters (Ryzhikov et al., 2002, Yukihara et al., 2008).

* Corresponding author. Tel.: +55 31 30693128; fax: +55 31 30693164.

E-mail addresses: farialo@cdtn.br, farialo@pq.cnpq.br (L.O. Faria).

However, there are no TL detectors based on gadolinium compounds in particular. In other words, designing and testing new complex fluorides of alkali and gadolinium could give some promising direction for developing TL detectors attractive for neutron dosimetry.

Within this research, the systematic investigation concerning the thermoluminescence responses of K_2GdF_5 crystals doped with 0.2, 1.0, 5.0 and 10.0 at.% Dy^{3+} as well as undoped K_2GdF_5 crystals to photon and neutron fields have been performed from the viewpoint of possible application as TL materials for X-ray, gamma or neutron detectors as well as detectors able to separate dose components in mixed radiation fields.

2. Experimental

K_2GdF_5 single crystals doped with 0.2, 1.0, 5.0 and 10.0 at.% Dy^{3+} ions as well as undoped K_2GdF_5 crystals up to 1 cm^3 in size were grown by a direct temperature-gradient method as a result of the reaction of potassium fluoride aqueous solutions with appropriate mixtures of 99.99% pure rare earth oxides under hydrothermal conditions (Yoshimura, 1998). Polished crystalline samples with thickness of about 1 mm were utilized for the TL measurements. In addition LiF:Mg,Ti (TLD-100, TLD-600 and TLD-700) chips manufactured by Harshaw-Bicron Chemical Company were used in order to check the delivered neutron and photon doses and to obtain the relative TL sensitivities of synthesized K_2GdF_5 crystals. For evaluation of residual thermal neutrons and gamma components in the fast neutron irradiation, and residual fast neutrons and gamma component in the Thermal Neutron Irradiator, two pairs of previously calibrated TLD-600 and TLD-700, one of them covered by a thin Cd foil, were put together with the samples under investigation.

The examined samples were exposed at room temperature (RT) to gamma rays with photon energy of 662 keV from a ^{137}Cs gamma source, with delivered personal equivalent doses $H_p(10)$ (in Sv) measured by ionization chambers calibrated at the secondary standard laboratory LCS-IRD/CNEN, which in turn is traceable to an International Atomic Energy Agency (IAEA) primary standard laboratory, as well as to X-rays with effective energies of 33.3, 41.1 and 52.5 keV. Here, the effective energy is defined as the energy of monoenergetic photons with the same value of HVT ($K_{c,air}$), i.e., the

half value thickness as a function of initial air collision $Kerma$, as the polyenergetic photon beam. The 41.1 and 52.5 keV energies were the W60 and W80 spectra, respectively, as defined by International Organization for Standardization (ISO) 4037-1 series (ISO 4037-1, 1996).

Neutron irradiations were performed using an Am–Be source with an emission rate of 4.46×10^8 n/s. The radiation monitor used to evaluate neutron doses at the point of interest was calibrated in terms of *Effective Dose* (E), formerly the effective dose equivalent. A conversion factor equal to 1.0 have been used to convert *Effective Dose* into $H_p(10)$, as recommended by ICRP 60 (ICRP 60, 1991). The neutron source and the Thermal Neutron Irradiator were calibrated at Lab. Neutrons – Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD/CNEN) which is the owner of the Brazilian Standard of Neutron Fluency, traceable to the Bureau International des Poids et Mesures (BIPM-France). The irradiations with thermal neutrons were performed inside of an apparatus with four irradiation channels made of aluminum-cylindrical tubes filled with paraffin. The Am–Be source was positioned outside of this apparatus. The thickness of the Aluminum walls was 5.0 mm. The distance between the neutron source and the TL samples inside the thermal irradiation channel was 17.0 cm. For fast neutron irradiation another setup was used where the samples were covered with a Cd foil and placed in a $30\text{ cm} \times 30\text{ cm} \times 15\text{ cm}$ poly(methyl methacrylate) (PMMA) phantom, with a source-sample distance of 75 cm, as recommended by ISO 10647 (ISO 10647, 1996).

The measurements of TL glow curves were performed with a Harshaw-Bicron 3500 TLD reader operating with a linear temperature profile over the range from 50 up to 300 °C in the resistive mode by using a heating rate of 10 °C/s and reading cycles of 35 s.

The photo multiplier tube (PMT) is designed to better detect photons with wavelengths ranging from 380 to 700 nm and it has an optical filter to shield photons with wavelength below 360 nm. Samples were annealed during secondary readings and the residual signal (reading 2/reading 1) was 0.01%. The samples were weighed and all data were normalized to sample mass. In this paper, TL output is defined as the amount of electric charge generated at the photomultiplier tube, which is proportional to area under the glow curve, when the light emitted by the heated sample reaches its surface, during a reading cycle.

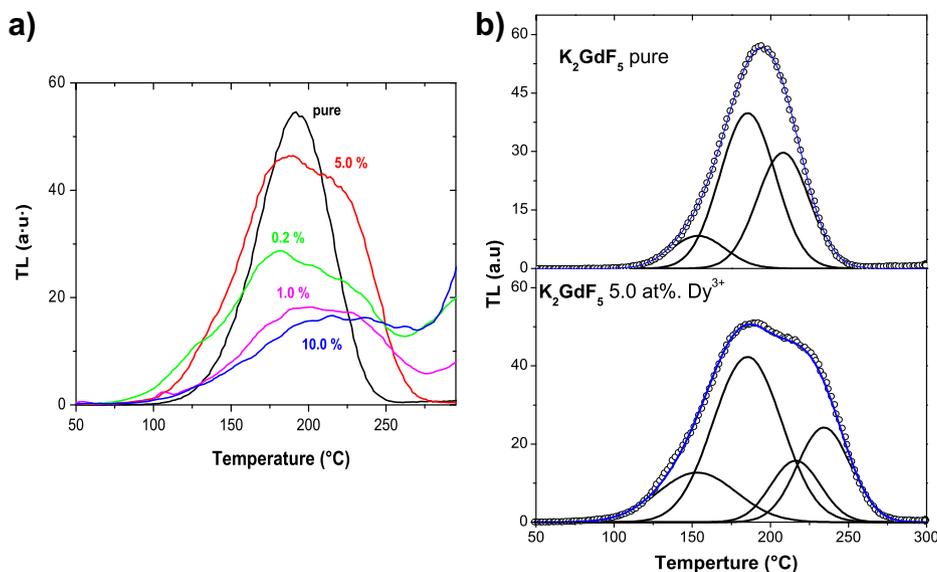


Fig. 1. (a) Glow curves for K_2GdF_5 crystals doped with 0.2, 1.0, 5.0 and 10.0 at.% Dy^{3+} ions as well as undoped K_2GdF_5 , after exposing to 12.1 mSv of gamma radiation and (b) deconvolution of the TL glow curves of K_2GdF_5 and $K_2Gd_{0.95}Dy_{0.05}F_5$. In this deconvolution, the temperatures of the TL peaks are 153.1, 185.3 and 216.1 °C for both glow curves. The peak at 234.2 °C is active only for the sample doped with 5.0 at.% Dy^{3+} .

3. Results and discussion

3.1. Gamma response

In order to obtain thermoluminescent output signals from K_2GdF_5 crystals doped with 0.2, 1.0, 5.0 and 10.0 at.% Dy^{3+} ions as well as undoped K_2GdF_5 , the crystals have been exposed to 12.1 mSv of gamma radiation dose using the ^{137}Cs source. The TL glow curves are shown in Fig. 1(a). Computing the total integrated TL output between 50 and 300 °C, it has been established that the samples have nearly equal sensitivities except for the fluoride containing 1.0 at.% Dy^{3+} , as shown in Table 1. Data in Table 1 represent the total area under the TL peaks in Fig. 1(a) normalized to the sample doped with 5.0 at.% of Dy, for doped and undoped samples, averaged over a group of four different samples of the same batch for each doping, irradiated with the same dose (12.1 mSv). Two different batches have been tested. The uncertainties averaged over all doping levels (including the undoped one) were calculated as $SD\% = 15.2$ (first batch) and $SD\% = 24.5$ (second batch). We have chosen to use just the first batch to generate the data presented in Table 1. Samples with 0.2, 1.0 and 10% Dy have shown poor reproducibility of peak temperatures, number of TL peaks as well as additional TL peaks at higher temperature, as it can be seen in Fig. 1(a). Also, the sample doped with 1.0% Dy showed an unusually low sensitivity. By taking into account that $K_2Gd_{0.95}Dy_{0.05}F_5$ shows the maximum sensitivity, this composition has been investigated in some detail in comparison with K_2GdF_5 .

The glow curves for $K_2Gd_{0.95}Dy_{0.05}F_5$ and K_2GdF_5 after exposed to 12.1 mSv of gamma irradiation are shown in Fig. 1(b). Also the samples have been irradiated with gamma doses ranging from 0.12 to 242 mSv in order to evaluate the stability of the TL peaks and their linearity as a function of the delivered dose. The glow curve for each irradiated sample from 0.12 to 242 mSv was fitted using Gaussian peaks until a common set of TL peaks was reached for doped and undoped samples, keeping constant the temperature and the width of each individual peak for all doses. The glow curves of K_2GdF_5 could be fitted with three individual peaks centered at 153.1 °C, 185.3 °C and 216.1 °C, whereas the curves of $K_2Gd_{0.95}Dy_{0.05}F_5$ exhibit an additional peak at 234.2 °C. We remark that Gaussian peaks were used instead of first-order peaks only as a first approach; the physical meaning and validity of such approach still needs to be demonstrated.

The TL intensity as a function of the delivered dose ranging from 0.12 to 242 mSv for the K_2GdF_5 crystals doped with 5.0 at.% of Dy^{3+} is shown in Fig. 2. As one can see, the linearity is observed over the full range of the utilized doses. By taking into account that the dose response function can be fitted as $I_{TL} = k \cdot D$, where I_{TL} is the TL output intensity and k is a linear constant, k is 2.508 nC/mSv for this fitting.

Additional tests have been also performed in order to determine the lower limit of detection as well as the reproducibility and fading of the TL output signal. The lower limit of detection has been estimated as 0.183 mSv, taken as three times the value of σ , where σ is the standard deviation obtained from a group of 11 samples irradiated with zero dose.

Table 1

Integrated TL output signals from $K_2GdF_5:Dy^{3+}$ crystals after gamma and fast neutron irradiation with $H_p(10) = 12.1$ mSv and 10.0 mSv, respectively.

Dopant concentration of Dy^{3+} (at.%)	0.0 SD % = 11.2	0.2 SD % = 18.4	1.0 SD % = 20.1	5.0 SD % = 4.8	10.0 SD % = 19.0
Gamma TL output ^a (arb. units)	67	71	22	100	77
Fast Neutron TL output ^a (arb. units)	228	190	32	464	70

^a Normalized to sample doped with 5.0 at.% Dy^{3+} .

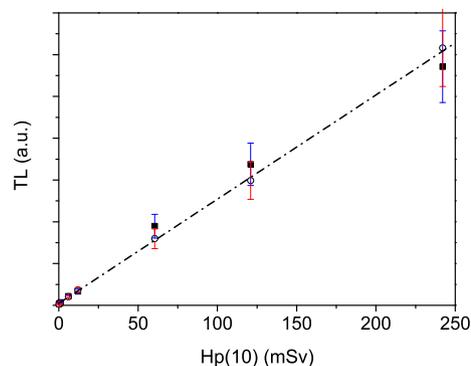


Fig. 2. Linear fitting for TL peak area between 80 °C and 300 °C from $K_2Gd_{0.95}Dy_{0.05}F_5$ samples of the 1st (full square) and 2nd (empty circle) batch exposed to gamma radiation ranging from $H_p(10) = 0.12$ –242 mSv. Each point is averaged over 4 individual irradiated samples. The mean standard deviation is $\sigma\% = 4.3$ (1st batch) and $\sigma\% = 3.7$ (2nd batch).

For fading analysis six samples were irradiated with 12.1 mSv and stored in an Al–Pb shielded box for a period of 6 months. A group of two samples were evaluated after 1 week, 3 months and 6 months, revealing a signal fading of 1%, 3% and 9%, respectively (data not shown).

3.2. X-ray response

The energy dependence of the TL response is an important property of TL materials from the viewpoint of their application in dosimetry. TL responses for $K_2Gd_{0.95}Dy_{0.05}F_5$ have been measured at effective energies of 33.3, 41.1 and 52.5 keV. The TL outputs are summarized in Table 2 together with the data obtained under irradiation with a Cs-137 source. One can see that the maximum sensitivity is detected for X ray effective energy of 52.5 keV and the relative response of $K_2Gd_{0.95}Dy_{0.05}F_5$ for the 52.5 keV energy is 15.1 times more than that for the 662.0 keV energy. This considerable value is originated by the very high effective atomic number (50.6) of this material.

We remark that the sensitivity to ^{137}Cs gamma source of our sample is 2.508 nC/mSv whereas for TLD-700 is 12.56 nC/mSv. However it should be noted that the above data arise from a preliminary study whereas several technical methods normally used elsewhere for enhancing the TL outputs, i.e. the sensitization methods (Bhatt et al., 1999; Charles, 1983), have not been explored here.

3.3. Neutron response

The proportion of ^{155}Gd and ^{157}Gd isotopes in the natural Gd is relatively high, i.e., 14.7% and 15.7%. The main nuclear reactions with neutrons with energies ranging from 0 to 10 MeV (Am–Be source) induce complex inner shell transitions that involve the

Table 2

Relative TL intensity normalized to ^{137}Cs gamma source for $K_2Gd_{0.95}Dy_{0.05}F_5$ crystals as a function of X-rays photons with effective energies of 33.3, 41.1 and 52.5 keV. The relative TL for TLD-700 exposed to ^{137}Cs source is also shown for comparison purposes. The delivered dose was $H_p(10) = 1.2$ mSv for all energies.

Effective energy (keV)	Relative TL $K_2Gd_{0.95}Dy_{0.05}F_5$ SD% = 4.0	Relative TL TLD-700 SD% = 2.05
662.0	1.0	5.0 ^a
52.5	15.1	–
41.1	9.0	–
33.3	6.4	–

^a normalized to sample mass of $K_2Gd_{0.95}Dy_{0.05}F_5$.

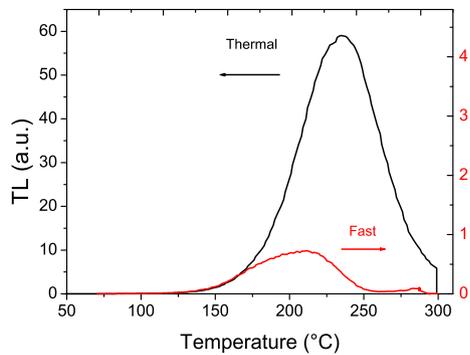


Fig. 3. TL glow curves for $K_2Gd_{0.95}Dy_{0.05}F_5$ irradiated with $H_p(10) = 3.0$ mSv in the thermal neutron (black line, left axis) and the fast neutron (red line, right axis) fields. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

emission of prompt γ photons, of internal conversion electrons and of Auger electrons, together with soft X-ray and photon emissions. The Auger electrons are the high linear energy transfer (LET) particles which release energy locally, at a distance of a few nanometers from the reaction place.

A preliminary test of undoped and Dy^{3+} doped K_2GdF_5 crystals has been performed from the viewpoint of their TL sensitivity to fast and thermal neutron beams originated from an Am–Be source. Also their relative TL outputs after irradiation in gamma and neutron fields have been evaluated.

The TL outputs of $K_2GdF_5:Dy^{3+}$ crystals exposed to fast neutron source for a personal dose equivalent [$H_p(10)$] of 10 mSv are also presented in Table 1. As in the case of gamma irradiation, the maximum TL output is observed for $K_2Gd_{0.95}Dy_{0.05}F_5$. The TL glow curve of this composition after irradiation with a nominal fast neutron dose of 3.0 mSv is shown in Fig. 3. In Fig. 3 the TL glow curve of $K_2Gd_{0.95}Dy_{0.05}F_5$ irradiated with a personal equivalent dose $H_p(10) = 3.0$ mSv of thermal neutrons is contrasted with the glow curve for fast neutron sample irradiated with the same dose. As one can see, the TL response of $K_2Gd_{0.95}Dy_{0.05}F_5$ to thermal neutrons is higher than that to fast neutrons and the TL glow curves have different shapes. The change of the TL glow curve shape seems to be caused by the 234.4 °C glow peak (Fig. 1) which is absent in the TL glow curve from $K_2Gd_{0.95}Dy_{0.05}F_5$ irradiated in the fast neutron field. In this context, the first point to be investigated would be the doping reproducibility in the crystals growth process.

For comparison purposes, the relative values of TL output signals for TLD-600, TLD-700 and $K_2Gd_{0.95}Dy_{0.05}F_5$ crystals irradiated in the same conditions with gamma photons as well as fast and thermal neutrons are presented in Table 3. Concerning the gamma photons exposure, the amount of TL output for $K_2GdF_5:Dy$ crystals is about 5 times smaller than that for TLD-600/TLD-700 pair. On the other hand, we also see that $K_2Gd_{0.95}Dy_{0.05}F_5$ crystals have lower TL sensitivity for thermal neutrons than the TLD-600 (around 18 times). Otherwise, for fast neutrons, $K_2GdF_5:Dy$ crystals show TL output 5 times higher than TLD-600.

Table 3

TL outputs for TLD-600, TLD-700 and $K_2Gd_{0.95}Dy_{0.05}F_5$ irradiated at the same conditions with gamma photons as well as fast and thermal neutrons.

TL output (arb. units)			
Radiation field	$K_2Gd_{0.95}Dy_{0.05}F_5$	TLD-600	TLD-700
Gamma	11	56	46
Fast neutron	707	130	54
Thermal neutron	15700	296000	500

4. Conclusion

Thermoluminescence responses of undoped and Dy^{3+} doped K_2GdF_5 crystals, synthesized under hydrothermal conditions, exposed to X, gamma and neutron radiation fields have been investigated. The TL curves can be fitted by four Gaussian peaks centered at 153, 185, 216 and 234 °C, the latter being present only in $K_2Gd_{0.95}Dy_{0.05}F_5$. For radiation doses ranging from 0.12 to 242 mSv, the TL output for $K_2Gd_{0.95}Dy_{0.05}F_5$ crystals has a linear behavior and fading has been found to be less than 10% in a 6-month period. For $K_2Gd_{0.95}Dy_{0.05}F_5$ a maximum TL output is observed for photons with the energy of 52.5 keV and this TL response is about 15 times larger than that for photons from a Cs-137 source. The fast and thermal neutron TL outputs were evaluated for $K_2Gd_{0.95}Dy_{0.05}F_5$ and the contribution of the gamma component in the TL curve was estimated using an Am–Be source.

Acknowledgments

This work was supported by the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) and Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) and the Russian Foundation for Basic Research (RFBR Grants 10-02-91167 and 10-03-90305).

References

- Azorin-Nieto, J., Khaidukov, N.M., Sanchez-Rodriguez, A., Azorin-Vega, J.C., 2007. Thermoluminescence of terbium-doped double fluorides. *Nucl. Inst. Methods B* 263, 36–40.
- Bhatt, B.C., Menon, S.N., Mitra, R., 1999. Effects of pre- and post-irradiation temperature Treatments on TL characteristics and radiation induced sensitisation of Various TL peaks in LiF-TLD 100. *Radiat. Prot. Dosim.* 84, 175–178.
- Charles, M.W., 1983. An extended role for thermoluminescent phosphors in personnel environmental and accident dosimetry using sensitisation, re-estimation and fast fading. *Nucl. Inst. Methods Phys. Res.* 206 (1–2), 239–242.
- Faria, L.O., Lo, D., Kui, H.W., Khaidukov, N.M., Nogueira, M.S., 2004. Thermoluminescence response of $K_2YF_5:Tb^{3+}$ crystals to photon radiation fields. *Rad. Prot. Dosim.* 112, 435–438.
- Hanh, H.K., Khaidukov, N.M., Makhov, V.N., Quang, V.X., Thanh, N.T., Tuyen, V.P., 2010. Thermoluminescence properties of isostructural K_2YF_5 and K_2GdF_5 crystals doped with Tb^{3+} in response to α , β and X-ray irradiation. *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. Sect. B: Beam Interactions Mater. Atoms* 268, 3344–3350.
- ICRP 60, 1991. Recommendations of the International commission on radiological protection. *Ann. ICRP* 21, 1–3.
- ISO 10647, 1996. Procedures for calibrating and determining the response of neutron-measuring devices used for radiation protection purposes. Intern. Organ. Standardization.
- ISO 4037-1, 1996. X and gamma reference radiation for calibrating dosimeters and doserate meters and for determining their response as a function of photon energy – part 1: radiation characteristics and production method. Intern. Organ. Standardization.
- Krumpel, A.H., van der Kolk, E., Zeelenberg, D., Bos, A.J.J., Krämer, K.W., Dorenbos, P., 2008. Lanthanide 4f-level location in lanthanide doped and cerium-lanthanide codoped $NaLaF_4$ by photo- and thermoluminescence. *J. Appl. Phys.* 104, 073505-1-10.
- Kui, H.W., Lo, D., Tsang, Y.C., Khaidukov, N.M., Makhov, V.N., 2006. Thermoluminescence properties of double potassium yttrium fluorides singly doped with Ce^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} and Tm^{3+} in response to α and β irradiation. *J. Lumin.* 117, 29–38.
- McKeever, S.W.S., Moscovitch, M., Townsend, P.D., 1995. Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses. Nuclear Technology Publishing, Kent, England.
- McLean, D., Varas, J., Khaidukov, N.M., 2004. Initial thermoluminescent dosimetry experience with K_2YF_5 materials using beta and X-ray sources. *Rad. Phys. Chem.* 71 (3–4), 995–996.
- Ryzhikov, V., Nagornaya, L., Volkov, V., Chernikov, V., Zelenskaya, O., 2002. Thermal neutron detectors based on complex oxide crystals. *Nucl. Inst. Methods A* 486, 156–159.
- Silva, E.C., Khaidukov, N.M., Nogueira, M.S., Faria, L.O., 2007. Investigation of the TL response of $K_2YF_5:Dy^{3+}$ crystals to X and gamma radiation fields. *Radiat. Measurements* 42, 311–315.
- Yoshimura, M., 1998. Importance of soft solution processing for advanced inorganic materials. *J. Mater. Res.* 13, 796–802.
- Yukihara, E.G., Mittani, J.C., Vanhaver, F., Akselrod, M.S., 2008. Development of new optically stimulated luminescence (OSL) neutron dosimeters. *Rad. Measurements* 43, 309–314.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DANIELS, F.; BOYD, C. A.; SAUNDERS, D. F. THERMOLUMINESCENCE AS A RESEARCH TOOL. **Science**, v. 117, n. 3040, p. 343-349, 1953 1953. ISSN 0036-8075.
- [2] MCKEEVER, S. W. S.; MOSCOVITCH, M.; TOWNSEND, P. D. **Thermoluminescence dosimetry materials : properties and uses**. Ashford, Kent, England Nuclear Technology Publishing, 1995. 204 ISBN 1870965191
- [3] RIEKE, J. K.; DANIELS, F. THERMOLUMINESCENCE STUDIES OF ALUMINUM OXIDE. **Journal of Physical Chemistry**, v. 61, n. 5, p. 629-633, 1957. ISSN 0022-3654.
- [4] SCHULMAN, J. H.; KIRK, R. D.; WEST, E. J. International Conference on Luminescence Dosimetry. Stanford, USA, 1965. 113-118 p.
- [5] KOZLOWITZ, I.; L'HEREUX, M. International Conference on Luminescence Dosimetry. Stanford, 1965. 138 p.
- [6] JANAS, R.; HUBNER, K. INTERPRETATION OF EXPERIMENTAL RESULTS ON THERMOLUMINESCENCE OF ALUMINUM-OXIDE CERAMICS IN LIGHT OF BAND MODEL. **Kernenergie**, v. 19, n. 9, p. 280-284, 1976 1976. ISSN 0023-0642.
- [7] MEHTA, S. K.; SENGUPTA, S. PHOTOSTIMULATED THERMOLUMINESCENCE OF AL₂O₃ (SI, TI) AND ITS APPLICATION TO ULTRAVIOLET-RADIATION DOSIMETRY. **Physics in Medicine and Biology**, v. 23, n. 3, p. 471-480, 1978. ISSN 0031-9155.
- [8] RANK, E. X.; THEUS, R. B. NEUTRON DOSIMETRY WITH CAF₂-TM. **Ieee Transactions on Nuclear Science**, v. 26, n. 1, p. 1590-1592, 1979. ISSN 0018-9499.
- [9] TAKENAGA, M.; YAMAMOTO, O.; YAMASHITA, T. PREPARATION AND CHARACTERISTICS OF LI₂B₄O₇-CU PHOSPHOR. **Nuclear Instruments & Methods**, v. 175, n. 1, p. 77-78, 1980. ISSN 0029-554X.
- [10] LEFUR, Y.; KHAIDUKOV, N. M.; ALEONARD, S. STRUCTURE OF KY_{0.95}ER_{0.05}F₄. **Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications**, v. 48, p. 2062-2064, Nov 15 1992. ISSN 0108-2701..
- [11] FARIA, L. O. et al. Thermoluminescence response of K₂YF₅ : Tb³⁺ crystals to photon radiation field. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 112, n. 3, p. 435-438, 2004 2004. ISSN 0144-8420..
- [12] SILVA, E. C. et al. Investigation of the TL response of K₂YF₅ : Dy³⁺ crystals to X and gamma radiation fields. **Radiation Measurements**, v. 42, n. 2, p. 311-315, Feb 2007. ISSN 1350-4487.

- [13] AKSELROD, M. S. et al. Highly sensitive thermoluminescent anion-defect alpha-Al₂O₃-C single-crystal detectors. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 33, n. 1-4, p. 119-122, 1990. ISSN 0144-8420.
- [14] FONTAINHA, C. C. P. **Síntese e caracterização de Aluminas micro e nanoparticuladas dopadas com carbono (Al₂O₃:C) para aplicação em dosimetria das radiações**. 2010. 164 Mestrado Departamento de Engenharia Nuclear, UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, Brasil.
- [15] FARIA, L. O. D. et al. **ESTUDO DOS EFEITOS DA RADIAÇÃO IONIZANTE NO PVDF E SEUS COPOLÍMEROS FLUORADOS**. 2004, R. F. U. 2004 - atual.
- [16] FARIA, L. O. D. et al. Ciência e Tecnologia dos Materiais PPA 2004-2007 - Ação PPA 2480 Proj. 178 - Recursos: CNEN. 2004 - 2007.
- [17] FARIA, L. O. D. et al. Investigação da TL de Cristais de K₂YF₅ Co-dopados com Íons Tb³⁺ e Dy³⁺ **Recursos: CNPq Univ.2004**, 2005 - atual.
- [18] MAURICIO, C. L. P. **Dosimetria Termoluminescente. Noções Teóricas e Aplicação à Monitoração Individual Externa**. 1998.
- [19] SPAETH, J. M. Recent developments in X-ray storage phosphor materials. **Radiation Measurements**, v. 33, n. 5, p. 527-532, Oct 2001. ISSN 1350-4487..
- [20] MEIJVOGEL, K.; VANDERBURG, B.; BOS, A. J. J. Intrinsic efficiencies of TL materials. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 65, n. 1-4, p. 117-122, 1996. ISSN 0144-8420.
- [21] WIECZOREK, H. Physical aspects of detector design. **Radiation Measurements**, v. 33, n. 5, p. 541-545, Oct 2001. ISSN 1350-4487.
- [22] LUSHCHIK, A. et al. Spectral transformers of VUV radiation on the basis of wide-gap oxides. **Radiation Measurements**, v. 38, n. 4-6, p. 747-752, Aug-Dec 2004. ISSN 1350-4487.
- [23] YUKIHARA, E. G.; MCKEEVER, S. W. S. **Optically Stimulated Luminescence. Fundamentals and Applications**. John Wiley & Sons Ltd, 2011. ISBN 978-0-470-69725-2.
- [24] MCKEEVER, S. W. S.; AKSELROD, M. S. Radiation dosimetry using pulsed optically stimulated luminescence of Al₂O₃ : C. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 84, n. 1-4, p. 317-320, 1999. ISSN 0144-8420. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000081587500073 >.
- [25] AKSELROD, M. S.; BOTTER-JENSEN, L.; MCKEEVER, S. W. S. Optically stimulated luminescence and its use in medical dosimetry. **Radiation Measurements**, v. 41, p. S78-S99, Dec 1 2006. ISSN 1350-4487..
- [26] LEE, K. H.; CRAWFORD, J. H. Electron centers in single crystal Al₂O₃. **Phys. Rev.** , v. B 15, p. 4065-4074, 1977.

- [27] EVANS, B. D.; STAPELBROEK, M. Optical properties of the F^+ centre in crystalline Al_2O_3 . **Phys. Rev.**, v. B 18, p. 7089-7098, 1978.
- [28] EVANS, B. D. A REVIEW OF THE OPTICAL-PROPERTIES OF ANION LATTICE VACANCIES, AND ELECTRICAL-CONDUCTION IN ALPHA- Al_2O_3 - THEIR RELATION TO RADIATION-INDUCED ELECTRICAL DEGRADATION. **Journal of Nuclear Materials**, v. 219, p. 202-223, Mar 1995. ISSN 0022-3115.
- [29] SUMMERS, G. P. Thermoluminescence in single crystal $\alpha-Al_2O_3:C$. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 8, p. 69-80, 1984.
- [30] LARSEN, N. A. **Dosimetry based on thermally and optically stimulated luminescence**. Niels Bohr Institute Roskilde, Denmark: January. 1999
- [31] TARRASÓN, M. S.; TARRASÓN, R. S. La radiología digital: un nuevo horizonte en diagnostico por la imagen. **Revista Española Ortodoncia**, v. 33, p. 225-231, 2003.
- [32] ZANGARO. R. A. **Etude et Application du Sulfate de Calcium en Cartographie de Radiation Ionisante**. 1989. Montpellier University, France.
- [33] FARIA, L. O.; CASTRO, M. R. M.; ANDRADE, M. C. Thermo Stimulated $CaSO_4:Mn$ Storage Phosphors Mixed with Polymer Blends Applied to Digital Radiography. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 13, p. 1183-1188, 2006.
- [34] FUJIFILM. Fujifilm's Proprietary Imaging Plate. Disponível em: < <http://www.sb.fsu.edu/~xray/Manuals/ip.pdf> >. Acesso em: 17/01/2013.
- [35] WEBB, S. HISTORICAL EXPERIMENTS PREDATING COMMERCIALY AVAILABLE COMPUTED-TOMOGRAPHY. **British Journal of Radiology**, v. 65, n. 777, p. 835-837, Sep 1992. ISSN 0007-1285..
- [36] OLIVEIRA, D. F. D. **Análise da Radiografia Computadorizada em Condições de Águas Profundas**. 2007. COPRE, Universidade Federal do Rio de Janeiro
- [37] DITABIS. How to use Imaging Plates. Disponível em: < <http://www.ditabis.com> >. Acesso em: 21/01/2013.
- [38] ACADEMIA.EDU. Computed Radiography. San Francisco, CA, 2013. Disponível em: < http://www.academia.edu/183452/Photoluminescence_and_photo-stimulated_luminescence_from_europium-doped_rubidium_barium_bromide_in_fluorozirconate_glass-ceramics >. Acesso em: 14/04/2013.
- [39] LEHMANN, E. H.; WAGNER, W. Neutron imaging at PSI: a promising tool in materials science and technology. **Applied Physics a-Materials Science & Processing**, v. 99, n. 3, p. 627-634, Jun 2010. ISSN 0947-8396.

- [40] ANDRADE, M. L. G. **Radiografia com Elétons Induzida por Nêutrons**. 2008. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
- [41] AMORIM, V. A. **Implantação e Desenvolvimento da Técnica de Neutrografia no Reator IPR-R1**.: Nota Técnica 1987.
- [42] PEREIRA, M. A. S. **Radiografia com Partículas Alfa Induzida por Nêutrons**. 2008. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
- [43] DUDERSTADT, J. J.; HAMILTON, L. J. **Nuclear Reactor Analysis**. Department of Nuclear Engineering - The University of Michigan: 1976.
- [44] SILVA, E. C. **Estudo das Propriedades Termoluminescentes de Cristais de K_2YF_5 e K_2GdF_5 Dopados com Íons Trivalentes Opticamente Ativos para Dosimetria Gama e de Nêutrons**. 2008. Departamento de Engenharia Nuclear, Universidade Federal de Minas Gerais
- [45] OLIVEIRA, V. H. **Estudo da luminescência do material $LaAlO_3$ dopado com íons trivalente opticamente ativos para aplicação em dosimetria das radiações gama e UV**. 2011. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
- [46] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. 8ª Edição. LTC., 2012.
- [47] OLIVEIRA, V. H. et al. Study of TL properties of $LaAlO_3:Ce,Dy$ crystals for UV dosimetry. **Radiation Measurements**, v. 46, n. 10, p. 1173-1175, Oct 2011. ISSN 1350-4487..
- [48] HOROWITZ, Y. S. Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry. **Boca Raton**, v. 2, 1984.
- [49] LEWANDOWSKI, A. C.; MATHUR, V., K. High dose and phototransferred thermoluminescence in $CaSO_4$, $CaSO_4:Dy$ and $CaSO_4:Tm$. . **Radiation Protection Dosimetry**, v. 1, n. 1-4, p. 213 - 216, 1996Radiation Protection Dosimetry,.
- [50] SILVA, G. D. L. D. **Estudo da Obtenção e Caracterização de Pedra Composta**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Rede Temática em Engenharia de Materiais - REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto
- [51] KRISTIANPOLLER, N. et al. Radiation effects in pure and doped Al_2O_3 crystals. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research** v. B 141, p. 343-346, 1998.