

UNO 117804  
INIS-BR-693

# UFPE

MONOGRAFIA  
Nº 36

TERMOLUMINESCÊNCIA E SUAS APLICAÇÕES

GEORGIO VIEIRA DORRICHES

GEORGIO VIEIRA RODRIGUES

M O N O G R A F I A

TERMOLUMINESCÊNCIA E SUAS APLICAÇÕES

539.44  
R696x

RECIFE

1986

GEORGIO VIEIRA RODRIGUES

TERMOLUMINESCÊNCIA E SUAS APLICAÇÕES

Monografia apresentada ao Coordenador do Curso de Introdução à Engenharia Nuclear, Prof. Suêlto Vita da Silveira e orientada pelo Prof. João Antônio Filho.

RECIFE

1986

GEORGIO VIEIRA RODRIGUES

TERMOLUMINESCÊNCIA E SUAS APLICAÇÕES

Trabalho realizado sob o patrocínio da Comissão Nacional de Energia Nuclear/PRONUCLEAR, entidade patrocinadora do "XVII Curso de Introdução à Engenharia Nuclear.

RECIFE

**Dedico à meus Pais**

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor João Antônio Filho, pela orientação demonstrada no decorrer de todo o trabalho.

À Comissão Nacional de Energia Nuclear/PRONUCLEAR, que proporcionou os meios indispensáveis a elaboração deste trabalho.

À Maria da Conceição A. Santos pelo trabalho datilográfico.

A todos aqueles que direta ou indiretamente

## ÍNDICE

CAPÍTULO	Página
I - INTRODUÇÃO.....	1
II - FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	3
2.1 O fenômeno TL.....	3
2.2 Imperfeições nas redes cristalina.....	5
2.3 Defeito tipo schottky e frenkel.....	5
2.4 Dopping com impureza.....	8
2.5 Deslocações.....	10
2.6 Modelo de Randaal e Wilkins para emissão TL.....	11
III - DOSIMETRIA TERMOLUMINESCENTE.....	14
3.1 Cosiderações gerais sobre TLD.....	14
3.2 Sensibilidade.....	15
3.3 Curva de emissão.....	18
3.4 Sistema de dosimetria termoluminescente.....	20
3.5 Tratamento térmico.....	22
3.6 Calibração de um TLD.....	23
3.7 Resposta termoluminescente em função da dose absorvida.....	24

CAPÍTULO	Página
3.8 Dependência da resposta TL com a energia das radiações X e $\gamma$ .....	26
3.9 Estabilidade.....	27
<b>IV - CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS DE ALGUNS FÓSFORO UTILIZADOS EM DOSIMETRIA TERMOLUMINESCENTE.....</b>	<b>30</b>
4.1 Fluoreto de lítio "LiF".....	30
4.2 Fluoreto de cálcio "CaF <sub>2</sub> ".....	31
4.3 Sulfato de cálcio "CaSO <sub>4</sub> ".....	32
<b>V - APLICAÇÕES DA DOSIMETRIA TERMOLUMINESCENTE.....</b>	<b>35</b>
5.1 Aplicações clínicas.....	35
5.1.1 Monitoração de dose em pacientes.....	35
5.1.2 Percentual de medida de dose em profundidade (%D.P).....	36
5.1.3 Monitoração de dose em cavidade.....	36
5.2 Faixa útil de medida de dose com TLD.....	36
5.3 Dosimetria de neutrons.....	37
5.4 Dosimetria Beta.....	38
5.5 Medida de dose nos ossos.....	38
5.6 Monitoração ambiental.....	38
5.7 Monitoração pessoal.....	39
5.8 Aplicações na geologia e arqueologia.....	40
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>42</b>



## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

Uma infinidade de minerais tais como, fluoritas e pedras calcárias, possuem propriedades de emitir luz, quando exposto à radiação direta ou indiretamente ionizante e submetido a um tratamento térmico. Este fenômeno é denominado termoluminescência (TL) e o material que o exibe, denomina-se material termoluminescente.

O fenômeno de luminescência<sup>(1)</sup> já era conhecido mesmo pelos / aluministas medievais. Em 28 de outubro de 1663, Robert Boyle<sup>(1)</sup> notificou a "Real sociedade em Londres haver observado a emissão de uma estranha luz de fraca intensidade ao aquecer um diamante num ambiente escuro.

Daniels<sup>(2)</sup>, em 1950, foi o primeiro a propor o uso de materiais termoluminescentes como dosímetros de radiação, tendo inclusive, juntamente com seu grupo de pesquisa desenvolvido instrumentos com esse propósito. As primeiras aplicações da termoluminescência na

## CAPÍTULO II

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA TERMOLUMINESCÊNCIA

O fenômeno básico da termoluminescência <sup>(2)</sup> pode ser explicado qualitativamente com auxílio do conceito fenomenológico de bandas de energia dos sólidos, resultante dos níveis eletrônicos.

Quando um fósforo (substância luminescente) é exposto à radiação ionizante, a energia da radiação é transferida aos elétrons no estado fundamental (banda de valência-BV) de tal modo que eles se tornam capazes de passar para a banda de condução (BC). A remoção de um elétron da banda de valência cria a um estado de vacância de energia, chamado "lacuna", que atua como uma partícula de carga oposta aquela dos elétrons.

Tanto os elétrons como as lacunas deixadas na banda de valência vagueiam pelo cristal até se recombinarem e ou serem capturados nos estados meta estáveis de energia, frequentemente denominadas de "armadilhas" e localizados na banda proibida (BP). O proces

so é mostrado na figura 1.a. Supõe-se que as armadilhas estão associadas a certos defeitos na rede cristalina tais como centro de impurezas. As armadilhas são, em alguns fósforos, capazes de reter os elétrons e as lacunas por longos períodos de tempo a temperatura ambiente. Para que os elétrons e lacunas possam escapar das armadilhas, eles devem adquirir, pelo menos, uma energia "E", denominada energia de ativação ou mais frequentemente de "profundidade de armadilha" e que se relaciona ao aquecimento do cristal. Se a estimulação térmica for suficiente, o elétron escapa da armadilha e se dirige para a banda de condução, podendo então migrar pelo cristal e se recombinar com uma lacuna retida numa armadilha (1<sup>a</sup> possibilidade). A recombinação pode resultar em emissão termoluminescente. Alternativamente, pode ter lugar um processo simétrico, se a armadilha contendo a lacuna for menos estável que a armadilha do elétron, a energia térmica fornecida pelo aquecimento do cristal será suficiente para fazer a lacuna vagueiar até se recombinar com um elétron capturado, e, de novo, um fóton TL poderá ser emitido (2<sup>a</sup> possibilidade). Os dois modos de emissão de fóton TL são esquematizados nas figuras 1.b e 1.c.

As duas alternativas examinadas sugerem portanto que:

- Os centros de recombinação seriam também armadilhas primárias para as lacunas (1<sup>a</sup> possibilidade).
- As lacunas livres migrariam para os centros de recombinação onde elas seriam aniquiladas por elétrons lá existentes (2<sup>a</sup> possibilidade).

Em ambos os modelos, a aniquilação elétron-lacuna promove o centro de recombinação para um estado de energia mais elevado. A desexcitação desse centro pode envolver uma transição não radiati

va assim como uma transição com emissão de fóton TL.

## 2.2 Imperfeição nas Redes Cristalinas<sup>3,4,5</sup>

Os métodos luminescentes de dosimetria são dependentes das variações das propriedades óticas dos sólidos produzidos pela exposição à radiação. Essas variações decorrem de alterações das imperfeições estruturais existentes ou da introdução de novas imperfeições pela radiação.

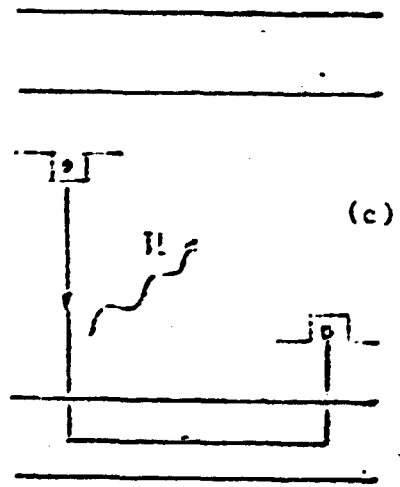
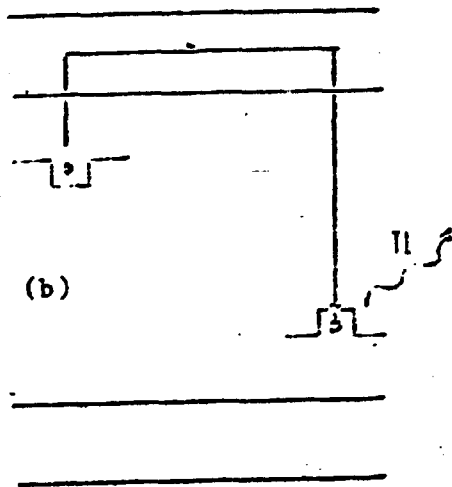
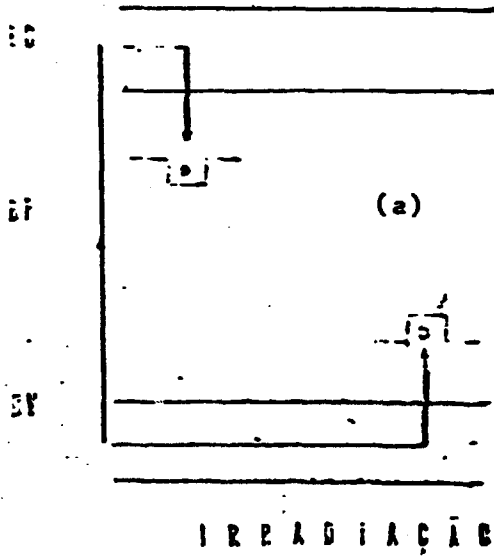
Um sólido cristalizado isolante, possui entre as regiões da banda de valência e de condução, uma região constituída de níveis energéticos que não são permitidas aos íons de ambos os sinais (banda proibida); isto quer dizer que após ter perdido sua energia na banda de condução o elétron se recombina com um íon positivo passando diretamente pela banda proibida.

Os cristais não são jamais perfeitos; eles possuem sempre número de defeitos ou átomos estranhos que perturbam seus diagramas de energia. Em princípio, tudo que se constitui, para o reticulado, num obstáculo a uma perfeita periodicidade no espaço, é um defeito.

As imperfeições nas redes cristalinas normalmente relacionadas com a emissão termoluminescente são basicamente os defeitos tipo Schottky e Frenkel.

## 2.3 Defeito tipo Schottky e Frenkel

As imperfeições nas redes cristalinas normalmente consideradas na literatura<sup>(4)</sup> como a emissão termoluminescentes são basicamente vacâncias na rede: íons ausentes de suas posições normais



A O B E C I M E N T E

- = ARMADILHA PARA O ELÉTRON
- = ARMADILHA PARA A LACUNA

FIGURA 1 : EMISSÃO TERMO-LUMINESCENTE

na rede se dirigindo ou para superfície (defeito tipo Schottky) ou para uma posição intersticial da rede (defeito tipo Frenkel). Esses defeitos são ilustrados nas figuras 2a, 2b, 2c onde se considera a representação bidimensional da estrutura de um halogeneto alcalino do tipo MX (M = metal alcalino e X = halogênio), constituída de duas redes cúbicas interpenetrantes de ions  $M^+$  e  $X^-$ . Os ions negativo (ânions) completam-se com um elétron os seus subníveis p, enquanto que os ions positivos  $M^+$  (cátions) perderam o único elétron que possuíam no subnível "s".

A ocorrência deste tipo de defeito requer uma energia da ordem de  $1\text{eV}$ , valor este proveniente da reorganização do reticulado de vacância.

As imperfeições desempenham uma função importante quando o cristal é exposto à radiação ionizante. Nesse caso, as vacâncias de ions-halogeneto se constituem em regiões de cargas positivas, porque o ion negativo  $X^-$ , que normalmente ocupa esse local na rede, se encontra ausente. Se a irradiação produzir um elétron livre no cristal, este, ao se aproximar do campo de influência (forças coulombianas) da carga positiva localizada, pode ser atraído e "capturado" na vacância do ion halogeneto, como mostrado na figura d, constituindo, como será visto mais adiante, um centro-F.

Analogamente, seguindo-se à liberação do elétron de um dos ions da rede pela radiação, é possível ocorrer a migração da lacuna carregada positivamente através do cristal e sua captura com o ânion formando um centro-H, conforme a figura e.

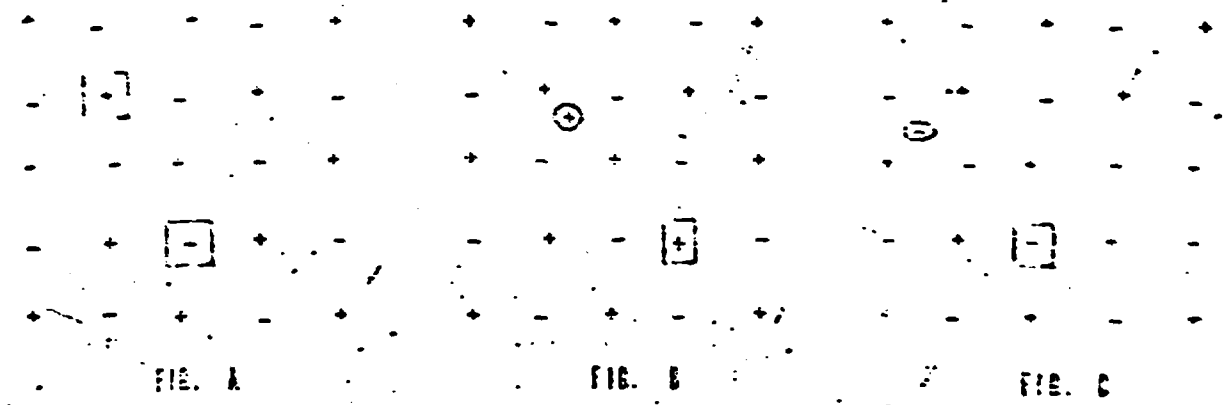
A radiação ionizante pode levar também, à produção de vacâncias e ions intersticiais em regiões estruturalmente perfeitas dos cristais. O sistema (ou "centro") constituído de um elétron

capturado por uma vacância de íon negativo (fig. 2d) comporta-se de maneira análoga a um átomo de hidrogênio, no qual um elétron se encontra ligado pela carga positiva do próton. Do mesmo modo que o átomo de hidrogênio, o sistema elétron-vacância possui níveis discretos de energia permitidos, podendo realizar transições entre os mesmos por absorção ou emissão de quanta apropriados de energia.

Um centro constituído por um elétron capturado numa vacância de íon negativo (halogênio) denomina-se "Centro-F" ou também "Centro de Cor" porque a absorção de luz produz no cristal irradiado uma coloração característica (o "F" da palavra alemã para centro de cor: "Farbzentrum"). O centro específico de captura de lacuna, mostrado na figura 2.e, é conhecido como centro "H", o qual é formado quando os halogenetos alcalinos são irradiados a temperatura muito baixas. Para a maioria dos halogenetos alcalinos a banda principal de absorção do centro-F se faz na região visível do espectro, a banda de absorção H situa-se próximo a região ultravioleta.

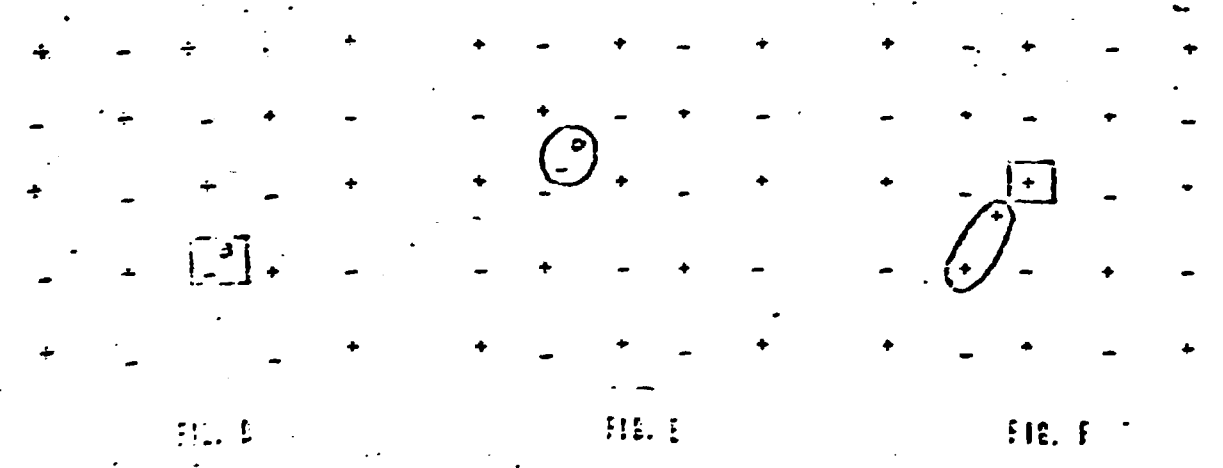
#### 2.4 "Doping" com Impureza<sup>(4)</sup>

A concentração de armadilhas de elétrons e lacunas podem ser influenciada pelo "doping" com impurezas, isto é, espécies químicas estranhas que se alojam nas pontas da rede ou em posições intersticiais. Se uma impureza divalente ( $2^+$ ) substituir um íon alcalino em um halogeneto alcalino, a concentração de vacância será afetada; de modo a compensar o excesso de carga positiva da impureza, um íon alcalino deve abandonar a estrutura, isto é, cada íon divalente substituído cria uma vacância de íon positivo. A concentração de vacâncias de íon negativos é correspondentemente reduzida. Adicionalmen-



DEFEITO TIPO VACANCIA  
 UM VAZIO NA REDE CRI-  
 STALINA.

DEFEITO TIPO FRENKEL  
 UM POSITIVO OU NEGATIVO  
 DESLOCADO DAS SUAS POSIÇÕES  
 NORMAIS DA REDE E AJUSTADO EM  
 POSIÇÕES INTERSTICIAIS.



DEFEITO DE CAPTURA DE  
 ELÉTRON.

DEFEITO DE CAPTURA DE  
 LACUNA

COMPLEXO IMPUREZA DIVALEN-  
 TE - VAGANCIA.

FIGURA 2 IMPERFEIÇÕES NAS REDES CRI-  
 TALINAS.



te, visto que a impureza catiônica possuem cargas de sinais opostos, as duas se atraem e podem formar "complexos" como o que é representado na figura 2f.

A concentração e a natureza das armadilhas de elétrons e lacunas é assim profundamente afetada pela impureza. Ao lado das variações que provoca nos números e proporções relativas de vacâncias de íons positivos e negativos, a impureza catiônica divalente é, por si só, uma possível armadilha de elétrons por força do seu excesso de carga positiva; e os "complexos" que ela forma são também regiões onde as alterações induzidas pela radiação podem ter lugar mais facilmente que nos pontos normais da rede. Tais efeitos estão incontestavelmente presentes no fluoreto de lítio (LiF: Mg, Ti) usado em dosimetria, cujas propriedades úteis de captura são atribuídas à presença de íons  $Mg^{++}$  com impureza (ativador). Além do Mg, outras impurezas podem estar presentes no LiF em caráter secundário, como, por exemplo, Al, Ca, Ti, Lu; esses elementos aumentam a termoluminescência funcionando como coativadores.

Em geral o íon (impureza) gera um campo eletrostático de estrutura aproximadamente coulombiana e oferece aos elétrons ou lacunas (dependendo da carga do íon) uma multiplicidade de estados quânticos localizados ao redor de si, caracterizados por valores discretos de energia. As impurezas têm seus níveis situados na banda proibida e as vibrações na posição dos mesmos.

## 2.5 Deslocação<sup>3,5</sup>

Igualmente metais e muitos outros sólidos se comportam como corpo elástico uma vez que uma camada do cristal pode deslizar

(deslocar), com facilidade, sobre a próxima camada. Acredita-se que tais deslocamentos podem aparecer quando o cristal é formado ou podem ser geradas ao se submeter o material a tensões consideráveis. Existindo várias camadas se deslocando, ocorre o fenômeno denominado deslocamento. Acredita-se que tais deslocamentos podem aparecer quando o cristal é formado ou podem ser gerados ao se submeter o material a tensões consideráveis.

As deslocamentos quando produzidas podem mover-se com relativa facilidade através do cristal, desde que o resto do reticulado seja perfeito.

Ao redor de uma região onde uma deslocamento passa de um plano de deslocamento para outro, existe um campo eletrostático de estrutura coulombiana nos cristais iônicos. Este campo, pode apresentar para os elétrons ou lacunas estados quânticos nos quais eles podem ser capturados, ou seja, sofrer imobilização, não participando assim da corrente de condução.

É muito provável que deslocamentos sejam criadas ao redor das regiões onde partículas carregadas ( $\alpha$ ,  $\beta$ , etc...) cedam sua carga aos elétrons.

## 2.6 O Modelo do Randall e Wilkins para a Emissão TL

Randall e Wilkins<sup>6,7</sup> foram os primeiros a elaborarem um modelo matemático para a curva de emissão termoluminescente. A probabilidade  $P$  de escape de um elétrons capturado numa armadilha com profundidade  $E$ , à temperatura  $T$  é, para a distribuição maxwelliana da energia térmica dos elétrons,

$$P = s \exp (-E/KT) \quad (2-1)$$

onde K é a constante de Boltzmann e "s" o "fator de frequência" que pode ser relacionado como a frequência do elétron na armadilha.

Seja o n o número de elétrons armazenados nas armadilhas num certo tempo "t", Mantendo-se a temperatura constante e admitindo-se que não há recaptura de elétrons, então n irá decrescer com o tempo "t" de acordo com a expressão:

$$\frac{dn}{dt} = -P.n \quad (2-2)$$

$$n = n_0 \exp (-pt) \quad (2-3)$$

onde  $n_0$  é o número de elétrons capturados no instante "t" = 0.

Substituindo na fórmula (2-2) a expressão para P segue-se

$$\frac{dn}{dt} = n.s \exp (-E/KT) \quad (2-4)$$

Considerando um aquecimento linear,  $T = T_0 + \alpha T$  obtém-se de (2-4)

$$n = n_0 \exp \left\{ \frac{-s}{\alpha} \int_{T_0}^T \exp \left( \frac{-E}{KT'} \right) dT' \right\} \quad (2-5)$$

A equação (2-5) descreve o processo de esvaziamento das armadilhas ocupadas por elétrons.

Considerando que o número "I" de fótons fosforescentes emitidos por unidade de tempo é proporcional ao número de elétrons que se recombina por unidade de tempo, ou seja:

$$I(t) \propto \frac{-dn}{dt}, \quad I(t) = -\alpha \frac{dn}{dt}$$

Obtêm-se que:

$$I(T) = \gamma n_0 \exp\left(\frac{-E}{KT}\right) \exp\left\{\frac{-s}{\alpha} \int_{T_0}^T \left(\frac{-E}{KT'}\right) dT'\right\} \quad (2-6)$$

A equação (2-6) é a conhecida fórmula de Randall-Wilkins possuindo um máximo ou pico de emissão ("Glow Peak") a uma temperatura  $T_m$  que pode ser determinada ao se fazer  $dI/dT = 0$  e a área sob o pico de emissão é proporcional aos números de elétrons capturados e, assim, a dose absorvida de um determinado tipo de radiação pode ser determinada.

Observa-se que ao se aumentar a taxa de aquecimento, a temperatura relativa do pico de emissão,  $T_m$  aumenta. Isto é o que se denomina "deslocamento de Randall-Wilkins".

### CAPÍTULO III

#### DOSIMETRIA TERMOLUMINESCENTE<sup>1,2,4,10,11</sup>

##### 3.1 Considerações Gerais sobre TLD<sup>1,2</sup>

Muitos compostos inorgânicos possuem propriedades termoluminescentes. Entretanto, um fósforo termoluminescente só pode ser utilizado como dosímetro se combinar certas características específicas. Esta exigência limita bastante o número destes materiais passíveis de emprego na dosimetria das radiações.

Dentre as propriedades mais vantajosas para um fósforo TL podem ser citados:

- a) Uma elevada eficiência na emissão de luz associada com os processos de recombinação;
- b) Estabilidade à temperatura em que o material vai ser utilizado;
- c) Um espectro de emissão TL para o qual o sistema detetor, (combina-

- ção fotomultiplicadora e filtro) responda eficientemente e cuja interferência com a emissão incandescente (infravermelho) do material aquecido seja a menor possível;
- d) Uma curva de emissão simples, de preferência com um único pico , para maior facilidade de operação e interpretação da leitura;
- e) Resistência a diversos fatores ambientais tais como luz, umidade e gases;
- f) Uma resposta que varie linearmente para um amplo intervalo de dose.

Nas tabelas 2 e 3 são mostrados as principais características dos fósforos mais utilizado em dosimetria.

### 3.2 Sensibilidade

A sensibilidade "s" de um dosímetro termoluminescente é definida como a quantidade de luz termoluminescente liberada pelo fósforo por unidade de exposição à radiação.

$$S = TL/X, \quad X = \text{exposição em roentgens}$$

Os limites úteis da sensibilidade dependem do fósforo e do instrumento "leitor" empregado.

Um fósforo pode sofrer sensibilização, ou sejam um amento da quantidades de TL para uma dada exposição, devido a exposições prévias a doses muito elevadas. O emprego das técnicas de sensibilização permite obter um fósforo de sensibilidade S a partir de um

Tabela 2 - Características das armadilhas de diversos fósforos termoluminescentes.

Grupo Termoluminescente	Nº do Pico	CARACTERÍSTICAS DAS ARMADILHAS		CARACTERÍSTICAS DE EMISSÃO	
		Temperatura de Emissão (°C)	Período τ	Sensibilidade de Intrínseca (%)	Decaimento de cada do máximo de emissão (an)
PbO	1	70	3 min 10 h 0,3 anos 7 anos 80 anos	0,64	500
	2	130			
	3	170			
	4	200			
	5	225			
	6	275			
CaSO <sub>2</sub> natural	1	95	10 h 3 meses 50 anos 2x10 <sup>5</sup> anos 2x10 <sup>10</sup> anos		575
	1'	110			
	2	180			
	3	260			
	4	375			
CaSO <sub>2</sub> : Mn	1	260	1% (1 dia)	0,44	500
CaSO <sub>2</sub> : Dy	1	120	) 25% (1 mês)		460-493-576
	2	140			
	3	200			
	4	240			
CaSO <sub>2</sub>	1	70+	) 0% (5 meses)		UV
	2	150+			
	3	180+			
	4	220+			
CaSO <sub>2</sub> : O <sub>2</sub>	1	50	) 10% (2 meses)	0,075	500
	2	90			
	3	200			
	4	220			
CaSO <sub>2</sub> : Mn		90	50% (10 h)	1,2	500
CaSO <sub>2</sub> : Sm		200			500
CaSO <sub>2</sub> : Dy	1	30	) 6% (6 meses)		478-571
	2	120			
	3	220			
CaSO <sub>2</sub> : Tm	4	250	)		452-520

+; valores variados segundo o autor

++; quando τ não é conhecido é indicado o decaimento do sinal após um tempo de armazenamento a 20°C mencionado entre parênteses.

Tabela 03 - Fósforo termoluminescente mais comumente empregados em dosimetria

FÓSFORO	ATIVADOR
BeO	Na, Li
BeO (Thermalox 995)	Si, Fe, Mg, etc.
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Mn, Si
$\text{MgB}_4\text{O}_7$	Tb
LiF (TLD-100)	Mg, Ti
$^7\text{LiF}$ (TLD-700)	Mg, Ti
$^6\text{LiF}$ (TLD-600)	Mg, Ti
$\text{MgSiO}_2$	Tb
$\text{Al}_2\text{O}_3$	
$\text{CaF}_2$	Dy, Mn
$\text{CaSO}_4$	Tm, Dy, Mn



fósforo de sensibilidade inicial  $S_0$ . O fator de sensibilidade  $S/S_0$  representa uma medida do grau de sensibilização. A variação na sensibilidade é definida pela expressão<sup>2</sup>.

$$\Delta S = (S/S_0) - 1$$

### 3.3 Curva de Emissão (Glow-Curve)

Ao se aquecer um fósforo, a emissão de luz inicia-se rapidamente, na proporção da taxa de liberação dos elétrons ou lacunas, passa por um máximo, decrescendo então quando o fornecimento desses últimos começar a exaurir. A temperatura do máximo de emissão termoluminescente é característica da energia do nível de captura particular e pode ser relacionado à diferença de energia entre o nível de energia da armadilha e a energia da banda de condução ou de valência associada (profundidade da armadilha). Randall e Wilkins<sup>17</sup>, em 1945, determinaram a distribuição de energia das armadilhas medindo a luz emitida como função da temperatura do fósforo. A curva resultante foi denominada curva de luminescência ou curva de emissão (Glow-Curve).

Se o fósforo contiver estados de energia de captura em diferentes posições na banda proibida, cada um deles terá uma temperatura característica de emissão termoluminescente. Em consequência, as curvas de emissão podem ser complicadas pela existência de vários picos; uma curva de emissão típica do LiF-100 é mostrada na figura 3.

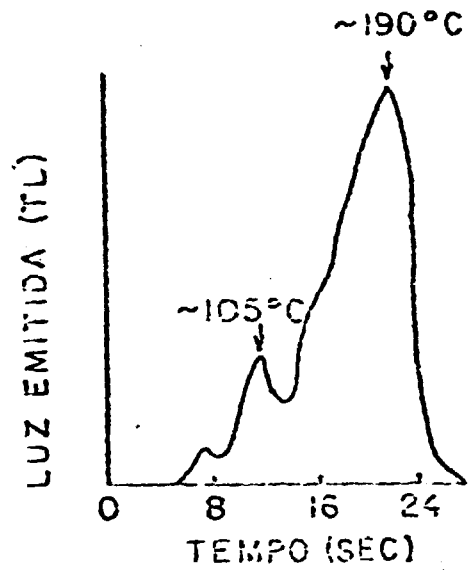


Figura 03 - Curva Típica de Emissão do LiF (TLD-100) depois do fósforo ter sido tratado 1h/400°C, Logo Após Uma Irradiação de 100R (Zimmerman et al., 1965).

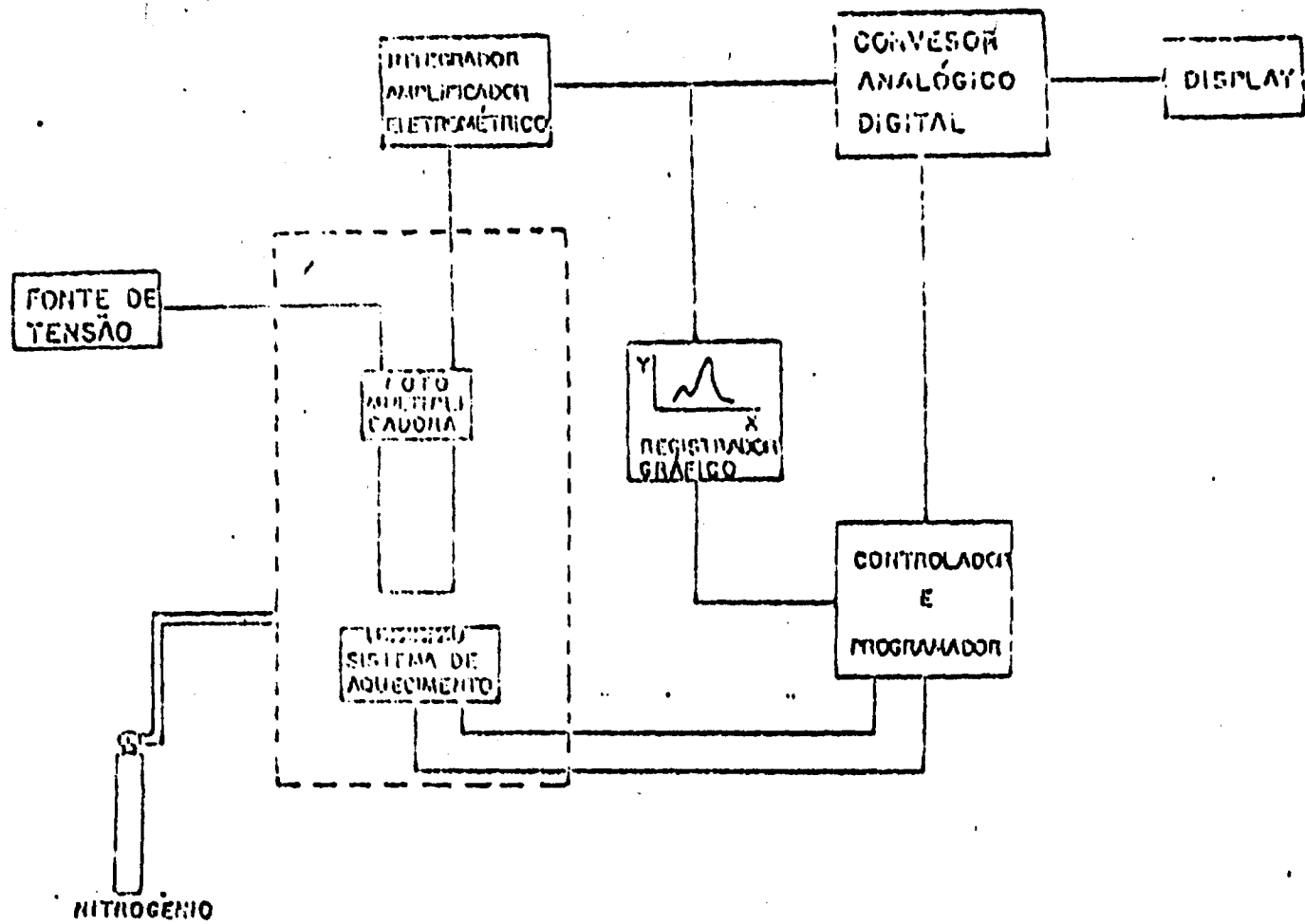
### 3.4 Sistema de Dosimetria Termoluminescente 10

Um sistema de dosimetria termoluminescente constitui-se dos dosímetros e dos sistemas de aquecimento e leitura. Os dosímetros termoluminescente podem ser utilizados sob formas físicas variadas dependendo do tipo de medida a que se destinam. As formas mais utilizadas são:

- Pó (em geral com dimensão entre 80-200 mesh);
- Sólidos de formas geométricas definidas obtidas a partir de fósforo puro prensado a quente, por exemplo pastilhas, cilindros, etc.
- O fósforo, incorporado em teflon.
- O fósforo em forma de pó encapsulado a vácuo em capilares de vidro.

A instrumentação necessária para se observar a termoluminescência emitida por um fósforo é basicamente constituída de um dispositivo para aquecer o fósforo e um instrumento para detetar a luz por este emitida. A adoção de filtros no instrumento permite a discriminação da influência de sinais espúrios e a emissão de luz infravermelha por parte dos elementos submetidos a temperaturas elevadas. Na figura 4 são mostrados os componentes básicos de um leitor TLD.

Dois métodos são normalmente utilizados no aquecimento do fósforo. O primeiro consiste em colocar o material sobre uma plancheta metálica ou inseri-lo num filamento e fazer o aquecimento através da passagem de uma corrente elétrica, no outro a temperatura de amostra é aumentada submetendo-se a um fluxo de gás inerte



aquecido. O primeiro método permite um aquecimento rápido embora por vezes a própria plancheta possa afetar os resultados e o segundo método não pode ser aplicado quando o fósforo está em forma de pó. A maioria dos leitores comerciais utilizam o aquecimento em plancheta.

### 3.5 Tratamento Térmico

Quando se deseja utilizar um TLD repetidas vezes é importante assegurar que foi eliminado toda a luminescência oriunda de radiações anteriores e que o dosímetro não sofreu alterações de sensibilidade. Isto pode ser conseguido para a maioria dos dosímetros termoluminescente, submetendo-o a um tratamento adequado antes de sua re-utilização. Normalmente este tratamento é chamado Pré-tratamento térmico.

Muitos materiais termoluminescente após terem sido irradiados apresentam curvas de emissão com vários picos (figura 3). Alguns destes picos estão localizados próximas às temperaturas ambientais e assim sujeitos a um desvanecimento térmico espontâneo. Por conseguinte, é conveniente eliminar esta característica indesejável. Isto pode ser conseguido aquecendo-se este material a uma temperatura inferior à de sua avaliação, eliminando assim os picos instáveis. Normalmente este aquecimento é chamado de pós-tratamento térmico.

Na tabela 1 são apresentados os tratamentos térmicos mais utilizados na regeneração dos principais dosímetros termoluminescentes.

Tabela 1 - Tratamento térmico pré e pós-irradiação

Dosímetro TL	Tratamento térmico pré-irradiação	Pós tratamento térmico
$\text{LiF} : \text{Mg, Ti}$	$400^{\circ}\text{C}/1\text{h} + 100^{\circ}\text{C}/2\text{h}$	$100^{\circ}\text{C}/15$ minutos
$\text{CaF}_2 : \text{Dy}$	$400^{\circ}\text{C}/1\text{h} + 100^{\circ}\text{C}/2\text{h}$	$100^{\circ}\text{C}/15$ minutos
$\text{CaF}_2 : \text{Mn}$	$400^{\circ}\text{C}/1\text{h}$	-
$\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$	$300^{\circ}\text{C}/3\text{h}$	$100^{\circ}\text{C}/15$ minutos
$\text{Z}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{Mn}$	$300^{\circ}\text{C}/30$ minutos	$100^{\circ}\text{C}/15$ minutos

### 3.6 Calibração de um TLD 10

A resposta que apresenta a leitura correspondente à emissão termoluminescente do fóton TL é fornecido por um instrumento de leitura, o leitor termoluminescente. O fator que relaciona a termoluminescência através da resposta do sistema dosímetro - leitor à exposição da radiação é denominado de fator de calibração F. Este fator é obtido através da razão entre a exposição em roentgen e a resposta do sistema em unidade arbitrária. Para a sua avaliação expõe-se o TLD a um campo de radiação conhecido. Este fator, para um dosímetro termoluminescente, depende da energia, E, da radiação incidente. Esta pode ser determinada pelo método Tandem.

Assim, conhecendo-se o fator de calibração do TLD, para a energia de radiação, a exposição X pode ser determinada multipli-

cando-se a leitura correspondente a emissão termoluminescente,  $L$ , pelo fator de calibração,  $F$ .

$$X = L.F(E) \quad (1)$$

Para efeito a intercomparação de medidas com diferentes dosímetros termoluminescentes, o fator de calibração precisa ser normalizado. Para isso, escolhe-se preferencialmente um valor de energia numa região onde a resposta do dosímetro é quase independente da energia. Desta forma, o fator de calibração para qualquer energia é dado por.

$$F(E) = \gamma(E) \cdot F_{Co} \quad (2)$$

onde  $\gamma(E)$  é a razão entre as respostas do TLD para a energia do  $^{60}\text{Co}$  e uma dada energia e  $F_{Co}$  é o fator de calibração para energia do  $^{60}\text{Co}$ .

### 3.7 Resposta Termoluminescente em Função da Dose Absorvida<sup>10</sup>

A curva de resposta de um material termoluminescente em função da dose absorvida compreende geralmente uma região linear, uma região supralinear e uma região de saturação conforme mostrado na figura 5. O termo resposta é utilizado para exprimir a lei de variação das indicações de medida em função de exposição.

A região linear é a de maior interesse, principalmente em

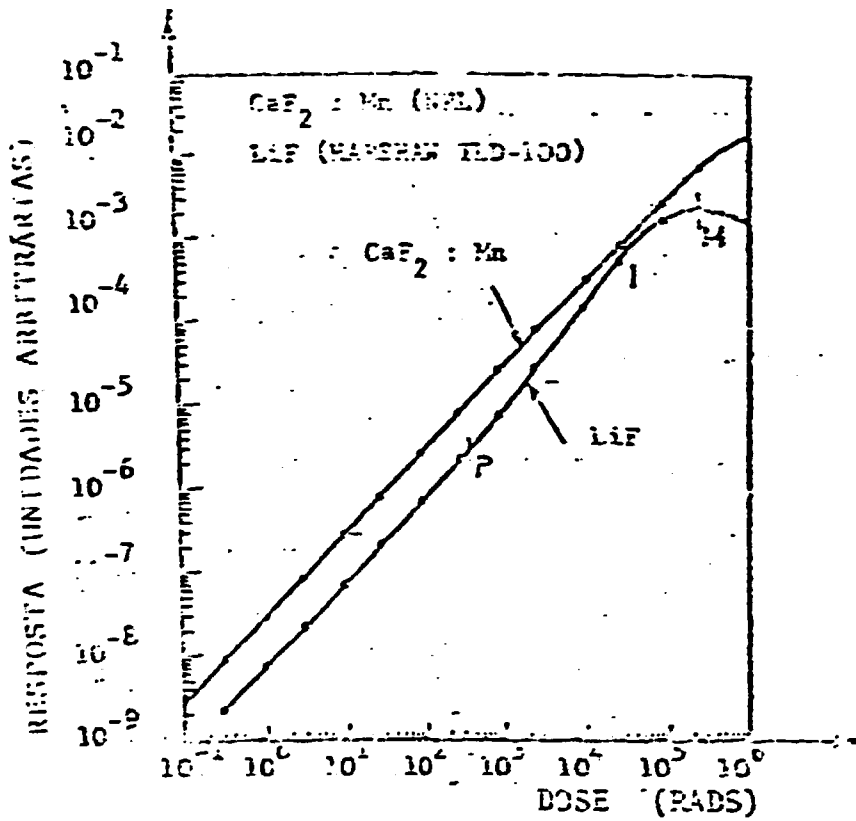


FIGURA 05

Curva de resposta do LiF e do CaF<sub>2</sub>:Mn em função da dose absorvida (Marrone e Attix, 1964).



monitoração pessoal e em proteção radiológica porque as medidas são feitas com uma maior precisão, havendo uma relação linear entre a termoluminescência apresentada pelo fósforo e a dose por esse absorvida. Na região supra-linear a resposta termoluminescente deixa de ser proporcional à dose absorvida. A origem do fenômeno da supra-linearidade ainda não é bem conhecido, e várias são as explicações existentes:

- Criação de novas armadilhas pela radiação;
- Existência de armadilhas de competição;
- Possibilidade de um portador de carga se recombinar com mais de um centro luminescente;
- Existência do centro de recombinação não-luminescente.

Para valores muito elevados de dose absorvida, maiores que  $10^7$  R, surge um novo fenômeno que compete com os anteriores e dá origem a região de saturação. Este fenômeno é interpretado como uma diminuição do número de armadilhas disponíveis para captura dos portadores de carga. A região de saturação não tem utilidade em dosimetria.

### 3.8 Dependência da Resposta TL com a energia das radiações X e $\gamma$

A dependência da resposta TL com a energia da radiação se deve à absorção fotoelétrica, a qual é predominante para energia de fótons inferiores a 0,1 MeV. Esta interação, por envolver elétrons nas camadas mais internas do átomo, é função da sua carga nuclear  $Z$ , e, por conseguinte, para materiais com número atômico efetivo ( $\bar{Z}$ )\* elevado, o número de elétrons liberados por efeito foto-

elétrico é a maior para foton de baixa energia.

As curvas da resposta TL em função da energia da radiação podem ser determinadas experimentalmente, obtendo-se as respostas TL para diferentes energias de fótons, ou, teoricamente, por meio de cálculos empregando os coeficientes massivos de absorção de energia dos elementos constituintes da substâncias dosimétricas.

Nas figuras :6, é apresentada a curva de dependência energética da resposta do LiF: Mg, Ti ( $\bar{Z} = 8$ ).

Ao realizar uma medição da exposição ou de dose absorvida, num campo de radiação X e  $\gamma$ , utilizando-se um dosimetro termoluminescente, é necessários conhecer a energia da radiação de modo a que, se possa corrigir a resposta do dosimetro em relação a sua dependência com a energia.

### 3.9 Estabilidade <sup>10</sup>

Estabilidade de um dosimetro significa ausência de desvanecimento ("fading") da informação retida. O desvanecimento se constitui no escape espontâneo dos elétrons capturados à temperatura ambiente.

O número de elétrons nas armadilhas decorre com o tempo decorrido após a exposição à radiação. Este decaimento ou desvanecimento da termoluminescência é mais acentuadas quanto maior for a temperatura de armazenamento.

Para armadilha com diversos níveis de energia, o desvanecimento torna-se difícil de descrever matematicamente; mas, de um

\* O número atômico efetivo de um material é o número atômico de um elemento hipotético que atenua fóton na mesma proporção do material.

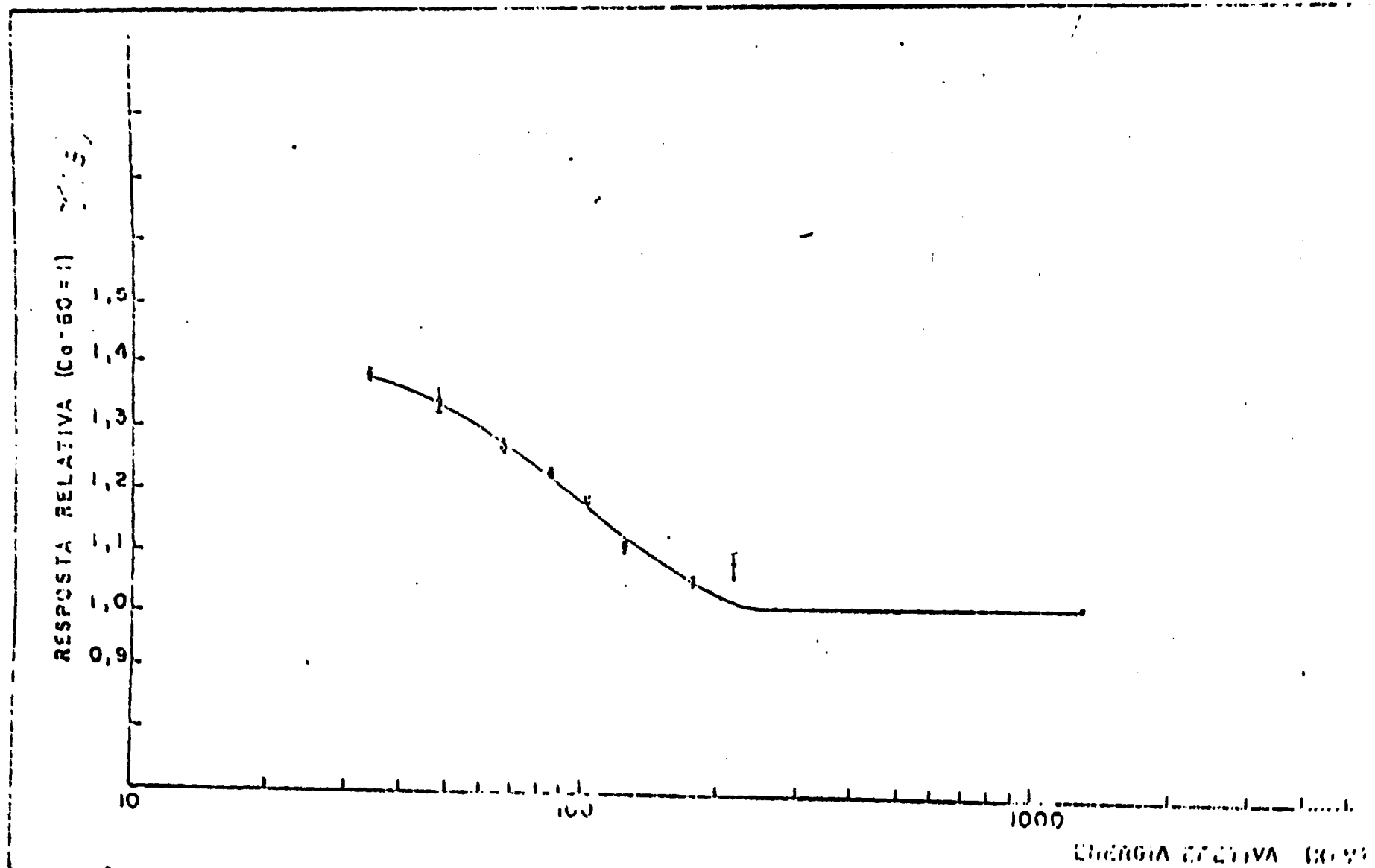


FIG. 06 CURVA DE DEPENDENCIA ENERGETICA DA RESPOSTA DO TLD 100 (NORM. C.A.M., 1967)

1000 2000 3000 4000

modo geral, é muito mais rápido nos instantes que se seguem o término da irradiação, quando as armadilhas menos profunda estão sendo esvaziadas. O grau de desvanecimento do valor medido em função do tempo decorrido é mais pronunciado para os máximos de emissão que se situam a temperaturas menor do que  $100^{\circ}\text{C}$ , de rápido decaimento. Entretanto, um fator determinante do fenômeno é estrutura da armadilha propriamente dita e recomenda-se a sua verificação experimental em cada caso, a respeito da existência de picos de altas temperatura.

## CAPÍTULO IV

### CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS DE ALGUNS FÓSFORES UTILIZADOS EM TLD<sup>1,4</sup>,

#### 4.1 O Fluoreto de Lítio (LiF) /

Entre as várias impurezas existentes no fluoreto de lítio, o magnésio e titânio são geralmente considerados como aquelas de mais importância dosimétrica.

O fluoreto de lítio ativado com magnésio, (LiF: Mg, ti) é largamente empregado em razão das suas vantagens características.

Entre essas citamos:

- Eficiência de luminescência elevado.

O pico de emissão do LiF: Mg, ti está situado a 195°C e o espectro de emissão a  $\approx 400\text{nm}$ , facilitando a tarefa de discriminar a radiação térmica por meio de filtro.

- Desvanecimento desprezível

Na temperatura do pico de emissão principal, 195°C, praticamente não ocorre desvanecimento à temperatura ambiente.

- Pequena dependência com a energia

A dependência de resposta do detetor com a energia da radiação é muito similar àquela do tecido humano ( $\bar{Z} = 7,42$ ) numa extensa faixa de energias de radiação X e  $\gamma$ .

O espectro termoluminescente do fluoreto de lítio é bastante complexo como mostra a figura 3.

O LiF é especialmente utilizado em dosimetria pessoal, do sinetria de extremidade, e em muitas aplicações clínicas e radio-biológica em razão da sua pouca dependência com a energia.

#### 4.2 Fluoreto de Cálcio ( $\text{CaF}_2$ )

O fluoreto de cálcio natural,  $\text{CaF}_2$  nat. , emite em 280 nm aproximadamente. É mais sensível que o fluoreto de lítio, mas a sua elevada dependência de energia ( $\frac{\text{TL (39UeV)}}{\text{TL (1,25 MeV)}} = 13$ ), restringe o seu uso em muitas aplicações dosimétricas. A sua curva de emissão mostrada na figura 7c.

O fluoreto cálcio ativado com manganês,  $\text{CaF}_2 : \text{Mn}$ , por sua vez, emite na região entre 450 nm e 600nm. O único pico que apresenta está situado a  $-250^\circ\text{C}$ .

Quando ativado com disprósio,  $\text{CaF}_2 : \text{Dy}$ , a emissão do material se dá na região de 460 nm a 577nm, isto é, na região do azul e amarelo do espectro visível. A curva de emissão do  $\text{CaF}_2 : \text{Dy}$  é complicada pela presença de 6 picos, mas apenas aqueles a  $-200^\circ\text{C}$  e  $-240^\circ\text{C}$  são usadas para a dosimetria das radiações. O desvanecimento do sinal TL retido é bastante acentuado, atingindo de 25% a 50% em

um mês ou menos, conforme a temperatura ambiente. A sensibilidade tomada como sendo 30 vezes maior que aquela do  $\text{LiF} : \text{Mn}$  é 5 vezes maior que a do  $\text{CaF}_2 : \text{Mn}$ .

A dependência de energia do material dopado com  $\text{Dy}^{(4)}$  é tal que

$$\frac{\text{TL (30 KeV)}}{\text{TL (1,25 MeV)}} = 17$$

O  $\text{CaF}_2 : \text{Dy}$  costuma ser usado para medição de doses pequenas de radiação. Entretanto este fósforo pode ser substituível, com vantagem, pelo sulfato de cálcio ativado com disprósio ( $\text{Dy}$ )

#### 4.3 Sulfato de Cálcio ( $\text{CaSO}_4$ )

Os primeiros fósforos de sulfato de cálcio empregados em dosimetria termoluminescente era ativados com manganês. Mais tarde novos ativadores começaram a ser empregados. O sulfato de cálcio é o produto termoluminescente de maior sensibilidade.

A curva de emissão do  $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$  (figura 7a) apresenta um único pico próximo à temperatura de  $100^\circ\text{C}$ , reduzindo sensivelmente a emissão "background" de origem térmica durante a avaliação do material o que explica o pequeno valor do limite inferior de detecção. A informação do fósforo é de desvanecimento rápido, limitando sensivelmente a sua aplicação. Devido ao  $Z$  elevado, o fósforo possui uma acentuada dependência de energia  $\frac{\text{TL (30KeV)}}{\text{TL (1,25MeV)}} = 10$ . O  $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$ , pode ser usado para medir exposição da ordem de alguns  $\mu\text{rads}$ .

O sulfato de cálcio ativado com sumário é em média 2,5 vezes mais sensível que o sulfato de cálcio ativado com manganês. Sua curva de emissão possui um pico a  $200^{\circ}\text{C}$  e um espectro de emissão de 600 nm. O  $\text{CaSO}_4 : \text{Sm}$  é estável a temperatura ambiente, mas é sensível à luz.

Quando ativado com disprósio ou com túlio,  $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$  ou  $\text{CaSO}_4 : \text{Tm}$ , o sulfato de cálcio passa a apresentar um pico de alta temperatura com índice de decaimento aceitável e de elevada eficiência, podendo ser usado para medir doses inferiores a 1 mrad.

A curva de emissão do  $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$  possui dois picos com comprimentos de onda situadas em 478 nm e 571 nm. O  $\text{CaSO}_4 : \text{Tm}$  por sua vez apresenta um pico principal com o comprimento de onda de 452 nm e picos pouco importantes a 360, 470 e 520 nm. A sensibilidade destes dois fósforos é idêntica e igual a 2/3 daquele do sulfato de cálcio ativado com manganês.

A resposta de  $\text{CaSO}_4 : \text{Tm}$  é linear até 300 rad, a saturação aparece para doses de  $10^4$  rad. O  $\text{CaSO}_4 : \text{Dy}$  apresenta uma resposta linear até  $3 \times 10^3$  rad e a saturação é alcançada para doses de  $10^5$  rad.



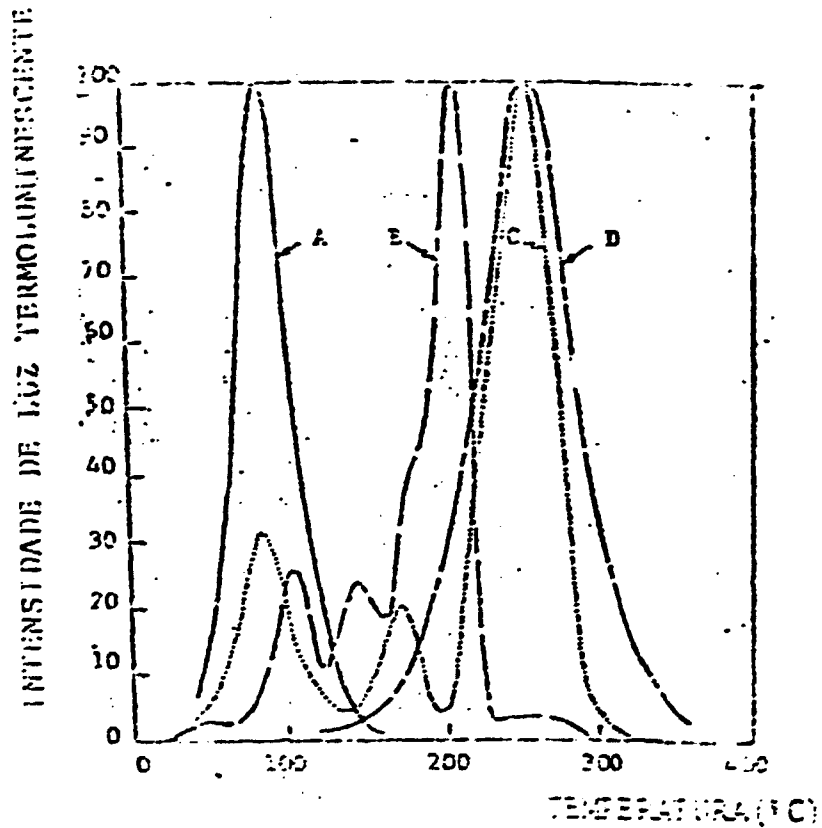


FIGURA 07

Curvas de emissão termoluminescente de alguns fósforos.

A)  $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$

C)  $\text{CaF}_2$  natural

B)  $\text{LiF}:\text{Mg}$

D)  $\text{CaF}_2:\text{Mn}$

## CAPÍTULO V

### APLICAÇÕES DOS DOSÍMETROS TERMOLUMINESCENTES <sup>2</sup>, 11

#### 5.1 Aplicações Clínicas

Muitos problemas dosimétricos relacionados ao emprego da radiação com fins terapêuticos podem ser solucionados com o uso do TLD. As principais vantagens dos dosímetros termoluminescentes residem nas suas dimensões reduzidas e extensão faixa de medida de dose, permitindo realizar medidas diretas sobre condições para outras formas de dosímetros.

##### 5.1.1 Monitoração de dose em paciente

O dosímetro termoluminescente pode ser localizado no centro do campo de tratamento terapêutico, durante a exposição do paciente à radiação, com finalidade de avaliar a dose absorvida, medi

do de entrada (entrance-dose) e de saída (exit-dose) produzido por um feixe de irradiação que atravessa um determinado órgão de um paciente.

### 5.1.2 Percentual de medida de dose em profundidade(% DP)

A determinação dos percentuais de dose em profundidade (percentagem depth dose) e a obtenção das distribuições do campo de radiação são algumas das aplicações mais óbvias da dosimetria de composição equivalente ao tecidos humano (phantoms) tais como: a água, plástico ou ceras. Deve-se usar neste tipo de experimento TLD que possuam baixa dependência energética, pois minimizam o erro produzido pela radiação espalhado de baixa energia no interior do material.

### 5.1.3 Monitoração de dose em cavidade de corpo

Nos órgãos: boca, estômago, bexiga, reto, cervise e o útero, as medidas são feitas tanto para feixes de radiação externa como para fontes de radiação intracavitária.

## 5.2 A Extensa Faixa Útil de Medida de Doses com TLD

Uma vez que a faixa útil de medida de doses com dosímetros termoluminescentes é muito ampla, estassão usadas em monitoração e em proteção radiológica.

Os dosímetros termoluminescente também funcionam como bons integradores de dose quando colocados nos feixes de radiação

de raio-X. Pequenos dosímetros podem ser montados nos mecanismos de finidores do feixe. Fazendo uso desta técnica é possível monitorar as condições de funcionamento de unidade de raio-X, obtendo-se informações sobre as doses aplicadas.

### 5.3 Dosimetria de Nêutrons

Os dosímetros TL de fluoreto de lítio (TLD-100, TLD-600; TLD-700) são bons detectores de nêutrons térmicos, porque as reações  $Li(n, \alpha)He$  possuem seções de choque muito elevadas para os mesmos.

O LiF: Mg, Ti pode ser produzido com diferentes proporções isotópicas de  $^6Li$  e  $^7Li$ . O TLD 100 contém na sua proporção natural (92,5% de  $^7Li$ ), o TLD-600 contém  $^6Li$  na proporção isotópica 95,6% e o TLD-700 contém 99,99% de  $^7Li$ . O TLD-700 não possui essencialmente resposta ao nêutrons térmicos. Assim, um campo de radiação misto de raios gama e nêutrons térmicos pode ser medido por um dosímetro TLD-700 em combinação com um TLD-600, ou mesmo, um TLD - 100. O TLD-700 fornece o componente gama, o qual pode ser usado para corrigir a leitura do outro dosímetro, a fim de se obter a exposição aos nêutrons térmicos. Em resumo tem-se:

TLD-700 : .....gama = .  
 TLD-600 : .....gama + nêutrons  
 TLD (600-700): .....gama+nêutrons= -1gama = nêutrons.

#### 5.4 Dosimetria Beta

Devido ao fato dos dosímetros termoluminescentes poderem ser fabricados com espessuras muito reduzidas eles são bastante adequados para medidas de radiação alfa e beta.

Os fósforos TLD são utilizados em dosimetria pessoal contra radiação beta, e ainda na calibração de unidade terapêutica que utilizam este tipo de radiação, tais como  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ .

#### 5.5 Medida de Doses nos Ossos

O fluoreto de lítio, na forma de pó, pode ser utilizado para a realização de medidas de radiação inacessíveis aos outros métodos. Por exemplo, colocando-se pó bastante fino de LiF nos intestícios de um osso irradiado é possível medir a dose de radiação por este recebida.

Usando tiras de LiF-Teflon de aproximadamente 10  $\mu$  de espessura pode-se estudar as variações na dose absorvida nas proximidades da interface tecido-osso.

#### 5.6 Monitoração Ambiental

A monitoração ambiental tem como objetivo avaliar os níveis de radiação existentes no meio ambiente, principalmente em área circunvizinha a instalação nucleares e de mineração de materiais radioativos. A medida destes níveis de radiação é feita com dosímetros termoluminescente de alta sensibilidade, por serem ca-

pazes de detectar exposições da ordem de  $\mu\text{R}$ . Os dosímetros termoluminescentes mais utilizados nas medidas de exposição  $\gamma$  ambiental são o  $\text{CaSO}_4$ ; Dy. O  $\text{LiF:Mg, Ti}$  também pode ser utilizado, porém, como não é um material TL muito sensível é necessário um tempo de medida longo.

### 5.7 Monitoração Pessoal

Com o uso de dosímetros termoluminescente pode-se medir doses inferiores a  $1\text{mR}$  com grau de exatidão razoável ( $\approx 38\%$ ). Dosímetros sensíveis, como o  $\text{CaSO}_4$ ; Dy, são capazes de detectar exposições da ordem de  $5 \mu\text{R}$ . Dosímetros termoluminescentes, capazes de medir níveis tão baixos de exposição, são importantes em proteção radiológica como dosímetros pessoais.

A aplicação do TLD em monitoração pessoal deve-se ao fato do mesmo ser capaz de armazenar a energia absorvida por um longo período de tempo à temperatura ambiente. É utilizado em uma extensa faixa de medida de dose e energia, possui alta sensibilidade à radiação, possibilita a medida de dose de corpo inteiro com precisão de  $\pm 20\%$ , é de simples e rápida avaliação e possui pequenas dimensões.

Os sistemas que fazem uso de dosímetros termoluminescentes satisfazem muitos dos requisitos exigidos para um dosímetro pessoal ideal. Muitos destes sistemas vêm sendo desenvolvidos em vários laboratórios durante os últimos anos e são correntemente usados na rotina de monitoração pessoal. Com esta finalidade, o  $\text{LiF: Mg, Ti}$  tem vantagem consideráveis sobre outros materiais ter

molúminescentes.

Para fins de monitoração pessoal eles normalmente são fixados em suporte de plástico com ou sem filtros metálicos. Este conjunto (Dosímetro-suporte) é usualmente denominado de monitor. O uso dos filtros metálicos é devido ao fato dos dosímetros TL, apresentarem resposta dependente com a energia de radiação. Sua utilização é feita de modo que se possa avaliar a energia efetiva da radiação e obter resultados precisão na determinação da exposição.

### 5.8 Aplicações na Geologia e Arqueologia

As rochas e os minerais invariavelmente apresentam traços de alguns elementos radioativos naturais. A radiação emitida por tais fontes é a causa da termoluminescência observada em rochas aquecidas.

É possível se medir a termoluminescência acumulada em rochas próximas a uma intrusão de lava para se determinar a idade do fluxo de lava (Johnson, 1961).

A lava aquecida suprime a termoluminescência armazenada, durante épocas anteriores. Assim, o fluxo de lava pode ser datado medindo-se; a) a termoluminescência acumulada desde o lançamento da lava = A, b) a taxa de radiação devido a radioatividade natural = B; e c) a sensibilidade termoluminescente do material da lava = S. Os resultados concordam, em geral, com outros obtidos por métodos diferentes de datação. A relação usado nos cálculos é a seguinte:

$$\text{Idade (anos)} = \frac{A}{BS} = \frac{\text{TL natural}}{\frac{\text{Dose}}{\text{Ano}} \times \frac{\text{TL}}{\text{Dose}}}$$

Um método similar pode ser usado para datar louças e outros artefatos arqueológicos que foram aquecido originalmente produzidos.



## BIBLIOGRAFIA

- 1 - BECKER, U. Solid state dosimetry - CRC Press, Ohio (1973)
- 2 - CAMERON, J.R. SUNTHARALINGAN, N.; UENNEY, G.N. Thermoluminescent dosimetry. The Universe of Wisconsin Press (1968).
- 3 - KITTEL, C. Introduction to solid state physics. 5<sup>th</sup> Edition - John Wiley & Sons, Inc. (1976).
- 4 - LEÃO, J.L.B. Propriedades termoluminescentes do LiF produzido no Brasil. Instituto de Radioproteção e dosimetria - Divisão monitoração de pessoal (1974).
- 5 - BROWN, F.C. Física de los solidos, Editorial Reverti; S.A., Barcelona (1970).
- 6 - RANDALL, J. T.; WILKINS, M.H.F. Phosphorescence and Electron-trap. Proc. Roy Soc. (1935).
- 7 - RANDALL. J.T. and WILKINS, M. H.F., Proc. Phys. Soc. A 184, 366 (1945).

- 8 - BECKER, U.; HONG- WEI LU, R. and WENG P.S. Environmental and personnel dosimetry in tropical countries. Luminescence dosimetry. Proc. 3<sup>rd</sup> Intern. Conf. p. 960 (1971).
- 9 - YOMASHITE, T.; NADA, N.; ONISHI, H. and VITAMURA, S. Calcium sulfate activated by thulium or dysprosium for thermoluminescence dosimetry; Health physics, vol 21, pp. 295-300 (1971).
- 10 - FILHO, J.A. Influência da temperatura e umidade relativa em dosímetros utilizados em monitoração pessoal. Tese de Mestrado- DEN/UFPE. 1983
- 11 - ROSA, L.A. RIBEIRO, Dosimetria termoluminescente, monografia projeto urânio III - 1977. Instituto Radioproteção e Dosimetro. Rio de Janeiro.