

CaSO₄ dopado com manganês e térbio (CaSO₄:Mn,Tb): um novo fósforo para dosimetria de radiação

Anderson M. Bezerra^{1*}, Daniel S. Rodrigues¹, Patricia L. Antonio², Danilo O. Junot³, Linda V.E. Caldas², Divanizia N. Souza¹

¹ Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, Brazil

² Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/Comissão Nacional de Energia Nuclear, São Paulo, SP, Brazil

³ Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro UERJ, Rua São Francisco Xavier, 524, 20550-013, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

Resumo: Cristais de CaSO₄:Mn,Tb foram sintetizados pela rota de evaporação lenta, com dopagens de 0,1 mol% de Mn e Tb. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas com adição de Teflon. A estrutura cristalina e as propriedades ópticas dos cristais foram avaliadas por difração de raios X, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e fotoluminescência. As propriedades dosimétricas desses cristais foram investigadas pela técnica de termoluminescência (TL) e luminescência opticamente estimulada (OSL). Os cristais irradiados com doses entre 200 mGy e 150 Gy apresentam curva de emissão TL com dois picos em 205°C e 325°C e curva de decaimento de OSL com boa reprodutibilidade e linearidade à dose dos sinais luminescentes. Dois centros de armadilhamento em 0,77 e 1,02 eV foram revelados. A dependência da taxa de aquecimento também foi avaliada. A menor dose detectável foi investigada pelas técnicas TL e OSL, sendo essa da ordem de mGy em ambas as técnicas. Observou-se também que a dopagem e codopagem com Mn e Tb contribuíram para a redução do *fading* em comparação com resultados sobre CaSO₄:Mn e CaSO₄:Tb de outros trabalhos.

Palavras-chave: detectores de radiação; dosimetria passiva; termoluminescente; luminescência opticamente estimulada; CaSO₄:Mn,Tb.

Abstract: CaSO₄:Mn,Tb crystals were synthesized using the slow evaporation route, with manganese and terbium at a concentration of 0.1 mol%. Samples were prepared in pellet form with the addition of Teflon. The crystalline structure and optical properties of the crystals were evaluated by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy and photoluminescence. The dosimetric properties of these crystals by thermoluminescence (TL) and optically stimulated luminescence (OSL) techniques were investigated. The material showed adequate OSL and TL characteristics, such as a TL glow curve with two peaks at 205°C and 325°C, an adequate OSL decay curve, good reproducibility, and linearity of the luminescent signals, when irradiated with doses of between 200 mGy and 150 Gy. Two trapping centers located at 0.77 and 1.02 eV were revealed. The heating rate dependence was also evaluated. The lowest detectable dose was investigated by the TL and OSL techniques, and the results were presented in mGy for both methods. It was also observed that doping and co-doping with Mn and Tb contributed to a reduction in *fading* compared to CaSO₄:Mn and CaSO₄:Tb presented in previous works.

Keywords: radiation detectors; passive dosimeter; thermoluminescent; optically stimulated luminescence; CaSO₄:Mn,Tb.

Introdução: Vários materiais sintéticos e inorgânicos têm sido estudados tendo em vista seus potenciais aplicações no campo da luminescência, incluindo metodologias de dosimetria de luminescência estimulada para aplicações de termoluminescência (TL) e luminescência opticamente estimulada (OSL). O sulfato de cálcio (CaSO₄) tem sido extensivamente investigado para aplicações dosimétricas^{1,2,3}. Apesar de sua alta sensibilidade TL, CaSO₄ dopado com manganês (CaSO₄:Mn) apresenta limitações dosimétricas por possuir níveis de energia muito rasos dos centros de captura de portadores de cargas responsáveis pelo sinal luminescente⁴. Porém, recentemente foi observado que esse composto apresenta características promissoras para dosimetria OSL¹. Na tentativa de superar essa limitação, tem sido proposto também a incorporação de novos elementos como co-dopantes do CaSO₄. Elementos terras-raras não usuais, como o térbio (Tb), possibilitam maior intensidade dos sinais luminescentes ou uma resposta luminescente em intervalo de dose adequado para dosimetria, a depender do material base³. Levando em consideração que não há relatos na

literatura sobre o uso de amostras de $\text{CaSO}_4:\text{Mn},\text{Tb}$ na dosimetria TL/OSL, a proposta do presente trabalho foi produzir e caracterizar cristais de CaSO_4 dopados com manganês e co-dopados com térbio, a fim de desenvolver um novo material que seja adequado para aplicações dosimétricas.

Métodos: Os novos fósforos foram produzidos utilizando a rota de evaporação lenta aprimorada por Junot⁵. A estrutura cristalina e as propriedades ópticas desses fósforos foram estudadas usando técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e técnicas de fotoluminescência (PL). Para as análises do sinal luminescente das amostras, foi utilizado o sistema leitor TL/OSL Risø, modelo TL/OSL-DA-20. As amostras foram irradiadas com uma fonte beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ com taxa de dose de 81.6 mGy/s. O sinal TL foi lido entre a temperatura ambiente (24°C) e 400°C, numa taxa de aquecimento de 10°C/s. Na análise da resposta OSL, empregou-se LEDs azuis para estímulo da emissão luminescente LEDs azuis, durante 40 s, tendo esses potência óptica de 90%.

Resultados: As análises de DRX das amostras de CaSO_4 confirmaram a formação de uma única fase cristalina com simetria ortorrômbica de grupo espacial Bmmb e picos de difração e intensidades relativas correspondentes à estrutura da anidrita. Os espectros de FTIR exibiram bandas em torno de 1155 cm^{-1} , 950 cm^{-1} e na faixa de 675-593 cm^{-1} , características de íons sulfato. Os resultados obtidos pela técnica de fotoluminescência confirmaram a presença de íons Tb^{3+} e Mn^{2+} na matriz cristalina. A curva de emissão TL apresentou dois picos em aproximadamente 205°C e 325°C. Todas as pastilhas apresentaram coeficientes de reprodutibilidade TL/OSL inferiores a 10%, atendendo os requisitos da ISO 2000⁶. As análises OSL das pastilhas mostraram uma curva exponencial típica com taxa de decaimento rápido. O ajuste linear para se verificar a faixa de linearidade da resposta TL e OSL resultou em coeficiente de correlação linear de 0,997 no intervalo de dose absorvida analisado (0,169 Gy a 100 Gy). Foi calculada dose mínima detectável de 13,5 mGy por TL e 38,89 mGy por OSL para $\text{CaSO}_4:\text{Mn},\text{Tb}$. O desvanecimento do sinal TL das pastilhas de $\text{CaSO}_4:\text{Mn},\text{Tb}$ foi de 16,8% após 30 dias da irradiação.

Discussão e Conclusões: A caracterização estrutural realizada confirmou que a rota de evaporação lenta é viável para a produção dos policristais de $\text{CaSO}_4:\text{Mn},\text{Tb}$, uma vez, que se teve a formação do material e confirmação da incorporação dos íons na matriz cristalina. Na caracterização dosimétrica, todas as pastilhas apresentaram propriedades úteis para fins dosimétricos, como linearidade, reprodutibilidade, doses mínimas detectáveis dos sinais OSL e TL da ordem de mGy e *fading* do TL de 16,8 % ao longo de 30 dias. Dois centros de armadilhamento de cargas localizados em 0,77 eV e 1,07 eV foram revelados. A ordem da cinética foi encontrada entre um e dois, indicando a existência de cinética de ordem geral no processo TL. O sinal OSL das amostras apresentou uma curva típica de decaimento exponencial indicando que as armadilhas têm uma seção transversal de fotoionização alta para LEDs azuis.

Referências:

1. Bahl S, Kumar V, Biharl R.R, Kumar P. Investigations of OSL properties of $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ phosphor exposed to gamma and beta radiations, J. Lumin.181: 36–43, 2017.
2. Silva AMB. Produção e caracterização de compostos de $\text{CaSO}_4:\text{Tb},\text{Ag}$ para fins dosimétricos. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Física - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2019.
3. Junot DO. Aprimoramento de rotas e produção de dosímetros à base de CaSO_4 com dopagens não usuais. Tese (Pós-Graduação em Física) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2017.
4. Watanabe K. Properties of $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ phosphor under vacuum ultraviolet excitation. Physical Review. 1951; 83: 785–791.
5. Junot DO, Couto MA, Antonio PL, Caldas LV.; Souza DN. Feasibility study of $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$, $\text{CaSO}_4:\text{Eu},\text{Ag}$ and $\text{CaSO}_4:\text{Eu},\text{Ag}(\text{NP})$ as thermoluminescent dosimeters. Radiation Measurements, v. 71, p. 99-103, 2014. .
6. ISO, International Organization for Standardization. Nuclear Energy-Radiation Protection-: Individual Thermoluminescence Dosimeters for Extremities and Eyes, 2000.