

PRODUÇÃO DE DOSÍMETROS TERMOLUMINESCENTES À BASE DE MgB_4O_7 : Dy e MgB_4O_7 :Tm

Luiza Freire de Souza^{1,*}, Divanízia N. Souza¹.

¹ UFS – Universidade Federal de Sergipe, Programa de Pós-graduação em Física, São Cristóvão – SE, Brasil. *E-mail Address:* luizaf25@hotmail.com (Souza, L.F); divanizi@ufs.br (Souza, D.N)

A dosimetria termoluminescente (TL) é uma técnica bem estabelecida na detecção de radiação ionizante em hospitais, clínicas, indústria e estabelecimentos onde há a necessidade de quantificar a radiação. Para essa prática é necessária a utilização de fósforos que sejam sensíveis a radiação. Alguns fósforos já são comumente utilizados nesta prática, como, por exemplo, TLD-100 (LiF:Mg,Ti); CaSO_4 :Dy e CaSO_4 :Tm. Um composto que foi mais recentemente introduzido na dosimetria e possui muitas características vantajosas para a detecção de nêutrons, gama e elétrons é o tetraborato de magnésio (MgB_4O_7); porém, esse material sem dopagem não tem utilização na dosimetria, pois não apresenta sinal TL satisfatório. O presente trabalho apresenta a análise do composto MgB_4O_7 quando dopado com os elementos terras raras, túlio (Tm) e disprósio (Dy). A produção do MgB_4O_7 :Dy e MgB_4O_7 :Tm ocorreu em meio ácido. Após o processo de crescimento dos cristais, foram feitos diversos testes nos fósforos produzidos para verificação da qualidade dos materiais como dosímetros TL. Inicialmente, foi realizada a identificação das fases cristalinas encontradas no material, através da técnica de difratometria de raio X; em seguida, foram avaliadas e comparadas as curvas de emissões TL dos cristais com os dois diferentes tipos de dopantes; para isso, as amostras foram irradiadas com diferentes fontes de radiação: ^{137}Cs (0,66 MeV), ^{60}Co (1,25 MeV) e raios X (0,41 MeV) e, a partir dos resultados foi avaliada a dependência energética dos fósforos. Outra característica analisada foi o decaimento do sinal TL do material (*fading*). Os resultados mostram que o material pode ser um excelente dosímetro TL quando dopado com os terras raras Dy e Tm.

Palavras-Chave: Termoluminescência; terras raras; tetraborato de magnésio.

Abstract

The thermoluminescent dosimetry (TL) is a well-established technique for the detection of ionizing radiation in hospitals, clinics, and industrial establishments where there is the need to quantify the radiation. For this practice is require the use phosphors which are sensitive to radiation. Some phosphors are already commonly used in this practice, for example, TLD-100 (LiF: Mg, Ti), CaSO_4 :Tm and CaSO_4 :Dy. A compound that was most recently introduced in dosimetry and has many advantageous features to detect neutrons, electrons and gamma is the magnesium tetraborate (MgB_4O_7), but the undoped material is not good for dosimetry, since

signal does not show satisfactory thermoluminescence. The present work presents the analysis of the compound MgB_4O_7 when doped with rare earth elements, thulium (Tm) and dysprosium (Dy). The production of MgB_4O_7 : Dy and MgB_4O_7 : Tm occurred under acidic conditions. Following the process of crystal growth, several tests were made on phosphors produced to verify the quality of materials as TL dosimeter. Initially, was made the identification of the crystalline phases found in the material, using the technique of X-ray diffractometry, and then were evaluated and compared the TL emission curves of the crystals with two different types of dopants, to this, the samples were irradiated with different radiation sources: ^{137}Cs (0,66 MeV), ^{60}Co (1,25 MeV) and X-rays (0,41 MeV) and based on the results was evaluated the energy dependence of phosphors. Another characteristic analyzed, was the decay of TL signal for the material (*fading*). The results show that the material can be an excellent TL dosimeter when doped with rare earth elements Dy and Tm.

Keywords: Thermoluminescence; rare earths and magnesium tetraborate

INTRODUÇÃO

Os boratos de magnésio são materiais de larga utilização em diversas áreas, podendo, por exemplo, serem utilizados como elementos catalisadores para os hidrocarbonos, com a finalidade de melhorar as propriedades anticorrosivas de alguns materiais, e como elementos detectores de radiação para a dosimetria termoluminescente [1].

De acordo com o diagrama de fases apresentado por Davis e Knigh [1] três fases cristalinas estáveis do borato de magnésio coexistem entre B_2O_3 - MgO , são elas: MgB_4O_7 , $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, e $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$; porém, para a dosimetria termoluminescente o mais utilizado é o MgB_4O_7 .

Os materiais mais utilizados na dosimetria termoluminescentes podem ser agrupados em duas categorias. Na primeira estão os materiais que são tecido-equivalente, e nesta estão os fósforos que possuem número atômico efetivo (Z_{eff}) próximo ao do tecido humano, sendo assim mais recomendados para a utilização na dosimetria clínica; os principais fósforos com tal característica são os $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LiF , MgB_4O_7 [2]. Na segunda estão os materiais que possuem alta sensibilidade; porém, não são fósforos tecido-equivalentes, como, por exemplo, o CaSO_4 , CaF_2 [3].

O fluoreto de lítio (LiF) dopado com Mg, Cu e P (TLD-700H) é um dos poucos materiais que possui

alta sensibilidade e é tecido-equivalente; por isso, tem sido utilizado em diversas áreas da dosimetria (ambiental; clínica; e de altas doses). Entretanto, esse fósforo possui uma curva de emissão TL bastante complexa, apresentando vários picos TL e necessitando de um tratamento térmico complexo para reutilização [4].

O tetraborato de magnésio é um material que vem sendo bastante estudado e apresenta muitas características favoráveis para a dosimetria clínica, pois possui sensibilidade comparável com o LiF [5,6,7]; curva de emissão TL com pico intenso em aproximadamente 200°C ; alta eficiência de emissão de luz; boa linearidade para uma ampla faixa de dose; possui número atômico efetivo igual a 8,4 (a do tecido humano é de aproximadamente igual a 7,4); não é higroscópico e pode ser utilizado para dosimetria de fótons, neutros e radiação gama [8]. Para a produção do MgB_4O_7 existem algumas rotas, as mais utilizadas para a produção dos dosímetros são as sínteses de estado sólido e as reações em meio ácido [9].

O presente trabalho descreve a rota de produção do MgB_4O_7 :Tm e MgB_4O_7 :Dy em meio ácido e a caracterização de suas fases cristalinas através da técnica de difração de raios X. A caracterização dosimétrica se deu por meio das análises das respostas termoluminescentes dos fósforos quando irradiados

com radiação beta ($^{90}\text{Sr}/\text{Y}^{90}$) e com feixes de fótons (raios X e ^{60}Co).

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os fósforos foram produzidos no Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais (LPCM), do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe (DFI/UFS).

Para a produção do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm}$, com dopagem de 0,1%, foram utilizados os seguintes compostos: MgO (Merck; 99,9%), H_3BO_3 (Merck; 99,9%), Dy_2O_3 (Sigma-Aldrich; 99,9%) e Tm_2O_3 (Sigma-Aldrich; 99,9%).

A reação de produção dos cristais ocorre em meio ácido, misturando-se os reagentes em uma solução contendo ácido nítrico (HNO_3) juntamente com água destilada (em proporções estequiométricas). Conforme já relatado na literatura, a variação da proporção de HNO_3 em água destilada é um fator que altera a sensibilidade TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ [10], sendo a maior sensibilidade TL obtida para preparação com proporção de 1 mL de HNO_3 para 9 mL de água destilada. No presente trabalho foi utilizada essa proporção (1:9). A solução obtida da reação é secada em uma estufa a 100°C por 24 horas. Em seguida, passa pelo primeiro tratamento térmico em um forno tipo mufla, da marca EDG 1800, a uma temperatura de 500°C por 2 horas. O material obtido é sólido, de cor branca e de textura porosa. Estudos anteriores enfatizaram que o tamanho do grão é um fator que pode influenciar na intensidade da resposta TL [11]. No presente trabalho utilizaram-se grãos com diâmetro entre 75 e 100 μm , por ser uma granulação ideal para a sensibilização do pó [10].

Para facilitar o manuseio das amostras nas análises de termoluminescência, optou-se por preparar o material em forma de pastilha. A partir do pó de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ foram produzidas as pastilhas por compactação a frio em um prensa hidráulica. Após a prensagem as pastilhas sofreram tratamento térmico de $900^\circ\text{C}/2$ horas para sinterização e sensibilização do material. Cada pastilha apresentou um peso médio de $(0,0233 \pm 0,0007)$ g.

Os difratogramas de raios X foram obtidos usando a radiação $\text{Cu K}\alpha$, no modo *step scan* com um passo de $2\theta = 0,02$, com intervalo de varredura 2θ entre 10° e 80° , com 10 s por passo. Para essas análises utilizou-se um equipamento da Rigaku, modelo DMAX 2000. As fases cristalinas do material foram obtidas através de dados comparativos utilizando o software *X'Pert High Score Plus*.

Para as análises de termoluminescência as amostras foram irradiados com fonte Beta ($^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$), com doses de 1 e 4 Gy. Para as irradiações com fonte gama de ^{60}Co foram utilizadas doses de 1 a 50 Gy. Foi avaliado também o comportamento das curvas termoluminescentes dos fósforos quando irradiados com feixes de raios X com energia de 41 keV, no intervalo de dose absorvida de 0,1 e 5 Gy.

Para a avaliação do *fading* os materiais foram irradiados com fonte beta ($^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$) com dose de 10 Gy. As amostras foram acondicionadas no interior de um suporte revestido com papel alumínio para evitar a interferência da luz e a temperatura ambiente esteve entre 25° e 27°C durante o período de armazenamento.

Para o estudo da dependência energética na resposta TL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm}$ foram comparados os dados obtidos das análises das emissões dessas pastilhas quando irradiadas com doses de 1 Gy. As fontes utilizadas nas irradiações e suas respectivas energias foram: ^{137}Cs (0,66 MeV), ^{60}Co (1,25 MeV) e raios X (0,41 MeV). Todas as medidas termoluminescentes foram efetuadas em um equipamento Harshaw 3500 empregando-se a taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{s}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

I Difratometria de Raios X (DRX)

Na **Figura 1**, observa-se a fase majoritária do MgB_4O_7 , pode também ser visualizado no difratograma as fases referentes ao ácido bórico (H_3BO_3), um dos reagentes utilizados na formação do material.

A partir do difratograma do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm}$ [Figura 2], também foram identificadas as fases do MgB_4O_7 e fases espúrias do H_3BO_3 .

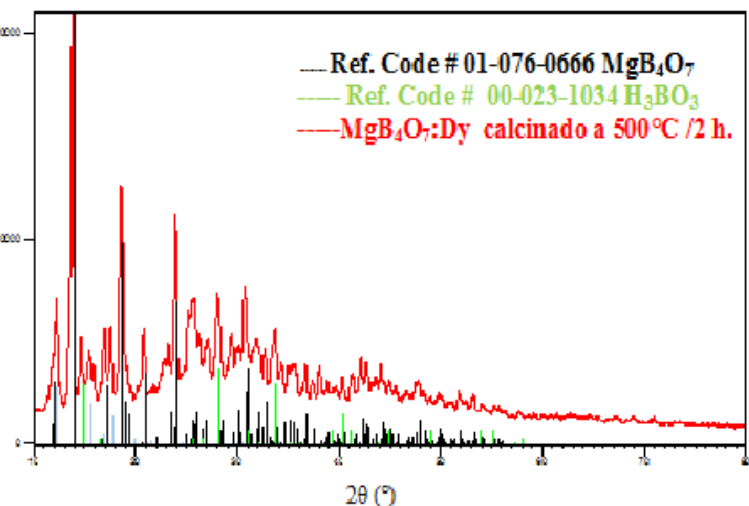


Figura 1 - Padrão de DRX do pó de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ calcinado a $500^\circ\text{C}/2\text{ h}$.

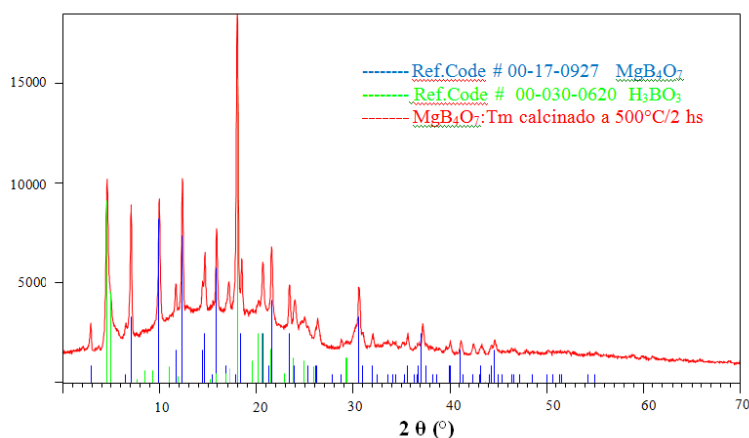


Figura 2 - Padrão de DRX do pó $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm}$ calcinado a $500^\circ\text{C}/2\text{h}$.

II Curvas de Emissões termoluminescentes

Para dosimetria termoluminescente é importante analisar as curvas de emissão. Cada fósforo termoluminescente apresenta uma curva de emissão característica, que apresenta um ou vários picos, quanto menor a quantidade de picos termoluminescentes, mais fácil é a interpretação da curva. Normalmente, as curvas de emissão TL apresentam a intensidade em unidades arbitrárias (u.a) em função da temperatura ($^\circ\text{C}$ ou K).

Através da deconvolução das curvas de emissão TL, foi estimada a área sob cada curva, com isso, a resposta TL dos fósforos em função da dose absorvida foi obtida. Inicialmente, avaliou-se o comportamento das curvas de emissão TL dos materiais quando irradiados com elétrons ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$). O $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ apresenta o pico TL de maior intensidade em 200°C e outro menos intenso em 330°C , aproximadamente. As pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm}$ também apresentam um pico principal em 200°C , e um segundo pico em aproximadamente 300°C ; porém, esse segundo pico apresenta-se menos intenso em relação ao $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ [Figura 3].

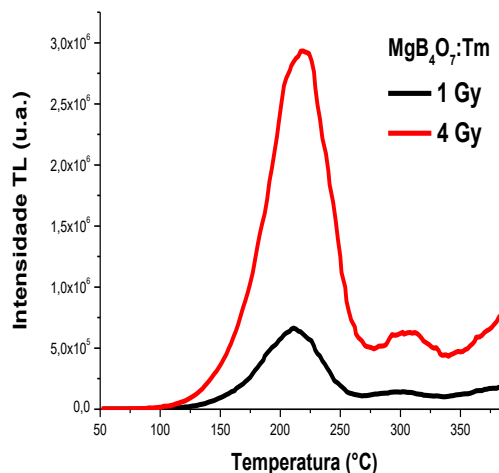
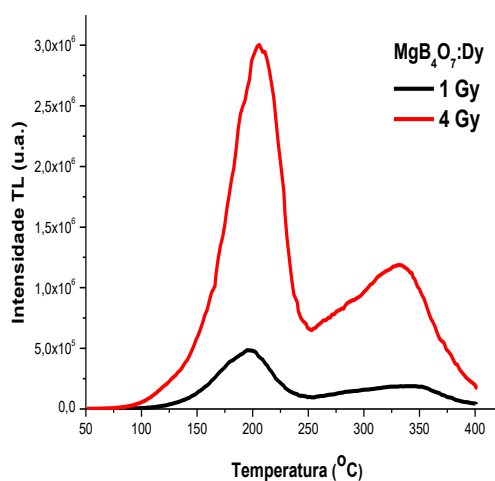


Figura 3 - (a) Emissão Típica TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ e (b) $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm}$, sinterizados a 800°C por 2 horas, irradiados

Nas **Figura 4 e 5**, observam-se as curvas de emissões TL do MgB_4O_7 , irradiadas com radiação gama de ^{60}Co , com doses de 1 a 50 Gy e sua respectiva resposta TL em função da dose absorvida. Pode-se observar que as curvas das amostras irradiadas com radiação gama de ^{60}Co são semelhantes às das amostras expostas à radiação beta ($^{90}Sr/^{90}Y$), com pico TL nas mesmas temperaturas. Sendo assim, o material pode ser utilizado tanto para a detecção de fontes emissoras de elétrons quanto para fontes emissoras de gama, apesar de estes interagirem com a matéria de forma diferenciada.

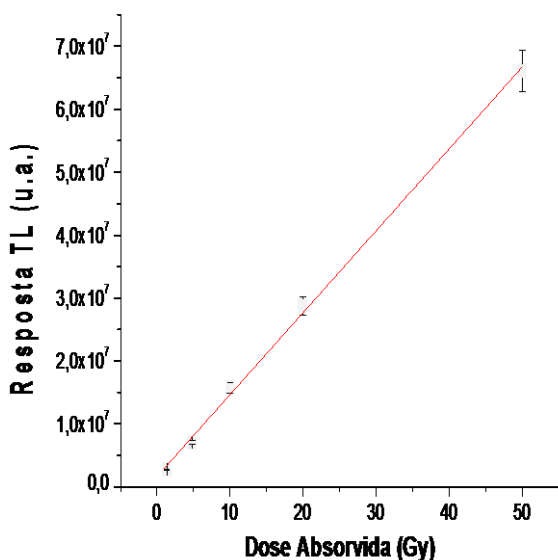
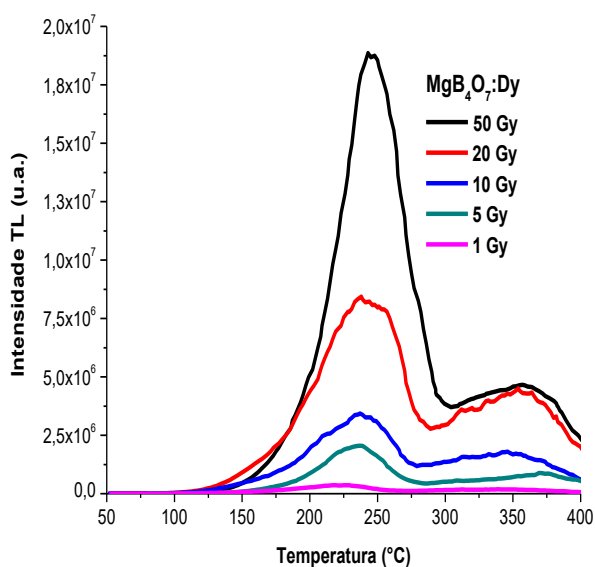


Figura 4 - Emissão TL das pastilhas de $MgB_4O_7:Dy$ e as respectivas respostas TL em função da dose absorvida para radiação gama (^{60}Co).

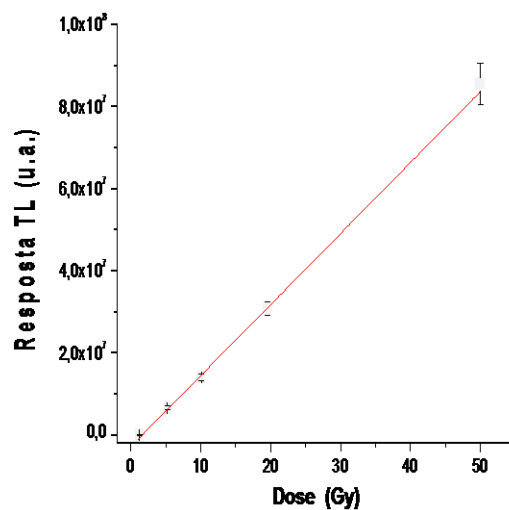
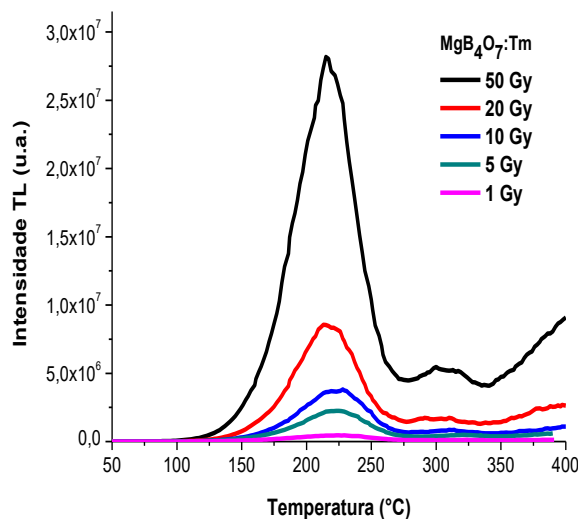


Figura 5 - Emissão TL das pastilhas de $MgB_4O_7:Tm$ e as respectivas respostas TL em função da dose absorvida para radiação gama (^{60}Co).

As **Figura 6 e 7** apresentam as curvas de emissões TL obtidas para as amostras de MgB_4O_7 , quando irradiados com raios X com energia de 41 KeV, no intervalo de dose absorvida de 0,1 a 5 Gy e sua respectiva resposta TL em função da dose absorvida. Os picos de emissão TL apresentaram sempre à mesma estrutura, com um

pico principal entre 150° e 250°C e um segundo pico menos intenso entre 300° e 350°C. A resposta TL em função da dose se apresentou de forma linear para as faixas de dose analisada.

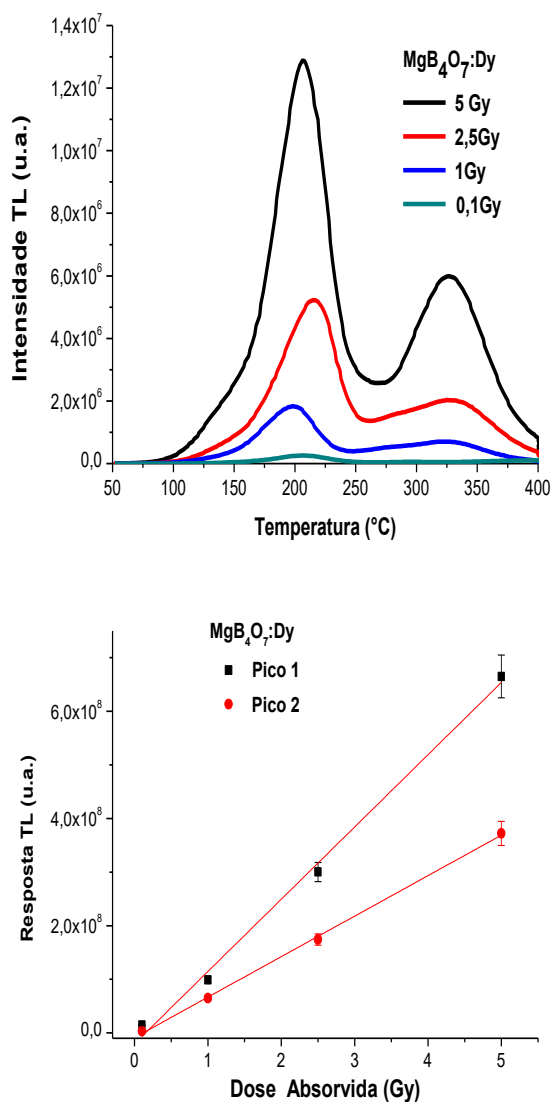


Figura 6 - Emissão TL das pastilhas de MgB₄O₇:Dy e as respectivas respostas TL em função da dose absorvida para radiação X com energia efetiva de 41 keV .

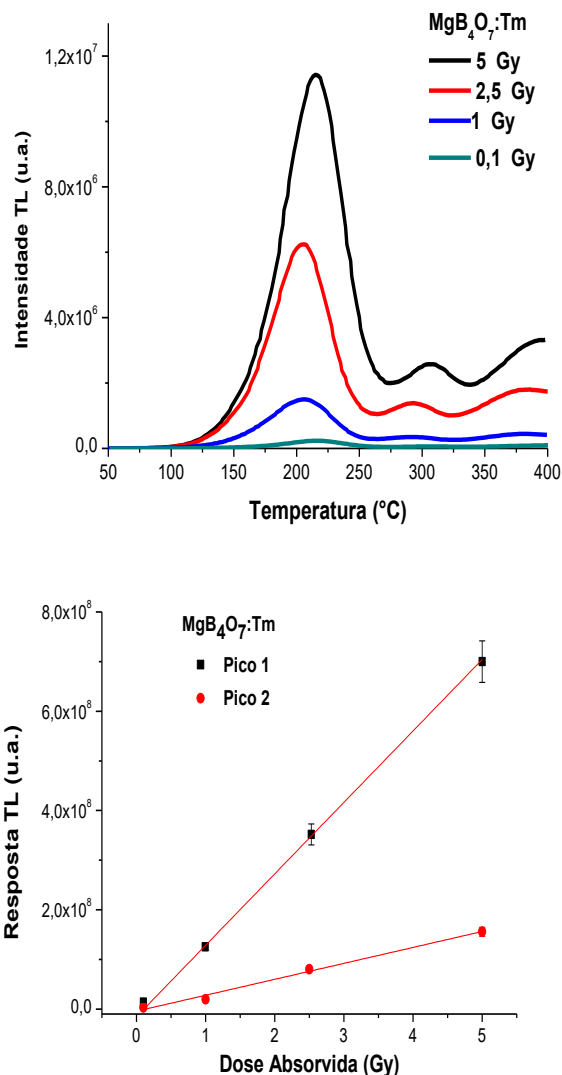


Figura 7 - Emissão TL das pastilhas de MgB₄O₇:Tm e as respectivas respostas TL em função da dose absorvida para radiação X com energia efetiva de 41 keV.

II Decaimento Isotérmico

O decaimento isotérmico foi analisado para ambos os materiais com o intuito de determinar as características do decaimento do sinal TL durante o decorrer do tempo de armazenamento. O ideal para a dosimetria é que o sinal TL se mantenha estável por um longo período de tempo. Para isso, inicialmente, as amostras MgB₄O₇:Tm e MgB₄O₇:Dy passaram por tratamento térmico de 300°C por uma hora para eliminar algum

sinal TL residual. Em seguida, ambas as amostras foram irradiadas com dose de 10 Gy com fonte beta ($^{90}\text{Sr}/\text{Y}^{90}$). As amostras foram acondicionadas de forma que não entraram em contato com a luz e em temperatura ambiente variando entre 25° e 27°C. As primeiras análises termoluminescentes foram realizadas após 24 horas e o restante das amostras tiveram o sinal TL avaliado após quatro semanas. Foi observado que, após quatro semanas o pico TL mais intenso do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ decaiu cerca de 7%, enquanto o segundo pico decaiu de forma mais intensa, cerca de 30% [Figura 8]. Para o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm}$ houve um decaimento mais intenso; ou seja, o *fading* para esse fósforo foi de cerca de 55% e foi observado também que o segundo pico decaiu, cerca de 90% com 24 horas [Figura 9].

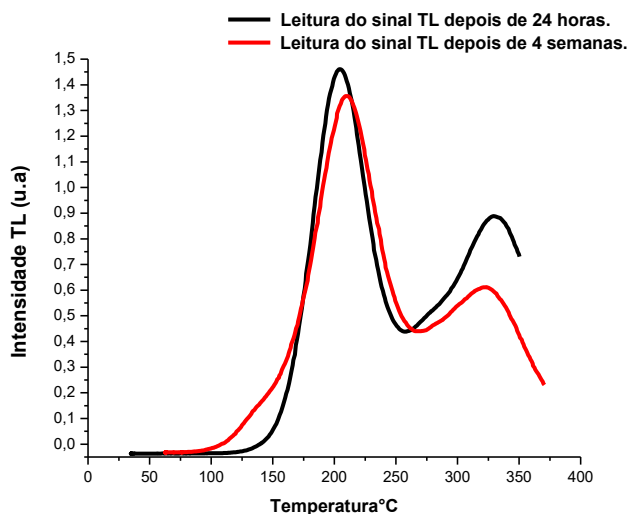


Figura 8 - Estudo do *Fading* do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$.

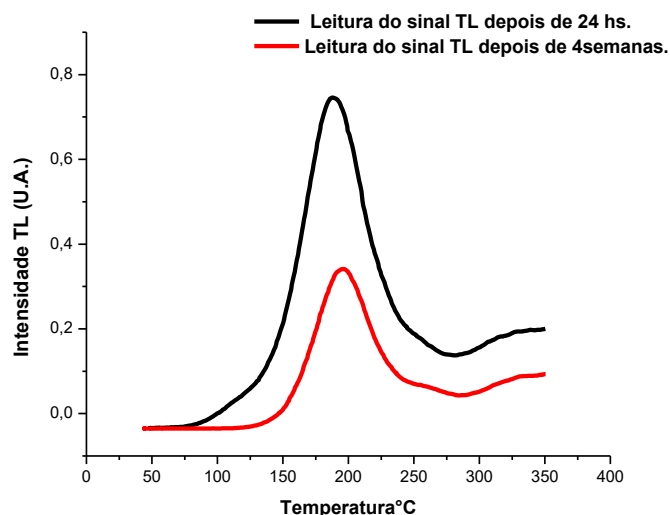


Figura 9 – Estudo do *Fading* $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm}$.

II Dependência energética

A resposta TL para o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm}$ foram avaliadas e normalizadas em função da radiação gama de ^{60}Co , como é observada na Figura 10 e 11, respectivamente. Conforme pode ser observado nessas figuras, a resposta TL das amostras irradiadas com 0,41 MeV se comparada com a resposta TL para 0,66 MeV e 1,25 MeV é, aproximadamente, três vezes mais intensa para o material $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ e 2,4 vezes para o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm}$. Pode ser observado que dependência energética reduz com o aumento de energia do fóton.

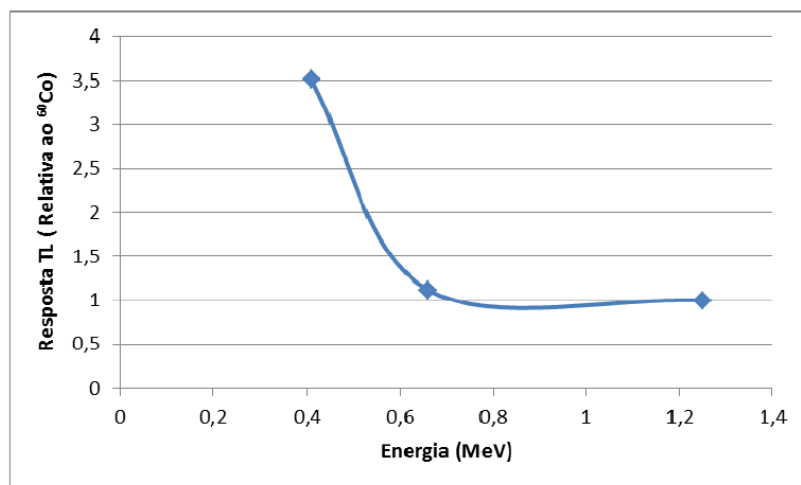


Figura 10 - Dependência energética para o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$

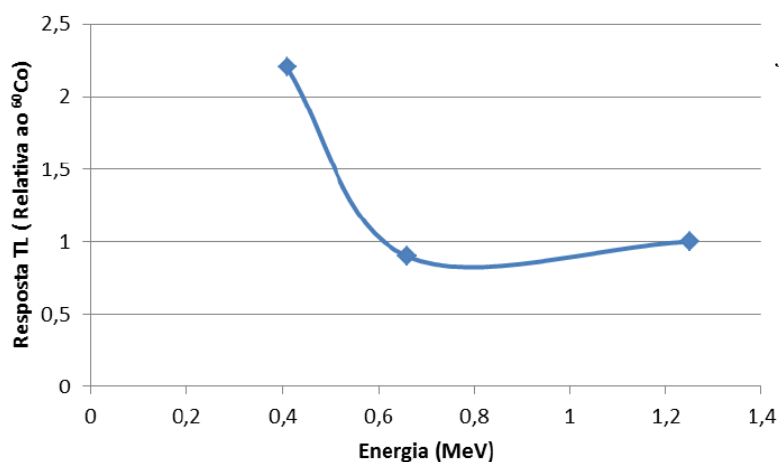


Figura 11 - Dependência energética para o MgB₄O₇:Tm

CONCLUSÕES

Através análises realizadas, pode-se observar que a rota de preparação do tetraborato de magnésio por meio ácido é eficaz. A rota é simples e viável, tendo em vista que em 24 horas o material já está pronto. As curvas de emissões TL das pastilhas de MgB₄O₇:Dy e MgB₄O₇:Tm apresentam a mesma forma para os diferentes tipos de fontes de irradiação utilizados (⁶⁰Co, ¹³⁷Cs, raios X e ⁹⁰Sr + ⁹⁰Y), com dois picos de emissão TL; o primeiro em 200°C e outro em aproximadamente 300°C. A resposta TL das pastilhas MgB₄O₇:Dy e MgB₄O₇:Tm é dependente da energia da radiação, como esperado devido ao número atômico efetivo desses materiais. A intensidade TL do segundo pico para o material dopado com o disprósio é maior em relação ao segundo pico do material dopado com túlio. Isso pode ser explicado através dos diferentes defeitos criados pelos íons Dy³⁺ e Tm³⁺. As curvas de calibração das emissões TL em função da dose foram obtidas e apresentaram proporcionalidade com a dose absorvida entre 1 e 50 Gy de radiação gama de ⁶⁰Co e de no intervalo de dose de 0,1 a 5 Gy para raios X, que foram os intervalos de doses estudados. O MgB₄O₇:Dy não apresentou decaimento do sinal TL acentuado para o primeiro pico, mostrando assim eficiência do material

para leituras não imediatas. O MgB₄O₇:Tm apresentou *fading* bastante acentuado para o primeiro pico e após 24 horas o segundo pico decaiu completamente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, à CAPES e à CNEN pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 D. A. Ullari, O. Balci, H. Gokçe, I. Duman, M.L. Ovecoglu, The Minerals, Metals and Materials Society. 43 (7) (2012) 2520-2533.
- 2 S. P. Lochab, A. Pandey, P. D. Sahare, R. S. Chauhan, N. Salah, R. Ranjan, phys. stat. sol. 204 (7) (2007) 2416–2425.
- 3 K.R. Chobola, P. Mell, S. Szakacs, A. Kerekes, Radiat. Prot. Dosim. 123 (1) (2006) 32-35.
- 4 J.L. Kim, J.I. Lee, A.S. Pradhan, B.H. Kim, J.S. Kim, Radiat. Meas. 43 (2-6) (2006) 448-449.
- 5 M. Prokic, Radiat Prot. Dosim. 17(1-4) (1986) 393-396.
- 6 M. Prokic, Nuclear Instru. Met. B 175 (1) (1980) 83–86.
- 7 M. Prokic, Radiat Prot Dosim. 125 (1-4) (2007) 247-250.
- 8 E.C. Karsu, M. Gokçe, E. Ege; T. Karali, T. Can, M. Prokic. J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (8) (2006) 1485.
- 9 L.L. Campos; O. O. F. Filho, Radiat. Prot. Dosim. 33(1-4) (1990) 111-113.
- 10 A. J. Potiens Junior, “Caracterização do Fósforo Termoluminescente MgB₄O₇:Dy para a Aplicação na Detecção de Nêutrons Térmicos”. [S.l.], Tese de doutorado, Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, 1992.
- 11 S. W. S. McKeever, M. Moscovitch, P. D. Townsend, "Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses", Nuclear Technology Publishing (1995).