

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

PROPRIEDADES DE TERMOLUMINESCÊNCIA E LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA DO KMgF₃ NÃO DOPADO E DOPADO COM TERRAS RARAS

JONATHAN UENDLER OLIVEIRA CRUZ

São Cristóvão - SE

Jonathan Uendler Oliveira Cruz

Propriedades de termoluminescência e luminescência opticamente estimulada do KMgF₃ não dopado e dopado com terras raras

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física, na área de Física da Matéria Condensada.

Orientadora: Professora Dra. Zélia Soares Macedo

Coorientador: Dr. Adriano Borges Andrade

São Cristóvão - SE

Agradecimentos

Agradeço a Deus, pela minha vida e pela coragem de enfrentá-la.

Aos meus pais, Auzenita e Gilvan, por todo suporte, dedicação e força que me dão.

Aos meus avós, Lourdes e Amintas, por todo o apoio.

À minha esposa, Larissa, por todo amor, amizade, paciência e suporte.

Aos meus amigos, Maicon, Lorena, Thaíse, Gilvan, Paulo e Ivison.

Ao meu coorientador, Dr. Adriano Borges Andrade, por ter acreditado e confiado em mim, pela sua competência, paciência, força e amizade. Também por ser um grande exemplo de pesquisador. Muito obrigado.

À minha orientadora, Professora Dr^a. Zélia Soares Macedo, por ter acreditado e confiado em mim, pela orientação competente, paciência, força e compreensão. Muito obrigado.

Ao Professor Dr. Mário Ernesto Giroldo Valério, por ter aberto as portas do LPCM para mim e por suas contribuições ao meu trabalho. Agradeço também a todos que fazem parte do LPCM, pela amizade, ajuda e momentos de descontração.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física e à Universidade Federal de Sergipe, pela oportunidade e a CAPES, pelo apoio financeiro.

Muito obrigado a todos que contribuíram direta ou indiretamente com este trabalho.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	14
3	REVISÃO DE LITERATURA	15
	3.1 Fluoreto de potássio e magnésio (KMgF ₃)	15
	3.2 Teoria de bandas e defeitos em sólidos	16
	3.3 Luminescência	18
	3.4 Radioluminescência	19
	3.5 Termoluminescência	20
	3.6 Luminescência opticamente estimulada	23
4	METODOLOGIA	26
	4.1 Síntese dos pós	26
	4.2 Produção das pastilhas	26
	4.3 Sinterização das amostras	27
	4.4 Difratometria de raios X (DRX)	28
	4.5 Radioluminescência	29
	4.6 Termoluminescência (TL) e luminescência opticamente estimulada (LOE)	
	4.6.1 Método de dose-resposta	31
	4.6.2 Método de várias taxas de aquecimento	
	4.6.3 Método de ajuste de curvas	32
5	RESULTADOS	34
	5.1 DRX	34
	5.2 Radioluminescência	35
	5.3 Termoluminescência	36
	5.3.1 Estudo dos parâmetros de sinterização na emissão TL do KMgF3:Tb	

	5.3.2 Efeito da sinterização na emissão TL do KMgF3 dopado com terras raras	39
	5.3.3 Emissão TL versus dose de radiação (Dose-resposta)	40
	5.3.4 Método de várias taxas de aquecimento	46
	5.3.5 Método do ajuste de curvas	55
	5.4 Luminescência opticamente estimulada	59
6	CONCLUSÕES	63
7	PERSPECTIVAS	64
8	REFERÊNCIAS	65

Resumo

O uso de técnicas como luminescência opticamente estimulada (LOE) e termoluminescência (TL) na investigação de materiais para aplicações como detectores de radiação e no estudo de defeitos em sólidos, estimulou o estudo de materiais luminescentes com ampla gama de propriedades. Na literatura, é relatado que materiais como Al₂O₃:C e NaMgF₃:Eu²⁺ têm aplicações como dosímetros. O fluoreto de potássio e magnésio (KMgF₃) é um material que apresenta alta sensibilidade LOE e picos TL acima de 200 °C, com baixo desvanecimento e potencial aplicabilidade em dosimetria das radiações ionizantes. Estudos mostraram que o KMgF3 quando dopado com íons de Ce possui sensibilidade LOE comparável ao Al₂O₃:C, enquanto que o KMgF₃ quando dopado com íons de Eu e sinterizado a 800°C por 1h apresenta sensibilidade TL comparável ao LiF:Mg,Ti e LOE comparável ao Al₂O₃:C. Assim, neste trabalho, buscou-se investigar as propriedades TL e LOE do KMgF₃ não dopado e dopado com íons terras raras (Eu, Ce e Tb), além do efeito do tratamento térmico na sensibilidade luminescente do material. O método de síntese utilizado foi o hidrotermal assistido por microondas, foram usadas amostras previamente sintetizadas. A realização experimental deste trabalho se deu a partir da produção de pastilhas e posterior tratamento térmico, além do uso de técnicas como TL, LOE e radioluminescêcia (RL). O estudo da influência do processo de tratamento térmico na sensibilidade de emissão de TL foi realizado em diferentes temperaturas (600°C, 700°C e 800°C) por 1h, 2h, 3h e 4h em forno. Os resultados de TL mostraram que o processo de sinterização a 800°C por 1 hora favoreceu a sensibilidade TL em pelo menos 90% em comparação com a amostra não sinterizada, considerando a área total. O que sugere que o tratamento térmico aumenta a densidade de defeitos que contribuem para a emissão TL do material. Além disso, os resultados mostraram que as amostras de KMgF₃, KMgF₃:Eu e KMgF₃:Ce apresentam picos de TL em uma faixa adequada para aplicações em dosimetria. As medições de TL também mostram que o material não possui armadilhas rasas. Os espectros de emissão RL mostram que o sinal está relacionado aos dopantes Ln³⁺ e aos defeitos intrínsecos induzidos pelo processo de sinterização. As profundidades das armadilhas foram calculadas utilizando o método de várias taxas e ajustando as curvas de brilho usando um modelo de cinética de primeira ordem. As medidas de LOE foram realizadas para todas as amostras, mas somente as amostras de KMgF₃ dopado com Eu e Ce apresentaram emissão.

Abstract

The use of techniques such as optically stimulated luminescence (OSL) and thermoluminescence (TL) in the investigation of materials for applications such as radiation detectors and in the study of defects in solids has stimulated the study of luminescent materials with a wide range of properties. In the literature, it is reported that materials such as Al₂O₃:C and NaMgF₃:Eu²⁺ have applications as dosimeters. Potassium magnesium fluoride (KMgF₃) is a material that has high OSL sensitivity and TL peaks above 200 °C, with low fading and potential applicability in ionizing radiation dosimetry. Studies have shown that KMgF₃ when doped with Ce ions has an OSL sensitivity comparable with Al₂O₃:C, while KMgF₃ when doped with Eu ions and annealed at 800°C for 1h has a TL sensitivity comparable to LiF:Mg,Ti, and OSL comparable to Al₂O₃:C. Thus, in this work, we sought to investigate the TL and OSL properties of KMgF₃ undoped and doped with rare earth ions (Eu, Ce and Tb), in addition to the effect of heat treatment on the luminescent sensitivity of the material. The synthesis method used was microwave-assisted hydrothermal, previously synthesized samples were used. The experimental realization of this work took place from the production of pellets and subsequent heat treatment, in addition to the use of techniques such as TL, OSL and radioluminescence (RL). The study of the influence of the heat treatment process on the sensitivity of TL emission was carried out at different temperatures (600°C, 700°C and 800°C) for 1h, 2h, 3h and 4h in an oven. The TL results showed that the annealing process at 800°C for 1 hour favored the TL sensitivity by at least 90% compared with the as prepared sample, considering the total area. This suggests that heat treatment increases the density of defects that contribute to the TL emission of the material. Furthermore, the results showed that the samples of KMgF₃, KMgF₃:Eu and KMgF₃:Ce present TL peaks in a range suitable for dosimetry applications. TL measurements also show that the material has no shallow traps. The RL emission spectra show that the signal is related to Ln³⁺ dopants and intrinsic defects induced by the sintering process. Trap depths were calculated using the multirate method and fitting the brightness curves using a first-order kinetics model. OSL measurements were performed for all samples, but only samples of KMgF3 doped with Eu and Ce showed emission.

Lista de Figuras

Figura 3-1: Estrutura cúbica do KMgF3. Fonte: SINGH et al (2016)15
Figura 3-2: Representação dos níveis de energia de átomos, moléculas, condutores,
semicondutores e isolantes. Fonte: (BARROS, 2018)17
Figura 3-3: Representação dos processos que induzem a emissão luminescente.
Fonte:(BLASSE; GRABMAIER, 1994)
Figura 3-4: Processos de emissão radioluminescente: à esquerda a emissão direta a
partir da recombinação de pares elétron-buraco e à direita a recombinação indireta pela
emissão a partir do elétron armadilhado. Fonte: (ANDRADE, 2012)20
Figura 3-5: Modelo de dois níveis para a termoluminescência. Fonte: (M.
AZEVEDO, 2022)
Figura 3-6: Representação dos estágios que envolvem a emissão da luminescência
opticamente estimulada. Fonte: (ANDRADE, 2016)24
Figura 4-1: a) Representação do molde utilizado na prensagem do pó; Fonte:
MONTRAZI (2012). b) Imagem de uma das pastilhas produzidas durante o trabalho27
Figura 4-2: Imagem de uma pastilha após sinterização28
Figura 4-3: Difração de raios X em um cristal de acordo com a Lei de Bragg. Fonte:
(ANDRADE, 2012)
Figura 4-4: Representação do arranjo experimental utilizado nas medidas de
radioluminescência. Fonte:(AZEVEDO, 2022)
Figura 4-5: Representação do equipamento utilizado nas medidas de
termoluminescência. Fonte: (AZEVEDO, 2022)
Figura 5-1: Padrão de difração de raios X das amostras de KMgF3 não dopada e
dopadas com íons de terras raras de Eu ³⁺ , Ce ³⁺ e Tb ³⁺ 34
Figura 5-2: Espectros de cintilação para as amostras sinterizadas a 800°C/1h (em
vermelho) e não sinterizadas (em preto). a) Amostra KMgF3 não dopada; b) KMgF3:Tb; c)
KMgF ₃ :Eu e d) KMgF ₃ :Ce35
Figura 5-4: Curvas de emissão termoluminescente do KMgF3:Tb em que é feita a
comparação entre as amostras não sinterizadas e sinterizadas com variação da temperatura e
tempo fixado em 1h

Figura 5-5: Curvas de emissão termoluminescente do KMgF₃:Tb em que é feita a comparação entre o tempo de sinterização das amostras com a temperatura fixada em 800°C.

Figura 5-15: Curvas de termoluminescência da amostra de KMgF₃ exposta a 3 mGy para diferentes taxas de aquecimento......47

Figura 5-17: Regressão linear dos pontos experimentais do gráfico lnTm2/β versus 1/kTm para o cálculo da energia de ativação dos picos TL da amostra de KMgF₃......48

Figura 5-18: Curvas de termoluminescência da amostra de KMgF3:Tb exposta a 3
mGy para diferentes taxas de aquecimento
Figura 5-19: Curvas de TL da amostra de KMgF3:Tb exposta a 3 mGy para
diferentes taxas de aquecimento normalizadas pela taxa de aquecimento49
Figura 5-20: Regressão linear dos pontos experimentais do gráfico lnTm2/β versus
1/kTm para o cálculo da energia de ativação dos picos TL da amostra de KMgF3:Tb50
Figura 5-21: Curvas de termoluminescência da amostra de KMgF3:Eu exposta a 3
mGy para diferentes taxas de aquecimento
Figura 5-22: Curvas de TL da amostra de KMgF3:Eu exposta a 3 mGy para
diferentes taxas de aquecimento normalizadas pela taxa de aquecimento53
Figura 5-23: Regressão linear dos pontos experimentais do gráfico lnTm2/β versus
1/kTm para o cálculo da energia de ativação dos picos TL da amostra de KMgF3:Eu53
Figura 5-24: Curvas de termoluminescência da amostra de KMgF3:Ce exposta a 3
mGy para diferentes taxas de aquecimento
Figura 5-25: Curvas de TL da amostra de KMgF3:Ce exposta a 3 mGy para
diferentes taxas de aquecimento normalizadas pela taxa de aquecimento54
Figura 5-26: Regressão linear dos pontos experimentais do gráfico lnTm2/β versus
1/kTm para o cálculo da energia de ativação dos picos TL da amostra de KMgF3:Ce55
Figura 5-27: Ajuste teórico dos picos TL para a amostra de KMgF3 usando o
software <i>Glowfit</i> (PUCHALSKA; BILSKI, 2006)56
software <i>Glowfit</i> (PUCHALSKA; BILSKI, 2006)
software <i>Glowfit</i> (PUCHALSKA; BILSKI, 2006)
software <i>Glowfit</i> (PUCHALSKA; BILSKI, 2006)
 software <i>Glowfit</i> (PUCHALSKA; BILSKI, 2006)
software <i>Glowfit</i> (PUCHALSKA; BILSKI, 2006)

Figura 5-34:	Curvas de t	termoluminescên	cia da	amostra	de K	MgF ₃ :Ce	sinterizada	a
800°C durante 1 hora,	antes e após	s a medida de LO	Е				6	2

Lista de tabelas

Tabela 1: Valores da energia de ativação dos picos TL das amostras de KM	gF ₃ ,
KMgF ₃ :Tb e KMgF ₃ :Eu.	55
Tabela 2: Dados dos parâmetros termoluminescentes calculados a partir do ajust	e de
curvas para as amostras de KMgF ₃ , KMgF ₃ :Tb e KMgF ₃ :Eu	59

1 INTRODUÇÃO

A propriedade de emissão de luz por um material sólido cristalino, quando exposto a alguma fonte de excitação, pode ser classificada a depender da origem da energia utilizada no processo de excitação (MCKEEVER, 1985). No campo de baixas energias, ou ainda as chamadas radiações não ionizantes, dá-se o nome fotoluminescência, cuja faixa de energia correspondente se estende do infravermelho distante ao ultravioleta próximo (HAGENMULLER, 1985; MARONI et al., 2001). A propriedade de absorção de energia por materiais pode ocorrer, dentre outras formas, devido a presença de centros de defeitos, que capturam portadores de carga (elétrons e buracos) da estrutura do material, alterando a forma com que a luz interage com a matéria por meio da criação de centros absorvedores de luz (MCKEEVER, 1985; YUKIHARA; MCKEEVER, 2011a). Essa característica tornou o estudo de defeitos em sólidos cristalinos um dos principais temas de pesquisas em física da matéria condensada, principalmente na óptica e fotônica (CATLOW; NORGETT, 1973; MCKEEVER, 1985).

O estudo de defeitos em sólidos cristalinos abriu a possibilidade para o desenvolvimento e aplicações de materiais em diversos setores da indústria. Um exemplo desses materiais é a classe dos cintiladores, que são materiais que absorvem radiações de altas energias (ionizante) e convertem essa energia absorvida em luz, normalmente na região visível do espectro eletromagnético (BLASSE; GRABMAIER, 1994). Estima-se que cerca de 175 toneladas de materiais cintiladores sejam usados anualmente (WEBER, 2002), tendo como principal uso, a construção de calorímetros e dispositivos de formação de imagens digitais, tais como tomógrafos e máquinas de raios X para inspeção (NAGARKAR et al., 1998). Outro tema ainda hoje em crescimento e pleno desenvolvimento, decorrente do estudo de defeitos em sólidos cristalinos, é a área da dosimetria de estado sólido, ou estudo de dose de radiação absorvida. Esse área em particular é mais dependente de estudos aprofundados, pois além de controlar o processo de formação dos defeitos, é preciso também entender como estes se comportam quando o material é exposto à radiação ionizante e também após o processo de irradiação (MCKEEVER, 1985; YUKIHARA; MCKEEVER, 2011a; YUKIHARA; MCKEEVER; AKSELROD, 2014).

Na área de dosimetria, os defeitos presentes nos materiais são usados como centros que armazenam informação referente a radiação a qual estes foram expostos, podendo essa informação ser lida posteriormente. A forma que a informação é armazenada se deve ao armadilhamento dos portadores de carga nos defeitos presentes na estrutura cristalina do material. A leitura da informação pode ser por efeito de aquecimento (Termoluminescência – TL) ou ainda por estimulo óptico (Luminescência Opticamente Estimulada – LOE) (YUKIHARA; MCKEEVER, 2011a; YUKIHARA; MCKEEVER; AKSELROD, 2014). Como resultado dos processos de recombinação dos portadores de carga, uma luz característica pode ser emitida. A intensidade da emissão é, geralmente, proporcional a dose de radiação absorvida pelo material. A dose de radiação pode ser medida também em tempo real, através do efeito da cintilação com a técnica de radioluminescência (HAGENMULLER, 1985; (MARONI et al., 2001).

Materiais estudados com uso comercial para aplicações em dosimetria do estado sólido, através da técnica LOE, incluem atualmente apenas o óxido de alumínio dopado com carbono - Al₂O₃:C (Landauer, Inc.) (YUKIHARA et al., 2004; SAWAKUCHI et al., 2008) e o óxido de berílio - BeO (BrushCeramics Products, Materion Co.) (YUKIHARA, 2011; YUKIHARA; ANDRADE; ELLER, 2016). O Al₂O₃:C apresenta número atômico efetivo (Zeff = 11,3), que causa no material uma sobre resposta a fótons de raios X de baixa energia (YUKIHARA, 2011), além disso, o Al₂O₃:C apresenta um tempo de decaimento luminescente da ordem de 35 ms (DENIS et al., 2011), que é demasiado longo para aplicações em dosimetria 2D. Já o BeO apresenta número atômico efetivo ($Z_{eff} = 7,2$), que é similar ao tecido humano ($Z_{eff} = 7, 3 - 7, 6$), significando uma pequena ou não necessidade de fatores de correção para a resposta a absorção da energia de fótons de raios X (YUKIHARA, 2011; GUSTAFSON et al., 2019). O tempo de decaimento luminescente do BeO é da ordem de 27 µs, sendo três ordens de grandeza menor do que o tempo de decaimento do Al₂O₃:C (YUKIHARA; ANDRADE; ELLER, 2016). Porém, o BeO necessita de tratamentos térmicos longos e a altas temperaturas para eliminação de sinal residual (YUKIHARA; ANDRADE; ELLER, 2016).

Para aplicações em dosimetria termoluminescente, a oferta de materiais é maior, sendo o fluoreto de lítio dopado com magnésio e titânio - LiF:Mg,Ti (*Harshaw Co.*) o mais utilizado. Porém, apresenta baixa emissão LOE por não ser sensível a luz visível (HOROWITZ; OSTER; ELIYAHU, 2019).

Materiais que apresentam emissão LOE e TL têm sido objeto de investigações nos últimos anos, assim como o MgO:Ce,Li,Sm (OLIVEIRA; YUKIHARA; BAFFA, 2016), NaMgF₃:Eu (DOTZLER et al., 2007), CaF₂:Tm (ASFORA et al., 2016), MgB₄O₇:Ce,Li (GUSTAFSON et al., 2019), KMgF₃:Ce (LE MASSON et al., 2002), dentre outros. O KMgF₃ é um material que apresenta alta sensibilidade LOE e picos TL em altas temperaturas (acima de 200 °C) (ANDRADE et al., 2019), baixo desvanecimento e possui número atômico efetivo (Z_{eff} igual a 13) (FURETTA; SANIPOLI; KITIS, 2001). Estudos realizados por Le Masson e co-autores (LE MASSON et al., 2002) mostraram que, quando dopado com íons de cério (Ce^{3+}), o KMgF₃ apresenta um sinal LOE comparável ao do Al₂O₃:C. Recentemente (ANDRADE et al., 2019) mostraram que, quando dopado com íons de európio e tratado termicamente a 800°C por 1h, o KMgF₃ apresenta sensibilidade TL comparável ao LiF:Mg,Ti e sensibilidade LOE comparável ao Al₂O₃:C.

Nesse contexto, no presente trabalho de dissertação, buscou-se investigar as propriedades TL e LOE do KMgF3 não dopado e dopado com íons terras-raras, além do efeito do tratamento térmico na sensibilidade luminescente do material. O método de síntese utilizado na produção das amostras foi o hidrotermal assistido por microondas (KOMARNENI; ROY; LI, 1992). Este método tem sido utilizado com sucesso no Laboratório de preparação e caracterização de materiais (LPCM), do Departamento de Física (DFI) da Universidade Federal de Sergipe (UFS), na síntese de diferentes materiais com propriedades luminescentes (ANDRADE; FERREIRA; VALERIO, 2017). Vale destacar que as amostras estudadas nesta dissertação foram sintetizadas anteriormente e compactadas em formato de pastilhas, sendo o processo de tratamento térmico a etapa experimental inicial do presente estudo, com quatro amostras, o KMgF₃ não dopado e dopado com íons de Tb, Eu e Ce. O estudo foi desenvolvido com uma investigação sistemática a respeito das condições de tratamento térmico, como tempo e temperatura que favoreceriam uma maior sensibilidade TL e LOE nas amostras. Em seguida, estudos de luminescência excitada por raios X foram realizadas com o objetivo de investigar as mudanças ocorridas nos espectros de cintilação, induzidas pelo efeito do tratamento térmico. Posteriormente, medidas de termoluminescência utilizando os métodos de ajuste da curva, várias taxas de aquecimento e diferentes doses, foram empregadas a fim de investigar os parâmetros cinéticos dos defeitos responsáveis pela emissão TL no material. Os estudos de LOE foram realizados com todas as amostras, mas apenas as dopadas com Eu e Ce apresentaram emissão LOE.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral estudar as propriedades de termoluminescência e luminescência opticamente estimulada do KMgF₃ não dopado e dopado com os íons terras raras Eu, Ce, e Tb. Com isso, as etapas do trabalho são:

• Determinar os parâmetros de temperatura e tempo de tratamento térmico que favorecem maior sensibilidade termoluminescente e de luminescência opticamente estimulada no material;

• Investigar, através dos espectros de cintilação, as mudanças decorrentes do efeito do tratamento térmico nas amostras;

• Estudar os parâmetros cinéticos responsáveis pela emissão TL no material a partir de métodos como o ajuste de curvas, várias taxas de aquecimento e diferentes doses.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Fluoreto de potássio e magnésio (KMgF₃)

O flúor, um ametal, é o elemento mais eletronegativo da tabela periódica e pode formar compostos com a maioria dos elementos químicos. O grande interesse nos estudos dos materiais fluoretos pode ser justificado pela possibilidade de desenvolvimento de materiais de alta eficiência de transmitância na região do ultravioleta, que se deve a alta energia de gap que esses materiais apresentam em relação aos óxidos (ANDRADE, 2012).

O fluoreto de potássio e magnésio, representado pela formula química KMgF₃, é um composto ternário de estrutura cúbica com parâmetro de rede a = 3,978 Å (SHIMAMURA et al., 2000), Figura 3-1, pertence ao grupo das fluoroperovskitas que possuem fórmula geral ABF₃, onde A corresponde aos metais alcalinos e B corresponde aos metais alcalinos-terrosos. Na literatura, os autores reportam que o KMgF₃ possui um número atômico efetivo, Z_{eff} , de 13, que é considerado um valor intermediário entre o Z_{eff} de materiais biológicos e materiais de alta sensibilidade TL como o CaF₂ e o CaSO₄ (FURETTA; SANIPOLI; KITIS, 2001).



Figura 3-1: Estrutura cúbica do KMgF₃. Fonte: SINGH et al (2016).

A investigação da estrutura cúbica do KMgF₃ sugere que sua rede cristalina permite a adição de íons dopantes com o objetivo de intensificar as propriedades luminescentes do material. As investigações, em sua maioria, são com metais de transição e íons terras raras. O

grande interesse no desenvolvimento de estudos desse fluoreto ao longo das últimas décadas se dá principalmente por suas características como baixa higroscopicidade, ponto de fusão em 1070°C, intervalo de transparência que se estende do infravermelho ao ultravioleta e *band gap* amplo de aproximadamente 12 eV (CRUZ-ZARAGOZA; DÍAZ; HERN, 2021). Além disso, alguns trabalhos apontam alta sensibilidade luminescente com baixo desvanecimento (LE MASSON et al., 2002) e picos de emissão termoluminescente a elevadas temperaturas como potencial aplicação em dosimetria (SHIRAN et al., 1995b).

A literatura reporta que diante da ionização do KMgF₃, os centros de cor do tipo F são os principais responsáveis pelas transições ópticas (MODAK; MODAK, 2021). (GEKTIN; KRASOVITSKAYA; SHIRAN, 1997). A presença de impurezas em sua rede cúbica, advindas da adição de ativadores íons terras raras, pode provoca a substituição de íons K⁺ por cátions monovalentes e os íons F⁻ podem ser substituídos por ânions ou hidroxilas OH⁻. Já o cátion Mg²⁺ tende a ser substituído por íons divalentes ou trivalentes, quando estes possuírem raios iônicos igualmente comparáveis ao raio iônico do Mg, do contrário, esses íons tendem a ocupar a posição do K⁺ (FURETTA; SANIPOLI; KITIS, 2001).

Neste trabalho nos propomos a estudar as propriedades ópticas do KMgF₃ dopado com íons terras raras: nas concentrações de 5 mol% para o Tb e 4 mol% para o Eu e Ce. Os pós utilizados foram sintetizados anteriormente ao presente trabalho por membros do nosso grupo de pesquisa através do método de síntese hidrotermal assistido por microondas.

3.2 Teoria de bandas e defeitos em sólidos

O movimento de elétrons na rede cristalina de um sólido pode ser entendido pela teoria de bandas, que classifica um sólido por sua capacidade de conduzir elétrons em condutor, semicondutor ou isolante. Neste modelo, o sólido é composto por um grande número de átomos e possuí níveis de energia sobrepostos numa estrutura de bandas. Essa estrutura divide o sólido em duas bandas de energia permitida, a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), separadas por uma região de energia proibida ou *band gap* (E_g), E_F é a energia de Fermi, Figura 3-2. (BARROS, 2018).

Os níveis de energia das bandas são preenchidos obedecendo a regra de Hund e o princípio de exclusão de Pauli, levando em consideração que cada orbital pode comportar até 2 elétrons (ANDRADE, 2016). A banda de valência é completamente preenchida de elétrons,

enquanto a banda de condução é a responsável pelo movimento livre de elétrons e dita a propriedade de condução de um sólido, sendo idealmente vazia. Materiais isolantes possuem um largo *band gap* separando as bandas de condução e de valência, materiais condutores não têm um *gap* de energia entre as bandas, sendo os portadores de carga livres para migrarem entre as bandas. Nos materiais semicondutores o *band gap* é intermediário entre os condutores e isolantes.



Figura 3-2: Representação dos níveis de energia de átomos, moléculas, condutores, semicondutores e isolantes. Fonte: (BARROS, 2018)

O processo que promove a saída do elétron da banda de valência para a banda de condução é chamado ionização e é dependente da energia depositada no material para que ocorra, sendo que essa energia deve ser maior que a E_g (energia de *gap*). A excitação de elétrons deixa espaços vazios na banda de valência, também chamados de "buracos". O elétron na banda de condução é um portador de carga negativa e o buraco por ele deixado na banda de valência é um portador de carga positiva (CHEN; PAGONIS, 2011).

As imperfeições de um cristal real, também chamadas defeitos intrínsecos, causa mudanças locais no sistema do sólido que idealmente seria periódico. Tais mudanças podem provocar o surgimento de novos níveis de energia na banda proibida, abrindo possibilidades para que elétrons e buracos sejam capturados por esses níveis (CHEN; PAGONIS, 2011). Em metais, defeitos podem diminuir sua condutividade térmica e elétrica. Em semicondutores e isolantes, os defeitos podem mudar drasticamente suas propriedades ópticas e luminescentes,

além de promover propriedades elétricas incomuns com diversas aplicações na indústria. (BASSANI; LIEDL; WYDER, 2005).

Assim como os defeitos intrínsecos de um cristal, os defeitos causados pela adição de impurezas ao sólido, denominados defeitos extrínsecos ou dopante, também são responsáveis por alterações na periodicidade da rede cristalina do material e promovem profundas mudanças que influenciam desde a absorção e emissão às propriedades ópticas e elétricas desses sólidos (YUKIHARA; MCKEEVER, 2011b).

3.3 Luminescência

A luminescência pode ser definida a partir da capacidade de um sólido em converter energias de determinados tipos em radiação eletromagnética. A radiação emitida, em geral, está na região espectral do visível, mas também pode haver emissão nas regiões do ultravioleta e do infravermelho (BLASSE; GRABMAIER, 1994).

Materiais luminescentes são em geral materiais sólidos inorgânicos que consistem em uma matriz a qual são adicionadas impurezas com o objetivo de melhorar suas propriedades ópticas. A luminescência ocorre a partir da absorção de energia pela matriz hospedeira ou pelas impurezas a ela adicionadas (RONDA, 2008).

A energia de excitação para que a luminescência ocorra pode ser transferida ao material a partir de diversas fontes, como por exemplo, a fotoluminescência que ocorre a partir da excitação por radiação eletromagnética, ou a eletroluminescência que é uma resposta óptica a excitação quando uma corrente elétrica atravessa o material (BLASSE; GRABMAIER, 1994).

O processo de luminescência pode ser exemplificado pelo modelo simplificado apresentado na Figura 3-3. A radiação é absorvida pelo material e o deixa num estado excitado A^{*}. O retorno para o estado fundamental A, é representado por R e NR, onde R é o decaimento com emissão radiativa e NR é o decaimento não radiativo. Assim, esses decaimentos sugerem competição na emissão luminescente do material, fazendo-se necessária a supressão do processo não radiativo para uma eficiente conversão da radiação incidente em emissão luminescente. (BLASSE; GRABMAIER, 1994).



Figura 3-3: Representação dos processos que induzem a emissão luminescente. Fonte:(BLASSE; GRABMAIER, 1994).

No presente trabalho é investigada a resposta luminescente do KMgF₃:TR³⁺ quando excitado através da incidência de raios X nas amostras. São utilizadas as técnicas de radioluminescência, termoluminescência e luminescência opticamente estimulada nesse estudo.

3.4 Radioluminescência

A radioluminescência é um fenômeno luminescente que ocorre prontamente quando um material semicondutor ou isolante é exposto à radiação ionizante. Em consequência da absorção da energia da radiação pelo material, é gerado um grande número de pares elétronburaco (ANDRADE, 2012).

No caso mais geral, a intensidade de emissão será proporcional à taxa de dose e a radioluminescência ocorre quando os portadores de cargas, induzidos pela radiação, recombinam diretamente no centro luminescente. Os portadores de carga migram pelas bandas do material até que encontrem um centro de recombinação, ou seja, armadilhados em algum defeito. A recombinação de elétrons e buracos através de centros luminescentes resulta em transferência de energia ao centro, deixando-o num nível excitado de energia do qual é possível um decaimento radiativo (SCHUYT, 2020).

No caso ideal, todos os elétrons e buracos induzidos pela radiação recombinariam através de um único íon luminescente, assim a intensidade de emissão seria diretamente proporcional à taxa de dose. Contudo, a presença de defeitos em materiais geralmente dificulta a dependência temporal das emissões radioluminescentes (SCHUYT, 2020).

A Figura 3-4 apresenta à esquerda os mecanismos que levam à emissão radioluminescente por meio da adição de dopantes ao material e à direita o processo indireto de radioluminescência. No caso da emissão com a participação de dopantes, o fóton resultante da recombinação elétron-buraco excita o centro luminescente que emite luz ao decair para seu estado fundamental. Já o processo indireto ocorre quando os elétrons são armadilhados num centro de elétrons na banda proibida e decai para o seu estado fundamental emitindo luz (ANDRADE, 2012).



Figura 3-4: Processos de emissão radioluminescente: à esquerda a emissão direta a partir da recombinação de pares elétron-buraco e à direita a recombinação indireta pela emissão a partir do elétron armadilhado. Fonte: (ANDRADE, 2012)

3.5 Termoluminescência

O fenômeno da termoluminescência embora conhecido desde o século XVII a partir das contribuições de Robert Boyle no estudo de materiais luminescentes, passou a ser intensivamente estudado a partir da primeira metade do século XX (CHEN; PAGONIS, 2011). A termoluminescência ocorre pela emissão de luz a partir do estímulo térmico em um material isolante ou semicondutor que tenha previamente absorvido energia por radiação ionizante. Uma característica particular deste fenômeno é que uma vez aquecido para estimular a emissão de luz, o material só volta a exibir luminescência se for novamente irradiado e depois aquecido (MCKEEVER, 1985). A técnica de termoluminescência é um método confiável de análise de defeitos presentes num sólido capaz de fornecer um elevado nível de entendimento acerca dos processos que envolvem o fenômeno da luminescência num sólido. Esta metodologia nos fornece dados através de curvas de brilho a partir das quais é possível calcular parâmetros associados ao processo de transferência de cargas do material (MCKEEVER, 1985). Alguns desses parâmetros são a profundidade das armadilhas ou energia de ativação (E), o fator de frequência (s), a densidade de armadilhas e os centros de recombinação. A energia de ativação é a energia necessária para que o elétron seja desarmadilhado e vá à banda de condução; O fator de frequência é relacionado à quantidade de vezes por segundo que um elétron armadilhado "tenta" romper o potencial que o liga à armadilha (CHITHAMBO; NIYONZIMA; KALITA, 2018). Já os centros de recombinação são definidos como os centros de armadilha, elétrons ou buracos, que estão mais distantes das bandas de condução e valência, onde há maior probabilidade de ocorrer a recombinação entre portadores de carga armadilhados com portadores de carga livres e de sinal oposto (CHEN; PAGONIS, 2011).

O modelo mais simples para explicar o processo de termoluminescência considera o modelo de bandas em sólidos em que há pelo menos dois níveis na banda proibida, uma armadilha e um centro de recombinação. Neste modelo, considera-se que o nível de armadilha está mais próximo da banda de condução, para que o portador de carga a alcance termicamente quando o material for aquecido e que o centro de recombinação esteja mais distante, abaixo da energia de Fermi, para que seja termicamente estável (CHEN; PAGONIS, 2011).

A Figura 3-5 apresenta os possíveis processos (1-5) envolvidos, com um modelo simples, para explicar a emissão termoluminescente. A transição 1 representa a etapa de excitação de elétrons através da radiação ionizante, os elétrons saem da banda de valência (VB), deixando buracos, para a banda de condução (CB). A transição 2 representa a possibilidade de um elétron ser capturado por uma armadilha (T). Quando fornecida energia térmica suficiente, pode ocorrer a transição 3, que é a saída do elétron da armadilha e possível recombinação (transição 4) no centro de recombinação (R) que tenha buracos armadilhados (transição 5) para que haja emissão de luz pelo material (MCKEEVER, 1985; M. AZEVEDO, 2022).



Figura 3-5: Modelo de dois níveis para a termoluminescência. Fonte: (M. AZEVEDO, 2022)

O tempo médio que o elétron passa armadilhado, até que seja fornecida energia térmica o suficiente para que o elétron vá a banda de condução e possa recombinar, é descrito pela equação de Arrhenius:

$$\tau = \mathrm{s}^{-1} \mathrm{exp} \,(\mathrm{E}/\mathrm{kT}),\tag{3.1}$$

onde s é o fator de frequência, E é a energia de ativação ou profundidade da armadilha em eV, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em Kelvin. Essa equação mostra que o tempo médio que o portador de carga passa armadilhado é dependente da temperatura. Na fosforescência os valores de E e T₀ são tais que o τ é muito pequeno e a luminescência pode ocorrer quase simultaneamente na temperatura em que o material é irradiado. Contudo, se a armadilha estiver distante da banda de condução (maior profundidade), E \gg kT₀, então τ é muito grande e isso significa que o elétron continuará armadilhado indefinidamente a temperatura T₀ (MCKEEVER, 1985).

A primeira formalização da teoria termoluminescente foi realizada por Randall & Wilkins em 1945 considerando um mecanismo de primeira ordem para o desarmadilhamento de elétrons, assumindo que a probabilidade de que ocorra uma recombinação é maior que a da ocorrência de um novo armadilhamento do elétron. Com isso, a intensidade da emissão

termoluminescente é proporcional a taxa de elétrons sendo desarmadilhados em um dado intervalo de temperatura e apresenta uma curva de brilho assimétrica. Assim, o modelo de primeira ordem para uma curva de brilho termoluminescente é dado pela equação (MCKEEVER, 1985):

$$I = n_0 \operatorname{sexp} \left(-E/kT \right) \operatorname{exp} \left[-(s/\beta) \int_{T_0}^T \operatorname{exp} \left(-E/kT \right) dT \right],$$
(3.2)

onde n_0 é o número de elétrons armadilhados a temperatura T_0 , *s* é o fator de frequência, *k* é a constante de Boltzmann, E é a energia de ativação e β é a taxa dT/dt.

De forma similar ao formalismo descrito por Randall e Wilkins, Garlick & Gibson derivaram uma equação de segunda ordem para a termoluminescência (MCKEEVER, 1985):

$$I = n_0^2 \operatorname{sexp} \left(-E/kT \right) / N \left[1 + (n_0 s/N\beta) \int_{T_0}^T \exp \left(-E/kT \right) dT \right]^2,$$
(3.3)

onde N é o número de armadilhas de elétrons disponíveis. Para a cinética de segunda ordem considera-se que há a mesma probabilidade de ocorrer tanto a recombinação quanto o elétron voltar a ser armadilhado. Diferente da cinética de primeira ordem, a de segunda ordem apresenta uma curva de brilho TL em formato simétrico (MCKEEVER, 1985).

3.6 Luminescência opticamente estimulada

Luminescência opticamente estimulada (LOE) é a emissão luminescente durante exposição a luz (UV, visível ou infravermelho) por um material isolante ou semicondutor previamente exposto à radiação ionizante. Similar ao mecanismo que induz a termoluminescência, a irradiação provoca a ionização dos elétrons da banda de valência e a criação de pares elétron-buraco. Os elétrons livres e os buracos podem ser armadilhados pelos defeitos pré-existente no material através de transições não radiativas. A subsequente exposição dos materiais irradiados à luz, induz a absorção de energia pelos elétrons armadilhados e a transição das armadilhas para a banda de condução. A emissão luminescente ocorre resultante da recombinação dos elétrons livres com os buracos localizados na banda proibida e emissão radiativa. A intensidade do sinal LOE é idealmente proporcional à dose de radiação recebida (BOTTER-JENSEN; MCKEEVER; WINTLE, 2003).

A Figura 3-6 representa os processos básicos envolvidos na LOE divididos em três estágios. O estágio 1 representa a excitação, que é induzida pela absorção de energia através

da radiação ionizante, sendo responsável pelo preenchimento de centros de armadilhamento por portadores de carga, elétrons ou buracos. O estágio 2 representa a latência, que é um estágio onde há concentrações metaestáveis de elétrons e buracos armadilhados. No estágio 3 ocorre a recombinação que é o estágio onde ocorre a emissão LOE, cujo comprimento de onda é menor que o comprimento de onda da luz usada com estímulo (ANDRADE, 2016). O fenômeno que ocorre no último estágio é explicado pelo fato de que a emissão LOE está relacionada com a energia da radiação ionizante a qual o material foi previamente exposto, armazenada em forma de elétrons e buracos separadamente armadilhados na banda proibida do cristal como mostra o estágio 2 (YUKIHARA; MCKEEVER, 2011b).



Figura 3-6: Representação dos estágios que envolvem a emissão da luminescência opticamente estimulada. Fonte: (ANDRADE, 2016)

A partir deste modelo simplificado da emissão LOE, pode-se mostrar que a intensidade LOE decai exponencialmente durante o estímulo. Considerando *n*, a concentração de elétrons armadilhados e *p* a probabilidade de transição por unidade de tempo dos elétrons armadilhados escaparem para a banda de condução sob estímulo de luz. Desconsiderando ainda a possibilidade de o elétron ser armadilhado novamente (YUKIHARA; MCKEEVER, 2011b),

$$\frac{dn}{dt} = -np, \tag{3.4}$$

a solução dessa equação mostra que a concentração de elétrons armadilhados decai exponencialmente com o tempo de estímulo:

$$n(t) = n_0 e^{-pt}, (3.5)$$

onde $n_0 = n(0)$ é a concentração inicial de cargas armadilhadas. Considerando que todos os elétrons estimulados recombinam imediatamente, a intensidade da luz emitida é proporcional

a taxa de elétrons que escapam dos centros de armadilhas dn/dt, que pelas equações (3.4) e (3.5) é (YUKIHARA; MCKEEVER, 2011b):

$$I_{\text{LOE}}(t) \propto \left| \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} \right| = n_0 p \mathrm{e}^{-pt}.$$
(3.6)

Uma das vantagens no uso da técnica LOE, particularmente para medidas de baixa dose, é a possibilidade de eliminar sinais ruidosos através do monitoramento da LOE em comprimentos de onda menores que o comprimento de onda da luz de estímulo. Com moderada intensidade de estímulo, a probabilidade de ocorrência de processos não radiativos é baixa e o sinal de fundo é mínimo (YUKIHARA; MCKEEVER, 2011b).

Como os mecanismos de emissão LOE estão relacionados a outros processos de luminescência de materiais como radioluminescência e termoluminescência, essas técnicas funcionam como complementares no entendimento e na investigação das propriedades ópticas do KMgF₃:TR³⁺. Há ainda outras formas de estímulo LOE que quando combinadas auxiliam no entendimento mais detalhado da resposta LOE do material. São diferenciadas pela modulação de luz de estímulo e leitura da luminescência da amostra. Alguns exemplos são o modo de onda contínua (CW-OSL), o modo de potência modulada (LM-OSL) e o modo pulsado (P-OSL) (ALVES, 2016).

4 METODOLOGIA

4.1 Síntese dos pós

Neste trabalho não foram realizadas as sínteses dos materiais estudados. O trabalho teve como foco a caracterização óptica do $KMgF_3$ dopado com íons terras raras, Eu, Ce e Tb. A preparação das amostras foi realizada usando o método hidrotermal assistido por microondas assim como descrito em (ANDRADE et al., 2019). Foi inicialmente produzida uma solução aquosa com 11.5 mmol de KCl, 31.4 mmol de MgCl₂6H₂O e 17.1 mmol de NH₄F. Os sais metálicos foram dissolvidos em 30 ml de água deionizada em temperatura ambiente por 30 minutos. Em sequência foi adicionada uma solução de 6,7 mmol de etilenodiamina à solução metálica como agente complexante. Após isso, o fluoreto de amônio foi também dissolvido em 30 ml de água deionizada em temperatura ambiente por 30 minutos e esta solução foi adicionada gota a gota a solução metálica formando uma suspensão coloidal. A solução foi mantida em agitação magnética durante cerca de 30 minutos. Para as amostras dopadas foram usados, $KMg_{1-x}F_3$, X = 0,04 mol% de Eu e para o Ce; Para a amostra dopada com Tb foi usado $KMg_{1-X}F_{3}$, X = 0,05 mol% de Tb. As suspensões foram então transferidas para um copo de teflon, seladas em uma autoclave de teflon e colocadas no sistema hidrotermal de micro-ondas usando uma radiação de micro-ondas de 2,54 GHz operando a uma potência de 800 W. O sistema foi aquecido até uma temperatura de 140 °C durante 45 minutos, alcançando uma pressão de 0,4 Mpa na temperatura máxima. Após o tratamento hidrotermal o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente. Para remover o cloreto e o amônio utilizados como precursores, o pó precipitado foi então lavado 3 vezes com água deionizada, até que o pH do sobrenadante fosse próximo de 7. Por fim, as amostras foram secadas a 90 °C durante 2 horas.

4.2 Produção das pastilhas

As amostras caracterizadas neste trabalho foram estudadas na forma de pastilhas produzidas a partir da prensagem do pó. Foi usado cerca de 60 mg do pó em um molde que foi prensado, através de uma prensa mecânica manual, a uma pressão de 100 kgf/cm² durante 1 minuto. As pastilhas produzidas possuem formato e dimensões aproximadamente iguais,

com 6 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura, num formato cilíndrico. A Figura 4-1 apresenta em a) uma representação do molde onde o pó foi prensado e em b) uma imagem de uma das pastilhas produzidas nesse trabalho.



Figura 4-1: a) Representação do molde utilizado na prensagem do pó; Fonte: MONTRAZI (2012). b) Imagem de uma das pastilhas produzidas durante o trabalho.

4.3 Sinterização das amostras

O estudo de sinterização realizado neste trabalho baseia-se nos resultados apresentados no trabalho de (ANDRADE et al., 2019) que demonstra, dentre outros resultados, o aumento da densidade de defeitos para o KMgF₃ após um ciclo de tratamento térmico a temperatura de 800°C durante 1 hora em forno resistivo de atmosfera aberta. Assim, nos propomos, neste trabalho, a estudar a influência do tempo e da temperatura de sinterização nas propriedades ópticas de termoluminescência e luminescência opticamente estimulada do KMgF₃ dopado com íons terras raras (Eu, Ce e Tb).

A temperatura de sinterização foi estudada fixando-se o tempo em 1 hora para 3 diferentes temperaturas, 600°C, 700°C e 800°C. Enquanto que o tempo de sinterização foi estudado fixando-se a temperatura em 800°C para quatro diferentes tempos, 1, 2, 3 e 4 horas de tratamento térmico. Os tratamentos térmicos realizados neste trabalho foram realizados em um forno resistivo de atmosfera aberta modelo VRC Millenium. Após o aquecimento, a

pastilha é retirada do forno e deixada em resfriamento livre. A Figura 4-2 apresenta a imagem de uma pastilha após a sinterização.



Figura 4-2: Imagem de uma pastilha após sinterização

4.4 Difratometria de raios X (DRX)

A fim de se investigar a estrutura cristalina das amostras produzidas, foi realizada a difratometria de raios X. A comparação entre as estruturas das amostras sinterizadas e não sinterizadas se faz importante no estudo da contribuição que a formação de novas fases e defeitos, devido a sinterização, têm nas propriedades luminescentes das amostras.

A técnica baseia-se no fenômeno de difração de raios X através do espalhamento coerente da interação de um feixe de raios X com os elétrons do material. A onda espalhada possui direção definida, mesma fase e mesma energia da onda eletromagnética incidente. Na Figura 4-3 temos uma representação da difração de raios X através da Lei de Bragg.

A expressão matemática que relaciona o ângulo de difração, comprimento de onda dos raios X incidentes e o espaçamento entre planos é a condição para que haja a interferência construtiva, conhecida como a Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\mathrm{sen}\theta,\tag{4.1}$$

onde *n* é um número inteiro, λ é o comprimento de onda, *d* é a distância entre planos e θ é o ângulo de incidência do feixe. As medidas de DRX presentes neste trabalho foram realizadas à temperatura ambiente, à pressão atmosférica, em um difratômetro modelo Brucker D8 ADVANCED com alvo de cobre. Foram utilizadas uma tensão de 40 kV, corrente de 40 mA e um intervalo 2 θ de 20 a 100° com passo de 0,02° e contagem de 2s por passo.



Figura 4-3: Difração de raios X em um cristal de acordo com a Lei de Bragg. Fonte: (ANDRADE, 2012)

4.5 Radioluminescência

Foi utilizada a técnica de radioluminescência para identificar os espectros de emissão das amostras devido a irradiação com raios X. Esta técnica baseia-se no fenômeno de excitação de elétrons, e observa a partir dos espectros luminescentes, o processo de retorno dos elétrons para a banda de valência emitindo fótons de luz. (ANDRADE, 2012)

Para realizar as medidas foi utilizado um tubo de raios X modelo Oxford Jupiter 5000 com alvo de tungstênio. O tubo foi operado com uma tensão de aceleração de 45 kV e uma corrente 0,75 mA. Foram utilizados dois espectrômetros para detectar os espectros de emissão dos materiais, o Ocean Optics QE 6500 Pro (para emissões entre 350 e 900 nm) e o HR 2000 para o intervalo de emissão entre 190 e 300 nm). A Figura 4-4 exemplifica o arranjo experimental para as medidas de RL.



Figura 4-4: Representação do arranjo experimental utilizado nas medidas de radioluminescência. Fonte:(AZEVEDO, 2022)

4.6 Termoluminescência (TL) e luminescência opticamente estimulada (LOE)

A técnica de termoluminescência baseia-se no fenômeno de emissão de luz a partir da recombinação de pares elétron-buraco devido a estimulação térmica. O armadilhamento de elétrons acontece na banda proibida (gap) e pode ocorrer devido a excitação por radiação ionizante, que excita os elétrons da banda de valência para a banda de condução. A luminescência opticamente estimulada baseia-se também no mesmo fenômeno, diferindo apenas na forma de estimulação que provoca a recombinação dos pares elétron-buraco, nesse caso sendo através da incidência de luz no material previamente irradiado. Neste trabalho a fonte de radiação ionizante utilizada foram os raios X.

As medidas de termoluminescência foram realizadas seguindo as seguintes etapas: aquecimento prévio das amostras até 500°C, a fim de limpar as informações de irradiações anteriores e desarmadilhar cargas provenientes das condições ambientais em que as amostras foram mantidas; em seguida as amostras foram irradiadas com raios X com o aparato experimental representado na Figura 4-5, com parâmetros fixos de 20 kV de tensão e 0,20 mA de corrente no tubo, correspondendo a uma taxa de dose de aproximadamente 0,3 mGy/s; após a irradiação a amostra é aquecida num intervalo de 25 °C a 500 °C; então a luminescência produzida é detectada por uma fotomultiplicadora conectada a um amplificador de sinal; para minimizar o sinal de incandescência na emissão, foi utilizado um filtro óptico H-30 Hoya com transmitância entre 300 e 800 nm, posicionado entre a amostra e a fotomultiplicadora. A técnica de luminescência opticamente estimulada foi aplicada nas mesmas condições de irradiação e com o uso do mesmo aparato experimental utilizado na técnica de termoluminescência, com a exceção de que na LOE a estimulação é realizada através de luz utilizando um led de luz azul ($\lambda = 420$ nm), sendo necessário o uso de um filtro óptico U-340 da Hoya com transmitância entre 270 e 380 nm.



Figura 4-5: Representação do equipamento utilizado nas medidas de termoluminescência. Fonte: (AZEVEDO, 2022)

4.6.1 Método (curva) de dose-resposta

O método de dose-resposta consiste na realização de várias medidas de termoluminescência para uma mesma amostra variando a dose de radiação ionizante aplicada ao material para a verificação da ordem cinética das curvas de brilho TL. Esse método baseiase no fato de que ao excitar o material com diferentes doses, a concentração inicial de elétrons armadilhados (n_0) também é variada. A cinética de primeira ordem independe da concentração inicial de elétrons e, portanto, sua variação não altera a posição dos picos. Contudo, à medida que o número de elétrons armadilhados inicialmente decresce, na cinética de segunda ordem, os picos TL serão movidos para temperaturas mais altas. (MCKEEVER, 1985). Nesse estudo foram usadas doses de 0,05; 0,15; 0,3; 0,9; 1,5; 2,1; 3; 4,5 e 6 mGy nas amostras e as medidas foram realizadas com uma taxa de aquecimento de 3,4 °C/s.

4.6.2 Método de várias taxas de aquecimento

Quando a taxa de aquecimento muda, a temperatura da intensidade máxima do pico TL também muda. Altas taxas de aquecimento provocam o deslocamento da temperatura onde ocorre o pico para valores mais altos (PAGONIS; KITIS; FURETTA, 2006). Considerando o pico de primeira ordem dado pela equação (3.2), Randall e Wilkins chegaram à expressão para o máximo de um pico TL através da derivada dI/dT=0 (CHEN; PAGONIS, 2011):

$$\beta E/(kT_m^2) = s \cdot \exp\left(-E/kT_m\right),\tag{4.2}$$

em que T_m é a temperatura que corresponde a máxima intensidade do pico TL. A partir dessa equação, Hoogenstraaten sugeriu o uso de várias taxas de aquecimento para obter a seguinte relação linear (PAGONIS; KITIS; FURETTA, 2006):

$$\ln\left(\frac{T_{\rm M}^2}{\beta}\right) = \frac{E}{kT_{\rm M}} + \ln\left(\frac{E}{sk}\right). \tag{4.3}$$

Um gráfico de ln (T_M^2/β) versus de $1/kT_M$ deve ser uma reta com coeficiente angular *E*. Esse método foi utilizado no nosso estudo utilizando as taxas de aquecimento de 0,6; 1,1; 1,7; 2,2; 2,7 e 3,4 °C/s.

4.6.3 Método de ajuste de curvas

Este método consiste no ajuste da curva de emissão experimental a uma curva de emissão teórica a partir de expressões matemáticas. Foi utilizado o software GlowFit, disponível gratuitamente no endereço: http://www.ifj.edu.pl/dept/no5/nz58/deconvolution.htm, para o ajuste de curvas de brilho termoluminescentes.

O software é baseado no modelo de cinética de primeira ordem desenvolvido por Randall e Wilkins. O modelo utiliza uma equação desenvolvida por BOS et al (1993) para simular a curva de brilho TL:

$$I(T) = I_m \exp\left(\frac{E}{kT_m} - \frac{E}{kT}\right) \exp\left(\frac{E}{kT_m} \left(\alpha\left(\frac{E}{kT_m}\right) - \frac{T}{T_m} \exp\left(\frac{E}{kT_m} - \frac{E}{kT}\right) \alpha\left(\frac{E}{kT}\right)\right)\right),$$
(4.4)

onde α é um quociente de polinômios de ordem 4 (HEMELRIJK; ABRAMOWITZ; STEGUN, 1965); I_m e T_m são, respectivamente, a intensidade e a temperatura que correspondem ao máximo do pico TL; E é a energia de ativação e k é a constante de Boltzmann.

O programa utiliza um procedimento interativo para ajustar os melhores parâmetros de E, I_m e T_m dos picos, podendo realizar a decomposição de até 10 picos simultaneamente. Além disso pode-se estimar a qualidade do ajuste entre as curvas teórica e experimental através de um parâmetro denominado *Figure of Merit (FOM)*, onde considera-se que um bom valor de *FOM* é um valor abaixo de 5% desde que os parâmetros ajustados estejam em boa concordância com a realidade. Esse parâmetro é dado em percentual através da equação:

$$FOM[\%] = \frac{\sum_{i} |y_{i} - y(x_{i})|}{\sum_{i} y_{i}} \ge 100\%,$$
(4.5)

onde y_i é o conteúdo do canal i e $y(x_i)$ é o valor da função ajustada no canal i (PUCHALSKA; BILSKI, 2006).

5 RESULTADOS

5.1 DRX

A identificação da estrutura cristalina das amostras sintetizadas foi realizada através da técnica de difração de raios X (DRX). Os padrões de difração mostrados na Figura 5-1 apresentam os resultados para os pós das amostras de KMgF₃, não dopado e dopado com íons de Eu, Ce e Tb. Os picos de difração foram identificados como sendo, de forma majoritária, referentes a estrutura cúbica do tipo fluoroperovskita e grupo espacial *Pm3m*, de acordo com a ficha cristalográfica PDF 18-1033. No entanto, percebe-se também a presença de picos de baixa intensidade não identificados, referentes às fases cristalinas secundárias, presentes apenas nas amostras dopadas, no intervalo 2 θ entre 25 e 30 graus, que podem estar relacionados a um processo de segregação ou não incorporação total dos íons dopantes na estrutura cristalina do KMgF₃. De acordo com (ANDRADE et al., 2019) o surgimento de fases secundárias em amostras de KMgF₃ dopadas com íons de terras raras, pode estar relacionado a um desvio estequiométrico por deficiência de potássio (K⁺), conduzindo ao surgimento de uma fase cristalina pertencente ao MgF₂.



Figura 5-1: Padrão de difração de raios X das amostras de KMgF₃ não dopada e dopadas com íons de terras raras de Eu³⁺, Ce³⁺ e Tb³⁺

5.2 Radioluminescência

Na Figura 5-2(a – d), são mostrados os espectros de emissão radioluminescente das amostras de KMgF₃ não dopado e dopado com íons de Tb, Eu e Ce, respectivamente. Os espectros de emissão RL estão relacionados aos centros de recombinação do material, sendo condição necessária para que haja emissão TL em um material, a existência de ao menos um centro de recombinação e um centro de armadilhamento. Assim, os resultados de RL contribuem no entendimento dos mecanismos de emissão luminescente da amostra.



Figura 5-2: Espectros de cintilação para as amostras sinterizadas a 800°C/1h (em vermelho) e não sinterizadas (em preto). a) Amostra KMgF3 não dopada; b) KMgF3:Tb; c) KMgF3:Eu e d) KMgF3:Ce

As medidas de RL foram realizadas para as amostras como preparadas e para as amostras tratadas termicamente (sinterizadas), sendo os dados normalizados para efeitos de comparação das características espectrais. Em todas as amostras o processo de tratamento térmico causou mudanças significativas no perfil de emissão RL. Para a amostra não dopada, o material como preparado exibe uma banda larga de emissão RL, entre 440 e 950 nm, centrada em 600 nm, enquanto o material sinterizado apresenta duas bandas de emissão, a primeira centrada em 600 nm e a segunda centrada em 800 nm. É observado que o efeito do tratamento térmico induz uma redução da emissão visível do material e um aumento da emissão na região do infravermelho, entre 700 e 900 nm.

Na amostra dopada com térbio nota-se o surgimento de uma banda larga de emissão, centrada em 600 nm (ver Figura 5-2(b)), que sobrepõe a emissão associada ao íon dopante e está associada à emissão intrínseca do KMgF₃, que pôde ser observada na amostra não dopada. Na amostra dopada com európio (Figura 5-2(c)) é possível observar que a emissão intrínseca do KMgF₃ é perceptível apenas após o tratamento térmico. Além disso, ocorre o surgimento de uma banda de emissão na região do azul, centrada em 410 nm, que não está relacionada às transições do íon európio nos estados de valência 2+ e 3+ na matriz do KMgF₃. Para a amostra dopada com íons de cério, observa-se a banda de emissão centrada em 600 nm, característica da amostra não dopada. Além disso, assim como para a amostra dopada com európio, nota-se também o surgimento de uma banda de emissão centrada em 410 nm, indicando que o íon dopante influencia no tipo de defeito intrínseco que é criado durante o tratamento térmico do material.

5.3 Termoluminescência

5.3.1 Estudo dos parâmetros de sinterização na emissão TL do KMgF₃:Tb

Como mencionado anteriormente, neste trabalho, nos propomos a estudar o efeito da variação nos parâmetros de sinterização na emissão termoluminescente do KMgF₃. Os parâmetros estudados foram a temperatura e o tempo de sinterização das amostras. Para realizar o estudo, foi selecionada a amostra dopada com Tb. Inicialmente, fixando o tempo de sinterização em 1 hora e usando 3 diferentes temperaturas: 600, 700 e 800°C. Para realizar as medidas de TL, as amostras foram irradiadas com raios X a uma taxa de dose de aproximadamente 0,3 mGy/s, durante 5 minutos. Após isso, as amostras foram submetidas a um aquecimento de 25 a 400 °C com uma taxa de 3,4 °C/s.

A Figura 5-3 apresenta a comparação entre as curvas de emissão TL para as amostras não sinterizada e sinterizadas a 600, 700 e 800°C durante 1 hora. A partir dela é possível afirmar que o processo de sinterização foi eficiente no aumento da sensibilidade do sinal termoluminescente para todas as amostras. Embora a amostra sinterizada a 600°C durante 1h apresente maior intensidade de picos TL, selecionamos a amostra sinterizada a 800°C durante 1h como o melhor resultado desse estudo.



Figura 5-3: Curvas de emissão termoluminescente do KMgF₃:Tb em que é feita a comparação entre as amostras não sinterizadas e sinterizadas com variação da temperatura e tempo fixado em 1h.

A sinterização a 800°C durante 1h conferiu maior resistência mecânica a amostra, em formato de pastilha, comparada às outras temperaturas investigadas e à amostra não sinterizada. Além disso, o pico mais intenso está localizado em uma temperatura mais elevada, em torno de 262°C, considerando a taxa de aquecimento de 3,4°C/s, do que os picos mais intensos das amostras sinterizadas a 600 e 700°C. Tais características revelam-se importantes, de acordo com a literatura, para aplicação em dosimetria. (CHEN; PAGONIS, 2011) exemplificam que um pico que ocorre a 227°C tende a ser mais estável à temperatura ambiente. Já (MCKEEVER, 1985) menciona que é desejável que o detector possua um pico entre 200 e 250°C para garantir uma maior profundidade de armadilha e assim dificultar seu desarmadilhamento sob temperatura ambiente, além de que esse intervalo de temperatura é

baixo o suficiente para que o sinal de fundo da radiação de corpo negro seja desconsiderado durante o aquecimento e leitura do sinal TL.

A Figura 5-4 mostra a comparação entre as curvas de emissão TL para as amostras sinterizadas a 800°C com diferentes tempos, 1, 2, 3 e 4 horas. A partir dessa figura pode-se afirmar que, assim como apresentado no trabalho de (ANDRADE et al., 2019), os parâmetros de sinterização a 800°C durante 1 hora são os que promovem o maior aumento na intensidade de emissão TL da amostra KMgF₃:Tb. O aumento no tempo de sinterização para além da 1 hora provoca uma redução na intensidade de emissão TL da amostra.



Figura 5-4: Curvas de emissão termoluminescente do KMgF3: Tb em que é feita a comparação entre o tempo de sinterização das amostras com a temperatura fixada em 800°C.

Os mecanismos envolvidos no aumento da sensibilidade TL devem-se a incorporação de impurezas de oxigênio na estrutura cristalina do KMgF₃ durante o processo de sinterização. Segundo (SHIRAN et al., 1995a) as impurezas de oxigênio criam defeitos do tipo F no KMgF₃ e agem como mecanismo de compensação de carga quando o material é dopado com íons terras raras. Em estudos realizados por (GEKTIN; KRASOVITSKAYA; SHIRAN, 1997), foi observado que o tratamento térmico a 700 °C em amostras de KMgF₃:Eu, aumentava a concentração de oxigênio na amostra, induzindo a presença de centros profundos de armadilhamento, responsáveis por picos TL em altas temperaturas.

5.3.2 Efeito da sinterização na emissão TL do KMgF3 dopado com terras raras

A partir da definição dos parâmetros de sinterização que melhor intensificam a emissão termoluminescente das amostras de KMgF₃:Tb, 800°C durante 1 hora, utilizamos os mesmos parâmetros para a sinterização das amostras não dopada e as amostras dopadas com íons terras raras Eu e Ce. As amostras foram irradiadas com raios X a uma taxa de dose de aproximadamente 0,3 mGy/s durantes 5 minutos. Em seguida foram realizadas as medidas TL num intervalo de temperatura de 25 a 400°C com taxa de aquecimento de 3,4 °C/s. O dados desse estudo são apresentados na Figura 5-5.



Figura 5-5: Curvas de termoluminescência das amostras de KMgF₃, comparação entre as curvas para a amostra sinterizada a 800°C/1h (em vermelho) e não sinterizada (em preto). a) Amostra KMgF₃ não dopada; b) KMgF₃:Tb; c) KMgF₃:Eu e d) KMgF₃:Ce.

Com base nas curvas de emissão TL apresentadas na Figura 5-5 de (a) a (d), é possível afirmar que os parâmetros de sinterização a 800°C durante 1 hora, assim como na amostra KMgF₃:Tb, foram eficientes em promover um aumento na sensibilidade termoluminescente das amostras não dopada e dopadas. Na amostra não dopada, a sinterização promoveu o aumento da intensidade de emissão de aproximadamente 90%. Para a amostra dopada com Tb, o efeito da sinterização induziu a redução do pico mais intenso da amostra não sinterizada, próximo a 164°C, e a promoção de um pico mais intenso em uma temperatura mais alta para a amostra sinterizada, em 262°C. Para a amostra dopada com Eu e sinterizada, foi obtido um aumento de aproximadamente 99% na sensibilidade TL, considerando a área TL total, em relação a amostra não sinterizada, com a ocorrência de 3 picos no intervalo de temperatura medido, ~92°C, ~187°C e ~312°C, sendo o terceiro pico o mais intenso. Na amostra dopada com Ce, a curva de emissão foi aumentada em cerca de 99% devido a sinterização, apresentando a amostra, 2 picos TL, sendo o mais intenso em 138°C e o segundo pico em torno de 250°C.

5.3.3 Emissão TL versus dose de radiação (Dose-resposta)

A dependência da intensidade de emissão TL com a dose de radiação depositada na amostra é um fator de primeira importância do ponto de vista teórico, assim como para aplicações práticas. Outro ponto importante a ser analisado é a dependência da temperatura de máximo do pico de emissão TL com a dose de radiação absorvida pelo material (MCKEEVER, 1985).

A posição de máximo (T_m) de picos TL que seguem a cinética de primeira ordem, são independentes da dose de radiação absorvida pelo material. Essa análise pode ser feita ao observar a solução da equação de (RANDALL; WILKINS, 1945), para uma taxa constante de aquecimento, como mostrada a seguir: $\beta E/(kT_m^2) = s \cdot exp(-E)/kT$). Nota-se que T_m é independente da concentração inicial de portadores n_0 , e, portanto, independente da dose de radiação absorvida (KRISTIANPOLLER; CHEN; ISRAELI, 1974). Partindo dessa característica, medidas de emissão TL com diferentes doses de radiação, em um intervalo de 0,3 a 6,0 mGy de raios X, foram realizadas para todas as amostras. Exclusivamente para amostra dopada com európio, o intervalo de medidas foi de 0,05 a 6,0 mGy, pelo fato de que amostra apresentou emissão TL detectável a partir da exposição às doses mais baixas de radiação ionizante.

A Figura 5-6 mostra as curvas de emissão TL com diferentes doses, para a amostra de KMgF₃ não dopado. Observa-se que, a posição T_m do primeiro e do segundo pico TL aparente não muda com o aumento da dose de radiação. Outra característica a ser observada é a forma das curvas, que não muda, com exceção da curva medida com 3,0 mGy, que se apresenta ligeiramente deformada em relação as demais. Porém, a forma da curva pode ter sido alterada devido a um mal comportamento pontual na rampa de aquecimento.



Figura 5-6: Curvas de termoluminescência da amostra de KMgF₃ exposta a diferentes doses de raios X.

As Figura 5-7 e Figura 5-8 apresentam os resultados de emissão TL para várias doses de raios X nas amostras de KMgF₃:Tb e KMgF₃:Eu, respectivamente. Nota-se que, assim como na amostra não dopada, a posição de máximo (T_m) dos picos TL, não deslocam. Por si só, esses resultados podem não ser suficientes para afirmar que todos os picos presentes nas amostras seguem o modelo cinético de primeira ordem, visto que cada amostra é composta por vários picos que, em sua maior parte, estão sobrepostos, como será discutido na seção de ajuste da curva. Entretanto, é plausível afirmar que, para picos sobrepostos que eventualmente não sigam o modelo cinético de primeira ordem, espera-se que a forma do pico formado pela

sobreposição de outros, mude com o aumento da dose. Nesse sentido, nos resultados apresentados nas Figura 5-6 a Figura 5-8, observa-se que a forma dos picos não se altera.



Figura 5-7: Curvas de termoluminescência da amostra de KMgF₃:Tb exposta a diferentes doses de raios X.



Figura 5-8: Curvas de termoluminescência da amostra de KMgF₃:Eu exposta a diferentes doses de raios X.



Figura 5-9: Curvas de termoluminescência da amostra de KMgF3:Ce exposta a diferentes doses de raios X

A Figura 5-9 apresenta as curvas de emissão TL da amostra dopada com íons de cério. A amostra foi irradiada com diferentes doses de raios x, sendo a medida realizada imediatamente após cessada a irradiação. Assim como para as demais amostras, houve o crescimento da intensidade da emissão TL com o aumento da dose depositada. Três picos TL são claramente observados, centrados em aproximadamente 130, 248 e 430°C, considerando uma taxa de aquecimento de 3,4°C/s. Todos os picos não apresentaram deslocamento com o aumento da dose depositada, indicando, assim como nas demais amostras, um comportamento de cinética de primeira ordem.

Análises de linearidade da resposta termoluminescente das amostras foram elaboradas levando em consideração a área total sob a curva de emissão TL e adotando a intensidade máxima do pico mais intenso, para cada amostra. Para cada dose absorvida deve haver um valor proporcional de intensidade, ou de área TL. Na Figura 5-10, é mostrado o gráfico de dose versus resposta TL para a amostra não dopada de KMgF₃. Observa-se que todos os pontos são interceptados pelo ajuste linear, tanto para os dados referentes a área total quanto para a intensidade do pico principal, indicando que o material tem uma resposta linear a dose absorvida no intervalo estudado.

Conforme proposto por (HALPERIN; CHEN, 1966), a dependência da intensidade TL com a dose absorvida, pode ser modelada através da seguinte equação:

$$I_{TL} = aD^{\alpha}, \tag{5.1}$$

em que I_{TL} é a intensidade TL, *a* é um coeficiente, *D* é a dose e α é o fator de linearidade, devendo ser igual a 1 para um intervalo linear no gráfico em escala log-log. Os valores encontrados para os dois ajustes foram $\alpha = 1,02$, que confirma a linearidade da resposta TL para o intervalo de dose estudado.



Figura 5-10: Gráfico de dose versus resposta TL para a amostra de KMgF₃. Área TL versus dose (quadrados azuis) e intensidade do pico principal versus dose (círculos pretos).

Nas Figura 5-11 a Figura 5-13, os gráficos de dose versus resposta, para as amostras de KMgF₃:Tb, KMgF₃:Eu e KMgF₃:Ce são apresentados, respectivamente. Para o KMgF₃:Tb, a área total apresenta uma resposta próxima a linear, tendo coeficiente de linearidade $\alpha = 0,96$. Entretanto, considerando apenas a intensidade do pico principal, foi obtido um coeficiente de linearidade $\alpha = 0,87$. Para a amostra KMgF₃:Eu, as respostas foram próximas a linear, com o coeficiente de linearidade $\alpha = 0,98$ para a área TL e $\alpha = 0,97$ para o pico principal TL. Para a amostra KMgF₃:Ce, o coeficiente de linearidade da área TL foi de $\alpha = 0,92$, sendo $\alpha = 0,95$ para o pico principal.



Figura 5-11: Gráfico de dose versus resposta TL para a amostra de KMgF₃:Tb. Área TL versus dose (quadrados azuis) e intensidade do pico principal versus dose (círculos

pretos).



Figura 5-12: Gráfico de dose versus resposta TL para a amostra de KMgF₃:Eu. Área TL versus dose (quadrados azuis) e intensidade do pico principal versus dose (círculos pretos).



Figura 5-13: Gráfico de dose versus resposta TL para a amostra de KMgF3:Ce. Área TL versus dose (quadrados azuis) e intensidade do pico principal versus dose (círculos pretos).

5.3.4 Método de várias taxas de aquecimento

A posição de máxima intensidade de um pico TL está diretamente ligada a taxa de aquecimento utilizada durante a medida. Dessa forma, a dependência da posição de um pico TL com a taxa de aquecimento pode ser utilizada para determinação de parâmetros cinéticos, tais como a energia de ativação, fator de frequência e forma do pico (CHEN; MCKEEVER, 1997). A partir da solução da equação da cinética de primeira ordem, proposta por Randall e Wilkins (MCKEEVER, 1985), observa-se que quando a taxa de aquecimento aumenta, a posição dos picos deve deslocar para maiores temperaturas. A equação para o deslocamento de *Tm*, neste caso, é dada por:

$$\beta = \left(\frac{sk}{E}\right) T_m^2 \exp\left(\frac{-E}{kT_m}\right).$$
(5.2)

Na Figura 5-14, são mostrados os gráficos de emissão TL medidos com cinco diferentes valores de taxa de aquecimento. À medida que a taxa de aquecimento aumenta, é possível notar um aumento na intensidade de emissão TL, assim como o deslocamento da posição de máximo do pico TL. O aumento da intensidade está relacionado a maior taxa de

recombinação de portadores de carga, que conduz a uma maior intensidade da emissão. Com o aumento de β , o lado direito da curva deve crescer na mesma proporção (CHEN; PAGONIS, 2017). Além disso, sendo o termo $T_m^2 exp(-E/kT_m)$ uma função crescente de T_m , o aumento em seu valor implica que T_m deve aumentar (CHEN; PAGONIS, 2017).



Figura 5-14: Curvas de termoluminescência da amostra de KMgF₃ exposta a 3 mGy para diferentes taxas de aquecimento.

Segundo (KUMAR; PRASAD; KHER, 2006; KUMAR et al., 2010), a área sob a curva TL deve permanecer a mesma para todas as taxas de aquecimento e o motivo é que com o aumento da taxa de aquecimento, o pico TL se torna mais estreito na escala de tempo. Para verificar isso, uma alternativa é representar a intensidade de emissão TL normalizada pela taxa de aquecimento. Na Figura 5-15(a), as intensidades de emissão das curvas TL foram normalizadas pela taxa de aquecimento. Nota-se que a intensidade da emissão permanece praticamente inalterada, tanto para os picos localizados entre 50 e 125°C, quanto para o pico principal localizado entre 150 e 200°C. Por outro lado, há um alargamento sutil do pico principal que faz com que a área sob a curva não seja constante, e ao invés disso, provoca um aumento na curva normalizada com o aumento da taxa, como pode ser observado na Figura 5-15(b). Esse comportamento é chamado de *anomalous heating-rate effect* (CHEN; PAGONIS, 2017), tem sido reportado em outros materiais como o LiF:Mg,Cu,Si e o YPO4:Ce (CHEN; PAGONIS, 2017) e foi explicado por (MANDOWSKI; BOS, 2011), que se basearam em um modelo de transições semi-localizadas.



Figura 5-15: Em a): curvas de TL da amostra de KMgF₃ exposta a 3 mGy para diferentes taxas de aquecimento normalizadas pela taxa de aquecimento. Em b): variação da área TL versus taxa de aquecimento.

Na **Figura 5-16** é mostrado a aplicação do método de várias taxas para o cálculo de parâmetros cinéticos. Neste método, através do coeficiente angular do gráfico de $\ln(T_m^2/\beta) vs 1/kT_m$ é obtido o valor de energia de ativação do pico TL. O coeficiente angular foi obtido através da regressão linear nos pontos experimentais, usando o método dos mínimos quadrados. A partir disso, os valores de energia de ativação para os dois picos, com máximo visivelmente definidos, foram calculados e são apresentados na Tabela 1.



Figura 5-16: Regressão linear dos pontos experimentais do gráfico $\ln(T_m^2/\beta)$ versus $1/kT_m$ para o cálculo da energia de ativação dos picos TL da amostra de KMgF₃.

Nas Figura 5-17 e Figura 5-18, são mostrados os gráficos de emissão TL da amostra KMgF₃:Tb para diferentes taxas de aquecimento, sem e com a normalização pela taxa de aquecimento, respectivamente.



Figura 5-17: Curvas de termoluminescência da amostra de KMgF₃:Tb exposta a 3 mGy para diferentes taxas de aquecimento.



Figura 5-18: Curvas de TL da amostra de KMgF₃:Tb exposta a 3 mGy para diferentes taxas de aquecimento normalizadas pela taxa de aquecimento.

No gráfico sem normalização pela taxa (Figura 5-17), a intensidade dos picos de emissão cresce com o aumento da taxa de aquecimento, além do deslocamento para maior temperatura, como já discutido anteriormente para a amostra não dopada. No gráfico normalizado pela taxa de aquecimento (Figura 5-18), devido a sobreposição dos vários picos TL, não se pode analisar com clareza se ocorre mudança na área dos picos. Porém, é possível notar que os picos no intervalo entre 50 e 200°C apresentam-se praticamente sob a mesma intensidade, diferentemente dos outros dois picos mais intensos, localizados no intervalo entre 200 e 300°C. Além disso, o pico localizado entre 200 e 250°C apresenta um sutil decréscimo em sua intensidade com consequente alargamento. Esses resultados mostram que a emissão TL desses picos não é, ou pouco é afetada pela taxa de aquecimento, não apresentando efeito de diminuição de eficiência luminescente (thermal quenching). O comportamento do pico localizado no intervalo entre 250 e 300°C difere dos demais por apresentar um claro aumento em sua intensidade. Efeitos distintos em um mesmo material tem sido reportado na literatura. (DELICE; BULUR; GASANLY, 2015) descreve que a emissão TL do GaS apresenta dois picos, tendo o primeiro sua intensidade diminuída com o aumento da taxa de aquecimento, enquanto o segundo pico, localizado em temperatura mais elevada, aumenta sua intensidade com o aumento da taxa, exibindo, portanto, um efeito anômalo.

A Figura 5-19 apresenta o gráfico de $\ln(T_m^2/\beta) vs 1/kT_m$ para os seis picos identificados na amostra de KMgF₃:Tb.



Figura 5-19: Regressão linear dos pontos experimentais do gráfico $\ln(T_m^2/\beta)$ versus $1/kT_m$ para o cálculo da energia de ativação dos picos TL da amostra de KMgF₃:Tb.

As Figura 5-20 e Figura 5-21, apresentam os gráficos de emissão TL para a amostra KMgF₃:Eu, não normalizado e normalizado pela taxa de aquecimento, respectivamente. O comportamento observado na Figura 5-20 está de acordo com o também observado para as demais amostras, um aumento na intensidade dos picos TL com o aumento da taxa. Porém, no gráfico normalizado, apresentado na Figura 5-21, nota-se que o primeiro e o último pico não apresentam um comportamento sistemático que possa ser considerado na avaliação sobre o efeito de *thermal quenching*. A existência de um pico, ou mais picos TL localizados em temperaturas acima da alcançada nas medidas, pode gerar processos de foto transferência para os picos localizados em menor temperatura, assim como observado por (ANDRADE et al., 2019), sendo essa uma possível explicação para a imprecisão das intensidades do primeiro e do último pico observado nas medidas.



Figura 5-20: Curvas de termoluminescência da amostra de KMgF₃:Eu exposta a 3 mGy para diferentes taxas de aquecimento.

Na Figura 5-21, o comportamento do segundo e terceiro pico é oposto, tendo o segundo pico sua intensidade aumentada para maiores valores de taxa de aquecimento, enquanto o terceiro pico reduz de intensidade com o aumento da taxa. De acordo com (PAGONIS et al., 2013), esse comportamento oposto pode ser explicado por um processo de competição entre as transições radiativas e não radiativas durante o aquecimento. Neste processo, a razão de diminuição de um pico deve ser igual a razão de crescimento do outro, para que se mantenha a conservação de carga.

Na Figura 5-22, é apresentado o gráfico de $\ln(T_m^2/\beta) vs 1/kT_m$ para os quatro picos identificados na amostra de KMgF₃:Eu. Os valores de energia de ativação obtidos são apresentados na tabela 1, juntamente com os parâmetros das demais amostras.

A Figura 5-23 apresenta as curvas de emissão TL medidas com diferentes taxas de aquecimento para a amostra de KMgF₃:Ce. As curvas TL, com a intensidade normalizada pela taxa de aquecimento são apresentadas na figura Figura 5-24. À medida que a taxa de aquecimento aumenta, há o deslocamento dos picos para maior valor de temperatura. Nas curvas normalizadas pela taxa de aquecimento, observa-se que a intensidade de todos os picos decresce sutilmente, indicando a presença do efeito de *thermal quenching*.

Na Figura 5-25, é apresentado o gráfico de $\ln(T_m^2/\beta) vs 1/kT_m$ para os três picos identificados na amostra de KMgF₃:Ce. Os valores de energia de ativação obtidos são apresentados na Tabela 1, juntamente com os parâmetros das demais amostras.

Na Tabela 1, Pn, (n =1, 2, 3, 4, 5, e 6), está relacionado a identificação do número de picos de emissão TL em cada amostra. A existência de outros picos extremamente sobrepostos não pode ser desconsiderada, de forma que os valores de energia de ativação obtidos através do método da posição do pico representam uma média de acordo com a posição do pico. Para a amostra não dopada, os dois picos, apesar de não sobrepostos, apresentaram valores similares de energia de ativação, considerando a incerteza do cálculo. Na amostra dopada com térbio, os valores obtidos foram similares entre si para os quatro primeiros picos, evidenciando uma distribuição contínua de energia de ativação e, portanto, defeitos localizados, em escala de energia, uns próximos aos outros no band gap do material. Nos picos cinco e seis, os valores de energia de ativação foram distintos, que está de acordo com a distância entre eles, observada nas medidas de emissão TL. Já para amostra dopada com európio, nota-se dois conjuntos de valores de energia de ativação, um para o primeiro e segundo pico e outro para o terceiro e quarto pico. Comparadas as demais amostras, a amostra dopada com európio apresenta defeitos com maior energia de ativação. Segundo discutido por (ANDRADE et al., 2019), a presença de centros profundos de armadilhamento de carga no KMgF₃ está relacionado a incorporação de íons de oxigênio na estrutura cristalina, que ocorreu durante o processo de sinterização da amostra. Na amostra dopada com cério, os três picos identificados possibilitaram a obtenção de valores de energia de ativação distintos.

A identificação do número de picos sobrepostos em uma curva de emissão TL é, na maioria das vezes, complicada de fazer. Nesse sentido, diferentes métodos podem ser utilizados para a elucidação dessa questão e um resultado mais próximo do real seja obtido.

Existem dois métodos comumente utilizados para a identificação do número de picos TL em um material, o método dos aquecimentos parciais e o método do ajuste da curva. A seguir, será abordado o método do ajuste da curva aplicado as amostras estudadas nesse trabalho.



Figura 5-21: Curvas de TL da amostra de KMgF₃:Eu exposta a 3 mGy para diferentes taxas de aquecimento normalizadas pela taxa de aquecimento.



Figura 5-22: Regressão linear dos pontos experimentais do gráfico $\ln(T_m^2/\beta)$ versus $1/kT_m$ para o cálculo da energia de ativação dos picos TL da amostra de KMgF₃:Eu.



Figura 5-23: Curvas de termoluminescência da amostra de KMgF3:Ce exposta a 3 mGy para diferentes taxas de aquecimento.



Figura 5-24: Curvas de TL da amostra de KMgF₃:Ce exposta a 3 mGy para diferentes taxas de aquecimento normalizadas pela taxa de aquecimento.



Figura 5-25: Regressão linear dos pontos experimentais do gráfico $\ln(T_m^2/\beta)$ versus $1/kT_m$ para o cálculo da energia de ativação dos picos TL da amostra de KMgF3:Ce.

	P1	P2	P3	P4	P5	P6
			E (eV)			
KMgF ₃	0,93 (4)	0,99 (2)				
KMgF3:Tb	0,58 (8)	0,65 (6)	0,67 (4)	0,80 (6)	0,98 (8)	1,08 (7)
KMgF ₃ :Eu	0,73 (6)	0,71 (6)	1,17 (4)	1,21 (6)		
KMgF ₃ :Ce	0,68 (4)	0,97 (6)	1,28 (6)			

Tabela 1: Valores da energia de ativação dos picos TL das amostras de KMgF₃, KMgF₃:Tb, KMgF₃:Eu e KMgF₃:Ce.

5.3.5 Método do ajuste de curvas

O método do ajuste da curva é um procedimento computacional utilizado para a decomposição de curvas complexas de emissão TL. Como descrito na seção 4.6.3, a decomposição dos picos foi realizada utilizando o programa *GlowFit*, desenvolvido por (PUCHALSKA; BILSKI, 2006). Os ajustes consideram três parâmetros, a intensidade máxima I(T), a temperatura de máximo (T_m) , e a energia de ativação (*E*) para cada pico. Na Figura 5-26 é mostrado a decomposição dos picos TL da amostra KMgF₃ não dopada. O melhor ajuste foi obtido utilizando quatro picos, centrados em 72, 129, 195, e 220°C, respectivamente.



Figura 5-26: Ajuste teórico dos picos TL para a amostra de KMgF₃ usando o software *Glowfit* (PUCHALSKA; BILSKI, 2006).



Figura 5-27: Ajuste teórico dos picos TL para a amostra de KMgF₃:Tb usando o software *Glowfit* (PUCHALSKA; BILSKI, 2006).

Na Figura 5-27 é mostrado o ajuste da curva de emissão TL para a amostra KMgF₃:Tb. O melhor ajuste foi obtido utilizando uma composição de seis picos TL, centrados em 85, 125, 162, 190, 242, e 292°C, respectivamente. O pico mais intenso, dito como principal, foi observado em 242°C, diferente do observado por (KRISTIANPOLLER;

WEISS; CHEN, 2002), para o monocristal de KMgF₃:Tb, em que o pico principal foi observado em aproximadamente 150°C. Contudo, é importante destacar que, no trabalho mencionado, o resultado citado se deu tanto com a irradiação de raios β quanto de luz UV de 190 nm para a amostra dopada com térbio.

Na Figura 5-28, é mostrado o ajuste dos picos para a amostra KMgF₃:Eu. O melhor ajuste foi obtido com uma composição de sete picos individuais, três a mais do que o observado na curva experimental. Os picos identificados estão centrados em 75, 160, 187, 216, 279, 381, e 429°C, respectivamente. A sobreposição extrema entre alguns picos tornou difícil a decomposição dos dados experimentais para o KMgF₃:Eu, como pode ser observado pelo parâmetro de qualidade do ajuste, 4,63%. Neste caso, outros métodos para identificação do número real de picos podem ser utilizados, a exemplo do método dos aquecimentos parciais ($T_m x T_{stop}$), mas que não foi abordado no presente trabalho.

A Figura 5-29 apresenta a decomposição da curva de emissão TL da amostra KMgF₃:Ce. O ajuste da curva foi obtido através de uma composição de seis picos individuais, número maior do que o observado na curva sem o ajuste, como já esperado. Os picos, considerando uma taxa de aquecimento de 3,4°C/s, estão centrados em 126, 152, 181, 241, 294, e 430 °C, respectivamente. Os resultados obtidos para o KMgF₃:Ce são similares, em número de picos, formato da curva e temperatura de máximo dos picos ao obtido por (LE MASSON et al., 2002), para um monocristal de KMgF₃:Ce crescido através do método de Czochralski em atmosfera aberta. Os autores não reportaram uma comparação com o material crescido em outras atmosferas, mas é possível inferir que o tratamento térmico em atmosfera aberta é um fator mais importante para a sensibilidade TL do KMgF₃ do que o método de preparação da amostra.

A partir dos ajustes das curvas de emissão TL, a profundidade das armadilhas foi calculada para cada pico. Os dados, para todas as amostras, são apresentados na Tabela 2, em função da temperatura de máximo e da energia de ativação.

A presença dos íons dopantes acrescenta novos picos, em comparação a amostra não dopada. Os picos presentes na amostra não dopada, parecem estar presentes também nas amostras dopadas, mas com ligeiro deslocamento. Esse resultado pode ser considerado como esperado, uma vez que os íons de európio, térbio e cério agem como centro de captura de portadores de carga na estrutura do KMgF₃ (ANDRADE et al., 2019).



Figura 5-28: Ajuste teórico dos picos TL para a amostra de KMgF3:Eu usando o software *Glowfit* (PUCHALSKA; BILSKI, 2006).



Figura 5-29: Ajuste teórico dos picos TL para a amostra de KMgF₃:Ce usando o software *Glowfit* (PUCHALSKA; BILSKI, 2006).

	KMgF ₃	KMgF ₃ :Tb	KMgF ₃ :Eu	KMgF ₃ :Ce
$T_m (^{\circ}C)$	72	85	75	126
Ea (eV)	0,76 (5)	0,86 (5)	0,71 (4)	0,87 (6)
T_m (°C)	129	125	160	152
Ea (eV)	0,75 (6)	0,92 (7)	0,98 (7)	0,88 (3)
$T_m (^{\circ}C)$	195	162	187	181
Ea (eV)	1,18 (5)	0,93 (6)	0,96 (4)	0,92 (5)
T_m (°C)	220	190	216	241
Ea (eV)	1,54 (4)	1,03 (6)	1,25 (5)	1,10 (2)
T_m (°C)	-	242	279	294
Ea (eV)	-	1,46 (2)	1,18 (6)	1,03 (3)
T_m (°C)	-	292	318	430
Ea (eV)	-	1,41 (4)	1,61 (7)	1,17 (6)
T_m (°C)	-	-	428	-
Ea (eV)	-	-	1,26 (8)	-

Tabela 2: Dados dos parâmetros termoluminescentes calculados a partir do ajuste de curvas para as amostras de KMgF₃, KMgF₃:Tb e KMgF₃:Eu.

5.4 Luminescência opticamente estimulada

Análises através da técnica de luminescência opticamente estimulada (LOE) foram realizadas para todas as amostras. As amostras não dopada e dopada com térbio não apresentaram emissão LOE, que pode estar relacionado a não fotoionização dos defeitos presentes nessas amostras ou ao fato dos defeitos foto ionizados emitirem luz em um comprimento de onda fora da janela de detecção utilizada.

Na Figura 5-30 é mostrado o gráfico de emissão LOE da amostra KMgF₃:Eu, com o perfil de emissão LOE da amostra após o tratamento térmico. A estimulação foi acionada após 10 segundos de iniciado o registro do sinal, servindo para diferenciar o que é sinal de fosforescência e o que é sinal LOE. Porém, nota-se que antes da estimulação óptica, nenhum sinal é observado. O perfil de decaimento LOE tem o sinal extinto com setenta segundos de estímulo óptico. Segundo (ANDRADE et al., 2019), o sinal LOE do KMgF3:Eu é

completamente lido com seiscentos segundos de estímulo óptico, utilizando um comprimento de onda de 470 nm, diferente do utilizado no presente trabalho, que foi de 420 nm, fornecendo, portanto, fótons de maior energia. Esse pode ser o motivo do decaimento do sinal LOE ao menor nível observado em aproximadamente setenta segundos, como observado na Figura 5-30.

A Figura 5-31 apresenta a comparação das curvas de emissão TL, irradiadas com a mesma dose e aquecidas sob a mesma taxa de aquecimento, medidas antes e após exposição a luz de estimulação da LOE por duzentos segundos. Nesse tipo de análise identifica-se quais e como os picos TL participam da emissão LOE. Em outras palavras, avalia-se o processo de fotoionização dos defeitos responsáveis pela emissão TL e LOE. Assim como observado por (ANDRADE et al., 2019), no KMgF₃:Eu o sinal LOE está relacionado aos mesmos defeitos responsáveis pela emissão TL, com exceção dos defeitos responsáveis pelo último pico TL, que praticamente não tem sua intensidade diminuída após a estimulação óptica.

Na Figura 5-32 é mostrado o sinal de emissão LOE para o KMgF₃:Ce. A medida foi realizada após o material ser aquecido a 500°C e em seguida irradiado com 1,5 mGy com raios X. Observa-se que, o sinal decai exponencialmente ao menor nível aos setenta segundos, contrariamente ao observado por (LE MASSON et al., 2002) em uma amostra monocristalina de KMgF₃:Ce, em que os autores identificaram que o sinal LOE não foi completamente lido com cem segundos de estímulo óptico, com uma dose de 10 mGy.

Na Figura 5-33 é apresentado o resultado de emissão TL antes e após a medida de LOE, realizada com a mesma configuração descrita para os dados da Figura 5-31. Observa-se que os defeitos responsáveis pelo primeiro e segundo pico TL são passíveis de fotoionização, dando origem a emissão LOE. (LE MASSON et al., 2002) observaram que apenas os defeitos responsáveis pelo primeiro pico TL no KMgF₃:Ce participava da emissão LOE, contrário ao observado no presente trabalho. Como já mencionado, o comprimento de onda da luz de estimulação na LOE, que foi usado nos experimentos do presente trabalho, foi menor, sendo 420 nm, contra 470 nm usado por (LE MASSON et al., 2002). Nesse sentido, fótons com maior energia podem foto-ionizar defeitos mais profundamente localizados. Ainda na Figura 5-33, observa-se que o terceiro pico TL não é afetado pelo estímulo óptico, não contribuindo assim para a emissão LOE.



Figura 5-30: Curva de decaimento LOE para a amostra de KMgF3:Eu sinterizada a 800°C durante 1 hora.



Figura 5-31: Curvas de termoluminescência da amostra de KMgF3:Eu sinterizada a 800°C durante 1 hora, antes e após a medida de LOE.



Figura 5-32: Curva de decaimento LOE para a amostra de KMgF₃:Ce sinterizada a 800°C durante 1 hora.



Figura 5-33: Curvas de termoluminescência da amostra de KMgF3:Ce sinterizada a 800°C durante 1 hora, antes e após a medida de LOE.

6 CONCLUSÕES

A partir do estudo do efeito da variação de parâmetros é possível concluir que a sinterização promove a sensibilização da emissão TL do material. Os parâmetros de temperatura e tempo foram definidos em 800°C durante 1h. A amostra de KMgF₃:Tb sinterizada nessas condições apresentou resistência mecânica em comparação com as demais e um pico de maior intensidade TL a uma temperatura mais elevada. Tais características sugerem condições para aplicação em dosimetria, uma vez que apresenta uma emissão TL considerada estável.

Para as amostras não dopada e dopadas com Ce e Eu, o efeito da sinterização na emissão TL aumentou a intensidade, considerando a área total das curvas, em pelo menos 89%. Favorecendo picos mais intensos em elevadas temperaturas para o KMgF₃ não dopado e o KMgF₃:Eu.

Assim, o tratamento térmico realizado nas condições de 800°C durante 1 hora foi capaz de reproduzir o aumento de sensibilidade TL do KMgF₃:Eu reportado pelo trabalho (ANDRADE et al., 2019) para todas as amostras de KMgF₃ dopado e não dopados investigadas nesse trabalho.

A partir dos resultados da aplicação da metodologia de dose-resposta para investigar as curvas de emissão TL, é razoável afirmar que as amostras de KMgF₃ e KMgF₃:TR (TR: Ce, Eu e Tb) seguem um modelo de cinética de primeira ordem, visto que, as posições de máximo (T_m) dos picos TL foram observadas independentes da dose de radiação absorvida. Também foi possível, através do método de dose-resposta, observar a linearidade da resposta luminescente das amostras, levando-se em consideração a intensidade máxima do pico mais intenso e área total de emissão versus dose absorvida. Com isso, foi possível verificar que os materiais analisados possuem quando não uma total linearidade em relação ao pico e área total, como a amostra de KMgF3 não dopado, mas uma resposta muito próxima ao linear como ocorre para as amostras de KMgF3:Ce, KMgF3:Tb e KMgF3:Eu.

As medidas de LOE possibilitaram conhecer não somente as curvas de decaimento para as amostras de KMgF₃:Eu e KMgF₃:Ce, como também relacioná-las às curvas de brilho TL das amostras. Sendo possível determinar os picos TL que mais influenciam no sinal LOE para essas amostras.

7 PERSPECTIVAS

Esse estudo será estendido abrangendo outros íons terras raras como dopantes na matriz do KMgF₃. Pretendemos usar os dopantes Er, Yb, Dy e Pr, e calcular os parâmetros cinéticos para os resultados de TL. Assim, será possível além de identificar a ordem cinética, determinar parâmetros como energia de ativação e fator de frequência dos centros de armadilhamento.

Os lados das pastilhas, após o tratamento térmico, serão investigados a fim de verificar a influência da exposição da superfície a atmosfera do forno usado na emissão luminescente do material. Com isso, faz-se necessário a sinterização em uma configuração diferente da utilizada, com um dos lados encostados no suporte e outro exposto, apoiando a pastilha no sentido vertical para expor os dois lados de forma mais uniforme à atmosfera do forno.

O uso da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) também nos trará informações importantes da morfologia dos lados das pastilhas e o quanto a configuração dessas superfícies pode influenciar na luminescência do material.

Pretendemos ainda, realizar medidas de DRX das amostras tratadas termicamente a 800°C durante 1h com o intuito de verificar a influência de fases cristalinas no favorecimento da emissão TL visto que, todas as amostras sinterizadas apresentaram aumento de emissão.

Além disso, queremos identificar e quantificar, através da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), a presença dos elementos dopantes, bem como determinar seus estados de valência na estrutura do KMgF₃. Também será possível com a XPS, determinar a presença de oxigênio estrutural nas amostras, a influência do nível de oxidação em suas propriedades luminescentes e comparar seu comportamento para os diferentes dopantes estudados no trabalho.

ALVES, R. H. DE C. Aplicação da técnica de luminescência opticamente estimulada em fototerapia para determinar a energia entregue em meios iluminados com laser ou LED nas faixas do vermelho e infravermelho. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2016.

ANDRADE, A. B. MECANISMO DE EMISSÃO LUMINESCENTE DO CINTILADOR BaY2F8 DOPADO COM Pr3+. [s.l.] Universidade Federal de Sergipe, 2012.

ANDRADE, A. B. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA DE COMPOSTOS FOSFATO E FLUORETOS MICRO E NANOESTRUTURADOS. [s.1.] Universidade Federal de Sergipe, 2016.

ANDRADE, A. B. et al. Thermoluminescence and optically stimulated luminescence properties of the Eu2+-doped KMgF3 produced by a hydrothermal microwave method. **Journal of Luminescence**, v. 206, n. July 2018, p. 302–307, 2019.

ANDRADE, A. B.; FERREIRA, N. S.; VALERIO, M. E. G. Particle size effects on structural and optical properties of BaF2 nanoparticles. **RSC Advances**, v. 7, n. 43, p. 26839–26848, 2017.

ASFORA, V. et al. Optically stimulated luminescence of CaF2:Tm. Radiation Measurements, v. 85, p. 73–77, 1 fev. 2016.

BARROS, H. W. S. Crescimento de subóxidos de TI por grid-assisted magnetron sputtering reativo: Modificações das propriedades elétricas e ópticas através da inserção de oxigênio. [s.l.] Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC, 2018.

BASSANI, F.; LIEDL, G. L.; WYDER, P. (EDS.). Encyclopedia Of Condensed Matter Physics. [s.l.] Elsevier Ltd, 2005. v. 1

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. Luminescent Materials. [s.l.] Springer, 1994.

BOS, A. J. J. et al. An intercomparison of glow curve analysis computer programs: I; Synthetic glow curvesRadiation Protection Dosimetry, 1993.

BOTTER-JENSEN, L.; MCKEEVER, S. W. S.; WINTLE, A. G. Optically stimulated luminescence dosimetry: An introduction. First Edit ed. [s.l.] Elsevier B.V., 2003. v. 1

CATLOW, C. R. A.; NORGETT, M. J. Shell model calculations of the energies of formation of point defects in alkaline earth fluorides. Journal of Physics C: Solid State

Physics, v. 6, n. 8, p. 1325, 1973.

CHEN, R.; MCKEEVER, S. W. S. Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena. [s.l: s.n.].

CHEN, R.; PAGONIS, V. **Thermally and Optically Stimulated Luminescence**. First Edit ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2011.

CHEN, R.; PAGONIS, V. A model explaining the anomalous heating-rate effect in thermoluminescence as an inverse thermal quenching based on simultaneous thermal release of electrons and holes. **Radiation Measurements**, v. 106, p. 20–25, 1 nov. 2017.

CHITHAMBO, M. L.; NIYONZIMA, P.; KALITA, J. M. Phototransferred thermoluminescence of synthetic quartz: Analysis of illumination-time response curves. **Journal of Luminescence**, v. 198, p. 146–154, 1 jun. 2018.

CRUZ-ZARAGOZA, E.; DÍAZ, D.; HERN, J. M. Synthesis , optical and thermoluminescence properties of thulium-doped KMgF 3 fluoroperovskite. v. 177, n. May, 2021.

DELICE, S.; BULUR, E.; GASANLY, N. M. Thermoluminescence in gallium sulfide crystals: An unusual heating rate dependence. **Philosophical Magazine**, v. 95, n. 9, p. 998–1006, 2015.

DENIS, G. et al. Time-resolved measurements of optically stimulated luminescence of Al 2O3:C and Al2O3:C,Mg. **Radiation Measurements**, v. 46, n. 12, p. 1457–1461, 2011.

DOTZLER, C. et al. Optically stimulated luminescence in NaMg F3: Eu2+. Applied Physics Letters, v. 91, n. 12, p. 1–4, 2007.

FURETTA, C.; SANIPOLI, C.; KITIS, G. Thermoluminescent kinetics of the perovskite KMgF3 activated by Ce and Er impurities. Journal of Physics D: Applied Physics, v. 34, n. 6, p. 857–861, 2001.

GEKTIN, A. V; KRASOVITSKAYA, I. M.; SHIRAN, N. V. High-temperature thermoluminescence of KMgF3-based crystals. **Journal of Luminescence**, v. 74, p. 664–666, 1997.

GUSTAFSON, T. D. et al. Progress and challenges towards the development of a new optically stimulated luminescence (OSL) material based on MgB4O7:Ce,Li. Journal of Luminescence, v. 212, p. 242–249, 1 ago. 2019.

HAGENMULLER, P. Inorganic Solid Fluorides: Chemistry And Physics. [s.l.] Elsevier, 1985.

HALPERIN, A.; CHEN, R. Thermoluminescence of semiconducting diamonds.

Physical Review, v. 148, n. 2, p. 839–845, 1966.

HEMELRIJK, J.; ABRAMOWITZ, M.; STEGUN, I. A. Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables. U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards. **Revue de l'Institut International de Statistique / Review of the International Statistical Institute**, v. 33, n. 2, p. 324, 1965.

HOROWITZ, Y. S.; OSTER, L.; ELIYAHU, I. The saga of the thermoluminescence (TL) mechanisms and dosimetric characteristics of LiF:Mg,Ti (TLD-100). Journal of Luminescence, v. 214, p. 116527, 1 out. 2019.

KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. Materials Research Bulletin, v. 27, n. 12, p. 1393–1405, 1992.

KRISTIANPOLLER, N.; CHEN, R.; ISRAELI, M. Dose dependence of thermoluminescence peaks. Journal of Physics D: Applied Physics, v. 7, n. 7, p. 1063–1072, 1974.

KRISTIANPOLLER, N.; WEISS, D.; CHEN, R. Radiation effects in KMgF3 crystals. Radiation Effects and Defects in Solids, v. 157, n. 6–12, p. 583–588, 2002.

KUMAR, M.; PRASAD, L. C.; KHER, R. K. Comments on - The effect of the heating rate on the characteristics of some experimental thermoluminescence glow curves by Rasheedy et al. **Physica Scripta**, v. 74, n. 2, p. 293–294, 2006.

LE MASSON, N. J. M. et al. Optically and thermally stimulated luminescence of KMgF3:Ce3+ and NaMgF3:Ce3+. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 100, n. 1–4, p. 229–234, 2002.

M. AZEVEDO, J. H. AÇÃO DO ÍON DE CE3+ NA LUMINESCÊNCIA DO LILAP4012:BI JOSÉ. [s.l: s.n.].

MANDOWSKI, A.; BOS, A. J. J. Explanation of anomalous heating rate dependence of thermoluminescence in YPO4:Ce3+,Sm3+ based on the semi-localized transition (SLT) model. Radiation Measurements. Anais...Pergamon, 1 dez. 2011.

MARONI, P. et al. Fluoride crystals: Full-size image um Ho3+ laser emission and energy transfer mechanisms in Er3+. Journal of Crystal Growth, v. 229, p. 497–500, 2001.

MCKEEVER, S. W. S. Thermoluminescence of Solids. 1st. ed. [s.l.] Cambridge University Press, 1985.

MODAK, P.; MODAK, B. An Ab Initio Perspective on the Key Vacancy Defects of KMgF 3. 2021.

MONTRAZI, E. T. Estudo de cerâmicas porosas de alumina através da medida

de tempos de relaxação via ressonância magnética nuclear. [s.l: s.n.].

NAGARKAR, V. V. et al. Structured CsI(Tl) scintillators for X-ray imaging applications. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, v. 45, n. 3, p. 492–496, jun. 1998.

OLIVEIRA, L. C.; YUKIHARA, E. G.; BAFFA, O. MgO: Li, Ce, Sm as a highsensitivity material for Optically Stimulated Luminescence dosimetry. **Nature Publishing Group**, n. April, p. 1–12, 2016.

PAGONIS, V. et al. Anomalous heating rate effect in thermoluminescence intensity using a simplified semi-localized transition (SLT) model. **Radiation Measurements**, v. 51–52, p. 40–47, 1 abr. 2013.

PAGONIS, V.; KITIS, G.; FURETTA, C. Numerical and Pratical Exercises in Thermoluminescence. First Edit ed. New York: Springer, 2006.

PUCHALSKA, M.; BILSKI, P. GlowFit-a new tool for thermoluminescence glowcurve deconvolution. **Radiation Measurements**, v. 41, n. 6, p. 659–664, 2006.

RANDALL, J. T.; WILKINS, M. H. F. Phosphorescence and electron traps - I. The study of trap distributions. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 184, n. 999, p. 365–389, 1945.

RONDA, C. R. Luminescence: From Theory to Applications. [s.l.] Wiley-VCH, 2008.

SAWAKUCHI, G. O. et al. Optically stimulated luminescence fluence response of Al2O3:C dosimeters exposed to different types of radiation. **Radiation Measurements**, v. 43, n. 2–6, p. 450–454, 1 fev. 2008.

SCHUYT, J. The Effect of Ionising Radiation on The Luminescence Properties of Fluoroperovskites. [s.l.] Victoria University of Wellington, 2020.

SHIMAMURA, K. et al. Growth and characterization of KMgF3 single crystals by the Czochralski technique under CF4 atmosphere. Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers, v. 39, n. 12 B, p. 6807–6809, 2000.

SHIRAN, N. V. et al. Thermoluminescence of KMgF3(RE) crystals. Radiation Measurements, v. 24, n. 4, p. 435–437, 1995a.

SHIRAN, N. V et al. Eu20 3 (C %) /. v. 24, n. 4, p. 435–437, 1995b.

SINGH, V. S. et al. Wet chemical synthesis of KMgF3 phosphors. Journal of Alloys and Compounds, v. 657, p. 848–854, 2016.

WEBER, M. J. Inorganic scintillators: today and tomorrow. Journal of

68

Luminescence, v. 100, n. 1–4, p. 35–45, dez. 2002.

YUKIHARA, E. G. Luminescence properties of BeO optically stimulated luminescence (OSL) detectors. **Radiation Measurements**, v. 46, n. 6–7, p. 580–587, 1 jun. 2011.

YUKIHARA, E. G.; ANDRADE, A. B.; ELLER, S. BeO optically stimulated luminescence dosimetry using automated research readers. **Radiation Measurements**, v. 94, p. 27–34, 1 nov. 2016.

YUKIHARA, E. G.; MCKEEVER, S. W. S. **Optically stilumated luminescence: fundamentals and applications**. 1. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2011a.

YUKIHARA, E. G.; MCKEEVER, S. W. S. **Optically Stimulated Luminescence**. 1. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2011b.

YUKIHARA, E. G.; MCKEEVER, S. W. S.; AKSELROD, M. S. State of art: Optically stimulated luminescence dosimetry – Frontiers of future research. **Radiation Measurements**, v. 71, p. 15–24, dez. 2014.