

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**FFCLRP-DEPARTAMENTO DE FISICA**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA À MEDICINA E BIOLOGIA**

**FRAYLENIN PINTO CAPIA**

**Estudo das Propriedades Dosimétricas de Compósito de Fluoreto de Lítio e  
Nanopartículas de Prata**

**RIBEIRÃO PRETO-SP**

**2023**

**FRAYLENIN PINTO CAPIA**

**Estudo das Propriedades Dosimétricas de Compósito de Fluoreto de Lítio e  
Nanopartículas de Prata**

Dissertação apresentada a facultade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte de exigências para obter o título de mestrado em Ciências.

Área de estudo:

Física Aplicada à Medicina e Biologia

Orientador:

Prof. Dr. Eder Jose Guidelli

**RIBEIRÃO PRETO-SP**

**2023**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

### Ficha catalográfica

Pinto Capia Fraylenin

Estudo das propriedades dosimétricas de compósito de fluoreto de lítio e nanopartículas de prata / Pinto Capia Fraylenin; Riberao Preto 2023

63 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada à Medicina e Biologia, Departamento de Física, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto. 2023

Orientador, Prof. Dr. Eder Jose Guidelli – 2023

Study of the dosimetric properties of lithium fluoride and silver nanoparticle composites

1. Fluoreto de lítio. 2. Dosimetria. 3. Termoluminescência, 4. Luminescência opticamente estimulada 5. Ressonância plasmónica.

**FRAYLENIN PINTO CAPIA**

**Estudo das Propriedades Dosimétricas de Compósito de Fluoreto de Lítio e  
Nanopartículas de Prata**

Dissertação apresentada a facultade de  
Filosofia, ciencias e letras de Riberao  
Preto da Universidade de Sao Paulo,  
como parte de exigencias para obter o  
título de mestre em Ciências.

---

---

---

**RIBEIRÃO PRETO-SP**

**2023**

Para meus pais Nazario e Teofila,  
e meus irmãos maravilhosos.

## **Agradecimentos**

Agradeço imensamente ao Prof. Dr. Eder Jose Guidelli por sua orientação, ajuda e sugestões e pela paciência para o desenvolvimento deste trabalho. Obriado pela amizade y seus conselhos foi uma grande honra ter a oportunidade de ser seu aluno. Você é um exemplo pra todos nós.

Aos funcionários do Departamento de Física por sua ajuda na coleta de dados.

Aos meus colegas de laboratório Gaby, Carolina, Mileni, Thiago y Natasha, pela grande amizade, sugestões e pelo grande apoio quando precisei.

Aos professores do programa de mestrado, por seu incentivo de sempre saber mais sobre as disciplinas estudadas.

Coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior (CAPES), por apoio financeiro pessoal.

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1:</b> Intensidade de OSL versus tempo de estimulação para várias intensidades de luz vários valores de $\phi_{hv} \sigma$ . [24] .....	20
<b>Figura 2.2:</b> Curvas OSL teóricas para um modelo que contém apenas uma armadilha dosimétrica e um centro de recombinação ou armadilhas rasas ou profundas. [24].....	22
<b>Figura 2.3:</b> Propriedades da equação TL de primeira ordem de Randall Wilkins, variação com a) $n_0$ , b) E e c) $\beta$ . [27] .....	26
<b>Figura 2.4:</b> Processo de ressonância plasmônica resultante das oscilações coletivas de elétrons em resposta a um campo elétrico externo [20].....	29
<b>Figura 2.5:</b> Esfera homogênea em um campo eletrostático [30].....	30
<b>Figura 2.6:</b> Esquema de criação de plasmon. A) mecanismo 1. b) mecanismo 2. ....	34
<b>Figura 3.1:</b> Sínteses de compósitos LiF/Ag. a) Preparação de LiF+ H <sub>2</sub> O. b) Preparação de NpAg + NH <sub>4</sub> OH. c) Preparação de LiF+NpAg... ..	37
<b>Figura 4.1:</b> Espectros de difração de raios do nanocompósito de LiF/Ag para todos os volumes de nanopartículas de prata. Inset, Destaque do pico em $2\theta = 38^\circ$ . ....	41
<b>Figura 4.2:</b> Espectro de refletância do nanocompósito de LiF/Ag.....	42
<b>Figura 4.3:</b> Imagens MET a) cristais de LiF puro calcinados a 800°C e b) LiF com de 6 mL de NpAg calcinado a 800°C. Imagens de MEV do LiF puro (não calcinado) (c) e (d). Imagens MEV de LiF calcinado à 800 oC. Imagens de MEV do LiF com ampliação de 10kX e) Pra Lif puro e f) Pra LiF calcinado à 800°C.....	43
<b>Figura 4.4:</b> a) Espectros de radioluminescência de LiF 800C e nanocompósitos de LiF/Ag. b) Comportamento da intensidade de radioluminescência em função de volume de nanopartículas de prata para o pico em torno de 427nm. ....	45
<b>Figura 4.5:</b> Curvas TL de amostras de LiF com diferentes volumes de NpAg irradiados com 1 Gy com uma massa de 10mg. ....	46
<b>Figura 4.6:</b> a) Intensidade de OSL em função do tempo para diferentes temperaturas de calcinação do nanocompósito LiF/Ag com 1 mL de volume de nanopartículas de prata calcinadas por 1 hora. b) curva dose-resposta de intensidade OSL inicial em função da dose c) Sensibilidade em termos da intensidade OSL inicial para diferentes temperaturas de calcinação. ....	49
<b>Figura 4.7:</b> a) Intensidade OSL inicial em função da dose para tempos de calcinação de 10, 30, 60, 120 e 240 min para nanocompósitos LiF/Ag produzidos com 1 mL de AgNp. b) Sensibilidade da intensidade OSL em função do tempo de calcinação à 800°C.....	50
<b>Figura 4.8:</b> Curvas OSL das amostras de LiF 800°C e LiF com diferentes volumes de nanopartículas de prata calcinados a 800°C irradiadas com doses de 6Gy.....	51

<b>Figura 4. 9:</b> Ajuste de curva exponencial para amostra de LiF 14mL NpAg. ....	53
<b>Figura 4. 10:</b> Diagrama da seção de choque de fotoionização do nanocompósito LiF/Ag. ....	54
<b>Figura 4. 11:</b> Amostras de LiF (10 mg) irradiadas com 10 Gy e estimuladas com luz azul com diferentes volumes de NpAg. (a) Sensibilidade da intensidade inicial OSL (b) Sensibilidade em termos da área OSL. ....	55
<b>Figura 4. 12:</b> Intensidade OSL em função de volume de nanopartículas de prata, para uma dose de 6Gy com massa de 10mg. a) Intensidade Inicial OSL b) Intensidade de Integral OSL. ....	56

## **ÍNDICE DA TABELA**

<b>Tabla 4.1</b> : Seção de choque de fotoionização y fluência calculados por ajuste de curva .....	54
---	----

Capia. F.P. **Estudo das propriedades dosimétricas de compósito de fluoreto de lítio e nanopartículas de prata.** Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada à Medicina e Biologia, Departamento de Física, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto. 2023

## RESUMO

As propriedades plasmônicas dos metais podem aumentar a sensibilidade dos dosímetros de radiação ionizante. Neste trabalho, estudamos a ressonância plasmônica de nanopartículas de prata (NpAg) para obter um aumento na intensidade de luminescência opticamente estimulada (OSL) de policristais de fluoreto de lítio (LiF). Para isso, produzimos nanocompósitos LiF/Ag com diferentes volumes de nanopartículas de prata e investigamos sua resposta OSL. Também investigamos suas respostas de termoluminescência (TL) e radioluminescência/cintilação (RL). Difração de raios X (XRD), Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia de reflectância caracterizaram os materiais sintetizados. Os resultados de XRD mostram claramente os picos característicos de LiF e NpAg. As imagens de TEM revelaram nanopartículas de prata com diâmetros entre 80 e 120 nm e cristais LiF com tamanhos entre 1 e 5  $\mu\text{m}$ . A espectroscopia de reflectância mostrou uma banda em torno de 420 nm, atribuída à ressonância plasmônica de nanopartículas de prata. As respostas das curvas OSL à irradiação de raios X foram analisadas, evidenciando-se maior sensibilidade OSL com 14 mL NpAg, devido às condições de ressonância plasmônica das nanopartículas de prata. A curva TL apresentou pelo menos três picos em 200, 250 e 345  $^{\circ}\text{C}$  para todas as amostras. Foi possível observar um aumento significativo na intensidade TL e RL. O aumento das intensidades de OSL, TL e RL está relacionado ao acoplamento das armadilhas e centros luminescentes com a ressonância plasmônica das nanopartículas de prata. Portanto, esses resultados indicam que os AgNp são potenciais candidatos a aumentar a intensidade de OSL e TL dos dosímetros de LiF.

**Palavras chave:** Fluoreto de lítio. Dosimetria. Termoluminescência. Luminescência opticamente estimulada. Ressonância plasmônica.

Capia. F.P. **Estudo das propriedades dosimétricas de composto de fluoreto de lítio e nanopartículas de prata.** Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada à Medicina e Biologia, Departamento de Física, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto. 2023

## ABSTRACT

The plasmonic properties of metals can increase the sensitivity of ionizing radiation dosimeters. In this work, we studied the plasmon resonance of silver nanoparticles (NpAg) to obtain an increase in the optically stimulated luminescence (OSL) intensity of lithium fluoride (LiF) polycrystals. To do this, we produced LiF/Ag nanocomposites with different volumes of silver nanoparticles and investigated their OSL response. We also investigated their thermoluminescence (TL) and radioluminescence/scintillation (RL) responses. X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and reflectance spectroscopy characterized the synthesized materials. The XRD results clearly show the characteristic peaks of LiF and NpAg. TEM images revealed silver nanoparticles with diameters between 80 and 120 nm and LiF crystals with sizes between 1 and 5  $\mu\text{m}$ . Reflectance spectroscopy showed a band around 420 nm, attributed to the plasmon resonance of silver nanoparticles. The responses of the OSL curves to X-ray irradiation were analyzed, showing greater OSL sensitivity with 14 mL NpAg, due to the plasmonic resonance conditions of the silver nanoparticles. The TL curve showed at least three peaks at 200, 250 and 345  $^{\circ}\text{C}$  for all the samples. It was possible to observe a significant increase in TL and RL intensity. The increase in OSL, TL and RL intensities is related to the coupling of the wires and luminescent centers with the plasmon resonance of the silver nanoparticles. Therefore, these results indicate that AgNp are potential candidates for increasing the OSL and TL intensity of LiF dosimeters.

**Keywords:** Lithium fluoride. Dosimetry. Thermoluminescence. Optically stimulated luminescence. Plasmon resonance.

## LISTA DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS

<b>OSL</b>	Luminescência Opticamente Estimulada
<b>TL</b>	Termoluminescência
<b>RL</b>	Radioluminescência
<b>LiF</b>	Fluoreto de Lítio
<b>NpAg</b>	Nanopartículas de prata
<b>PVA</b>	Álcool polivinílico
<b>TEM</b>	Microscopia eletrônica de transmissão
<b>XDR</b>	Difração de raios X

## SUMARIO

### Conteúdo

1. INTRODUÇÃO .....	15
2. FUNDAMENTO TEÓRICO .....	17
<b>2.1 Luminescência opticamente estimulada (LOE)</b> .....	17
<b>2.1.1 Curvas OSL teóricas</b> .....	21
<b>2.2 Termoluminescência (TL)</b> .....	23
<b>2.2.1 Modelo de primeira ordem</b> .....	23
<b>2.3 Radioluminescência (RL)</b> .....	27
<b>2.4 Ressonância de plasmônica</b> .....	28
<b>2.4.1 Luminescência acoplada aos plásmons</b> .....	33
2. Materiais e métodos .....	36
<b>2.1 Síntese de nanopartículas de prata pelo método de redução</b> .....	36
<b>2.2 Síntese de compósitos LiF/Ag</b> .....	36
<b>3.3 Técnicas de caracterização</b> .....	37
<b>3.3.1 Difração de raios X (XRD)</b> .....	37
<b>3.3.2 Refletância</b> .....	38
<b>3.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)</b> .....	38
<b>3.3.4 Termoluminescência (TL)</b> .....	38
<b>3.3.5 Luminescência opticamente estimulada (OSL)</b> .....	39
<b>3.3.6 Radioluminescência</b> .....	39
3. Caracterização e estudo das propriedades dosimétricas do LiF /Ag .....	40
.....	40
<b>4.1 Difração de raios X (XRD)</b> .....	40
<b>4.2 Refletância</b> .....	41
<b>4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Varredura (MEV)</b> .....	42
<b>4.4 Radioluminescência</b> .....	44
<b>4.5 Termoluminescência</b> .....	45
4.6 Luminescência opticamente estimulada (OSL).....	47
<b>4.6.1 Efeitos do tratamento térmico do nanocompósitos LiF/Ag</b> .....	47
<b>4.6.2 Influência da concentração volumétrica de nanopartículas de prata do LiF/Ag</b> .....	50

<b>4.6.3</b>	<b>Sensibilidade OSL do LiF/Ag</b> .....	54
<b>4.6.4</b>	<b>Comportamento de Nanopartículas de prata com o LiF</b> .....	56
4.	Conclusão .....	59
5.	Referências.....	60

# 1. INTRODUÇÃO

O uso de radiação ionizante na medicina tem crescido constantemente em áreas como radioproteção, radiodiagnóstico, medicina nuclear e radioterapia, tornando extremamente necessária uma estimativa adequada da dose de radiação envolvida em cada procedimento. A dosimetria de radiações é a área responsável por medir a dose absorvida em um material ou tecido quando exposto à radiação ionizante[1-2].

As técnicas de luminescência opticamente estimulada (OSL) e termoluminescência (TL) são métodos de detecção para determinar a dose. A dosimetria OSL envolve processos de aprisionamento e recombinação de cargas, assim como a dosimetria TL [3]. Os detectores TL e OSL funcionam como detectores de radiação passivos e integradores. Tanto para TL quanto para OSL, a exposição à radiação ionizante cria elétrons livres e buracos no material, e essas elétrons livres podem ser aprisionados em armadilhas. Quando estimulados com luz visível, os elétrons podem ser liberados das armadilhas para a banda de condução devido à absorção de energia, produzindo transições eletrônicas que geram o sinal OSL[4-5].

O aumento da sensibilidade dos materiais OSL à radiação ionizante é geralmente realizado por meio da dopagem de um material hospedeiro/matriz com átomos de outros elementos (carbono, magnésio, titânio e terras raras) para aumentar o número de centros luminescentes e de aprisionamento. Um exemplo é o caso do óxido de alumínio dopado com carbono ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ ), no qual o carbono desempenha um papel importante na sensibilização OSL, aumentando a emissão luminescente do óxido de alumínio[7]. Outro exemplo é o fluoreto de sódio dopado com magnésio, cobre e fósforo ( $\text{NaF}:\text{Mg}, \text{Cu}, \text{P}$ ), que devido a dopagem apresenta boa sensibilidade e propriedades OSL [8]. Não menos importante são os materiais  $\text{LiF}:\text{Mg}, \text{Ti}$  e  $\text{LiF}:\text{Mg}, \text{Cu}, \text{P}$  que possuem uma boa resposta TL devido à dopagem [9-10].

Nesse contexto, o uso nanopartículas e nanomateriais na medicina têm crescido exponencialmente nos últimos anos, onde têm recebido diversas aplicações em medicamentos, teranóstica, radioterapia e também na dosimetria [11]. Técnicas de dosimetria podem aproveitar as propriedades ópticas e radiológicas de interação de nanopartículas metálicas, por exemplo, para aumentar o sinal dosimétrico de detectores de radiação [12-14]. Nesse

contexto, nanopartículas de ouro e prata têm sido estudadas extensivamente [15]. Devido ao alto número atômico do ouro, essas nanopartículas podem aumentar a deposição de dose no volume sensível do dosímetro. Por outro lado, as nanopartículas de prata vêm ganhando grande importância devido às suas propriedades ópticas (plasmônicas). Essas nanopartículas metálicas são utilizadas porque a banda de ressonância plasmônica pode ser ajustada de acordo com a forma e o tamanho das nanopartículas [6,15].

Essas interações entre os elétrons plasmônicos e os centros luminescentes podem ser exploradas para modular e direcionar a intensidade luminescente de um material. Quando um material com centros luminescentes está próximo a um filme de metal nanoestruturado, podem ocorrer acoplamentos entre os plasmons do metal e as transições eletrônicas dos centros luminescentes [17-19].

Portanto, o estudo de plasmons leva a novas características ópticas e ao desenvolvimento de novos materiais para aplicações dosimétricas [20-21]. O objetivo deste trabalho é sintetizar nanocompósitos de prata com haletos alcalinos, como o fluoreto de lítio (LiF). O fluoreto de lítio (LiF) tem um número atômico efetivo baixo, que é semelhante ao do tecido equivalente, e foi amplamente estudado e demonstrou ser um excelente material dosimétrico termoluminescente [9-10], mas foi pouco estudado em OSL devido à sua baixa resposta sem nenhum tratamento.

Assim, ao sintetizar esses nanocompósitos com prata, busca-se obter maior intensidade de luminescência opticamente estimulada e termoluminescência devido às propriedades plasmônicas das nanoestruturas de prata, levando a produção de dosímetros mais sensíveis.

## 2. FUNDAMENTO TEÓRICO

### 2.1 Luminescência opticamente estimulada (LOE)

A luminescência opticamente estimulada, do inglês *Optically Stimulated Luminescence* (OSL) é um processo no qual um material pré-irradiado com radiação ionizante é submetido a uma estimulação óptica apropriada, emitindo um sinal de luz proporcional à dose absorvida. Os conceitos relacionados aos processos OSL são melhor compreendidos por um modelo de níveis de energia no qual as bandas de valência e de condução estão separadas por uma banda proibida. Sem nenhuma interação, a banda de valência é ocupada por elétrons ligados dos átomos e a banda de condução está completamente vazia [22]. Quando o material é exposto à radiação ionizante, os elétrons da banda de valência são ionizados em direção à banda de condução, deixando buracos na banda de valência. Ao perderem energia na banda de condução, esses elétrons tendem a retornar para a banda de valência. No entanto, acabam armadilhados na região proibida do material. Por outro lado, os buracos da banda de valência também podem ser presos em armadilhas de buraco nessa mesma região proibida. Com o estímulo externo apropriado, como a estimulação óptica ou térmica, esses elétrons aprisionados podem se desarmadilhar e cair em centros de recombinação do par elétron-buraco, resultando na emissão de luminescência [23-24].

A concentração de carga aprisionada nesses níveis de energia localizados fornece um registro da dose total absorvida pelo material e é lido estimulando as cargas aprisionadas de volta à banda de condução. Assim, a intensidade do OSL é proporcional à concentração de carga armadilhada e à dose absorvida. Assim, quanto maior a dose absorvida pelo material, maior é a quantidade de carga aprisionada, portanto maior a intensidade OSL.

Existem quatro modalidades de leitura de OSL: O primeiro é a OSL contínua (CW-OSL), em que o material irradiado é iluminado com uma fonte de luz de intensidade constante. O segundo é a OSL de modulação linear (LM OSL), em que a intensidade é aumentada linearmente em relação ao tempo. O terceiro é a OSL pulsada (POS), em que se utiliza uma fonte de luz pulsada e o sinal luminoso coletado somente nos períodos entre os pulsos de estimulação. E, por fim, a quarta é a OSL resolução de tempo (TR-OSL), empregada para

estudar as propriedades de luminescência opticamente estimuladas do material sob estimulação pulsada. Vamos nos concentrar na CW-OSL, porque é o tipo de OSL que foi trabalhado e será mais estudado.

O princípio da neutralidade de carga é usado para determinar as concentrações de equilíbrio de elétrons e buracos como uma função da concentração de impureza. A neutralidade de carga do sistema pode ser descrita como:

$$n_c + n = m_v + m \quad 1$$

Onde  $n_c$  e  $n$  são o numero de concentração de elétrons na banda de condução e nas armadilhas;  $m_v$  e  $m$  corresponde à concentração de buracos na banda de valência e nas armadilhas de buracos [3].

Se considerarmos um equilíbrio térmico no final do período de irradiação, temos que  $n_c$  e  $n$  são zero. Durante a estimulação óptica dos elétrons nas armadilhas, as transições para a banda de valência não ocorrem e, a qualquer momento  $t$  durante o período de estimulação óptica, a condição de neutralidade de carga é descrita como  $n_c + n = m$ , a partir da qual escrevemos a taxa de variação de concentrações.

$$\frac{dn_c}{dt} + \frac{dn}{dt} = \frac{dm}{dt} \quad 2$$

O que pode ser reescrito como

$$\frac{dn}{dt} = np - n_c A(N - n) \quad 3$$

Onde  $A$  é a probabilidade de armadilhamento,  $N$  a concentração total de armadilhas de elétrons,  $p$  é a probabilidade de um fóton interagir com um determinado defeito, e está relacionado ao produto do fluxo de fótons  $\varphi$  e a seção transversal de fotoionização  $\sigma$  por:

$$p = \varphi\sigma \quad 4$$

A taxa de recombinação é proporcional à concentração de elétrons  $n_c$  na banda de condução e à concentração de vacâncias  $m$ .

$$\frac{dm}{dt} = n_c A_m m \quad 5$$

Na equação 5, onde  $A_m$  é a probabilidade de recombinação, com a introdução da população quase estacionária de elétrons livres na banda de condução, temos:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dm}{dt} \quad 6$$

Se presumirmos que existe um re-armadilhamento lento, isso é

$$n_c A (N - n) \ll np, n_c A_m m \quad 7$$

Isso leva a:

$$I_{OSL}(t) = \frac{dn}{dt} = -np \quad 8$$

Cuja solução é :

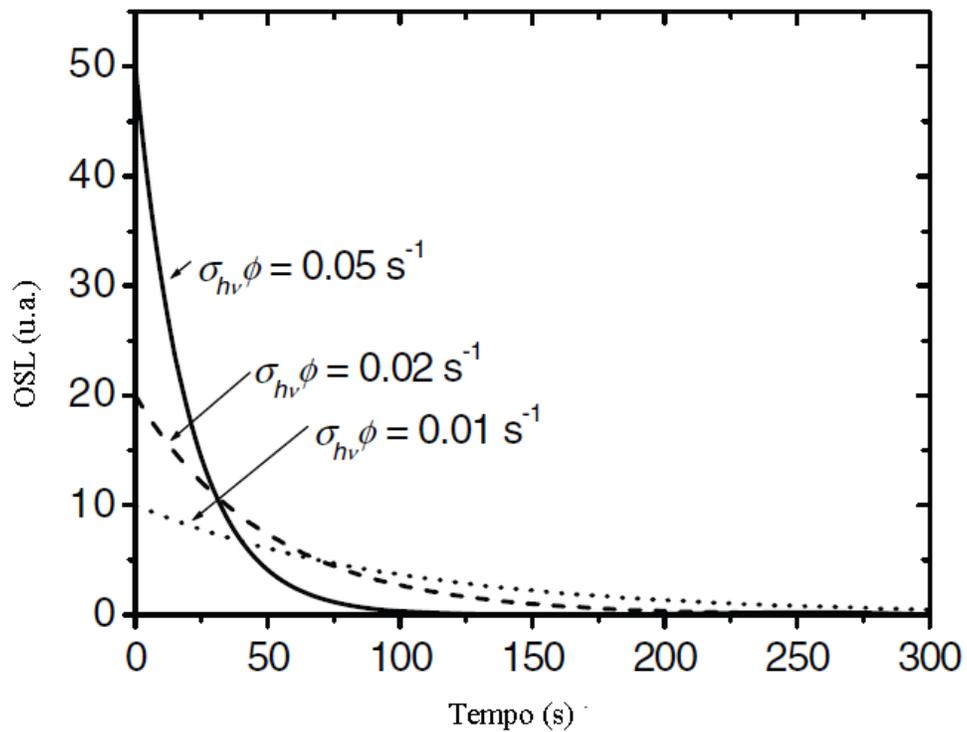
$$I_{OSL}(t) = n_0 \varphi \sigma e^{-\varphi \sigma t} \quad 9$$

A intensidade OSL, portanto, é um decaimento exponencial de primeira ordem, porque a probabilidade de fuga  $p$  é constante e segue a concentração de carga aprisionada. Onde  $n_0$  é o número de elétrons inicialmente presos pela irradiação, e  $t$  é o tempo decorrido durante a estimulação óptica. A integração da equação 9 leva a:

$$\int I_{OSL}(t) dt \propto n_0 \quad 10$$

Onde se conclui que a integral do sinal OSL é proporcional à concentração inicial de carga aprisionada  $n_0$  (ou seja, dose de radiação absorvida) e é independente da potência de estimulação. A intensidade inicial da OSL, por sua vez, é proporcional a  $n_0$  (dose absorvida de radiação) e ao fluxo de fótons  $\varphi$ , ou seja, a potência de estimulação.

O comportamento das curvas OSL mostradas na figura 2.1 ilustra as curvas OSL para  $n_0$  constante, para um fluxo de fótons  $\phi$  tal que a probabilidade  $p = \phi\sigma = 0.05 \text{ s}^{-1}$ , a intensidade OSL inicial é maior e decai mais rapidamente do que uma curva OSL obtida com uma intensidade de estimulação menor  $p = \phi\sigma = 0.01 \text{ s}^{-1}$ . [24]



**Figura 2.1:** Intensidade de OSL versus tempo de estimulação para várias intensidades de luz vários valores de  $\phi_{h\nu}\sigma$ . [24]

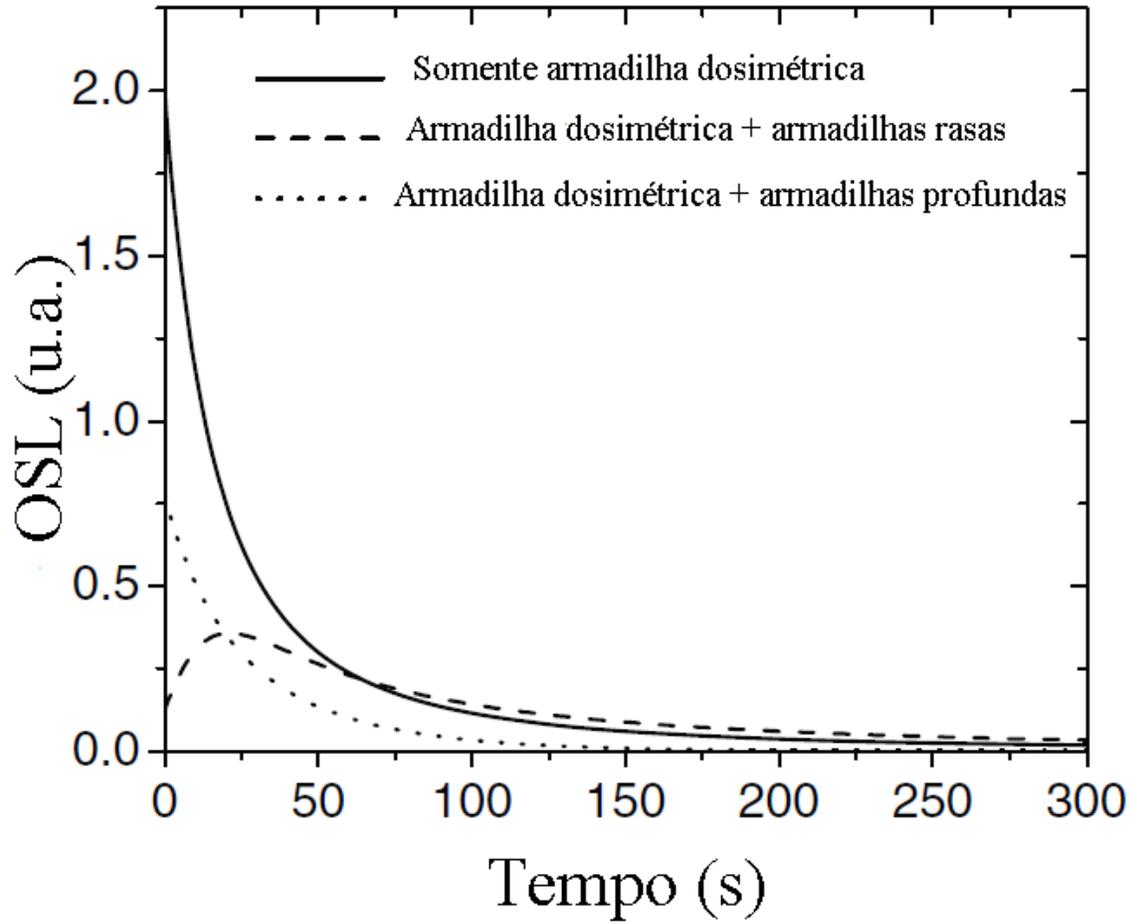
### 2.1.1 Curvas OSL teóricas

Há três tipos de armadilhas de elétrons, representando armadilhas rasas, armadilhas dosimétricas e armadilhas profundas. As armadilhas rasas são níveis de energia localizados perto da borda da banda de condução, no caso de armadilhas de elétrons, ou perto da banda de valência, no caso de armadilhas de buracos. Nesse contexto, perto significa que a diferença de energia entre a armadilha e a banda delocalizada é tal que a probabilidade de escape para cargas presas em armadilhas rasas é significativa, mesmo em temperatura ambiente. As armadilhas rasas geralmente estão associadas a dois fenômenos importantes: a fosforescência observada imediatamente após a irradiação e um aumento inicial na intensidade do sinal OSL após a estimulação.

A fosforescência se deve à recombinação de cargas que escapam das armadilhas rasas imediatamente após o período de irradiação. Para evitar sua influência na leitura OSL, pode ser necessário introduzir um atraso entre a irradiação do dosímetro e a leitura para permitir que o sinal de fosforescência decaia. A fosforescência também pode ser observada imediatamente após a estimulação óptica devido a cargas estimuladas da armadilha dosimétrica e capturadas pela armadilha de superfície, resultando em uma longa "cauda" no sinal OSL.

O aumento inicial da curva OSL está relacionado à competição das armadilhas rasas. No início da leitura da OSL, como resultado, a intensidade geral da OSL é menor do que seria esperado. No entanto, à medida que as armadilhas rasas são preenchidas e o número de cargas capturadas pelas armadilhas rasas é igual ao número de cargas que escapam delas, esse processo se torna menos importante e a intensidade da OSL aumenta. A Figura 2.2 ilustra o efeito das armadilhas rasas e profundas nas curvas OSL.

As armadilhas dosimétricas são as que produzem o sinal de luminescência a ser usado na dosimetria e representam as transições eletrônicas que ocorrem durante a fase de irradiação, em que o processo dominante é a criação de pares elétron-buraco e o preenchimento de armadilhas.[24-26].Os processos descritos acima são ilustrados na Figura 2.2.



**Figura 2.2:** Curvas OSL teóricas para um modelo que contém apenas uma armadilha dosimétrica e um centro de recombinação ou armadilhas rasas ou profundas.[24]

## 2.2 Termoluminescência (TL)

A termoluminescência (TL) é um processo no qual um cristal luminescente emite luz à medida que se aquece após ser exposto à radiação ionizante. O processo é semelhante à OSL, com a diferença de que na TL o processo de estimulação é térmico.

Quando o material é exposto à radiação ionizante, os elétrons são ionizados em direção à banda de valência de condução e deixando buracos na banda de valência, onde permanecem por um curto período de tempo, e acabam ficando presos nas armadilhas. Quando submetidos à estimulação térmica, os elétrons aprisionados adquirem energia suficiente para escapar das armadilhas para a banda de condução. Os elétrons agora podem ser aprisionados novamente ou podem retornar à banda de valência recombinando-se radiativamente. A luz emitida nesse processo é a termoluminescência [27-28]. Para interpretar experimentalmente as curvas, recorre-se a modelos teóricos, tais como os de primeira ordem, segunda ordem e ordem geral. Esses modelos possibilitam a extração de informações acerca das propriedades dos centros de armadilha em materiais termoluminescentes. A escolha do modelo específico está condicionada à complexidade do sistema e à precisão desejada na descrição do comportamento termoluminescente [27-29].

### 2.2.1 Modelo de primeira ordem

Desde sua proposta por Randall e Wilkins, o chamado "modelo de TL de primeira ordem" continua sendo a descrição mais fundamental do processo de TL [29]. O modelo de primeira ordem baseia-se na suposição de que as cargas são estimuladas a partir de centros de aprisionamento com uma taxa proporcional à concentração de cargas aprisionadas  $n$  e à taxa de probabilidade  $p$  [28-29]:

$$\frac{dn}{dt} = -np . \quad 11$$

A distribuição de energia dos elétrons dentro da armadilha será descrita pela distribuição de Boltzmann e, portanto, a probabilidade  $p$  de liberação de um elétron da armadilha é dada pela equação.

$$p = se^{-\frac{E}{kT}} \quad 12$$

Onde  $E$  é a energia de ativação,  $s$  o fator de frequência,  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura. . A taxa de liberação de elétrons da armadilha é:

$$-\frac{dn}{dt} = nse^{-\frac{E}{kT}} \quad 13$$

Randall e Wilkins presumiram que todos os elétrons liberados das armadilhas passam por transições de luminescência termicamente estimulada (TSL), ou seja, não há rearmadilhamento. A intensidade  $I(t)$  depende da taxa de liberação de elétrons das armadilhas e de sua taxa de chegada aos centros de luminescência:

$$I(t) = -C \left( \frac{dn}{dt} \right) = Cns e^{-\frac{E}{kT}} . \quad 14$$

Onde,  $C$  é uma constante relacionada à eficiência da luminescência e definimos a taxa de aquecimento como:

$$\beta = \frac{dT}{dt} . \quad 15$$

A equação (13) passa a ser:

$$\frac{dn}{dT} = - \left( \frac{1}{\beta} \right) ns e^{-\frac{E}{kT}} \quad 16$$

Na integração, obtemos

$$\ln\left(\frac{n}{n_0}\right) = -\int \frac{1}{\beta} s e^{\frac{-E}{kT}} dT \quad 17$$

Onde  $n_0$  é o número de elétrons nas armadilhas no tempo  $t_0$  e temperatura  $T$ . Substituindo  $n$  na equação, conseguimos:

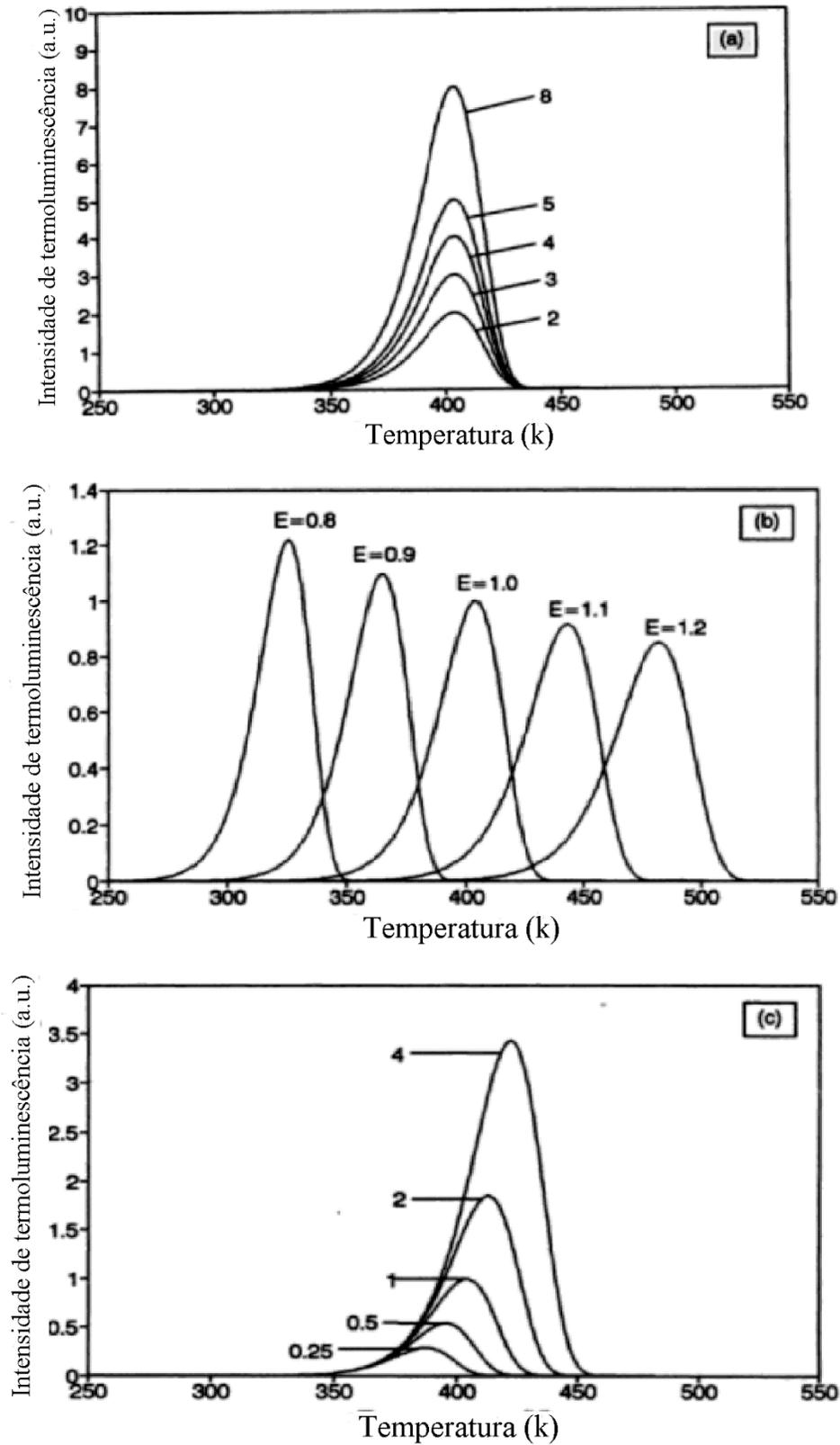
$$I(T) = n_0 s e^{\frac{-E}{kT}} \exp\left(\frac{-s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\frac{-E}{k\theta}} d\theta\right), \quad 18$$

onde  $n_0$  são os valores iniciais de  $n$  em  $t_0$ , e  $\theta$  é uma variável fictícia que representa a temperatura. As propriedades dessa função são descritas agora e nós a observamos na Figura 2.3 para variações com  $n_0$ , para  $E$ , e  $\beta$  constantes (a); variações com  $E$  para  $n_0$  e  $\beta$  constantes (b); e variações com  $\beta$  para  $E$  e  $n_0$  constantes (c).

As propriedades dessa função são ilustradas na Fig. 2.3(a), a taxa de aquecimento é fixada em  $1.0 \text{ k/s}$ ,  $10^{12} \text{ s}^{-1}$  e  $E$  é  $1 \text{ eV}$ . A altura do pico varia com  $n_0$ . Esse parâmetro muda de 2 para 8 unidades arbitrárias (a.u.). Observe que a posição do pico é fixa, enquanto a altura do pico aumenta com  $n_0$ . Essa é uma propriedade importante de todas as curvas TL de primeira ordem.

Outra propriedade característica é a assimetria do pico, sendo mais largo no lado de baixa temperatura do que no lado de alta temperatura. Na Fig. 2.3(b)  $n_0$  é fixado em 1,0 e  $E$  varia de  $0.8 \text{ eV}$  a  $1.2 \text{ eV}$ . Observamos um deslocamento do pico em direção a temperaturas mais altas, juntamente com uma diminuição da largura, mantendo a área constante à medida que  $E$  aumenta.

Na Fig. 2.3(c) observamos a variação na forma e na posição do pico em função da taxa de aquecimento  $\beta$ . À medida que  $\beta$  aumenta (de  $0.25$  a  $4.0 \text{ k/s}$ ), o pico se desloca para temperaturas mais altas e o tamanho do pico aumenta. Observe que a área do pico é escalonada com  $\beta$ , mas se for plotada como uma função do tempo, a área permanecerá a mesma à medida que a taxa de aquecimento for alterada[27].



**Figura 2.3:** Propriedades da equação TL de primeira ordem de Randall Wilkins, variação com a)  $n_0$ , b)  $E$  e c)  $\beta$ . [27]

### **2.3 Radioluminescência (RL)**

A radioluminescência (RL) é um fenômeno no qual um material emite luz quando é exposto a radiação ionizante, como partículas alfa, partículas beta ou radiação gama. A interação da radiação com a matéria envolve dois processos principais: a penetração na substância e a deposição de energia, sendo este último particularmente relevante na área da Física Médica [2]. Os processos mais comuns durante essa interação são a ionização e a excitação de átomos, resultando na transferência de energia para o meio [25,27].

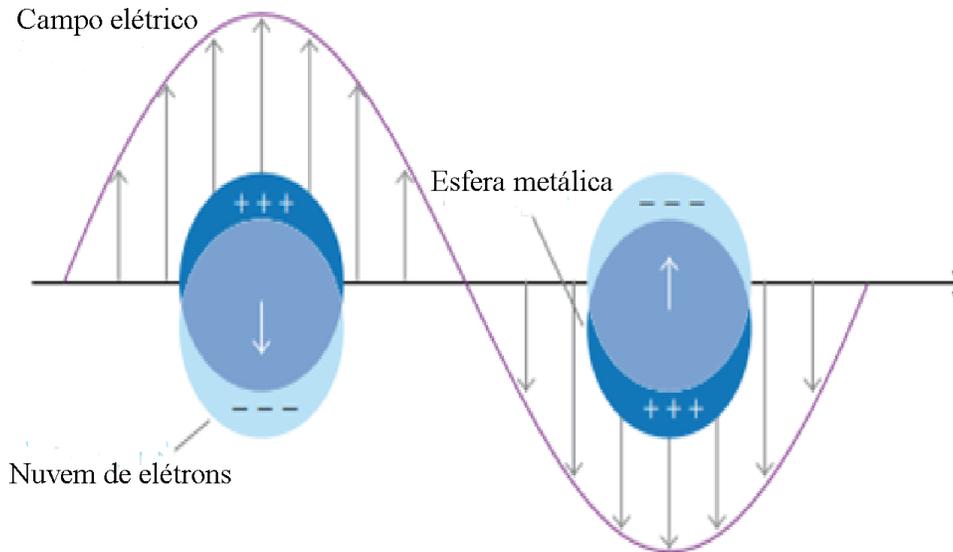
A radioluminescência (RL) é produzida de maneira similar a OSL e a TL, mas o processo de emissão é imediato, ou seja, uma rápida recombinação de pares elétron-buraco durante a irradiação. A intensidade da RL é proporcional à taxa de criação de pares elétron-buraco e, portanto, pode ser usada para determinar a taxa de dose. Entretanto, a intensidade da RL também é afetada pela dinâmica complexa do preenchimento de armadilhas no cristal, já que o armadilhamento é um processo concorrente da recombinação [29].

A intensidade da luz emitida está diretamente relacionada à taxa de dose de radiação absorvida pelo material. Por outro lado, os pares elétron-buraco que não se recombinam ficam presos em vários estados metaestáveis no material, resultando em armazenamento de energia. Esses estados metaestáveis são denominados armadilhas ou centros de recombinação, dependendo se é um elétron ou um buraco está preso neles [25]. A presença desses estados de energia dentro da banda proibida é atribuída a defeitos que rompem a simetria da estrutura cristalina. Esses defeitos podem decorrer de impurezas já presentes no redutor, de outros defeitos pontuais ou ainda serem gerados pela própria ação da radiação. Em ambos os cenários, as cargas (elétrons ou buracos) ficam localizadas em pontos específicos da estrutura, resultando no armazenamento de parte da energia absorvida pela radiação na amostra. Cada carga pode passar por vários ciclos de captura e liberação em um centro ou armadilha até alcançar estabilidade.

Em geral, a luz emitida durante o processo de recombinação apresenta espectros bem definidos. Na maioria dos materiais dopados, esses espectros coincidem com os espectros de emissão do dopante. Isso não necessariamente significa que os átomos do dopante atuam como centros de recombinação, mas sim que, por meio de algum processo de transferência de energia, eles direcionam radiativamente a energia liberada no processo de recombinação [27].

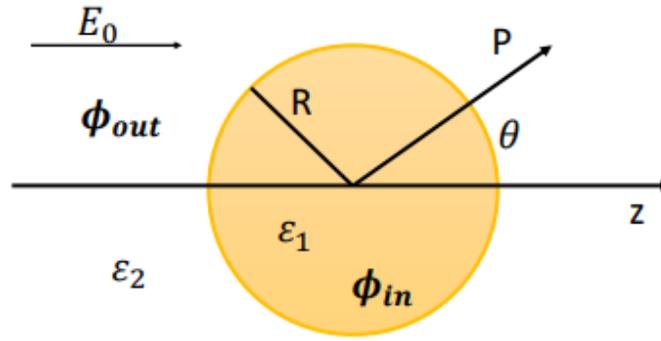
## **2.4 Ressonância de plasmônica**

A banda de ressonância plasmônica é causada pela oscilação coletiva de elétrons livres na superfície da partícula metálica devido à interação com o campo elétrico da luz [20-22]. Como o tamanho das nanopartículas metálicas é muito menor que o comprimento de onda da luz, conforme um campo de luz passa por uma partícula, os elétrons livres em sua superfície sofrerão uma ação de campo elétrico da onda transiente, para a qual, se direcionará na direção oposta ao campo elétrico pelo qual são submetidos. Desta forma, conforme a onda percorre a partícula, o campo elétrico inverte sua direção, causando um movimento oscilatório dos elétrons livres da nanopartícula metálica, oscilação esta que é responsável por absorver ou espalhar a luz incidente, resultando no fenômeno de ressonância plasmônica mostrado na Figura 2.4 [19-22]



**Figura 2.4:** Processo de ressonância plasmônica resultante das oscilações coletivas de elétrons em resposta a um campo elétrico externo[20].

Para descrever as propriedades ópticas das nanopartículas que permitem analisar a interação com o campo eletromagnético a aproximação quase estática pode ser utilizada, desde que o tamanho das nanopartículas seja sempre muito menor do que o comprimento de onda da luz. Nessa aproximação, considera-se apenas o termo estático do campo eletromagnético produzido por um dipolo oscilante e assume um campo uniforme no interior da nanopartícula, é conhecida como aproximação de dipolo quase-estático. Essa abordagem é frequentemente adotada quando se estuda as propriedades ópticas de nanopartículas com dimensões menores que 100nm.[30]



**Figura 2.5:** Esfera homogênea em um campo eletrostático[30]

Primeiramente, consideramos um meio circundante isotrópico e não absorvente com constante dielétrica  $\epsilon_2$ . Uma esfera homogênea de raio  $R$  com constante dielétrica  $\epsilon_1$  está localizada com um campo elétrico estático uniforme  $E = E_0$  conforme mostrado na figura 2.5. O campo inicialmente uniforme será distorcido pela esfera e os campos elétricos dentro e fora da esfera ( $E_{int}$  e  $E_{out}$ ) são derivados dos potenciais escalares  $\phi_{int}$  e  $\phi_{out}$ . Com essa abordagem, os potenciais são dados pelas equações de Laplace para uma esfera. Então, usando as condições de contorno apropriadas temos. [30-31]

$$\phi_{int} = -\frac{3\epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} E_0 r \cos(\theta) \quad 19$$

$$\phi_{out} = -E_0 r \cos(\theta) + E_0 R^3 \frac{\cos(\theta)}{r^2} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \quad 20$$

Onde  $\theta$  é o ângulo entre o vetor de posição  $r$  no ponto P e o eixo Z. O potencial  $\phi_{out}$  descreve a sobreposição do campo aplicado e o de um dipolo localizado no centro de uma nanopartícula, de modo que podemos determinar a polarizabilidade. Reescrevemos o  $\phi_{out}$  introduzindo o momento de dipolo P da seguinte forma:

$$\phi_{out} = -E_0 r \cos(\theta) + \frac{P \cdot r}{4\pi\epsilon_0\epsilon_2 r^3} \quad 21$$

Onde  $\mathbf{P}$  é:

$$\mathbf{P} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_2R^3 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} E_0 \quad 22$$

Portanto, vemos que o campo elétrico elétrico gera um momento de dipolo dentro da esfera, cuja magnitude é proporcional a intensidade do campo elétrico  $|E_0|$ . A partir da definição do momento de dipolo:

$$P = \varepsilon_0\varepsilon_2\alpha E_0 \quad 23$$

Temos a expressão para a polarizabilidade  $\alpha$ :

$$\alpha = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \quad 24$$

Esse é um efeito importante pois os modos ressonantes podem ser observados partículas constituídas de materiais com permissividade negativa, como prata e ouro. é conhecida como condição de Frölich e ocorre quando o valor de  $\varepsilon_1 = 2\varepsilon_2$ . Além disso, nesse caso, o valor da polarizabilidade aumenta significativamente, o que resulta em um aumento no momento de dipolo  $P$ , e por conseguinte, na intensidade  $\phi_{out}$ . A distribuição do campo elétrico é calculada a partir dos potenciais das equações 19 e 20.

$$E_{int} = \frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} E_0 \quad 25$$

$$E_{out} = E_0 + \frac{3r(\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}) - \mathbf{p}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_2} \frac{1}{r^3} \quad 26$$

Observa-se que a ressonância  $\alpha$  também mostra um aprimoramento do campo  $E_{out}$  pois este está diretamente relacionado ao momento dipolo. Esse aprimoramento do campo de ressonância é amplamente utilizado em várias aplicações que envolvem o uso de nanopartículas. Um efeito significativo do aumento do valor de polarizabilidade ( $\alpha$ ) na condição de ressonância é a melhoria na eficiência de dispersão e absorve a luz pelas

nanopartículas. Essa melhoria pode ser avaliada através do cálculo dos coeficientes de absorção  $\sigma_{abs}$  e o coeficiente de dispersão  $\sigma_{sca}$ . Essas expressões são [30-32]:

$$\sigma_{abs} = k \operatorname{Im}(\alpha) = 4\pi k R^3 \operatorname{Im}\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}\right) \quad 27$$

$$\sigma_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi}{3} k^4 R^6 \left| \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \right|^2 \quad 28$$

Onde  $k$  é o vetor de onda e  $R$  é o raio da nanosfera. Além dessas variáveis, a seção transversal de extinção  $\sigma_{ext}$  é usada, e representa a atenuação de uma onda eletromagnética por espalhamento e absorção à medida que ela passa por um meio. A seção transversal de extinção é definida como:

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{sca} \quad 29$$

$$\sigma_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \varepsilon_2^{\frac{3}{2}}}{\lambda} \frac{\varepsilon_2''}{(\varepsilon_1' + 2\varepsilon_2)^2 + \varepsilon_1''^2} \quad 30$$

Na equação anterior,  $\varepsilon_2$  representa a constante dielétrica do meio e  $\varepsilon_1 = \varepsilon_1' + i\varepsilon_1''$  é a constante dielétrica complexa do metal. Como resultado, a condição de ressonância é dependente do tamanho para esse tipo de nanopartícula esférica. Isso ocorre porque a distribuição da carga da superfície leva a diferentes forças de campo elétrico dentro da nanopartícula [30-32].

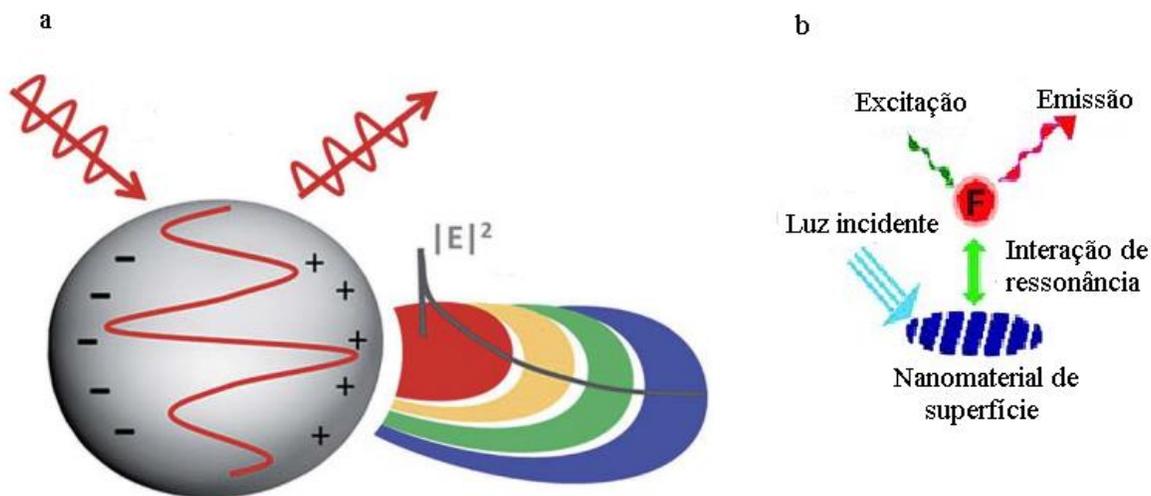
### 2.4.1 Luminescência acoplada aos plásmons

A luminescência acoplada a plásmons é a interação de elétrons plasmônicos com centros luminescentes, levando a um aumento na intensidade da luminescência. Geralmente, quando o tamanho das nanopartículas aumenta, a abordagem quase estática não funciona mais, porque o campo eletromagnético não consegue polarizar as cargas dentro das nanopartículas de forma homogênea [30]. A solução para esse problema emergente é conhecida como teoria de Mie. Essa teoria é a solução para o problema de dispersão e absorção da radiação eletromagnética por uma esfera para estudar várias propriedades óticas, incluindo a condição ideal para obter o aprimoramento do campo elétrico em nanopartículas. [30-31]

O aprimoramento da luminescência acoplada aos plásmons pode ocorrer de duas maneiras: Primeiro é quando a luz incidente interage fortemente com as nanopartículas de prata, os campos de luz elétrica são direcionados para as nanopartículas, os plásmons de superfície são excitados e começam a ressoar. Esse campo elétrico também cria uma separação de carga, que pode ser vista na Figura 2.6 a, que então forma uma oscilação dipolar na mesma direção do campo elétrico da luz. A intensidade da banda de ressonância plasmônica e o comprimento de onda dependem das propriedades da partícula, incluindo a forma, a estrutura, o tipo de metal, o tamanho e o material dielétrico que envolve o meio, que pode incluir o ar [20,33-34]. Assim, quando a nanopartícula é submetida a um comprimento de onda ressonante, a partícula tem sua seção de choque óptica muito maior que sua seção de choque física. Portanto, as nanopartículas podem aumentar os campos elétricos locais em seu entorno, aumentando assim a excitação dos centros luminescentes próximos à superfície das nanopartículas e aumentando a luminescência [17,33].

A emissão acoplada aos plásmons mostrou que os fluoróforos de estado excitado podem sofrer interações de campo próximo com a superfície do metal para criar plásmons de superfície que, por sua vez, irradiam [31]. Então a segunda forma de aprimoramento está relacionada à indução ou à criação de plásmons pelo luminóforo, devido a uma rápida transferência de energia dos centros luminescentes para os plásmons, enquanto irradiam a energia recebida para o campo distante (Figura 2.6b). Essa transferência de energia eficiente resulta em um aumento no rendimento quântico do fluoróforo. Esse conceito foi descrito por vários autores, para pares doador-aceitador e transferência Forster, em que eles mostraram

que a rápida transferência de energia de um doador para um aceitador resulta em um aumento do rendimento quântico geral do sistema se o aceitador apresentar um rendimento quântico maior do que o doador.[34]



**Figura 2. 6:** Esquema de criação de plasmon. A) mecanismo 1. b) mecanismo 2.

A taxa de transferência de energia de um doador para um aceitador é dada por [34-35]:

$$k_T = \frac{1}{\tau_0} \left( \frac{R_0}{r} \right)^6 \quad 31$$

Onde  $\tau_0$  representa o tempo de vida do doador na ausência do aceitador,  $r$  é a distância entre o doador e o receptor, e  $R_0$  é a distância de Forster na qual a transferência de energia por ressonância é de 50%. O rendimento quântico  $Q_0$  e a vida útil  $\tau_0$  do doador na ausência de metal são dados por:

$$Q_0 = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr}} \quad 32$$

$$\tau_0 = \frac{1}{\Gamma + k_{nr}} \quad 33$$

em que  $\Gamma$  é a taxa de decaimento intrínseca e  $k_{nr}$  é a taxa de decaimento não radiativa na ausência de metal. A eficiência da transferência de energia para os plásmons é dada por:

$$E = \frac{k_T}{\Gamma + k_{nr} + k_T} \quad 34$$

Agora, considere a intensidade total de emissão  $I_T$  devido ao fluoróforo  $I_F$  e ao plasmon radiante  $I_P$ . A intensidade total é dada por:

$$I_T = I_F + I_P \quad 35$$

$$I_T = K\varepsilon_F Q_0(1 - E) + K\varepsilon_F Q_S \quad 36$$

em que  $Q_S$  é o rendimento quântico de dispersão,  $\varepsilon_F$  é o coeficiente de absorção do fluoróforo e  $K$  é uma constante do instrumento. Nesta equação presumimos que os plásmons não são diretamente excitados ou, se forem diretamente excitados, a luz é removida por um filtro que não transmite os comprimentos de onda incidentes. À medida que a eficiência de transferência se aproxima de 100%, a intensidade total torna-se

$$I_T = K\varepsilon_F Q_S \quad 37$$

Essas expressões fornecem uma base para prever o aumento da intensidade devido à emissão aprimorada para um fluoróforo próximo a uma superfície metálica. Entretanto, os mecanismos que originam os aprimoramentos da luminescência ainda estão em debate [36].

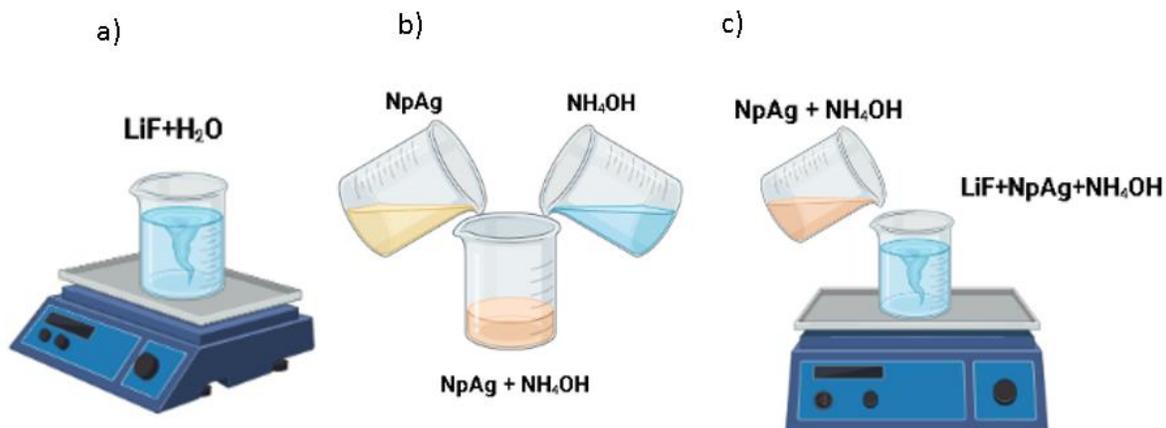
### 3. Materiais e métodos

#### 3.1 Síntese de nanopartículas de prata pelo método de redução

As nanopartículas de prata foram preparadas com 100 mL de uma solução aquosa de nitrato de prata ( $AgNO_3$ , CennaBras, pureza de 99.8%) em uma concentração de 2 mmol/L e álcool polivinílico (PVA, Vetec química) a uma concentração de 1,25 g/L. A mistura foi agitada vigorosamente por 10 minutos. Em seguida, preparou-se 100 mL de uma solução aquosa de hidrato de boro de sódio ( $NaBH_4$ , Vetec química, pureza de 95%) em uma concentração de 4 mmol/L. A solução de  $AgNO_3 + PVA$  foi então adicionada à solução de  $NaBH_4$ , mantendo-se o sistema sob agitação vigorosa por 6 horas, resultando em uma solução final de cor amarela. A presença das nanopartículas de prata foi confirmada por espectroscopia UV-visível (espectrômetro UV-v modelo Ultrospec 2100pro), que revelou uma banda de absorção em 400 nm.

#### 3.2 Síntese de compósitos LiF/Ag

Para a preparação do nanocompósito de LiF/Ag, dissolveu-se 100 mg de fluoreto de lítio (LiF, Exodo científica, pureza de 99.5%) em 2 mL de água (Figura 3.1 (a)). Em seguida, adicionou-se hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ , Ecibra, pureza de 99.9%) a uma dispersão coloidal de prata na proporção de 1:20 v/v (Figura 3.1 (b)). Posteriormente, a dispersão coloidal de nanopartículas de prata (NpAg) foi adicionada à solução aquosa de LiF, conforme ilustrado na Figura 3.1(c), utilizando o LiF como matriz para as nanopartículas de prata. Foram preparadas amostras com volumes diferentes de nanopartículas de prata: 2, 4, 6, 10 e 14 mL. Além disso, uma amostra controle foi preparada sem adição de nanopartículas de prata. As amostras foram secas no forno a vácuo a 250°C (Laborglas, Diaphragm Vacuum Pump). Posteriormente foram calcinadas a 800°C por 120 minutos para conseguir uma maior sensibilidade dosimétrica (forno, EDG equipamentos 3000). Todas as amostras foram feitas em triplicata.



**Figura 3.1:** Sínteses de compósitos LiF/Ag. a) Preparação de  $\text{LiF} + \text{H}_2\text{O}$ . b) Preparação de  $\text{NpAg} + \text{NH}_4\text{OH}$ . c) Preparação de  $\text{LiF} + \text{NpAg}$

### 3.3 Técnicas de caracterização

#### 3.3.1 Difração de raios X (XRD)

As difrações de raios X em pó foram coletadas usando um difratômetro SIEMENS D5005, que usou um cátodo de cobre e um monocromador de grafite para selecionar a região de emissão  $K\alpha_1$  do cobre, com um comprimento de onda de  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ . A fonte foi operada em um potencial de 40 kV e uma corrente de 40 mA. Os padrões de raios X foram obtidos em uma faixa de  $2\theta = 20^\circ - 90^\circ$  com um intervalo de  $0,2^\circ/\text{s}$ .

### **3.3.2 Reflectância**

Os espectros de reflexão foram registrados pelo detector Ocean Optics LS-1 modelo USB 2000 e foi usada uma fonte de luz halógena de tungstênio LS-1. O detector é conectado por meio de um cabo de fibra a um suporte de amostra, que, por sua vez, é conectado por meio de uma conexão USB a um computador com o software Spectra Suite. Os espectros foram coletados na região entre 200 nm e 900 nm.

### **3.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)**

A morfologia e o tamanho das amostras foram analisados com um microscópio eletrônico de transmissão (TEM) JEOL-JEM-100 CXII. As amostras foram preparadas em uma concentração de 1:10 de amostra e água e, em seguida, foram gotejadas em uma grade de cobre revestida com um polímero e submetidas a um processo de secagem em temperatura ambiente por aproximadamente 2 horas.

### **3.3.4 Termoluminescência (TL)**

A termoluminescência foi medida com um leitor portátil Harshaw modelo 3500 TL pertencente ao Centro de Instrumentação, Dosimetria e Radioproteção (CIDRA) do Departamento de Física. A taxa de aquecimento é de 5°C/s e a faixa de temperatura é de 0 a 400°C .

Para estudar as propriedades TL dos nanocompósitos de LiF/Ag, uma massa de 10 mg foi usada e encapsulada, em seguida, irradiada usando uma fonte de raios X de 48kVp com uma dose de 1 Gy. As medições de TL foram realizadas imediatamente após a irradiação.

### **3.3.5 Luminescência opticamente estimulada (OSL)**

A Luminescência Opticamente Estimulada foi obtida usando um leitor OSL. As amostras foram excitadas com um LED azul com emissão em 470 nm. O sistema detector consiste em um tubo fotomultiplicador e um filtro U340. Os nanocompósitos em pó foram colocados em cápsulas de 1,0 x 0,5 cm, com distância da fonte à amostra de 5 cm, e irradiados no ar por meio de um tubo de raios X, operando a 48kVp do Departamento de Física. As medições de TL foram realizadas imediatamente após a irradiação.

### **3.3.6 Radioluminescência**

As medições de radioluminescência (RL) foram realizadas no laboratório de ressonância magnética do departamento de física da FFCLRP, com um tubo de raios X Magnum, Moxtek modelo TUB00045-1, operando a 48 kVp e 0,2 mA. A luz emitida foi coletada usando um espectrômetro ocean optics (USB4000) acoplado a uma fibra óptica, conectado a um computador usando o software Spectra Suite. Para estudar as propriedades de radioluminescência, foram usadas amostras de pó com uma massa de 10 mg.

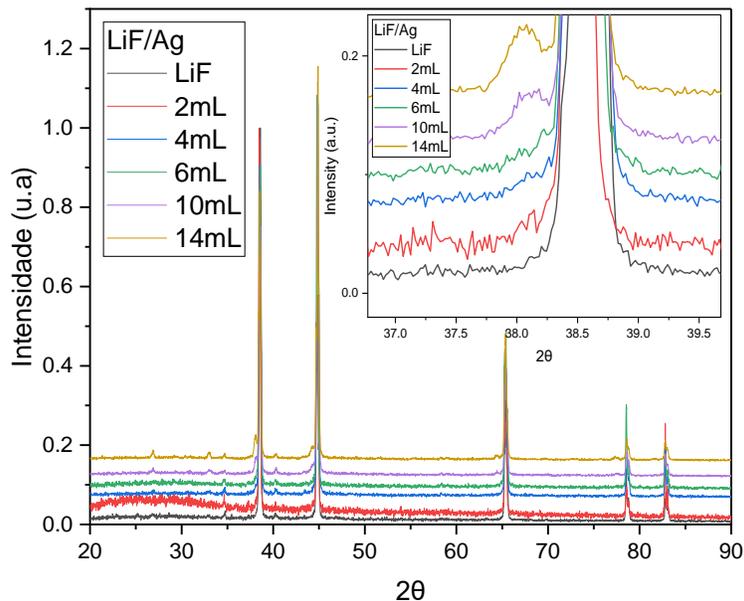
## 4. Caracterização e estudo das propriedades dosimétricas do LiF /Ag

### 4.1 Difração de raios X (XRD)

O padrão de difração de raios-X (XRD) dos nanocompósitos de LiF/Ag para diferentes volumes de nanopartículas de prata é mostrado na Fig. 4.1. Os difractogramas exibem picos nos ângulos de  $2\theta = 38.7^\circ, 44.9^\circ, 65.5^\circ, 78.3^\circ$  e  $82.9^\circ$ , correspondentes aos planos cristalinos (1 1 1), (2 0 0), (2 0 2), (3 1 1) e (2 2 2), respectivamente [37-38]. Esses valores são consistentes com a estrutura cubica CCC do LiF, conforme relatado na literatura[39].

A Figura 4.1 insert revela o aparecimento de picos em torno de  $2\theta = 38.1^\circ$ . Para  $2\theta = 38.1$  as amostras LiF 4mlNpAg, LiF 6mlNpAg, LiF 10mlNpAg e LiF 14mlNpAg mostram pequenos pios em  $2\theta = 38.26, 38.22, 38.14$  e  $38.02$ . No entanto, a medida que o volume das nanopartículas de prata é aumentado, como visto nas amostras com 10mL e 14mL de nanopartículas de prata, surge um pequeno pico em torno a  $38.1^\circ$ . A presença desses picos indica a existência de prata.

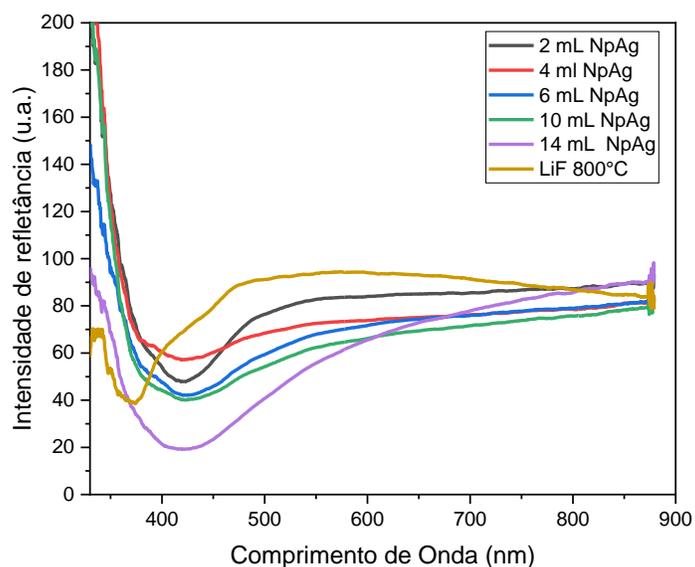
Por outro lado, para as amostras com 4, 6, 10 e 14 mL de NpAg, os picos têm um leve deslocamento para  $2\theta = 38.26, 38.22, 38.14$  e  $38.02$  indicando um aumento na distância interplanar da prata  $d=0,28, 0,30, 0,35$  e  $0,48$  nm, porque há uma densidade plana maior [39]. Também é possível observar em torno de  $2\theta = 38^\circ$  que a largura dos picos aumenta à medida que aumenta-se o volume de NpAg usado na síntese. Esses efeitos de alargamento do pico podem estar associados à diminuição do grau de cristalinidade em função da concentração de Ag. Outras explicações também podem ser dadas em termos de defeitos de rede presentes nas amostras de LiF/Ag, que causam o alargamento dos picos de XRD devido à calcinação à  $800^\circ\text{C}$  [40].



**Figura 4.1:** Espectros de difração de raios do nanocompósito de LiF/Ag para todos os volumes de nanopartículas de prata. Insert, Destaque do pico em  $2\theta = 38^\circ$ .

## 4.2 Refletância

Os espectros de refletância do LiF/Ag para volumes de 2, 4, 6, 10 e 14 ml de nanopartículas de prata são mostrados na Figura 4.2. Para o LiF puro, observa-se uma banda de refletância em torno de 365 nm. Essa banda é característica dos haletos alcalinos devido à banda de absorção dos centros F na região visível [41]. Uma banda de refletância em torno de 419 nm é observada nas amostras com AgNps, possivelmente associada à banda plasmônica das nanopartículas de prata. É notável que os picos mantêm o mesmo padrão para todos os volumes, sem deslocamento. Assim, o espectro de refletância indica que as nanopartículas de prata estão dispersas e são estáveis na matriz de LiF [17,42]



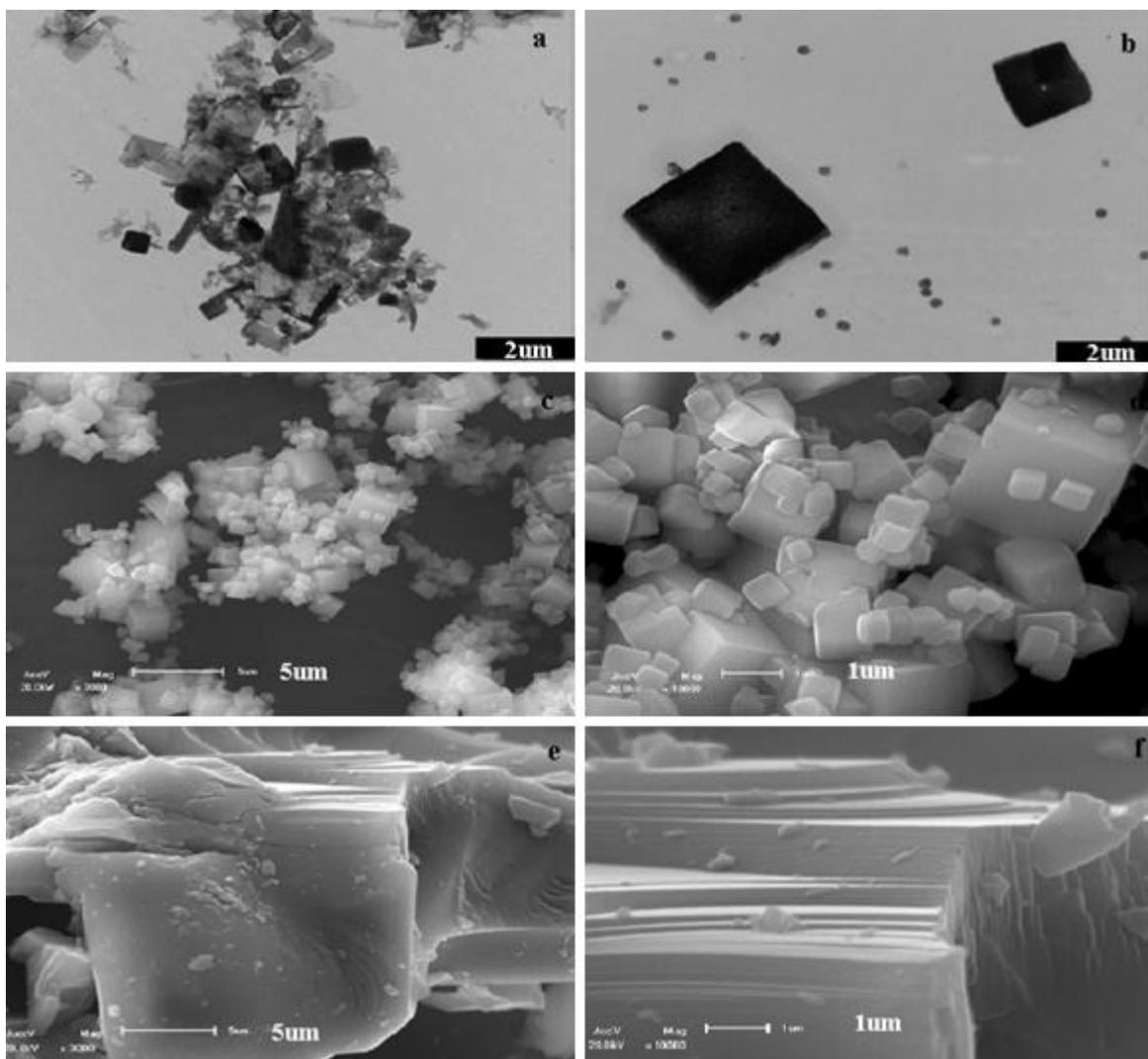
**Figura 4.2:** Espectro de refletância do nanocompósito de LiF/Ag.

### 4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Varredura (MEV)

A figura 4.3a) mostra os cristais de LiF sem a adição das nanopartículas de prata. É possível observar que os cristais de LiF possuem uma forma cúbica e apresentam um tamanho médio de aproximadamente 400 nm. Além disso, ao realizar a calcinação dos cristais a uma temperatura de 800°C, constatou-se que a morfologia dos cristais de LiF se mantém cúbica, sem sofrer alterações estruturais significativas. Por outro lado, é perceptível uma aglomeração dos cristais durante o processo.

A Figura 4.3b) mostra os cristais de LiF com a presença das nanopartículas de prata em um volume de 6 mL. Observa-se que as nanopartículas de prata estão dispersas e mantêm a estabilidade coloidal na matriz de LiF, conforme evidenciado pela refletância. As nanopartículas de prata apresentam uma forma esférica com um tamanho médio de 120 nm, e permanecem estáveis após interagirem com o cristal. Por outro lado, os cristais de LiF possuem um tamanho médio de 1 a 2  $\mu\text{m}$ . Assim, as técnicas de caracterização morfológica,

como difração de raios X (XDR), refletância e espectroscopia eletrônica de transmissão (MET), indicam uma boa formação e estruturação dos nanocompósitos.

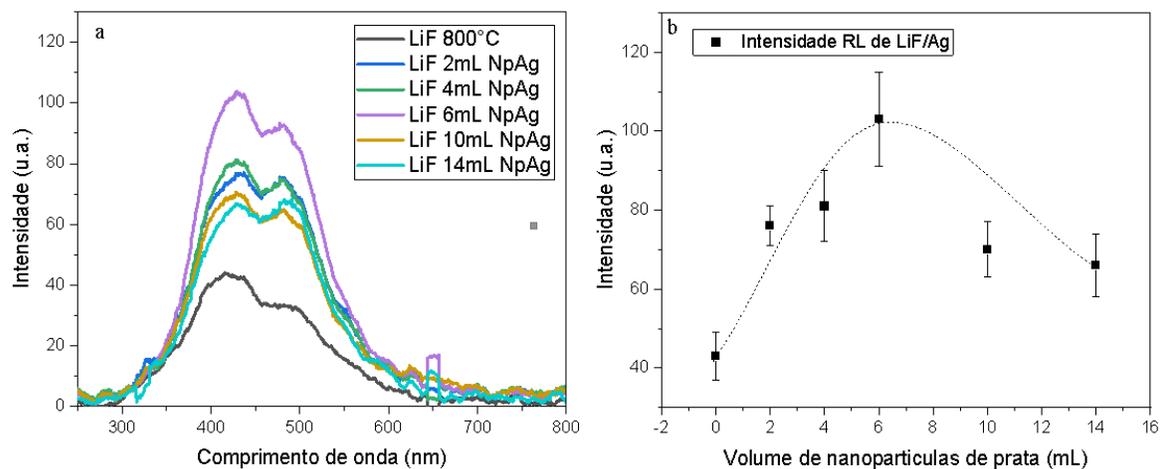


**Figura 4.3:** Imagens MET a) cristais de LiF puro calcinados a 800°C e b) LiF com de 6 mL de NpAg calcinado a 800°C. Imagens de MEV do LiF puro (não calcinado) (c) e (d). Imagens MEV de LiF calcinado à 800 oC. Imagens de MEV do LiF com ampliação de 10kX e) Pra Lif puro e f) Pra LiF calcinado à 800°C.

Para uma melhor visualização do efeito da calcinação nos cristais de LiF, eles foram analisados por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 4.3 c) mostra o LiF sem nenhum tratamento, a Figura 4.3 d) com ampliação de 10kX mostra a formação clara de cristais de LiF que são perfeitamente cúbicos com tamanhos entre 0,6 e 3,3  $\mu\text{m}$ . A Figura 4.4 e) mostra o LiF calcinado a 800°C, mostrando que o cristal de LiF está se aglomerando e coalescendo, conforme observado nas imagens de TEM. A Figura 4.4 f) mostra uma ampliação de 10kX mostrando claramente que os cristais de LiF estão coalescendo devido à calcinação.

## 4.4 Radioluminescência

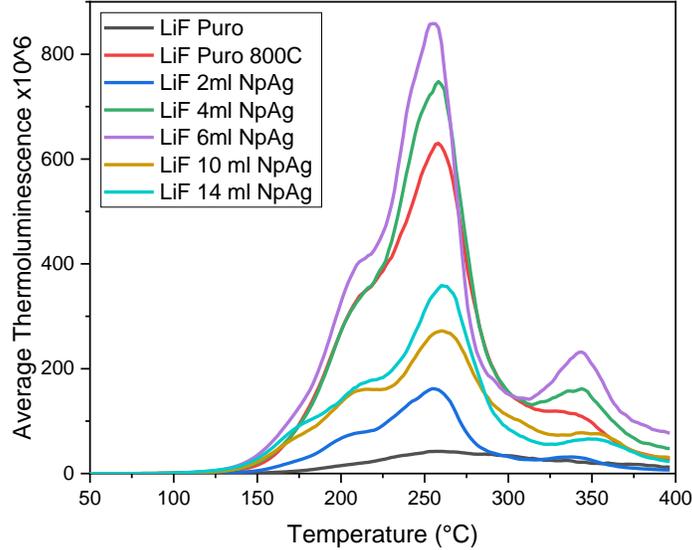
Os espectros de radioluminescência (RL) das amostras em pó dos nanocompósitos LiF/Ag foram obtidos para revelar a existência do centro luminescente e a competição com o aprisionamento de elétrons nas armadilhas. Os espectros de radioluminescência revelam dois picos em 427 e 480 nm para a amostra de LiF 800 °C. Esses picos podem ser atribuídos aos centros F e aos defeitos intrínsecos do cristal de LiF [25,43]. Para as amostras com nanopartículas de prata, é possível observar que as amostras de LiF com 2, 4 e 6 mL de NpAg apresentam uma maior intensidade de radioluminescência. Para uma melhor observação desse comportamento, a Figura 4.4 b) mostra a intensidade máxima da radioluminescência em função do volume de nanopartículas de prata para o pico em torno de 420 nm. Observa-se que, à medida que aumentamos o volume NpAg, a intensidade da radioluminescência aumenta até a amostra de 6 mL de NpAg e depois diminui para as amostras de 10 e 14 mL de NpAg. O aumento pode estar relacionado a dois fatores: o primeiro pode ser devido ao acoplamento dos centros luminescentes com a ressonância plasmônica das nanopartículas de prata, pois a banda luminescente está dentro da banda de ressonância plasmônica. O segundo pode ser devido à criação de defeitos intrínsecos pelo aumento dos centros de recombinação de elétrons e buracos e centros luminescentes. O fato de que os espectros RL são idênticos, apenas mais intensos, pode ser um indicio de que o aumento da radioluminescência é causado pela emissão acoplada aos plásmons (mecanismo 2) [34].



**Figura 4. 4:** a) Espectros de radioluminescência de LiF 800°C e nanocompósitos de LiF/Ag. b) Comportamento da intensidade de radioluminescência em função de volume de nanopartículas de prata para o pico em torno de 427nm.

## 4.5 Termoluminescência

Os espectros de termoluminescência TL das amostras em pó dos nanocompósitos LiF/Ag foram estudados em relação à variação dos volumes de nanopartículas de prata. Para estudar as propriedades TL dos nanocompósitos de LiF/Ag, uma massa de 10 mg foi usada e encapsulada em pastilhas e, em seguida, irradiada usando uma fonte de raios X (48 kVp) com uma dose de 1 Gy. A Figura 4.5 mostra as curvas TL das amostras de nanocompósitos de LiF/Ag com volumes de 2, 4, 6, 10 e 14 mL de nanopartículas de prata, obtidas a uma taxa de aquecimento de 5 °C/s.



**Figura 4. 5:** Curvas TL de amostras de LiF com diferentes volumes de NpAg irradiados com 1 Gy com uma massa de 10mg.

A TL do LiF puro foi amplamente estudada, com 5 picos característicos nas curvas TL e com o pico principal em torno de 200°C [43-46]. Na figura 4.5 observa-se uma baixa intensidade TL para o LiF sem nenhum tratamento térmico. Porém, quando calcinado a 800°C por duas horas, sua intensidade aumenta significativamente. Esse aumento da intensidade TL após a calcinação pode estar associada ao aumento do tamanho dos cristais/grão de LiF, como apontado pelas imagens de MEV. Os picos em 212, 254 e 338 °C observados na amostra calcinada mostram que a matriz de LiF tem mais de um tipo de armadilha porque há mais de um pico na curva TL. O pico a 254°C indica que há um número maior de portadores de carga presos nesse tipo de armadilha. Portanto, a intensidade do pico está relacionada tanto ao número de portadores de carga presos quanto ao número de defeitos no material. Finalmente podem ser entendidos como defeitos/armadilhas intrínsecas na estrutura das amostras produzidas [46]. A adição de nanopartículas de prata não criou nenhuma armadilha diferente, considerando que a curva de termoluminescência é exatamente a mesma, diferenciando-se apenas na intensidade. Então as nanopartículas de prata não criaram novas armadilhas.

## **4.6 Luminescência opticamente estimulada (OSL)**

As curvas OSL das amostras em pó de nanocompósitos LiF/Ag serão apresentadas nesta seção a fim de apresentar as respostas de OSL em relação ao tratamento térmico, ao tempo de calcinação e ao volume de nanopartículas de prata.

Para o estudo das propriedades dosimétricas OSL, foram utilizadas amostras em pó colocadas em capsulas (10 mg), para depois serem irradiadas com a fonte de raios X de 48 kVp.

### **4.6.1 Efeitos do tratamento térmico do nanocompósitos LiF/Ag**

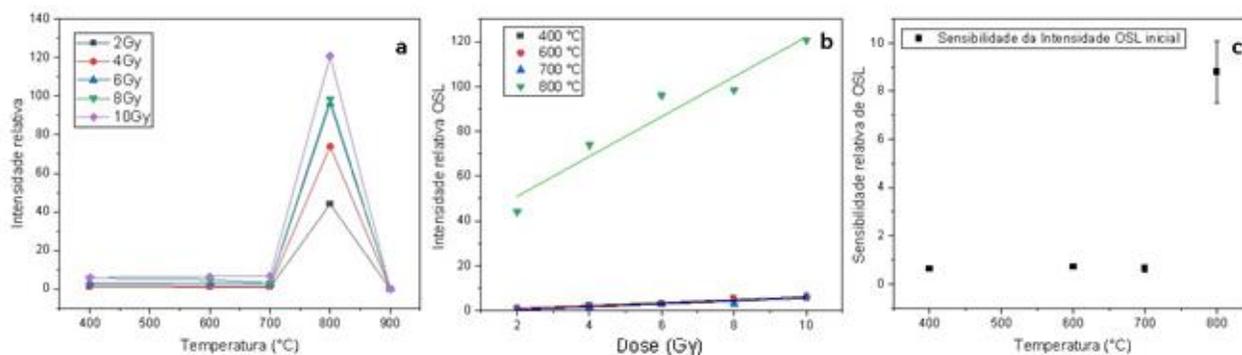
O cristal de LiF desperta grande interesse para o uso em dosímetros OSL e TL, devido às suas características peculiares, como o número atômico efetivo semelhante ao do tecido humano [9-10,27]. Com o intuito de melhorar a sensibilidade OSL, diversos estudos tem explorado processos de dopagem e co-dopagem, utilizando diferentes elementos, para investigar o comportamento dosimétrico do LiF [44-45].

Inicialmente, tanto o LiF puro quanto o nanocomposito LiF/Ag, sem nenhum tratamento, não apresentaram sinal OSL. Portanto, as amostras de LiF puro e LiF/Ag foram calcinadas. Para essa etapa, os nanocompositos de LiF/Ag foram produzidos usando um volume de 1 mL de nanopartículas de prata e submetidos a diferentes temperaturas de calcinação, variando de 400°C a 900°C por um período de uma hora.

A Figura 4.6 (a) mostra a intensidade relativa em função da temperatura de calcinação para diferentes doses. A intensidade relativa foi calculada em relação a intensidade inicial de OSL para a amostra calcinada à 400°C. Observa-se, para temperaturas de 400, 500, 600 e 700°C, que a intensidade OSL é bastante baixa. Entretanto, para a amostra calcinada à 800°C,

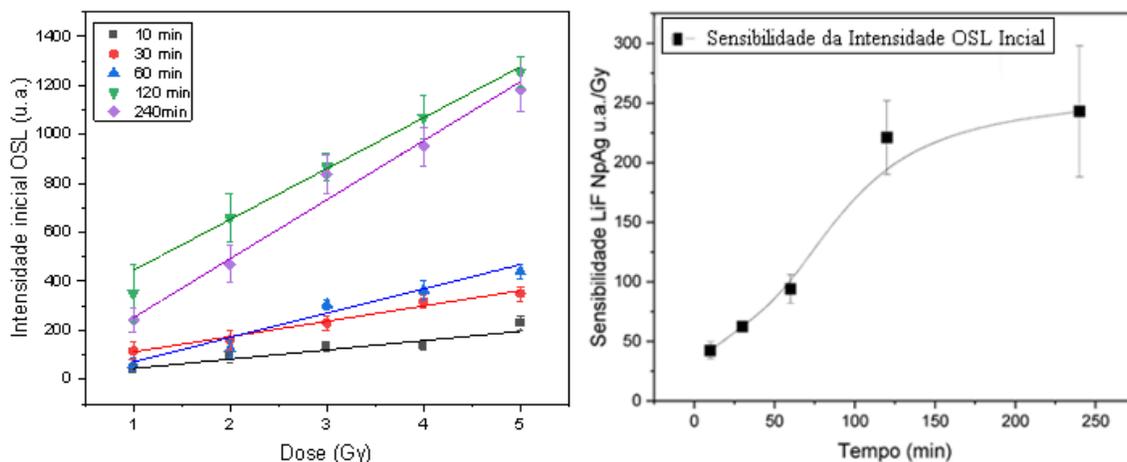
nota-se um aumento significativo na intensidade OSL em função da dose, obtendo um sinal OSL cerca de 120 vezes maior. Isso pode ser devido ao fato de que, quando submetido a altas temperaturas, há uma probabilidade de que um átomo da estrutura cristalina seja deslocado para uma posição intersticial, e esse defeito é chamado de defeito intrínseco [25]. A concentração desse tipo de defeito aumenta com a temperatura em um fator de  $e^{\frac{-w}{2kT}}$ , onde  $w$  é a energia para mover um átomo de uma posição na rede para uma posição intersticial,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura[25]. Também é provavelmente pelo aumento do tamanho dos cristais de LiF observado nas imagens de MEV.

A Figura 4.6 (b) mostra a intensidade OSL inicial em função da dose para diferentes temperaturas de calcinação. Pode-se observar que as intensidades iniciais para as temperaturas de calcinação de 400, 600 e 700 °C permanecem constantes mas, para a temperatura de calcinação de 800 °C, a intensidade OSL inicial aumenta significativamente. Com base nesses resultados, calculamos a sensibilidade (coeficiente angular da curva dose-resposta). Com esses resultados, calculamos a sensibilidade de cada amostra para cada temperatura de queima. A sensibilidade foi calculada para as diferentes temperaturas de calcinação, conforme mostrado na Figura 4.6(b). Os valores de sensibilidade estão representados na Figura 4.6(c), onde pode-se verificar que a sensibilidade permanece baixa até a temperatura de 700°C e aumenta significativamente a 800°C.



**Figura 4. 6:** a) Intensidade de OSL em função do tempo para diferentes temperaturas de calcinação do nanocompósito LiF/Ag com 1 mL de volume de nanopartículas de prata calcinadas por 1 hora. b) curva dose-resposta de intensidade OSL inicial em função da dose c) Sensibilidade em termos da intensidade OSL inicial para diferentes temperaturas de calcinação.

Após obtermos a maior sensibilidade da intensidade OSL inicial para uma temperatura de calcinação de 800°C, procedemos a variação do tempo de calcinação nas amostras, com intervalos de 10, 30, 60, 120 até 240 minutos. A Figura 4.7 mostra a intensidade OSL inicial em função da dose para os tempos de calcinação de 30 min até 240 min. Pode-se observar que a intensidade OSL inicial aumenta linearmente com o aumento da dose. Isso se deve ao fato de que, quanto maior a dose, mais elétrons são armadilhados e, portanto, maior a intensidade OSL. Com esses resultados, calculou-se a sensibilidade para os diferentes tempos de calcinação conforme se mostra na figura 4.7(a). Os valores de sensibilidade estão representados na Figura 4.7(b), onde é possível observar que, à medida que o tempo de calcinação aumenta, a sensibilidade também aumenta até atingir um valor máximo em 120 minutos. Apesar disso, ao atingir um tempo de calcinação de 240 minutos, a curva de sensibilidade satura.



**Figura 4. 7:** a) Intensidade OSL inicial em função da dose para tempos de calcinação de 10, 30, 60, 120 e 240 min para nanocompósitos LiF/Ag produzidos com 1 mL de AgNp. b) Sensibilidade da intensidade OSL em função do tempo de calcinação à 800°C.

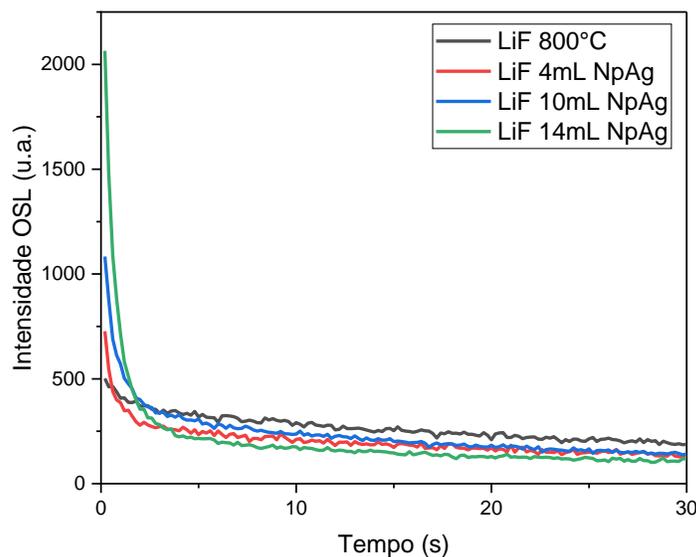
Esse aumento progressivo da sensibilidade em função do tempo de calcinação pode ser atribuído ao maior tamanho dos cristais de LiF observados nas imagens de MEV, diminuindo a quantidade de defeitos superficiais que competem com o sinal OSL [25]. Esse comportamento de saturação observado em 240 minutos indica que os nanocompósitos LiF/Ag atingem a sensibilidade máxima a partir de 120 min de calcinação.

#### 4.6.2 Influência da concentração volumétrica de nanopartículas de prata do LiF/Ag

A Figura 4.8 mostra as curvas OSL do LiF puro e dos nanocompósitos LiF/Ag para diferentes volumes de nanopartículas de prata (4, 10 e 14 mL NpAg). Todas as amostras foram irradiadas com uma fonte de raios X de 48kV e dose de 6 Gy com uma massa de 10 mg. Quando as nanopartículas de prata são adicionadas, a intensidade OSL inicial aumenta conforme o volume da nanopartícula de prata aumenta, com uma intensidade inicial cerca de 4 vezes maior para a amostra LiF com 14 mL de AgNp comparada a amostra de LiF puro.

Além disso, observa-se que o LiF puro exibe uma intensidade OSL baixa e com decaimento lento. Por outro lado, para um volume de 14 mL de nanopartículas de prata, a

intensidade OSL é máxima e o decaimento é mais rápido, à medida que o volume de nanopartículas de prata aumenta. Isso sugere a presença de armadilhas com diferentes seções de choque de fotoionização contribuindo para o aumento da intensidade OSL [47].



**Figura 4. 8:** Curvas OSL das amostras de LiF 800°C e LiF com diferentes volumes de nanopartículas de prata calcinados a 800°C irradiadas com doses de 6Gy.

Assim, analisando o comportamento as curvas OSL do nanocompósitos LiF/Ag, observa-se que as curvas OSL decaem mais rapidamente à medida que o volume de nanopartículas de prata aumenta. Entretanto, a intensidade obtida na ausência de nanopartículas de prata é muito pequena, de modo que o ganho obtido em intensidade OSL foi significativo. Como discutido acima, isto poderia ser devido ao fato de que a banda de que estimulação azul utilizada é próxima a banda plasmônica das nanopartículas de prata, de tornando possível que o aumento OSL ocorra por acoplamento plasmônico.

A expressão matemática que descreve a curva OSL é dada por:

$$I_{OSL} \propto n_0 \sigma \phi e^{-\sigma \phi t}$$

Onde  $n_0$  é o número de elétrons inicialmente presos pela irradiação,  $\phi$  é a fluência de fótons da estimulação,  $\sigma$  é a seção transversal de fotoionização e  $t$  é o tempo decorrido durante a estimulação óptica. O produto  $\sigma\phi$  corresponde à probabilidade de escape de um elétron preso na interação com um fóton de energia  $h\nu$ . Considerando que o número de elétrons aprisionados  $n_0$  nas amostras é o mesmo, uma vez que foram irradiadas com a mesma dose, e que a fluência do fluxo  $\phi$  depende da intensidade da fonte de luz, e é constante em todas as medições OSL, então, a maior intensidade de OSL em um determinado tempo  $t$  só pode ser explicada por um aumento na seção de choque de fotoionização.

Para analisar o padrão de decaimento do sinal OSL das amostras por meio das previsões de seção de choque de fotoionização  $\sigma$ , a curva de intensidade OSL foi ajustada como uma função do tempo usando o modelo de primeira ordem (equação 9). Para calcular a seção de choque de fotoionização, as curvas mostradas na Figura 4.8 foram levadas em consideração de  $t=0s$  a  $t=8s$ . O programa *Origin 2021* foi usado para calcular a curva de decaimento exponencial e foi feito um ajuste de curva e determinar os parâmetros do decaimento exponencial mostrados na tabla 4.1.

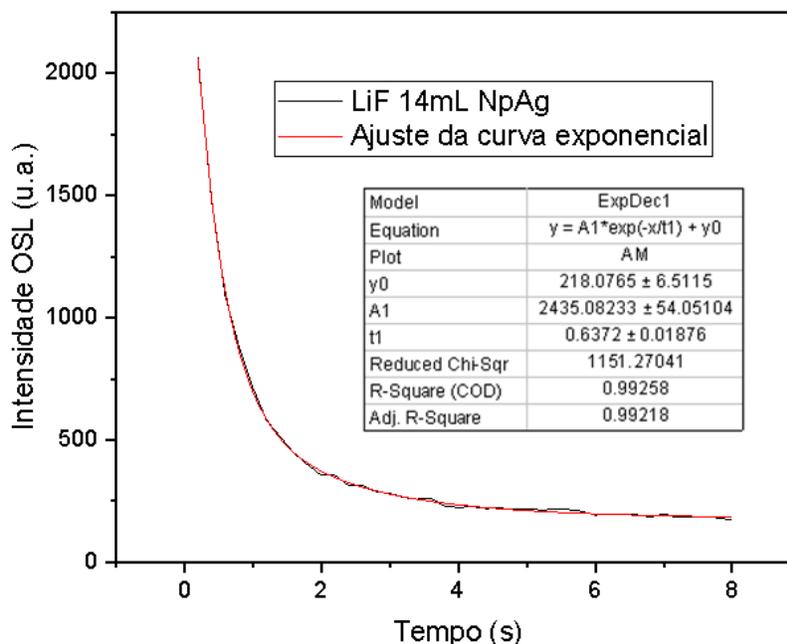
Um exemplo será mostrado para uma melhor compreensão. Primeiro, a curva da amostra LiF 14mL NpAg foi ajustada, usando o programa Origin 2021, por um decaimento exponencial em função do tempo no intervalos de tempo de 0 a 8s, como mostrado na Figura 4.9. Uma vez ajustada, obtém-se os parâmetros para determinar a seção-de-choque de fotoionização comparando a equação da curva de decaimento com do modelo de primeira ordem (equação 9), obtendo-se a seguinte expressão:

$$\frac{1}{t_1} = \sigma\phi \quad 38$$

Onde  $t_1$  é um parâmetro da curva exponencial. Deve-se ressaltar que  $\sigma\phi$  corresponde à probabilidade de um elétron escapar de uma armadilha após interagir com um fóton da fonte de estimulação OSL. Assim, conhecido o valor da fluência da fonte de estimulação ( $\phi$ ), pode-se obter os valores da seção-de-choque de fotoionização como sendo:

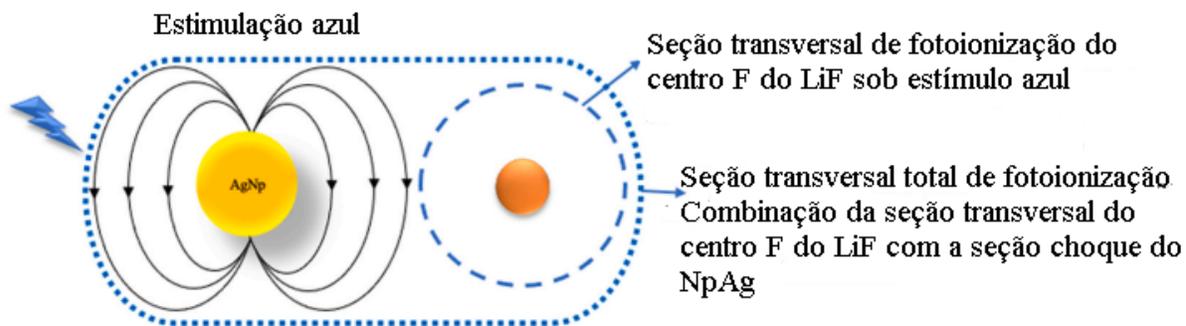
$$\sigma = \frac{1}{t_1\phi} \quad 39$$

Para amostra de LiF 14 mL NpAg o valor  $t_1 = 0.6372 \pm 0.01876$ . com fluência de fótons  $\varphi = 126,7 \text{ mW cm}^{-2}$ . Assim, foram calculados os valores da seção de choque de fotoionização para as outras amostras ( Tabela 4.1).



**Figura 4. 9:** Ajuste de curva exponencial para amostra de LiF 14mL NpAg.

A Tabela 4.1 mostra a seção choque de fotoionização do LiF puro é  $1.66 \times 10^{-22} \text{ m}^2$  e para o LiF 14mL NpAg é  $5.23 \times 10^{-22} \text{ m}^2$ , mostrando um claro aumento na seção-de-choque de fotoionização. Em condições de ressonância plasmônica, o aumento da seção-de-choque fotoionização se deve à amplificação da interação entre a luz e os plásmons no material, o que resulta em uma maior intensidade de OSL quando a banda de luz incidente coincide com a banda de ressonância plasmônica da prata [48]. A intensidade OSL depende, então, da s seção-de-choque total de fotoionização, que, por sua vez, depende da seção-de-choque de extinção das nanopartículas de prata e da seção-de-choque de fotoionização do centro F do LiF, conforme mostrado na figura 4.10 [48]. Quanto maior a seção transversal de choque de fotoionização, mais rápido o decaimento da curva OSL.



**Figura 4. 10:** Diagrama da seção de choque de fotoionização do nanocompósito LiF/Ag.

**Tabla 4.1 :** Seção de choque de fotoionização por ajuste de curva do nanocomposito LiF/Ag para uma dose de 6Gy.

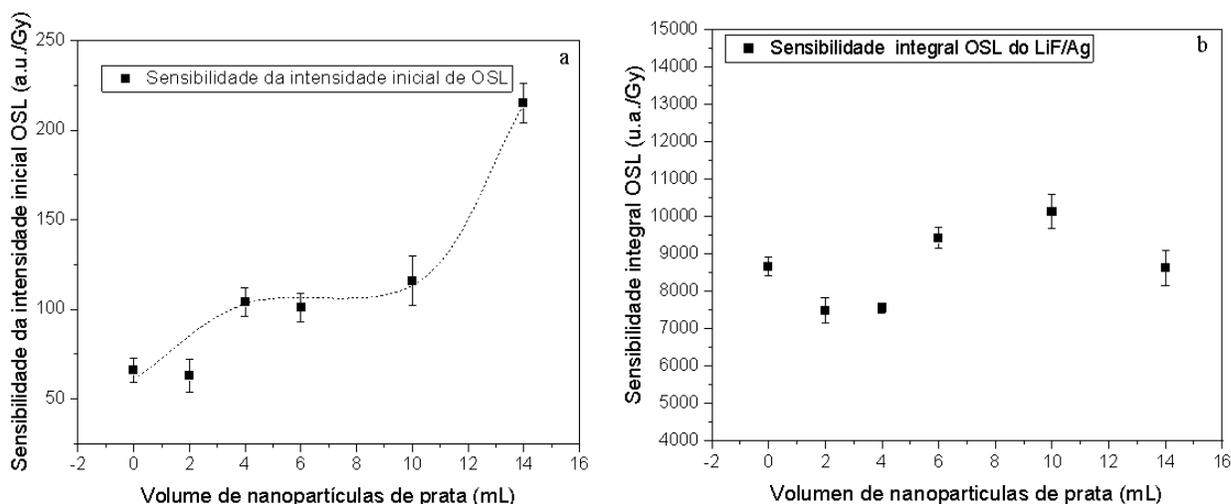
Amostras	Seção de choque de fotoionização $\sigma$ ( $m^2$ )
LiF puro	$1.66 \times 10^{-22} \pm 0.34$
LiF 4mL NpAg	$3.86 \times 10^{-22} \pm 0.28$
LiF 10mL NpAg	$3.91 \times 10^{-22} \pm 0.63$
LiF 14mL NpAg	$5.23 \times 10^{-22} \pm 0.48$

#### 4.6.3 Sensibilidade OSL do LiF/Ag

A sensibilidade dosimétrica pode ser obtida a partir do coeficiente da curva dose-resposta. Nesta seção, analisou-se como a sensibilidade do LiF é afetada pelo aumento do volume das nanopartículas de prata. A Figura 4.11 a) mostra a curva de sensibilidade da intensidade inicial OSL em função do aumento do volume de nanopartículas de prata, indicando que, conforme se aumenta o volume de nanopartículas de prata, a sensibilidade em termos de intensidade inicial aumenta, atingindo valor máximo para a amostra de LiF com 14 mL de NpAg. Ou seja, um aumento no volume de nanopartículas de prata causa um aumento na sensibilidade de 3,2 vezes em comparação com a amostra de LiF puro calcinado. Isso sugere que o aumento nas nanopartículas proporciona aumento na luminescência, que pode

ser devido ao acoplamento plasmônico que, por sua vez, produz aumento da seção-de-choque de fotoionização.

A Figura 4.11 b) mostra a sensibilidade em termos da integral OSL em função do aumento do volume de nanopartículas de prata. Nota-se uma oscilação na curva de sensibilidade, indicando leve aumento (1,2 vezes) para a amostra LiF 10mL NpAg em comparação com a amostra sem nanopartículas de prata LiF 800°C. Porém, observa-se que, com o aumento do volume de NpAg, a sensibilidade em termos da integral da curva OSL apresenta um comportamento que oscila, ora positivamente e ora negativamente, em torno do valor de sensibilidade do LiF puro. Fica evidente portanto, que não há aumento significativo na sensibilidade integral, sugerindo que ela permanece constante/ inalterada em função do volume de NpAg.

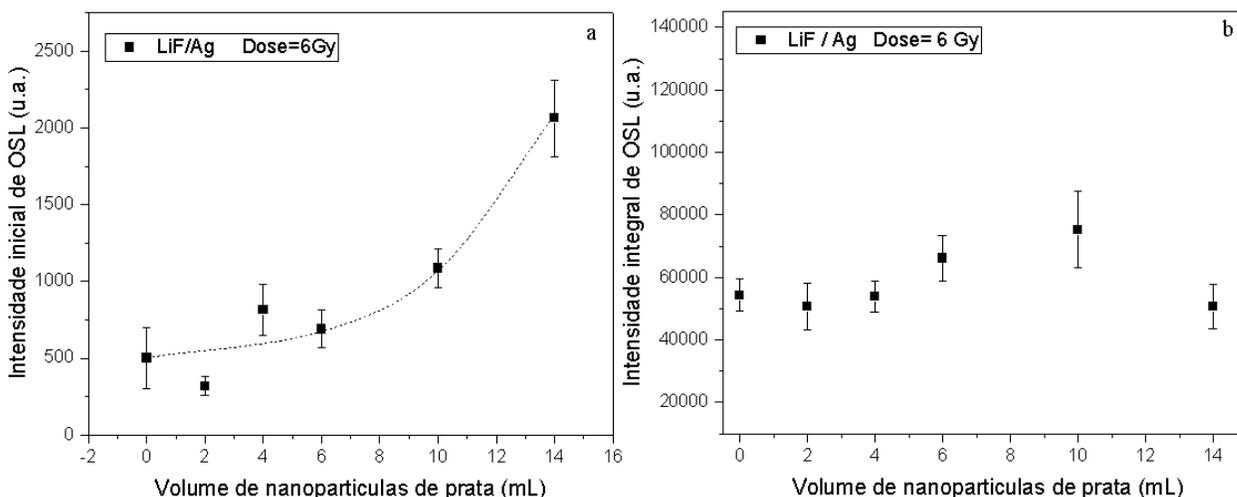


**Figura 4. 11:** Amostras de LiF (10 mg) irradiadas com 10 Gy e estimuladas com luz azul com diferentes volumes de NpAg. (a) Sensibilidade da intensidade inicial OSL (b) Sensibilidade em termos da área OSL.

#### 4.6.4 Comportamento de Nanopartículas de prata com o LiF

A Figura 4.12 a) mostra a curva da intensidade OSL inicial em função do volume de nanopartículas de prata para uma dose de 6 Gy, revelando um aumento de até 3,5 vezes da intensidade OSL inicial à medida que o volume de nanopartículas de prata aumenta. De acordo com a literatura, o aumento da intensidade de OSL se deve à criação de mais ou novos defeitos na estrutura do LiF [33] ou ao acoplamento plasmônico [17].

O aumento do volume das nanopartículas de prata aumenta a intensidade inicial da OSL. Como as curvas de radioluminescência (RL) mostram um aumento na intensidade RL, isso sugere que o aumento da luminescência pode estar associado a criação de defeitos que atuam como centros luminescentes, ou ao acoplamento plasmônico. Nesse caso, como a excitação da amostra para obtenção do espectro RL ocorre com raios X, apenas o mecanismo de emissão acoplada (transferência de energia) é passível de ocorrer. Isso porque o comprimento de onda dos raios X é muito pequeno para causar oscilação coletiva dos plásmons, como requerido para ocorrência do mecanismo 1. Assim, os resultados RL sugerem que o aumento de luminescência causado pela adição de NpAg no LiF ocorre pelo mecanismo de transferência de energia do centro luminescentes do LiF para os plásmons da AgNp.



**Figura 4. 12:** Intensidade OSL em função de volume de nanopartículas de prata, para uma dose de 6Gy com massa de 10mg. a) Intensidade Inicial OSL b) Intensidade de Integral OSL.

A Figura 4.12 (b) mostra a curva de intensidade integral OSL como uma função do volume de nanopartículas de prata para uma dose de 6 Gy, revelando que a intensidade integral da OSL aumenta até 1,2 vezes para a amostra LiF 10mL NpAg comparada a amostra de LiF puro. De acordo com a literatura, a integral OSL é proporcional ao número de elétrons aprisionados no momento da irradiação e isso, por sua vez, é proporcional à dose. Como a dose é a mesma para todas as amostras, a integral OSL deve ser mantida constante, como observado experimentalmente.

Em resumo, os resultados deste estudo implicam que as nanopartículas de prata afetam fortemente a luminescência dos cristais de LiF. O fato de os espectros RL na presença e ausência de AgNps serem idênticos e mais intensos, sustenta a hipótese de que o aumento da radioluminescência é causado pela luminescência acoplada ao plásmons. Neste caso, o aumento observado na intensidade dRL pode ser atribuído à luminescência acoplada a plásmons *via* mecanismo de transferência de energia (emissão acoplada aos plásmons) porque, como discutido anteriormente, a excitação com raios X empregada para coleta de RL não é capaz de causar oscilação plasmônica. Além disso, os resultados TL sugerem que as nanopartículas de prata não levam à presença de diferentes armadilhas eletrônicas. O aumento da intensidade TL poderia, portanto, resultar do aumento da quantidade das mesmas armadilhas ou, mais uma vez, da emissão acoplada ao plásmons (transferência de energia). Porém, o aumento da quantidade de armadilhas causaria diminuição da intensidade de RL, o que não foi o caso. Além disso, como a área integral OSL permaneceu quase constante após a adição de AgNps, conclui-se que a quantidade de armadilhas permanece inalterada, refutando a hipótese de aumento da quantidade de armadilhas e reforçando a hipótese de que a intensidade de TL é aumentada através da emissão acoplada aos plásmons. Aqui, mais uma vez, apenas o mecanismo de transferência de energia é possível porque a energia de estimulação (calor) também não é capaz de causar oscilação plasmônica. No entanto, o aumento na intensidade OSL está bem correlacionado e proporcional ao aumento na seção-de-choque transversal de fotoionização, sugerindo que o aumento OSL é causado pela excitação acoplada ao plásmons (mecanismo 1), como evidenciado pela intensidade inicial

aumentada, integral OSL quase constante e curva de decaimento mais rápida. Fica, então, evidente que as AgNPs são fortes candidatas para melhorar a luminescência dos cristais de LiF e, possivelmente, expandir seu emprego além da dosimetria TL, tornando o LiF também adequado para dosimetria OSL.

## 5. Conclusão

Os nanocompósitos LiF/Ag foram produzidos para diferentes volumes de nanopartículas de prata. O crescimento dos nanocompósitos de LiF e LiF/Ag pôde ser verificado e confirmado por imagens de microscopia eletrônica de transmissão e pela presença da banda de ressonância plasmônica das nanopartículas de prata observadas nos espectros de refletância. A presença de centros luminescentes foi confirmada pela radioluminescência RL. Os nanocompósitos LiF/Ag apresentaram um aumento na intensidade inicial da OSL em função do aumento do volume das nanopartículas de prata e um rápido decaimento nas curvas OSL. Assim, o aumento na intensidade OSL sugere a ocorrência de mecanismos de luminescência acoplados a plásmons durante o processo de emissão, com a contribuição da seção-de-choque de fotoionização. A sensibilidade OSL dos nanocompósitos LiF/Ag é influenciada pelo volume de nanopartículas de prata, que tem um aumento significativo de 3,2 vezes para as amostras de LiF produzidas com 14mL NpAg. Portanto, os resultados apresentados mostram que a presença de nanopartículas de prata pode aumentar a intensidade OSL, TL e RL tanto pelo aumento da taxa de excitação quanto pela emissão acoplada aos plásmons.

## 6. Referências

1. Olko, P. (2010). Advantages and disadvantages of luminescence dosimetry. *Radiation Measurements*, 45(3–6), 506–511. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2010.01.016>
2. Meghzifene, A., Dance, D. R., McLean, D., & Kramer, H. M. (2010). Dosimetry in diagnostic radiology. *European Journal of Radiology*, 76(1), 11–14. <https://doi.org/10.1016/j.ejrad.2010.06.032>
3. Bøtter-Jensen, L., McKeever, S. W. S., & Wintle, A. G. (2003). Optically stimulated luminescence theory. *Optically Stimulated Luminescence Dosimetry*, 15–69. <https://doi.org/10.1016/b978-044450684-9/50089-1>
4. Yukihiro, E. G., McKeever, S. W. S., & Akselrod, M. S. (2014). State of art: Optically stimulated luminescence dosimetry - Frontiers of future research. In *Radiation Measurements* (Vol. 71). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2014.03.023>
5. Yukihiro, E. G. (2011). Luminescence properties of BeO optically stimulated luminescence (OSL) detectors. *Radiation Measurements*, 46(6–7), 580–587. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2011.04.013>
6. Schembri, V., & Heijmen, B. J. M. (2007). Optically stimulated luminescence (OSL) of carbon-doped aluminum oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C) for film dosimetry in radiotherapy. *Medical Physics*, 34(6), 2113–2118. <https://doi.org/10.1118/1.2737160>
7. Gaikwad, S. U., Patil, R. R., Kulkarni, M. S., Bhatt, B. C., & Moharil, S. v. (2016). Optically stimulated luminescence in doped NaF. *Applied Radiation and Isotopes*, 111, 75–79. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2016.02.009>
8. Davis, S. D., Ross, C. K., Mobit, P. N., van der Zwan, L., Chase, W. J., & Shortt, K. R. (2003). THE RESPONSE OF LiF THERMOLUMINESCENCE DOSEMETERS TO PHOTON BEAMS IN THE ENERGY RANGE FROM 30 kV X RAYS TO 60 Co GAMMA RAYS. In *Radiation Protection Dosimetry* (Vol. 106, Issue 1). <http://rpd.oxfordjournals.org/>
9. Bilski, P. (2002). LITHIUM FLUORIDE: FROM LiF:Mg,Ti TO LiF:Mg,Cu,P. In *Radiation Protection Dosimetry* (Vol. 100). Nuclear Technology Publishing. <http://rpd.oxfordjournals.org/>

10. Vedelago, J., Mattea, F., & Valente, M. (2018). Integration of Fricke gel dosimetry with Ag nanoparticles for experimental dose enhancement determination in theranostics. *Applied Radiation and Isotopes*, *141*, 182–186. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.02.028>
11. Mattea, F., Vedelago, J., Malano, F., Gomez, C., Strumia, M. C., & Valente, M. (2017). Silver nanoparticles in X-ray biomedical applications. *Radiation Physics and Chemistry*, *130*(August 2016), 442–450. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.10.008>
12. Jacob, J. A., Kapoor, S., Biswas, N., & Mukherjee, T. (2007). Size tunable synthesis of silver nanoparticles in water-ethylene glycol mixtures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *301*(1–3), 329–334. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.12.070>
13. Ortenzio, J., Degn, L., Goldstein-Plessner, A., McGee, J. K., Navratilova, J., Rogers, K., Zucker, R. M., & Boyes, W. K. (2019). Determination of silver nanoparticle dose in vitro. *NanoImpact*, *14*(February), 100156. <https://doi.org/10.1016/j.impact.2019.100156>
14. Guidelli, E. J., Baffa, O., & Clarke, D. R. (2015). Enhanced UV Emission from Silver/ZnO and Gold/ZnO Core-Shell Nanoparticles: Photoluminescence, Radioluminescence, and Optically Stimulated Luminescence. *Scientific Reports*, *5*(August), 1–11. <https://doi.org/10.1038/srep14004>
15. Hong, Y., Huh, Y. M., Yoon, D. S., & Yang, J. (2012). Nanobiosensors based on localized surface plasmon resonance for biomarker detection. In *Journal of Nanomaterials* (Vol. 2012). <https://doi.org/10.1155/2012/759830>
16. Kapoor, S. (1998). *Preparation, Characterization, and Surface Modification of Silver Particles*.
17. Guidelli, E. *J Luminescência Opticamente Estimulada em Condições de Ressonância Plasmônica*. (2015).
18. Li, J. F., Li, C. Y., & Aroca, R. F. (2017). Plasmon-enhanced fluorescence spectroscopy. In *Chemical Society Reviews* (Vol. 46, Issue 13, pp. 3962–3979). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c7cs00169j>

19. Zhu, X., & Gao, T. (2018). Spectrometry. In *Nano-inspired Biosensors for Protein Assay with Clinical Applications*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815053-5.00010-6>
20. Cheng, J., Hill, E. H., Zheng, Y., He, T., & Liu, Y. (2018). Optically active plasmonic resonance in self-assembled nanostructures. *Materials Chemistry Frontiers*, 2(4), 662–678. <https://doi.org/10.1039/c7qm00601b>
21. Guidelli, E. J., Ramos, A. P., & Baffa, O. (2014). Optically Stimulated Luminescence Under Plasmon Resonance Conditions Enhances X-Ray Detection. *Plasmonics*, 9(5), 1049–1056. <https://doi.org/10.1007/s11468-014-9713-4>
22. Publications Pvt Ltd, M. (n.d.). *JMP\_July\_sept\_2008.indd*.
23. Schauer, D. A., Brodsky, A., & Sayeg, J. A. (n.d.). 5 RADIATION DOSIMETRY.
24. Yukihiro, E. G., & McKeever, S. W. (2008). Optically stimulated luminescence (OSL) dosimetry in medicine. In *Physics in medicine and biology* (Vol. 53, Issue 20). <https://doi.org/10.1088/0031-9155/53/20/R01>
25. Yukihiro, E. G., & McKeever, S. W. S. (n.d.). *Optically Stimulated Luminescence FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS*.
26. Gardenali Yukihiro, E. (2022). TL and OSL as research tools in luminescence: Possibilities and limitations. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.199>
27. Chen, R., & McKeever, S. W. (1997). Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena. *Researchgate*. <https://doi.org/10.1142/2781>
28. Murthy, K. V. R. (2014). Thermoluminescence and its applications: A review. In *Defect and Diffusion Forum* (Vol. 347, pp. 35–73). Trans Tech Publications Ltd. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.347.35>
29. Yukihiro, E. G., McKeever, S. W. S., Andersen, C. E., Bos, A. J. J., Bailiff, I. K., Yoshimura, E. M., Sawakuchi, G. O., Bossin, L., & Christensen, J. B. (2022). Luminescence dosimetry. In *Nature Reviews Methods Primers* (Vol. 2, Issue 1). Springer Nature. <https://doi.org/10.1038/s43586-022-00102-0>
30. Flavio, F., Andia, V. P., Andres, J., & Torres, G. (n.d.). *PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA Revisión teórica de los plasmones, interacciones con el fotón y sus aplicaciones en Biomedicina*.
31. Stefan A. Maier.(2007).*PLASMONICS: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS*. Springer.
32. Bohren, C. F., & Huffman, D. R. (2007). Frontmatter. In *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (pp. i–xiv). Wiley-VCH Verlag GmbH.
33. Lakowicz, J. R. (2006). Plasmonics in biology and plasmon-controlled fluorescence. In *Plasmonics* (Vol. 1, Issue 1, pp. 5–33). <https://doi.org/10.1007/s11468-005-9002-3>

34. Lakowicz, J. R. (2005). Radiative decay engineering 5: Metal-enhanced fluorescence and plasmon emission. *Analytical Biochemistry*, 337(2), 171–194. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2004.11.026>
35. Kang, J. S., Piszczek, G., & Lakowicz, J. R. (2002). Enhanced Emission Induced by FRET from a Long-Lifetime, Low Quantum Yield Donor to a Long-Wavelength, High Quantum Yield Acceptor. In *Journal of Fluorescence* (Vol. 12, Issue 1).
36. Eichelbaum, M., & Rademann, K. (2009). Plasmonic enhancement or energy transfer? on the luminescence of gold-, silver-, and lanthanide-doped silicate glasses and its potential for light-emitting devices. *Advanced Functional Materials*, 19(13), 2045–2052. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801892>
37. Vallejo, M. A., Sosa, M. A., Rivera, E., Azorín, J. C., Bernal, J., Navarro, R., Encarnación, E. K., & Díaz-Torres, L. A. (2016). Effect of Crystal Size and Ag Concentration on the Thermoluminescent Response of Pure and Ag-Doped LiF Cubes. *Nano*, 11(4). <https://doi.org/10.1142/S1793292016500417>
38. Ivanov, N. A., Paperny, V. L., Kolesnikov, S. S., Nebogin, S. A., & Bryukvina, L. I. (2022). X-Ray Diffraction of Thin Polycrystalline Lithium-Fluoride Films with Silver Nanoparticles on Amorphous Substrates. *Journal of Surface Investigation*, 16(5), 687–692. <https://doi.org/10.1134/S1027451022050056>
39. Kittel Ch., Introduction to Solid State Physics, 8th Ed., John Wiley & Sons Inc., 2005
40. Vallejo, M. A., Rivera, E., Azorín, J. C., Bernal, J., Camacho, C., Navarro, R., Encarnación, E. K., Díaz-Torres, L. A., & Sosa, M. A. (2017). Effect of synthesis temperature on morphological and luminescent properties of lithium fluoride crystals. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17(8), 5612–5616. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.13801>
41. Quaranta, A., Valotto, G., Piccinini, M., & Montoreali, R. M. (2015). Ion beam induced luminescence analysis of defect evolution in lithium fluoride under proton irradiation. *Optical Materials*, 49, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.08.015>
42. Baldacchini, G. (2002). Colored LiF: an optical material for all seasons. In *Journal of Luminescence* (Vol. 100).
43. Nielsen, C. L., Turtos, R. M., Bondesgaard, M., Nyemann, J. S., Jensen, M. L., Iversen, B. B., Muren, L. P., Julsgaard, B., & Balling, P. (2022). A Novel Nanocomposite Material for Optically Stimulated Luminescence Dosimetry. *Nano Letters*, 22(4), 1566–1572. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c04384>
44. Myasnikova, A., Mysovsky, A., Paklin, A., & Shalaev, A. (2015). Structure and optical properties of copper impurity in LiF and NaF crystals from ab initio

- calculations. *Chemical Physics Letters*, 633, 218–222.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.05.033>
45. Sadel, M., Bilski, P., & Klosowski, M. (2019). Optically stimulated luminescence of LiF:Mg,Cu,P with different dopant concentrations. *Radiation Measurements*, 123, 58–62. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2019.02.014>
46. FRÖHLICH, H. Electronic Processes in Ionic Crystals. *Nature* 164, 377 (1949).  
<https://doi.org/10.1038/164377a0>
47. Novais, B., Ferraz, E., Souza, A. S., Antonio, P. L., Caldas, L. V. E., Batista, J., & Lima, H. (2020). Influence of the photoionization cross-section on the OSL signal of LiF: A theoretical and experimental approach. *Optical Materials*, 102.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109792>
48. Isikawa, M. M., Assunção, A. C. A., Baffa, O., & Guidelli, E. J. (2021). Enhanced optical cross-section of radiation induced defect centers under plasmon resonance conditions: Shifting stimulation wavelength of optically stimulated luminescence dosimeters. *Journal of Luminescence*, 231.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117841>
49. Hoya, J., Laborde, J. I., Richard, D., & Rentería, M. (2017). Ab initio study of F-centers in alkali halides. *Computational Materials Science*, 139, 1–7.  
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.07.015>