



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

TESE DE DOUTORADO

**Produção e Caracterização de Sistemas Vítreos de
Boratos de Magnésio para Aplicação em Dosimetria**

Gerardo Rivera Barrera

Orientadora: Dr^a. Divanízia do Nascimento Souza

**SÃO CRISTÓVÃO/SE
2019**

Produção e Caracterização de Sistemas Vítreos de Boratos de Magnésio para Aplicação em Dosimetria

Gerardo Rivera Barrera

Tese de doutorado apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física

Dr^a. Divanília do Nascimento Souza

**SÃO CRISTÓVÃO/SE
2019**

Dedico este trabalho a todas as pessoas que estiveram presentes em todos os momentos de meus estudos, dando-me amor e força, ensinando-me a enfrentar adversidades sem jamais perder a fé. Muito obrigado a todos vocês. Mil bençãos.

AGRADECIMENTOS

Dedico o presente trabalho à minha família, em especial, pelo amor e pelo apoio incondicional de meus pais Gerardo e Belkis, dos meus irmãos Vladimir e Alex (*in memorian*), a meus filhos Julian Alexander e Tomas Alejandro pelo seu grande amor.

Agradeço à professora Dra. Divanizia do Nascimento Souza e à Dra. Linda V. E. Caldas pela orientação, confiança, dedicação e disposição, orientação e colaboração deste trabalho.

Aos colegas do Departamento de Física, em especial aos queridos Adriel Almeida e Bruno Vidigal, pelas discussões sobre o trabalho, incentivo e suporte.

A meu amigo William por seu apoio, encorajamento e força constantes.

Aos professores e aos excelentes funcionários do Departamento de Física, pelas contribuições.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), em particular à Gerência de Metrologia das Radiações, pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade Federal de Sergipe, pela infraestrutura.

À Corporación Universitaria del Huila CORHUILA, pelo apoio financeiro e humano.

Aos órgãos governamentais CAPES, CNPq e OEA pelo apoio financeiro.

Meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que me auxiliaram a alcançar essa conquista. Compartilho com todos esta conquista, sendo eternamente grato.

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados vidros de borato de magnésio com diferentes concentrações, que resultaram nos sistemas matriciais 80%MgB₂O₄ e 20%MgB₄O₇ (80MgB₂O₄-20MgB₄O₇) (% em massa) e 60%MgB₂O₄ e 40%MgB₄O₇ (60MgB₂O₄-40MgB₄O₇). Esses vidros foram produzidos pelo método de fusão e resfriamento rápido. As amostras de vidro foram dopadas com Ce(CO₃)₂, na proporção de 0,1% a 0,9% de massa total dos compostos. O co-dopante Li₂CO₃ foi adicionado às matrizes na proporção de 0,1% em relação à massa total do 80MBO e 60MBO. A caracterização estrutural dos vidros de borato foi realizada empregando as técnicas de difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de absorção UV-Vis e fotoluminescência (PL). As análises de DRX confirmaram a natureza amorfa dos vidros investigados e as análises UV-vis mostraram uma tendência a um aumento do comprimento de onda de corte com a adição de Ce³⁺, o que pode estar associado à alguma alteração estrutural dos vidros. A caracterização dosimétrica foi realizada utilizando a técnica de termoluminescência (TL) e luminescência opticamente estimulada (OSL). Foram avaliadas características TL e OSL dos vidros, como curva de emissão, curva dose-resposta, sensibilidade, linearidade e dependência energética, após exposição das amostras a radiação ionizante (radiação X e gama). As curvas dose-resposta TL e OSL dos vidros estudados mostraram um comportamento linear no intervalo de doses estudado (0,25 a 1,0 Gy). Entre os vidros de borato de magnésio dopados produzidos, aqueles com maior concentração de Ce³⁺ (0,9%), co-dopados com 0,1% de Li, exibiram as maiores sensibilidades TL e OSL. Os resultados obtidos confirmam possibilidade de uso desses vidros em dosimetria.

Palavras-chave: Vidro de borato de magnésio, caracterização estrutural, TL / OSL, Dosimetria.

ABSTRACT

In this work, magnesium borate glasses with different concentrations were synthesized, resulting in the matrix systems: 80% MgB_2O_4 and 20% MgB_4O_7 (80 MgB_2O_4 -20 MgB_4O_7) (mass%) and 60% MgB_2O_4 and 40% MgB_4O_7 (60 MgB_2O_4 -40 MgB_4O_7). The glass samples were produced by the melting and rapid cooling method. The samples were doped with $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2$, in the proportion of 0.1% to 0.9% to the total mass of compounds. Li_2CO_3 co-dopant was added to the matrix at a ratio of 0.1% to the total mass of 80MBO and 60MBO. The structural characterization of borate glasses was performed by X-ray diffraction (XRD), absorption spectroscopy techniques. UV-Vis and photoluminescence (PL). The XRD results have confirmed the amorphous nature of the investigated glasses, and UV-Vis spectra showed a tendency to increase the wavelength cut-off due to the addition of Ce^{3+} , which can be associated to some structural alteration. The dosimetric characterization was carried out by the thermoluminescence (TL) and optically stimulated luminescence (OSL) technique. TL and OSL characteristics of the glasses were evaluated, such as glow curve, dose-response curve, sensitivity, linearity and energy dependence, after exposure of the samples to ionizing radiation (x-rays and gamma radiation). The dose response curves TL and OSL of the glasses showed a linear behavior in the studied dose range (0.25 to 1.0 Gy). Among the studied doped magnesium borate glasses, those with the highest concentration of Ce^{3+} (0.9%), co-doped with 0.1% Li, exhibited the highest TL and OSL sensitivities. The results of this work confirm the possibility of using these glasses in dosimetry.

Keywords: magnesium borate glass, structural characterization, TL / OSL, dosimetry

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1. Representação bidimensional do arranjo de uma estrutura cristalina (a); Estrutura amorfa (b) (FEITOSA, 2004).</i>	27
<i>Figura 2. Variação do volume com a temperatura e identificação de transição vítrea (L: líquido, Ls: líquido super-resfriado) (FEITOSA, 2004).</i>	28
<i>Figura 3. Unidades básicas e grupos estruturais de boratos: (a) $(BO_3)^{-3}$; (b) $(BO_3)^{-5}$; (c) anel boroxol $(B_3O_6)^{-3}$; (d) triborato $(B_3O_7)^{-5}$; (e) ditriborato $(B_3O_8)^{-7}$; (f) pentaborato $(B_5O_{10})^{-5}$; (g) tripentaborato $(B_5O_{13})^{-7}$ (FELLER, 2000).</i>	29
<i>Figura 4. Interação entre os raios X e a estrutura cristalina de um material (ALONSO & FINN, 2007).</i>	32
<i>Figura 5. Espectro eletromagnético de radiação.</i>	34
<i>Figura 6. Modelo de bandas para ilustrar o fenômeno da termoluminescência (NIELS, 1999).</i>	37
<i>Figura 7. Modelo de Randall e Willkins para um sistema de bandas de dois níveis. Centros de recombinação (R) e armadilhas (T) (NIELS, 1999).</i>	38
<i>Figura 8. Representação de um pico de TL isolado com destaque aos parâmetros: δ, ω e τ, definidos para o Método do Formato do Pico.</i>	42
<i>Figura 9. Decaimento exponencial da curva OSL (BOTTER-JENSEN, 2000).</i>	44
<i>Figura 10. Estágios envolvidos no processo OSL: excitação, latência e estímulo (YUKIHARA et al., 2011).</i>	45
<i>Figura 11. Curva de dose-resposta de um material TL em função da exposição (CAMPOS, 1998).</i>	47
<i>Figura 12. Forno utilizado para a fundição dos compostos vítreos. (EDG-1800).</i>	51
<i>Figura 13. Pó obtido após a homogeneização manual dos compostos misturados.</i>	53
<i>Figura 14. Amostras vítreas não dopadas. (a) 80MBO e (b) 60MBO.</i>	53
<i>Figura 15. (a) Pastilha produzida com 6 mm de diâmetro. (b) Pastilhas de $80MBOCe_{x\%}Li_{0.1\%}$. (c) Pastilhas de $80MBOCe_{x\%}$.</i>	54
<i>Figura 16. Placas de alumínio utilizadas para tratamento térmico das pastilhas de 80MBO e 60MBO.</i>	54
<i>Figura 17. Irradiador gama de Co-60 do Centro de Tecnología Nuclear do IPEN.</i>	57
<i>Figura 18. Espectrômetro Shimadzu UV/VIS do CLQM II – UFS.</i>	59
<i>Figura 19. Espectrômetro modelo Jasco (FP- 8600 NIR) do CLQM II – UFS.</i>	60
<i>Figura 20. Leitoras TL da Harshaw da Thermo Scientific do LCI/GMR/IPEN.</i>	60
<i>Figura 21. Leitora SAD 2000 LOGAN / DOIN OSL do DFM/ UFS.</i>	61
<i>Figura 22. Difratogramas de raios X das amostras de 80MBO, 60MBO, $80MBOCe_{x\%}$, $60MBOCe_{x\%}$, $80MBOCe_{x\%}Li_{0.1\%}$, $60MBOCe_{x\%}Li_{0.1\%}$.</i>	64
<i>Figura 23.. Espectros de emissão de vidros de borato de magnésio na faixa de 260 a 700 nm, sob excitação de 250 nm. (a) Puro e $80MBOCe_{x\%}Li_{0.1\%}$ e (b) Puro e $80MBOCe_{x\%}$.</i>	65
<i>Figura 24. Espectro de emissão e excitação de vidros de borato de magnésio (a) $80MBOCe_{x\%}Li_{0.1\%}$ e (b) $80MBOCe_{x\%}$ dopados com diferentes concentrações de cério.</i>	67
<i>Figura 25. Espectros de emissão de vidros de borato de magnésio na faixa de 260 a 700 nm, excitados com comprimento de onda de 250 nm. (a) Amostra pura e $60MBOCe_{x\%}Li_{0.1\%}$. (b) amostra pura e $60MBOCe_{x\%}$.</i>	68
<i>Figura 26. Espectro de emissão e excitação de vidros de borato de magnésio (a) $60MBOCe_{x\%}Li_{0.1\%}$ e (b) $60MBOCe_{x\%}$ dopados com diferentes concentrações de cério.</i>	70
<i>Figura 27. Espectro de absorção UV-Vis dos vidros de borato de magnésio puro e dopados com diferentes concentrações de Ce ($80MBOCe_{x\%}Li_{0.1\%}$).</i>	70
<i>Figura 28. Diagrama de densidade de estado para três sistemas diferentes em (a) cristalino, em (b) vidros, filmes assoprados, em (c) filme evaporado (AL-ANI et al., 198).</i>	71
<i>Figura 29. Gráficos $(ah\nu)^2$ versus $(h\nu)$ utilizados para o cálculo do E_{opt} para os vidros de borato de magnésio, com concentração de 0,9% mol em Ce.</i>	73

<i>Figura 30. Gráficos de $\ln(\alpha)$ vs $(h\nu)$ para a determinação de ΔE dos vidros de borato de magnésio com concentrações do 0,9% mol de Ce.</i>	76
<i>Figura 31. Curvas de emissão dos vidros não dopados, irradiados com 1 Gy de radiação gama (^{60}Co).</i>	81
<i>Figura 32. Curvas de emissão de vidros puro e dopados (80MBOCe_{x%}Li_{0.1%}) irradiados com 1 Gy de radiação gama ^{60}Co.</i>	82
<i>Figura 33. Curvas TL para a amostra 80MBO pura, dopada com Ce e dopada com Ce e Li. irradiados com ^{60}Co (dose de 1Gy).</i>	83
<i>Figura 34. Curvas TL para a amostra 60MBO pura, dopada com Ce e dopada com Ce e Li. irradiados com ^{60}Co (dose de 1Gy).</i>	84
<i>Figura 35. Reprodutibilidade TL de vidros 80MBOCe_{x%}Li_{0.1%} para diferentes concentrações irradiadas com 1 Gy de radiação gama (^{60}Co).</i>	87
<i>Figura 36. Reprodutibilidade TL de vidros 80MBOCe_{x%} para diferentes concentrações irradiadas com 1 Gy de radiação gama (^{60}Co).</i>	87
<i>Figura 37. Reprodutibilidade TL de vidros 60MBOCe_{x%}Li_{0.1%} para diferentes concentrações irradiadas com 1 Gy de radiação gama (^{60}Co).</i>	88
<i>Figura 38. Reprodutibilidade TL de vidros 60MBOCe_{x%} para diferentes concentrações irradiadas com 1 Gy de radiação gama (^{60}Co).</i>	88
<i>Figura 39. Curvas dose-resposta dos vidros de 80MBOCe_{x%}Li_{0.1%} (a) e 80MBOCe_{x%} (b) num intervalo de 0,25 Gy a 1 Gy, irradiadas com ^{60}Co.</i>	90
<i>Figura 40. Curvas dose-resposta dos vidros de 60MBOCe_{x%}Li_{0.1%} (a) e 60MBOCe_{x%} (b) num intervalo de 0,25 Gy a 1 Gy, irradiadas com ^{60}Co.</i>	90
<i>Figura 41. Sensibilidade TL de vidro 80MBOCe_{x%}Li_{0.1%} para diferentes concentrações irradiadas com 1 Gy de radiação gama (^{60}Co).</i>	91
<i>Figura 42. Sensibilidade TL de vidro 60MBOCe_{x%}Li_{0.1%} para diferentes concentrações irradiadas com 1 Gy de radiação gama (^{60}Co).</i>	92
<i>Figura 43. Sensibilidade TL de vidro de borato com concentração, 0,9% irradiadas com 1 Gy de radiação gama (^{60}Co).</i>	92
<i>Figura 44. Desvanecimento do sinal TL dos compósitos 80MBOCe_{x%}Li_{0.1%} e 80MBOCe_{x%} produzidos, irradiados com raios X.</i>	93
<i>Figura 45. Desvanecimento do sinal TL dos compósitos 60MBOCe_{x%}Li_{0.1%} e 60MBOCe_{x%} irradiados com raios X.</i>	94
<i>Figura 46. Resposta TL em função da energia para os vidros 80MBOCe_{x%}Li_{0.1%} e 80MBOCe_{x%}.</i>	95
<i>Figura 47. Resposta TL em função da energia para os vidros 60MBOCe_{x%}Li_{0.1%} e 60MBOCe_{x%}.</i>	96
<i>Figura 48. Curvas OSL dos vidros 80MBO e 60MBO puros irradiados com uma fonte gama de ^{60}Co, com dose absorvida de 0,25 Gy a 1 Gy.</i>	99
<i>Figura 49. Curvas OSL dos vidros 80MBOCe_{x%}Li_{0.1%} e 80MBOCe_{x%} irradiados com uma fonte gama de ^{60}Co, com dose absorvida de 1 Gy.</i>	100
<i>Figura 50. Curvas OSL dos vidros 60MBOCe_{x%}Li_{0.1%} e 60MBOCe_{x%} irradiados com uma fonte gama de ^{60}Co, com dose absorvida de 1 Gy.</i>	100
<i>Figura 51. Comportamento OSL para dos vidros 80MBOCe_{0.1%}Li_{0.1%}, 80MBOCe_{0.1%}, 60MBOCe_{0.1%}Li_{0.1%} e 60MBOCe_{0.1%} irradiados com dose absorvida de 1 Gy e estímulo com LEDs azuis por 70 segundos.</i>	101
<i>Figura 52. Resposta OSL dos vidros de borato de magnésio em função da dose absorvida (0,25-1Gy), para irradiação com radiação gama (^{60}Co) e estímulo de modo contínuo.</i>	102

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1. Valores das constantes C_γ e b_γ para os casos de cinética de 1ª e 2ª ordem.</i>	42
<i>Tabela 2. Valores das constantes C_γ e b_γ para os casos de cinética de ordem Geral.</i>	42
<i>Tabela 3. Reagentes e materiais utilizados na preparação dos vidros.</i>	50
<i>Tabela 4. Composições nominais dos materiais em estudo, segundo porcentagem em massa.</i>	51
<i>Tabela 5. Materiais produzidos e suas respectivas porcentagens de dopantes e co-dopantes.</i>	52
<i>Tabela 6. Qualidades dos feixes de radiação X (radiodiagnóstico).</i>	58
<i>Tabela 7. Qualidades de referência dos feixes de radiação X (tomografia computadorizada).</i>	58
<i>Tabela 8. Densidade para as diferentes amostras vítreas de 80MBOCe_x%Li_{0.1}%</i>	62
<i>Tabela 9. Densidade para as diferentes amostras vítreas de 60MBOCe_x%Li_{0.1}%</i>	63
<i>Tabela 10. Densidade para as diferentes amostras vítreas de 80MBOCe_x%</i>	63
<i>Tabela 11. Densidade para as diferentes amostras vítreas de 60MBOCe_x%</i>	63
<i>Tabela 12. Posição de máximo das bandas presentes nos espectros de emissão da Figura 24 (a) do vidro puro (80MBO) e de 80MBOCe_x% Li_{0.1}%.</i>	66
<i>Tabela 13. Posição de máximo das bandas presentes nos espectros de emissão da Figura 24 (b) do vidro puro e 80MBOCe_x%.</i>	66
<i>Tabela 14. Posição de máximo das bandas presentes nos espectros de emissão da Figura 24 (a) do vidro de puro e 60MBOCe_x% Li_{0.1}%.</i>	68
<i>Tabela 15. Ajuste da posição das bandas presentes nos espectros de emissão da Figura 24 (b) do vidro de 60MBOCe_x%</i>	69
<i>Tabela 16. Valores de energia do gap óptico para vidro de borato de magnésio puro e dopado com Ce e Li (80MBOCe_x% Li_{0.1}%).</i>	74
<i>Tabela 17. Valores de energia do gap óptico para vidro de borato de magnésio puro e dopado com Ce e Li (60MBOCe_x% Li_{0.1}%).</i>	74
<i>Tabela 18. Valores de energia do gap óptico para vidro de borato de magnésio puro e dopado com Ce (80MBOCe_x%).</i>	74
<i>Tabela 19. Valores de energia do gap óptico para vidro de borato de magnésio 60MBOCe_x% com diferentes concentrações de Ce.</i>	75
<i>Tabela 20. Ajuste linear do valor da energia da cauda de Urbach para vidro de borato de magnésio puro e dopado (80MBOCe_x%Li_{0.1}%).</i>	77
<i>Tabela 21. Ajuste linear do valor da energia da cauda de Urbach para vidro de borato de magnésio puro e dopado (60MBOCe_x%Li_{0.1}%).</i>	77
<i>Tabela 22. Ajuste linear do valor da energia da cauda de Urbach para vidro de borato de magnésio puro e dopado (80MBOCe_x%).</i>	77
<i>Tabela 23. Ajuste linear do valor da energia da cauda de Urbach para vidro de borato de magnésio puro e dopado (60MBOCe_x%).</i>	78
<i>Tabela 24. Valores da energia de “gap” fundamental para vidro de borato de magnésio puro e dopado (80MBOCe_x%Li_{0.1}%).</i>	79
<i>Tabela 25. Valores da energia de “gap” fundamental para vidro de borato de magnésio puro e dopado (60MBOCe_x%Li_{0.1}%).</i>	79
<i>Tabela 26. Valores da energia de “gap” fundamental para vidro de borato de magnésio puro e dopado (80MBOCe_x%).</i>	79
<i>Tabela 27. Valores da energia de “gap” fundamental para vidro de borato de magnésio puro e dopado (80MBOCe_x%).</i>	80
<i>Tabela 28. Valores obtidos na análise da reprodutibilidade do sinal TL do vidro 80MBOCeLi, com diferentes concentrações de Ce.</i>	85

<i>Tabela 29. Valores obtidos na análise da reprodutibilidade do sinal TL do vidro 60MBOCeLi, com diferentes concentrações de Ce.</i>	<i>85</i>
<i>Tabela 30. Valores obtidos na análise da reprodutibilidade do sinal TL do vidro 80MBOCe, com diferentes concentrações de Ce.</i>	<i>86</i>
<i>Tabela 31. Valores obtidos na análise da reprodutibilidade do sinal TL do vidro 60MBOCe, com diferentes concentrações de Ce.</i>	<i>86</i>
<i>Tabela 32. Energias efetivas das fontes de radiação utilizadas para irradiação dos Vidros de Borato de Magnésio.....</i>	<i>95</i>
<i>Tabela 33. Parâmetros cinéticos dos vidros de borato de magnésio concentrações de 0,9% mol para determinação da ordem cinética.</i>	<i>97</i>
<i>Tabela 34. Energia de ativação e fator de frequência para os picos TL do 80MBOCe_x%Li_{0.1}% e 80MBOCe_x%</i>	<i>97</i>
<i>Tabela 35. Energia de ativação e fator de frequência para os picos TL do 60MBOCe_x%Li_{0.1}% e 60MBOCe_x%</i>	<i>98</i>

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo Geral	17
2.2 Objetivos Específicos.....	17
3. ESTADO DA ARTE.....	18
4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
4.1 Interação da Radiação com a Matéria	23
4.2 Quantidades Dosimétricas.....	25
4.3 Dosimetria Pessoal.....	25
4.4 Dosimetria Clínica.....	26
4.5 Vidros	26
4.5.1 Formação de vidro.....	27
4.5.2 Estrutura de vidros boratos	29
4.6 Óxido de Cério.....	30
4.7 Métodos de Análise Térmica e Estrutural	30
4.7.1 A análise térmica	30
4.7.2 Difração de raios X (DRX).....	31
4.7.3 Espectroscopia de absorção UV-Vis.....	33
4.8 Luminescência	34
4.9 Luminescência Termicamente Estimulada (TL)	35
4.9.1 Modelos teóricos de emissão termicamente estimulada (TL)	37
4.10 Método da forma de pico	41
4.11 Luminescência Opticamente Estimulada (OSL)	43
4.12 Propriedades Dosimétricas TL e OSL.....	45
4.12.1 Curva de dose-resposta	46
4.12.2 Sensibilidade.....	46
4.12.3 Linearidade	47
4.12.4 Dependência energética da emissão TL/OSL	47
4.12.5 Desvanecimento	48
4.12.6 Reprodutibilidade.....	48
4.12.7 Tratamento térmico e tratamento óptico.....	49

5	MATERIAIS E MÉTODOS	50
5.1	Materiais Utilizados	50
5.2	Produção das Amostras	51
5.3	Tratamento Térmico de Reutilização das Pastilhas	54
5.4	Determinação dos Parâmetros Cinéticos	55
5.5	Determinação da Densidade das Amostras	55
5.6	Sistemas de Irradiação	56
5.6.1	Irradiação com fonte gama	56
5.6.2	Irradiação com raios X	57
5.7	Métodos Analíticos	58
5.7.1	Difratometria de raios X (DRX)	58
5.7.2	Espectrofotometria de absorção UV-Vis	58
5.7.3	Fotoluminescência (PL)	59
5.7.4	Termoluminescência (TL) e Luminescência Opticamente Estimulada (OSL)	60
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
6.1	Densidade das Amostras	62
6.2	Difratometria de Raios X	64
6.3	Fotoluminescência (PL)	64
6.4	– Espectroscopia de Absorção UV-Vis	70
6.5	Termoluminescência	80
6.5.1	Curvas de emissão TL	81
6.5.3	Linearidade	89
6.5.4	Sensibilidade	91
6.5.5	Desvanecimento do sinal TL	93
6.5.6	Dependência energética	94
6.5.7	Análise dos parâmetros cinéticos	96
6.5.8	Energia de ativação e fator de frequência	97
6.6	Luminescência Opticamente Estimulada	98
6.6.1	Curvas OSL	99
6.6.2	Dependência da emissão OSL em função da dose	101
7	CONCLUSÕES	103
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106

1. INTRODUÇÃO

A busca por novas rotas para preparação de materiais vítreos tem sido objeto de vários estudos nos últimos anos e vem reunindo pesquisadores de diferentes áreas. Os materiais de estudo podem ser classificados como cristalinos ou amorfos, dependendo da presença ou ausência da ordem estrutural de longo alcance. Em materiais cristalinos, a estrutura é caracterizada pela existência de uma célula unitária e pelo fato de ser possível, através de uma operação de simetria, gerar a estrutura de longo alcance (FEITOSA, 2004).

Os materiais vítreos são o resultado do rápido resfriamento de certos compostos fundidos, nos quais, ao diminuir a temperatura, reduz-se a mobilidade dos compostos, impedindo a cristalização (formação de ordem de longo alcance). A possibilidade de produzir materiais vítreos em larga escala e a diversidade de suas propriedades derivam de diferentes combinações estruturais, fazendo com que os vidros sejam atraentes do ponto de vista científico e tecnológico.

Vidros boratos estão sendo investigados por diferentes grupos de pesquisa, devido às suas propriedades interessantes em comparação com outros vidros. As propriedades incluem excelente transparência, natureza isotrópica, fácil manuseio, baixo custo de fabricação e composições químicas flexíveis. Esses vidros têm aplicações em diferentes campos, como óptica, eletrônica, biomedicina e dosimetria de radiação (MHAREB, et al., 2015, BARRERA, et al., 2018). Estudos sobre vidros de borato têm demonstrado que a adição de modificadores alcalinos e alcalinos de terras-raras resulta em material melhorado em suas propriedades estruturais, térmicas, ópticas e magnéticas (LIM et al., 2014, MHAREB et al., 2014).

Independentemente da sua natureza higroscópica, os boratos são um dos melhores formadores de vidro, devido aos seus baixos pontos de fusão e porque são excelentes hospedeiros para metais alcalinos e metais terras-raras. A higroscopicidade dos boratos pode ser superada com a adição de diferentes tipos de metais (metais alcalinos / alcalinos terrosos), metais de transição e elementos terras-raras (EL-ADAWY et al., 2010; ELKHOLY, 2010; ALAJERAMI et al., 2012).

Os dopantes em geral incluem elementos terras-raras, que são comumente conhecidos como lantanídeos (elementos de número atômico entre 57 e 71). Materiais dopados com terras-

raras exibem espectros de emissão nas regiões visíveis, próximas às da região ultravioleta (UV) e infravermelho próximo (NIR), com grande número de linhas de absorção e emissão estreitas, com camadas eletrônicas parcialmente preenchidas, formando compostos estáveis e únicos (CONNELLY et al. al., 2005). As camadas eletrônicas d e f parcialmente preenchidas dão origem a transições estreitas localizadas em espectros de comprimento de onda desde o infravermelho distante até a região ultravioleta (YOKOTA, 1975; SHALIMOVA et al., 1976).

Terras-raras geralmente existem como cátions trivalentes (Ce^{3+}) e possuem configuração eletrônica $4f^n$ com $n = 1$ (Ce^{3+}) a 14 (Lu^{3+}). As camadas f estão incompletas, e por esse motivo ocorrem transições eletrônicas. As transições eletrônicas dentro das camadas f são responsáveis pelas linhas estreitas de absorção e emissão. Essas transições não perturbadas ocorrem porque a camada f dos íons lantanídeos é protegida pelos orbitais das camadas 5s e 5p, então os elétrons 4f não participam da ligação química com outros átomos ou moléculas. Este tipo de comportamento é encontrado apenas em terras-raras (YOKOTA, 1975; SHALIMOVA et al., 1976; CONNELLY et al., 2005).

O uso de vidros boratos em dosimetria passiva de radiação está ganhando atenção devido à alta eficiência de luminescência atribuível à transparência óptica desses materiais (UN, 2013; KUCUK et al., 2016). Esses vidros são considerados materiais tecidos equivalentes porque possuem um número atômico efetivo muito próximo ao do tecido humano ($Z_{\text{eff}} = 7,42$), o que os torna materiais ideais para aplicação como dosímetros termoluminescentes, particularmente em aplicações de dosimetria pessoal (ALAJERAMI et al., 2013; PONTUSUCHKA et al., 2013; KALPANA et al., 2016).

O estudo de compostos baseados em tetraboratos da forma xB_4O_7 com $x = \text{Li}, \text{Mg}, \text{Ca}$ e Sr , tem despertado o interesse de diferentes pesquisadores, devido ao fato de que esses materiais não são higroscópicos, além do baixo custo e facilidade de preparação (SANGEETA et al., 2004; LI et al., 2005). De acordo com essas informações, os sistemas de diboratos xB_2O_4 ($x = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) estudados revelaram excelentes resultados termoluminescentes para CaB_2O_4 e SrB_2O_4 (SANGEETA et al., 2003; SANGEETA et al., 2004).

As propriedades dosimétricas de vidros têm sido avaliadas por técnicas de luminescência bem estabelecidas, como termoluminescência, luminescência opticamente estimulada (OSL) e radiophotoluminescência (RPL) (YUKIHARA et al., 2011; BHATT, et al.,

2013; YUKIHARA et al., 2017; BARRERA et al., 2018). A natureza óptica da técnica OSL, as leituras rápidas do sinal luminescente e a possibilidade de reler o referido sinal após uma estimulação controlada, tornam essa técnica uma opção interessante para avaliar as propriedades dosimétricas desses vidros.

A dosimetria OSL é relativamente recente em comparação com a termoluminescente (TL); os primeiros estudos com essa técnica foram em datação arqueológica, utilizando grãos de quartzo e feldspato, nos anos de 1990 (BØTTER-JENSEN et al., 2003). Atualmente a técnica vem sendo utilizada em aplicações médicas, para monitoração pessoal e dosimetria *in vivo* (DIPASQUALE et al., 2014; NASCIMENTO et al., 2015).

Encontrar materiais que reúnam características ideais para dosimetria OSL é ainda hoje um grande desafio científico, pois até aqui o único composto OSL que apresenta larga inserção comercial é o $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, introduzido no mercado em 1998 pela empresa americana Landauer Inc. (McKEEVER et al., 2008). Além do sinal OSL, o $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ também emite sinal de radioluminescência (RL), que pode ser medido através de um sistema de fibras óticas acoplado ao dosímetro (ANDERSEN et al., 2006). O sinal RL é utilizado para monitoração em tempo real da taxa de dose, e o sinal OSL possibilita a avaliação de doses em procedimentos dosimétricos (NASCIMENTO et al., 2016). Outro material que apresenta importância na dosimetria OSL é o óxido de berílio (BeO), que possui número atômico efetivo (Z_{eff}) de 7,2 e centros de captura eletrônica com alta seção de choque para fotoionização (BØTTER-JENSEN et al., 2010).

Idealmente, um material OSL deve combinar características como elevada sensibilidade à radiação, alta eficiência para o estímulo óptico, o que implica em centros de captura de carga que possuam elevada seção de choque para luz, e baixo número atômico efetivo (Z_{eff}). A ausência ou limitação de algumas dessas características na maioria dos compostos luminescentes resulta em poucos materiais que tenham aplicabilidade garantida em dosimetria das radiações por OSL.

O fenômeno OSL, assim como a termoluminescência, pode ser explicado através do modelo de bandas. Por esse modelo, o processo luminescente é ordenado em quatro etapas: (1) irradiação da matriz com liberação de cargas e captura destas nas armadilhas de elétrons e de buracos; (2) permanência de cargas nas armadilhas por tempo indeterminado (estado

metaestável); (3) liberação de cargas das armadilhas, através de estímulo térmico; (4) recombinação de cargas nos centros de recombinação e emissão luminosa.

A técnica OSL apresenta algumas vantagens em relação à técnica convencional TL, entre elas (BØTTER-JENSEN, et al., 2003; YUKIHARA, et al., 2011): a natureza óptica da OSL possibilita o uso de dosímetros impregnados em matrizes de plástico, como em politetrafluoretoetileno (PTFE), e possibilidade de múltiplas leituras do sinal OSL, o que permite a reestimativa de dose absorvida, enquanto que o sinal TL é completamente removido em uma só leitura. Com estímulo controlado (pulsado), as cargas capturadas podem ser parcialmente removidas. Levando-se em conta a fração de cargas removidas em uma avaliação OSL prévia, a intensidade medida na avaliação subsequente é normalizada para que a dose absorvida pelo dosímetros seja reestimada.

Neste trabalho, pretendeu-se estudar as propriedades estruturais e dosimétricas de vidros borato de magnésio $\text{MgB}_2\text{O}_4\text{-MgB}_4\text{O}$ para diferentes combinações estruturais (80MBO e 60MBO), dopadas com Ce^{3+} e co-dopadas com Li, para aplicações em dosimetria de radiação ionizante. Foi realizada a análise estrutural dos vidros e o estudo dosimétrico, por meio das técnicas de TL e OSL, para diferentes quantidades de 80MBO e 60MBO dopadas com Ce^{3+} nas variações de 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9% em massa e co-dopadas com Li com 0,1% em massa. As análises serviram para avaliar a funcionalidade dos vidros produzidos como dosímetros para diferentes feixes de radiação raios X e radiação gama de ^{60}Co .

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi produzir vidros boratos de magnésio MgB_2O_4 - MgB_4O_7 (MBO) com duas combinações estruturais (80MBO e 60MBO), não dopados e com adição dos dopantes Ce^{3+} e Li, através do método de fusão e resfriamento rápido, com o objetivo de avaliar sua efetividade para aplicações em dosimetria de radiação utilizando técnicas de termoluminescência e luminescência opticamente estimulada.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar estruturalmente os materiais vítreos produzidos com o uso de difratometria de raios X (DRX).
- Avaliar o efeito do dopante de cério (Ce^{3+}) nas matrizes dos vidros 80MBO e 60MBO, para diferentes composições.
- Estudar o efeito do co-dopante de lítio (Li) nas matrizes vítreas sob a concentração de 0,1% em massa
- Produzir pastilhas com os vidros 80MBO - 60MBO e avaliar a viabilidade de utilizá-las como dosímetros termoluminescentes.
- Avaliar as propriedades ópticas e estruturais dos materiais vítreos (80MBO e 60MBO), bem como a aplicabilidade deles na dosimetria OSL.

3. ESTADO DA ARTE

Os vidros de B_2O_3 têm sido estudados para diferentes aplicações como materiais cristalinos e vítreos, particularmente por apresentar excelente desempenho estrutural. O composto de borato com a composição química mais simples é o óxido de boro (B_2O_3), que pode ser obtido na fase vítrea ou cristalina. Na área de dosimetria TL e OSL, há um grande interesse nesses materiais (CHEN et al., 2010, CHOPRA et al., 2014). Vidros boratos podem ser obtidos pela desidratação do ácido bórico (H_3BO_3) no intervalo de temperatura entre 260-270 °C, sob pressão reduzida da ordem de 130-260 Pa. A remoção completa da água pelo aquecimento direto do H_3BO_3 , em atmosfera descontrolada, é difícil e mesmo no material fundido há uma quantidade considerável de água residual (FEITOSA, 2004).

Em busca de materiais vítreos com número atômico efetivo próximo ao tecido humano, vários estudos de termoluminescência foram realizados com compostos na forma de tetraboratos (MgB_4O_7 , $Li_2B_4O_7$, CaB_4O_7), dopados com diferentes elementos terras-raras, a exemplo dos realizados por Rojas et al. (2006), Yukihiro et al. (2014a) e Souza et al. (2017). No entanto, quando se trata de aplicações de tetraboratos na dosimetria OSL, os estudos ainda são poucos (ROJAS et al., 2006, YUKIHARA et al., 2014b, SOUZA et al., 2017). Os vidros boratos são produzidos para diversos fins, pois possuem características particulares, como alta transparência, estabilidade térmica, baixo ponto de fusão, podendo também ter aplicações como dosímetros termoluminescentes, luminescência, lasers e aplicações em óptica (ROJAS et al., 2006; ALAJERAMI et al., 2012).

A matriz CaB_4O_7 - CaB_2O_4 vítrea, dopada com Dy e co-dopada com Li, foi produzida para dosimetria termoluminescente (TL) por Rojas et al. (2006). No estudo, obteve-se uma matriz incolor que não cristaliza para composições inferiores a 40% em massa de CaB_2O_4 . Essas características e peculiaridades só são alcançadas com a adição de óxidos modificadores (ROJAS et al., 2006). Nessa classe de vidros, o átomo de boro pode sofrer alterações em seu número de coordenação, o que pode ser devido aos modificadores de rede adicionados à rede vítrea, podendo ser encontrado tanto com número de coordenação 3 (trigonal) quanto em coordenação 4 (tetragonal). Esta característica apresentada pelo material é conhecida como anomalia de boro, e representa alterações nas propriedades físicas e estruturais do material.

Em um estudo de Dantas et al. (2011), vidros boratos dopados com Fe_2O_3 obtiveram valências de Fe^{3+} , que modificam a matriz da rede de borato, causando alterações elétricas, magnéticas e ópticas quando o Fe_2O_3 é adicionado à matriz. Em outros trabalhos, óxidos modificadores como níquel, cromo, cobalto e cobre têm sido usados para melhorar as características luminescentes das matrizes vítreas. Além disso, outros óxidos como MgO , CuO_2 fazem parte da composição dos vidros boratos e são diretamente responsáveis pelos centros de cores das estruturas vítreas (ALAJERAMI et al., 2012).

Vidros diboratos chumbo e zinco dopados com óxido de níquel (NiO) com maior densidade foram estudados, com bons resultados estruturais e ópticos. Esses vidros podem ser aplicados em lasers de estado sólido, sensores e dispositivos óptico-elétricos (LAKSHMINARAYANA e BUDDHUDU, 2006; RAO et al., 2011).

Quando o óxido de metais de transição (CoO) é adicionado à matriz, ele funciona como um corante azul, tendo certa influência no espectro eletromagnético, produzindo uma modificação intensa na estrutura vítrea (alteração no número de coordenação). Por isso, no estudo dos vidros dopados com metais de transição é importante analisar a transferência de cargas através da absorção óptica ultravioleta e visível, assim como a energia de "band gap" e a simetria local. A matriz $\text{B}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{PbO}$, dopada com íons de metais de transição (Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}), apresentou bons resultados em luminescência (LAKSHMINARAYANA e BUDDHUDU, 2006; DANTAS et al., 2011).

Raheja et al. (2008) estudaram o sistema vítreo $\text{Li}_2\text{O}-\text{MO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ dopado com os metais de transição (Zn^{2+} e Cd^{2+}), e verificaram que o sistema tem baixa cristalização e é resistente à umidade quando adicionado os metais de transição propostos. Além disso, foi observado através de análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) que os óxidos (ZnO e CdO) entraram na rede cristalina como formadores ou modificadores, em que a conversão de BO_3 diminui, tornando-se BO .

Investigações sobre silicato de alumínio dopado com TiO_2 , sendo titânio um metal de transição, mostraram que esse silicato é um candidato para uso como lasers de fibra óptica sintonizáveis na região do visível (NOVATSKI, 2009). O vidro borato do sistema $\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3-$

CaO-TiO₂, com TiO₂ como dopante, também se apresenta com possibilidade de aplicação como laser ativo (COSTA JUNIOR, 2009).

Elkholy et al. (2010) investigaram a resposta termoluminescente do sistema (100-x) B₂O₃-xLi₂O de vidro de borato de lítio (LiB) dopado com diferentes concentrações para o MgO. As irradiações foram realizadas utilizando radiação gama de fonte de ⁶⁰Co, em um intervalo de dose de 0,1 a 25 kGy. O vidro LiB apresentou uma boa sensibilidade à radiação gama, com uma intensidade de sinal TL que depende da dose e do conteúdo de LiO. A composição de vidro com x = 50% mol, dopada com 10⁻³ mol% de MgO apresentou a melhor resposta TL. Assim, o sistema vítreo 50B₂O₃-50Li₂O dopado com 10⁻³ mol% de MgO apresentou os melhores resultados termoluminescentes em um intervalo de dose de 0,1 a 20 kGy

Mais recentemente, em um trabalho desenvolvido por Kumar et al. (2017), foram estudadas as propriedades físicas, ópticas e termoluminescentes de vidros de borato, estrôncio e sódio dopados com Dy³⁺. Ao caracterizar o material (DRX), os autores confirmaram a sua natureza amorfa, e observaram que aumentando as concentrações de Dy₂O₃ nas amostras, estas apresentam uma alteração do pico de difração de raios X (DRX), com ampliação dele. Conforme os resultados obtidos nas análises de espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), as amostras não apresentam alterações estruturais com a inclusão do dopante (Dy₂O₃), mas o gap óptico da banda é sensível à concentração de dopante. A curva de emissão TL tem um único pico na faixa de temperatura de 390-393 K, e as amostras com uma concentração de 0,4% molar de Dy₂O₃ têm a resposta TL mais intensa. O cálculo dos parâmetros cinéticos mostrou que a curva de emissão TL exibida pelas amostras produzidas apresenta cinética de segunda ordem (KUMAR et al., 2017).

As características de OSL de três diferentes matrizes vítreas de borato contendo magnésio (LMB), cálcio (LCB) e carbonato de potássio (LKB) foram examinadas por Valença et al. (2017). Três combinações diferentes foram produzidas para cada composição, usando um método de resfriamento por fusão. As curvas dose-resposta e decaimento do sinal OSL foram analisadas. As amostras foram irradiadas por uma fonte de radiação beta (⁹⁰Sr/⁹⁰Y) com doses de até 30 Gy. As análises OSL mostraram que o vidro LKB foi o mais sensível à radiação beta. Quando as matrizes vítreas foram irradiadas com radiação gama de uma fonte de ⁶⁰Co, com

doses absorvidas na faixa de 200 a 800 Gy, a composição LKB também apresentou a OSL mais intensa. Em todos os casos, a saturação do sinal OSL em função da dose de não foi observada.

Vidros de estrôncio-aluminoborato com diferentes concentrações de Ce (0, 0,01, 0,05, 0,1 e 0,5% mol) foram sintetizados pela técnica de resfriamento rápido por Kawano et al. (2018). Por meio da técnica de fotoluminescência (PL) as propriedades luminescentes foram estudadas e com a técnica de luminescência termicamente estimulada (TSL) as propriedades dosimétricas dos vidros foram avaliadas. Nos espectros de fotoluminescência, um pico agudo foi observado em torno de 370 nm devido às transições de 5d-4f de Ce. A amostra dopada com 0,05% de Ce apresentou a maior intensidade de PL. As amostras dopadas com Ce a 0,01-0,1% exibiram TSL com um pico de emissão em cerca de 90 °C após irradiação com raios X. As respostas de TSL das amostras dopadas com Ce (0,01-0,05%), irradiadas com doses entre 10^{-1} - 10^4 mGy aumentaram monotonicamente (KAWANO et al., 2018).

Em um trabalho prévio, Barrera et al. (2018) estudaram algumas propriedades dosimétricas e estruturais de vidro de borato de chumbo ($4,5\text{PbO}-1,9\text{H}_3\text{BO}_3$) e vidro de borato de chumbo- alumínio ($11,1\text{PbO}-2,9\text{H}_3\text{BO}_3-0,2\text{Al}_2\text{O}_3$). As amostras de vidro foram produzidas pelo método de fusão e resfriamento rápido. A caracterização dosimétrica foi realizada utilizando técnicas de termoluminescência e luminescência opticamente estimulada. As análises de XRD confirmaram a natureza amorfa do vidro e a análise de FTIR possibilitou identificar os diferentes grupos borato nas suas composições. Após irradiação das amostras com $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, curvas de emissão TL e OSL foram obtidas e, a partir das curvas, os parâmetros cinéticos, curvas dose-resposta e a correlação entre os resultados TL e OSL foram definidos. As curvas de emissão TL dos vidros são compostas por três picos, localizados em diferentes temperaturas. As curvas dose-resposta nas análises TL indicaram linearidade na faixa de 0,1 Gy a 4 Gy. Para OSL, o intervalo de linearidade é reduzido para 0,5-2 Gy para $\text{PbO}:\text{H}_3\text{BO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, e a dose de $\text{PbO}:\text{H}_3\text{BO}_3$ pode ser observada de 0,5 Gy a 30 Gy. As curvas de decaimento de OSL exibiram dois componentes com diferentes tempos de decaimento (BARRERA et al., 2018).

Para este trabalho de pesquisa, foi decidido dopar e co-dopar os vidros de borato de magnésio puro 80MBO e 60MBO com Ce^{3+} com concentrações variando de 0,1% a 0,9% em massa. Devido ao seu poder oxidante, o Ce é usado em vidros que precisam ser expostos à

radiação alfa, gama ou X. Na matriz vítreas, o Ce está principalmente no estado de oxidação Ce^{3+} . A adição do metal alcalino (Li) como co-dopante em uma proporção de 0,1% à massa total do composto teve como propósito investigar a influência desse elemento nas matrizes, considerando resultados apresentados nos trabalhos de Souza et al., 2019a e Souza et al., 2019a.

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo discutiremos os fundamentos físicos necessários à execução deste projeto de pesquisa. Os principais modos de interação da radiação ionizante com a matéria serão abordados, de forma a possibilitar a fundação necessária para atingir os objetivos definidos, incluindo os fundamentos teóricos de luminescência opticamente estimulada (OSL), termoluminescência (TL), difração de raios X (DXR), espectroscopia de absorção ultravioleta-visível (UV-Vis), fotoluminescência (PL) e principais quantidades dosimétricas.

4.1 Interação da Radiação com a Matéria

A interação da radiação com a matéria está relacionada com a transferência de energia para o meio. Essa transferência pode ocorrer com os elétrons do átomo ou do núcleo atômico. A radiação ao interagir um material pode causar a excitação nuclear ou atômica, ionização ou ativação do núcleo (CURRY et al., 1990). A interação que fornece aos elétrons energia suficiente para saltar do estado fundamental para um estado excitado é chamada de excitação; para o elétron voltar ao seu estado fundamental deve ocorrer a emissão de luz ou raios X, liberando o excesso de energia (OKUNO e YOSHIMURA, 2010). Na ionização, a energia absorvida pelos elétrons é suficiente para provocar a quebra de ligações químicas, resultando assim em elétrons de alta energia cinética, em íons positivos ou radicais livres. Quando as interações ocorrem com o núcleo atômico, resultam perdas de energia por colisão radioativas. (OKUNO e YOSHIMURA, 2010).

As formas de interação dependem dos tipos de radiação, que são classificados em dois grupos: radiação diretamente ionizante e indiretamente ionizante. Para as radiações diretamente ionizantes, como elétrons, partículas alfa e fragmentos de fissão, a interação ocorre através do campo elétrico, com transferência de energia a muitos átomos, ao mesmo tempo. A radiação indiretamente ionizante é aquela que não tem carga, como a radiação eletromagnética e nêutrons, que interagem transferindo individualmente a sua energia para os elétrons, que irão desencadear novas interações (SPRAWLS, 1993; KNOLL, 2010). Além do tipo de radiação, as

características do absorvedor (geralmente representadas pelo seu número atômico) também determinam o tipo de interação da radiação com a matéria.

A interação da radiação eletromagnética com a matéria, resultando em transferência de energia, pode causar emissão de elétrons por átomos do meio absorvedor, excitação, e produção de pares elétron-pósitrons. As partículas carregadas postas em movimento por sua vez podem produzir ionização, excitação e radiação eletromagnética. Os principais efeitos que ocorrem quando a radiação eletromagnética interage com elétrons ou com o núcleo atômico são: espalhamento coerente, efeito fotoelétrico, efeito Compton e produção de pares (SPRAWLS, 1993; OKUNO e YOSHIMURA, 2010).

Espalhamento Coerente: envolve a interação de uma onda eletromagnética e um elétron. A energia de elétrons oscilantes irradia à mesma frequência que a onda eletromagnética incidente. Assim, a onda emergente tem o mesmo comprimento de onda do feixe de radiação de entrada. Como resultado, o meio não absorve energia. Este processo é mais provável de ocorrer para materiais de número atômico (Z) elevado e fótons de baixa energia.

Efeito fotoelétrico: fenômeno em que um fóton interage com um átomo e ejeta um dos elétrons orbitais deste. Neste processo, toda a energia do fóton incidente é transferida para o elétron. A energia cinética do elétron ejetado é igual a $E_i - E_b$, sendo E_b a energia de ligação do elétron e E_i a do fóton incidente. Este processo é favorecido em materiais com Z elevado e pela diminuição da energia do fóton incidente. (OKUNO e YOSHIMURA, 2010).

Efeito Compton: Neste caso, o fóton interage com um elétron livre ou fracamente ligado. Nessa interação, o elétron recebe alguma energia do fóton e é expulso da órbita em um determinado ângulo, enquanto o fóton é espalhado em outra direção (OKUNO e YOSHIMURA, 2010; SPRAWLS, 1993).

Produção de par: Neste caso, o fóton interage com o campo eletromagnético do núcleo e toda a sua energia é consumida no processo de criação de um par de elétron-pósitron. Como a massa de repouso dos elétrons é equivalente a 0,51 MeV, é necessário 1,02 MeV (limiar), no mínimo, para criar um par. Este processo é facilitado para fótons incidentes de energia elevada (a partir do limiar) e materiais com Z elevados (SPRAWLS, 1993).

4.2 Quantidades Dosimétricas

Dosimetria das radiações é uma das ferramentas que garante que os procedimentos envolvendo radiação estão dentro dos limites estabelecidos por regulamentos, de forma a tornar seguro o uso das radiações. Quando a dose de radiação em certo procedimento é excedida, pode pôr em risco os seres humanos e meio ambiente.

A Comissão Internacional de Unidades e Medidas da Radiação (ICRU) e a Comissão Internacional de Proteção Radiológica (ICRP) são os órgãos responsáveis pela definição de normas para a proteção radiológica e por regular quantidades físicas básicas e unidades relevantes para essa área. As quantidades físicas básicas de proteção radiológica são: exposição (X), kerma (K) e dose absorvida.

Exposição (X) é o quociente $X = dQ/dm$, sendo dQ o valor absoluto da carga total de íons do mesmo sinal produzidos em um volume de ar de massa dm . A exposição é uma quantidade definida exclusivamente para o feixe de fótons. A unidade da exposição no Sistema Internacional de Unidades (SI) é o coulomb por quilograma (C/kg); a unidade antiga e obsoleta é o roentgen (R) (TAUHATA, 2003; SPRAWLS, 1993).

A grandeza radiológica kerma (K) (**K**inetic **E**nergy **R**elased per unit **M**ass) é definida como a razão dE_{tr}/dm , em que dE é igual à soma das energias cinéticas iniciais de todas as partículas carregadas liberadas pelas partículas sem carga elétrica em uma massa dm . A unidade SI de kerma é joule/kg e seu nome especial é gray (Gy).

A dose absorvida é muito importante para a terapia com radiação, uma vez que está relacionada com a dose absorvida num dado material. A dose absorvida, **D**, em um material é definida como a razão $d\epsilon/dm$, sendo $d\epsilon$ a energia média depositada pela radiação a uma massa dm ($D = d\epsilon/dm$). A unidades especial do SI para dose absorvida é também gray (Gy).

4.3 Dosimetria Pessoal

A dosimetria pessoal tem como objetivo fundamental o monitoramento das doses de radiação que são geradas na área de trabalho, como em plantas nucleares, serviços de radiodiagnóstico e de radioterapia. Este monitoramento está baseado nas recomendações da ICRP e ICRU e sua função é manter o controle individual das doses absorvidas pelos

trabalhadores. Ademais, este controle serve para proporcionar informação sobre as práticas de trabalho e a tendência de dose, ajudando também na determinação das doses absorvidas no caso de uma exposição acidental. O monitoramento efetivo das doses em cada região do corpo está dividido em três subcategorias: do corpo interno, das extremidades e da pele. A dosimetria pessoal de corpo inteiro tem a finalidade de determinar a dose a uma profundidade de 1000 mg.cm^{-2} (1,0 cm) no tecido humano, em um ponto sob a superfície do corpo e/ou a dose equivalente em órgãos críticos. O interesse neste caso é a radiação penetrante, como os raios gama e raios X com energia acima de 15 keV. Uma característica importante de um dosímetro termoluminescente (TLD) para aplicações em dosimetria pessoal é ser equivalente ao tecido humano, que depende do número atômico efetivo do material que compõe o dosímetro.

4.4 Dosimetria Clínica

Para deduzir sobre a dose recebida pelos órgãos críticos internos durante procedimentos clínicos com uso de radiação ionizante, dosímetros termoluminescentes (TLD) ou de outros tipos podem ser introduzidos na região de interesse durante o diagnóstico e/ou terapia. No caso dos TLD, o sinal TL lido posteriormente.

A dosimetria clínica atua nas áreas de radiologia diagnóstica, como na mamografia, odontologia e radiologia clínica em geral. Também é relevante em radioterapia e atualmente está aumentando o aplicativo nas áreas de intervenção de fluoroscopia. Com o aumento do estudo das propriedades de materiais empregáveis como TLD, faz-se possível dispor de dosímetros para os processos de rastreamento de doses altas, por exemplo, no intervalo de 10^2 a 10^6 Gy, que podem ocorrer em reatores nucleares e irradiação de alimentos. Neste caso, os TLD convencionais podem ter aplicação limitada, principalmente pela saturação resposta TL. Portanto, alguns picos TL de alta temperatura de materiais como o LiF:Mg,Ti têm sido utilizados para este fim, desde que não apresentem saturação de sinal TL para doses altas (MOSCOVITCH et al., 2007; BILSKI et al., 2010)

4.5 Vidros

Os vidros são geralmente produzidos usando o método de fusão seguido de resfriamento rápido. Este método usualmente mistura materiais a altas temperaturas, seguido pelo rápido

resfriamento dos compostos fundidos para obter um sólido rígido, não cristalino. Os vidros também podem ser preparados por outras rotas alternativas, tendo em comum o agrupamento dos compostos consolidados a baixas temperaturas para evitar a cristalização (CHIANG, 1997). Muitos autores definem vidro como um sólido não cristalino com completa ausência de ordem e periodicidade de longo alcance, exibindo uma região de transição vítrea (Figura 1). Qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico, formado por qualquer técnica, que exiba um fenômeno de transição vítrea é um vidro (SHELBY, 2005). A figura 1 apresenta uma representação bidimensional do arranjo de uma estrutura cristalina e de uma estrutura amorfa.

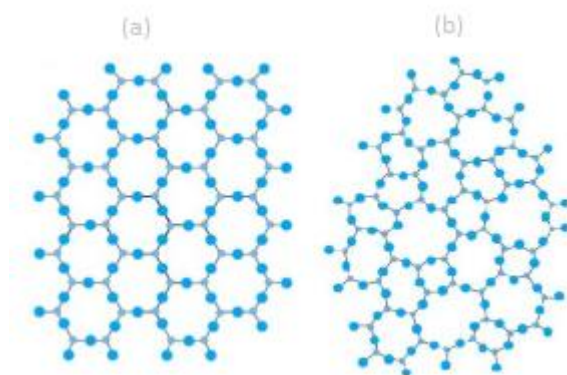


Figura 1. Representação bidimensional do arranjo de uma estrutura cristalina (a); Estrutura amorfa (b) (FEITOSA, 2004).

4.5.1 Formação de vidro

Os vidros são formados devido ao impedimento da cristalização do material durante o resfriamento de sua mistura, seguido de tratamento térmico (recozimento) para reduzir as tensões. Por isso, as taxas de resfriamento devem ser altas o suficiente para evitar a nucleação e o crescimento de cristais. A redução da mobilidade atômica do material fundido (líquido) provoca um resfriamento rápido e impede a organização de longo alcance, dando origem a uma matriz não cristalina. Considerando o método de resfriamento rápido por fusão, a partir da composição do material na forma líquida, duas transições podem ocorrer: 1) transição cristal-líquido e 2) transição líquido-vidro, o que significa que o arranjo estrutural interno do material pode percorrer caminhos diferentes de acordo com a taxa de resfriamento (FEITOSA, 2004). A Figura 2 ilustra a variação do volume em função da temperatura entre um vidro e um cristal da mesma composição química.

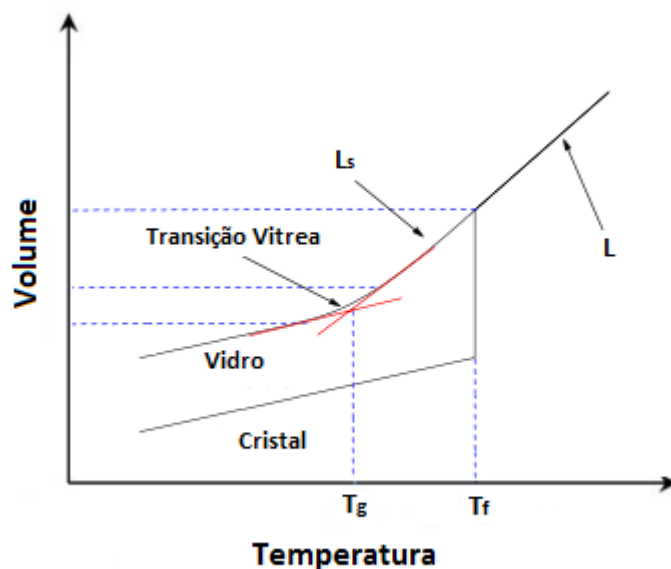


Figura 2. Variação do volume com a temperatura e identificação de transição vítrea (L: líquido, L_s : líquido super-resfriado) (FEITOSA., 2004).

Quando a taxa de resfriamento é lenta, a cristalização ocorre a partir da temperatura de fusão (T_f), então a diminuição no volume do material de transição (líquido / cristal) ocorre. Quando o vidro é formado, o resfriamento rápido leva a um estado vítreo, definindo a temperatura de transição vítrea (T_g), que ocorre com o aumento contínuo da viscosidade. A partir da T_g , a possibilidade de reinicialização atômica e características de fluido são perdidas, prevalecendo aquelas de um sólido não cristalino. Abaixo da temperatura de transição vítrea, perdem-se as possibilidades de reajustes atômicos e características de fluidos, prevalecendo os de um sólido não cristalino (VARSHNEYA, 1994).

A taxa de resfriamento e a viscosidade de um vidro são fatores importantes para a alteração da temperatura de transição vítrea (T_g) do vidro. Se o resfriamento é rápido, a T_g se move para uma temperatura mais alta, mas se o resfriamento for lento, mas ainda rápido o suficiente para evitar a cristalização do material, a T_g se move para uma temperatura mais baixa. Então, deve-se considerar que a temperatura de transição vítrea não é apenas uma única temperatura, mas uma faixa de temperatura que depende da taxa de resfriamento (VARSHNEYA 1994; Li et al., 2005).

Os fatores que produzem o processo de cristalização em materiais vítreos são a composição química, suas condições térmicas, as taxas de aquecimento, a duração e as temperaturas do tratamento térmico. A formação do vidro não pode ser estudada apenas pela transição do vidro ou pela ausência de periodicidade do material, também pode ser avaliada de acordo com sua estrutura vítrea (NOVATSKI, 2009).

4.5.2 Estrutura de vidros boratos

A composição química mais simples do grupo borato é o óxido de boro (B_2O_3), que pode ser obtido na fase vítrea ou cristalina. Os componentes estruturais do B_2O_3 são o anel de boroxol e suas combinações triangulares. Conforme resultados de análises de difração de nêutrons e espectroscopia Raman, o vidro B_2O_3 está ligado a três oxigênios formando a unidade estrutural $(BO_3)^{-3}$, com uma coordenação igual a 3 (ROJAS et al., 2006). As estruturas formadas a partir dos grupos $(BO_3)^{-3}$ e $(BO_4)^{-5}$ são chamadas de unidades superestruturais (Figura 3).

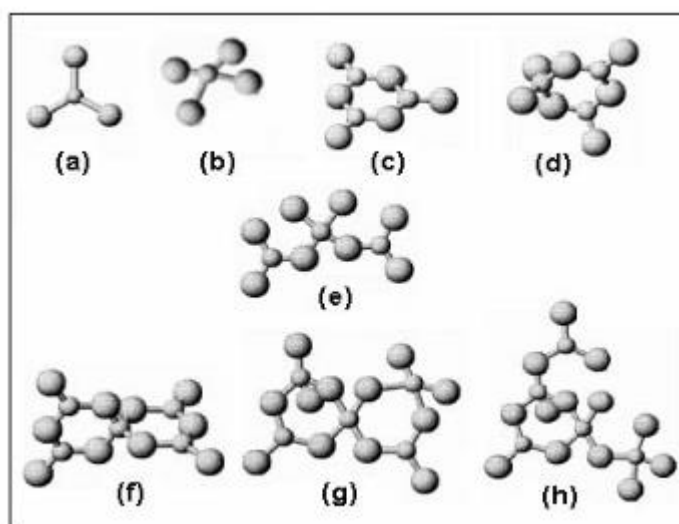


Figura 3. Unidades básicas e grupos estruturais de boratos: (a) $(BO_3)^{-3}$; (b) $(BO_4)^{-5}$; (c) anel boroxol $(B_3O_6)^{-3}$; (d) triborato $(B_3O_7)^{-5}$; (e) ditriborato $(B_3O_8)^{-7}$; (f) pentaborato $(B_5O_{10})^{-5}$; (g) tripentaborato $(B_2O_{12})^{-9}$ (h) $(B_5O_{13})^{-7}$ (FELLER, 2000)

A adição de óxidos modificadores, como Na_2O , faz com que as unidades triangulares $(BO_3)^{-3}$ se tornem unidades tetraédricas $(BO_4)^{-5}$, originando os oxigênios sem ligação de oxigênio sem ligações (NBO). Para o triângulo BO_3 , o oxigênio é conectado com uma carga negativa para cada oxigênio satisfazendo as três cargas positivas do íon de boro. Quando ocorre

a conversão de unidades de triângulos $(\text{BO}_3)^{-3}$ para unidades tetraédricas $(\text{BO}_4)^{-5}$, é gerada uma carga negativa do grupo $[\text{BO}_4]^-$, deixando uma carga disponível para uma conexão com outros íons positivos (SHKROB et al., 2000). A adição de agentes modificadores, tais como metais de transição, altera a estrutura dos vidros boratos, a cor e modifica suas características de absorção e transmissão de luz.

4.6 Óxido de Cério

O cério é o elemento mais abundante do grupo de terras-raras. É o vigésimo oitavo elemento mais abundante na litosfera. Existem muitas aplicações da mistura de cério com lantânio, neodímio e outras terras-raras. Estas misturas podem ser utilizadas sob a forma de ligas metálicas misturadas com óxidos e halogenetos. Devido ao seu excelente poder oxidante, o cério é usado em vidros que são expostos à radiação alfa, gama ou X.

Nos vidros, o cério é incorporado principalmente no estado de oxidação Ce^{3+} . Os vidros dopados com cério são adequados para aplicações fotovoltaicas, desde que o estado de oxidação seja Ce^{3+} , e não alterações devido à alta absorção de radiação ultravioleta para Ce^{4+} (MOHAPATRA, 1998).

Vidros contendo Ce^{3+} geralmente exibem forte absorção óptica e fluorescência na região do ultravioleta (UV) próximo e/ou infravermelho visível e médio. O cério trivalente Ce^{3+} (estado 4f) apresenta transições entre os estados de configuração eletrônica permitidos 4f e 5d. A separação de energia entre o nível inferior 5d e o nível 4f é ampla. Devido a esta separação, o decaimento não radioativo é improvável. A configuração eletrônica dos íons cério pode ser entendida a partir da configuração eletrônica em um átomo (QIU et al., 1997).

4.7 Métodos de Análise Térmica e Estrutural

4.7.1 A análise térmica

Os estudos de análise térmica diferencial e termogravimetria possibilitam avaliar os eventos térmicos ocorridos nos materiais produzidos antes da calcinação. Os compostos do material base são o óxido de magnésio (MgO) e o ácido bórico (H_3BO_3), em balanço estequiométrico para a produção do diborato de magnésio (MgB_2O_4) e do tetraborato de magnésio (MgB_4O_7).

Os estudos de análise térmica são baseados na medição de alguma propriedade física de um sistema e a evolução dessa propriedade em função da temperatura. As propriedades físicas que podem ser estudadas incluem: entalpia, a capacidade calorífica, massa e expansão térmica. As técnicas utilizadas são análise termogravimétrica e análise termodiferencial; no entanto, podem-se empregar outras técnicas mais específicas (WENDLANT, 1985; BROWN, 2013).

Na termogravimetria se monitora a massa da amostra em função da temperatura. Os resultados desta análise podem ser divididos em dois grupos: decomposição e absorção. O gráfico dessa função é comumente conhecido como termograma. Termogramas de decomposição envolvem perda de massa da amostra estudada, principalmente devido a uma mudança química. Os termogramas de absorção envolvem um ganho de massa na amostra. Ao contrário das decomposições, nas absorções é fácil identificar a natureza química da substância absorvida pela amostra, pois a mostra só ganha massa se reage com a atmosfera que a rodeia.

Na análise térmica diferencial, a temperatura da amostra é controlada e comparada com a substância de referência fornecida. Desta maneira é possível distinguir um evento em que a amostra absorve ou libera energia mudando assim sua temperatura (WENDLANT, 1985; BROWN, 2013).

4.7.2 Difração de raios X (DRX)

O método de difração de raios X, em geral, e em particular do pó cristalino, é um método analítico capaz de fornecer informações qualitativas e quantitativas sobre os compostos cristalinos presentes em um sólido, com base no fato de que cada substância cristalina tem um diagrama de difração único. Assim, um difratograma de uma amostra desconhecida pode ser comparado ao de uma amostra padrão, de forma que a identidade e composição química da amostra desconhecida pode ser determinada (SKOOG e WEST, 2001).

Os raios X são um tipo de radiação eletromagnética de curto comprimento de onda produzida pela frenagem de elétrons de alta energia ou por transições de elétrons dos orbitais internos dos átomos. A faixa de comprimentos de onda de raios X varia de aproximadamente 10^{-6} nm a 10 nm, no entanto, a espectroscopia de raios X convencional é limitada, na maior parte, ao intervalo entre, aproximadamente, 0,01 nm e 2,5 nm. A técnica consiste em incidir um feixe de raios X no objeto sólido para estudar a composição do material que o compõe. A

interação entre a radiação X e os elétrons da matéria que ela atravessa geram uma dispersão. Quando a dispersão ocorre, interferência (construtiva e destrutiva) ocorrem entre os raios dispersos, uma vez que as distâncias entre os centros de dispersão são da mesma ordem de magnitude que o comprimento de onda da radiação. O resultado é a difração, que dá origem a um padrão de intensidades que podem ser interpretadas de acordo com a localização dos átomos no cristal, por meio da lei de Bragg.

A lei de Bragg postula que quando um feixe de raios X incide na superfície de um cristal em um ângulo θ , uma porção do feixe é espalhada pela camada de átomos na superfície; a parte não dispersa do feixe penetra a segunda camada de átomos onde, novamente, uma fração é dispersa e assim por diante, até a profundidade de aproximadamente 1000 nm, tornando-se uma técnica de massa. O efeito cumulativo desta dispersão produzida pelos centros regularmente espaçados do cristal é a difração do feixe. Um feixe estreito de radiação atinge a superfície do cristal em um ângulo θ , o espalhamento ocorre como resultado da interação da radiação com os átomos localizados em O, P e R (Figura 4) (CULLITY e STOCK, 2001).

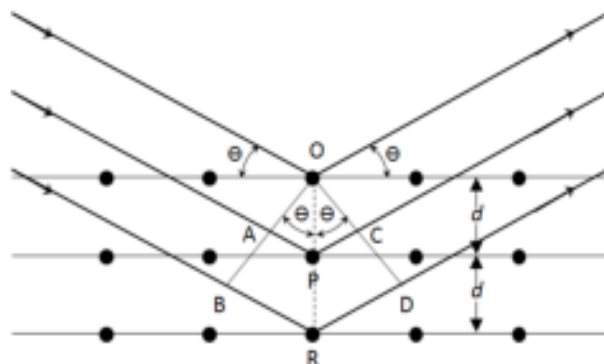


Figura 4. Interação entre os raios X e a estrutura cristalina de um material (ALONSO & FINN, 2007).

Pode-se escrever a interferência construtiva do feixe que forma um ângulo θ com a superfície do cristal por meio da equação 4.1:

$$\lambda n = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

Em que λ é o comprimento de onda da radiação incidente, n é um número inteiro que representa a ordem da difração e d é a distância interplanar do cristal. Esta equação 4.1 é chamada *Equação*

de Bragg. Deve-se notar que os raios X são refletidos pelo cristal somente se o ângulo de incidência satisfizer a condição apresentada na equação 4.2.

$$\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (4.2)$$

Para todos os outros ângulos, ocorrem interferências destrutivas. Os requisitos para a difração de raios X são: (1) que o espaçamento entre as camadas de átomos seja aproximadamente o mesmo que o comprimento de onda da radiação incidente, (2) que os centros de dispersão sejam distribuídos no espaço de uma maneira regular (CULLITY & STOCK, 2001)

4.7.3 Espectroscopia de absorção UV-Vis

A espectroscopia UV-Vis foi um dos primeiros métodos físicos aplicados à análise quantitativa e à determinação de estruturas moleculares. A técnica de espectroscopia UV-Vis é amplamente utilizada em análises quantitativas, embora na análise qualitativa, na determinação de estruturas, seja superada por técnicas como espectroscopia no infravermelho e ressonância magnética nuclear (ATKINS, 1997).

A região espectral correspondente ao ultravioleta e visível varia do UV distante com comprimento de onda entre 10 e 200 nm (também chamado de vácuo de UV porque o O₂ absorve nessa região abaixo de 200 nm), do UV próximo entre 200 e 400 nm e visível, entre 400 e 800 nm (Figura 5).

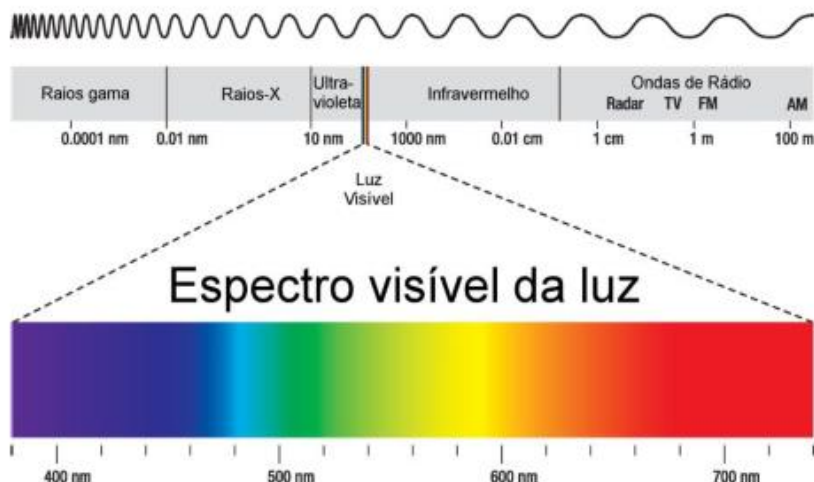


Figura 5. Espectro eletromagnético de radiação.

A radiação ultravioleta e visível é caracterizada por ser absorvida por elétrons de valência de moléculas e átomos, que são excitados em níveis mais altos de energia. A absorção de radiação eletromagnética por elétrons de valência se encontra, geralmente, dentro da região ultravioleta do espectro; isso significa que, comumente, a matéria é opaca à radiação em algum intervalo dessa região. No caso de elétrons que participam de ligações duplas, as frequências de absorção características podem se estender na região visível, originando a cor em substâncias orgânicas, e em casos especiais no infravermelho próximo (SKOOG e WEST, 2001).

A complexidade do espectro eletrônico das moléculas deve-se, em parte, ao fato de que, juntamente com as transições eletrônicas, as transições vibracionais e rotacionais ocorrem simultaneamente. Uma transição eletrônica muda a distribuição de elétrons e o núcleo do átomo vibra em resposta ao novo campo de força (ATKINS, 1997).

4.8 Luminescência

A luminescência é definida como a desexcitação de um átomo, molécula, cristal ou polímero que resulta na reemissão da energia absorvida na forma de fótons. Esse fenômeno ocorre em qualquer estado da matéria e pode acontecer em materiais orgânicos e inorgânicos, que em geral são chamados de fósforos. Na maioria dos sólidos inorgânicos a luminescência está associada a impurezas e defeitos estruturais que atuam como ativadores, como metais de

transição, actínídeos, cristais iônicos puros, semicondutores, lantanídeos ou terras-raras (CHEN et al., 1997).

Existem vários casos particulares do fenômeno de luminescência, tais como: Fotoluminescência, Radioluminescência, Bioluminescência etc. Estes são diferenciados de acordo com o tipo de energia de excitação usada para estimular a emissão (WEBER, 1998). A emissão de luz por um material luminescente é classificada em fluorescência ou fosforescência, a depender do tempo decorrido para desexcitar um átomo que anteriormente foi excitado; este tempo é chamado "tempo de vida (τ)". Uma emissão é denominada de fluorescência quando $\tau \leq 10^{-8}$ s, o que significa que o processo luminescente só persiste se a excitação continuar. Por outro lado, se $\tau \geq 10^{-8}$ s, há fosforescência, neste caso a emissão de luz pode ser observada mesmo após a remoção da fonte de excitação (PANDEY et al., 2011).

Fotoluminescência é a luminescência ou sinal luminescente produzido por um material depois de ter sido excitado pela luz. Existem materiais que, após terem sido irradiados, permanecem excitados por longos períodos e apenas se desexcitam após receberem a energia necessária para liberação dos elétrons aprisionados. Quando esta energia é entregue em forma térmica, o fenômeno é conhecido como luminescência termicamente estimulada ou também termoluminescência. Quando a energia fornecida é via sinal óptico ou luminescente, o fenômeno é conhecido como luminescência opticamente estimulada.

4.9 Luminescência Termicamente Estimulada (TL)

A termoluminescência (TL) ou luminescência termicamente estimulada é classificada como um fenômeno fosforescente, não sendo a excitação térmica de uma emissão, e nem a emissão de luz de um corpo quando é aquecida a alta temperatura. A termoluminescência é a emissão de luz de um material (semicondutor ou isolante) (McKEEVER, 1985). O material deve ser exposto a radiação ionizante (ou não ionizante) e, posteriormente, estimulado com energia calorífica. Além disso, há uma importante propriedade da termoluminescência, que não pode ser deduzida a partir desta afirmação e é que, uma vez que o material é aquecido para excitar a emissão de luz, não pode reemitir termoluminescência simplesmente resfriando-se a amostra e reaquecendo-a. Para reproduzir a luminescência, o material tem que ser exposto à

radiação novamente e ser aquecido para produzir a emissão de luz novamente (McKEEVER, 1985).

A termoluminescência requer a exposição da amostra a uma fonte de irradiação, para depois ser estimulada termicamente a uma temperatura específica; obtendo então uma curva de TL (curva de brilho) conhecida como curva de emissão TL, com intensidade de emissão em função da temperatura.

Se um cristal é submetido a radiação ionizante, se produzem nestes diferentes tipos de defeitos, tais como impurezas e vacâncias, o fenômeno da termoluminescência pode ser explicado tomando o modelo simples de dois níveis de energia e fazendo a consideração da existência de estados metaestáveis localizados na banda proibida, que pode ser classificada como dois tipos de defeitos. O defeito do cristal chamado "armadilha" (T) é capaz de capturar portadores de carga (elétrons ou vacâncias) e há somente transições entre a armadilha e a banda de condução ou banda de valência, respectivamente (McKEEVER, 1985). O defeito cristalino onde os portadores do sinal oposto estão presos e, em consequência, ocorre uma recombinação entre buraco-elétron, é chamado de centro de recombinação (R) (Figura 6).

Durante a radiação ionizante, elétrons no cristal são transferidos da banda de valência para a banda de condução, gerando assim pares de elétron que viajam livremente através do cristal até que eles sejam capturados por defeitos chamados armadilhas (T) encontrados em o intervalo de bandas ou recombinar em um centro luminescente (R). A recombinação do elétron-buraco é acompanhada pela emissão de um fóton, embora a recombinação não-radiativa também seja possível (CAMPOS, 1998; MCKEEVER et al., 1995).

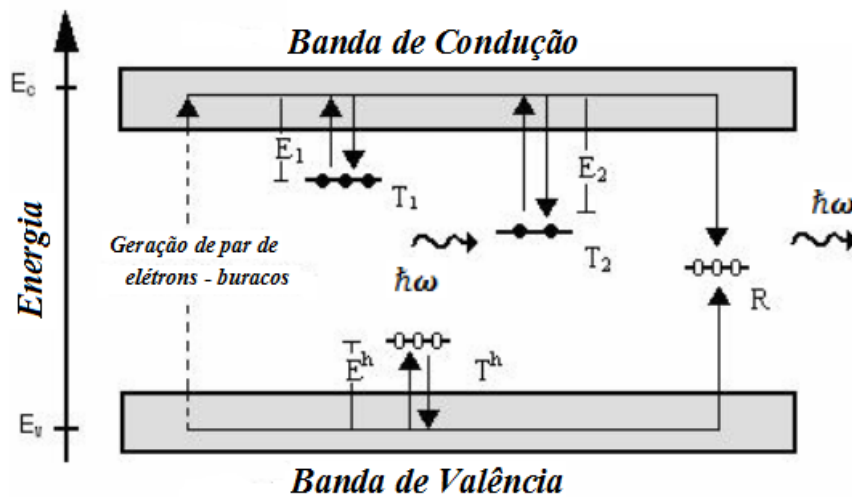


Figura 6. Modelo de bandas para ilustrar o fenômeno da termoluminescência (NIELS, 1999).

4.9.1 Modelos teóricos de emissão termicamente estimulada (TL)

O modelo que descreve a luminescência termicamente estimulada (TL), ilustrado na Figura 7, foi apresentado por Randall e Willkins em 1945, com a descrição da curva TL com os parâmetros físicos de um sistema para um modelo de banda de dois níveis.

A curva de emissão termoluminescente é dada pela variação da resposta termoluminescente em função da temperatura de aquecimento da amostra durante a leitura ou no momento da aquisição dos dados (METCALFE et al., 2007).

A curva TL de um material em função da temperatura apresenta picos e cada pico está relacionado associado à probabilidade de escape de buracos ou dos elétrons de certos níveis de energia das armadilhas. Características como o tamanho dos dosímetros e suas impurezas apresentam influência direta na intensidade e largura dos picos presentes na curva de emissão de TL, bem como sua sensibilidade (MCKEEVER et al., 1995).

Quando o material é aquecido, a probabilidade de escape aumenta, proporcionando um aumento na emissão de TL, que é máxima na temperatura de pico. A intensidade da luminescência diminui, então, uma vez que há uma redução dos portadores de carga armada (CAMPOS., 1998).

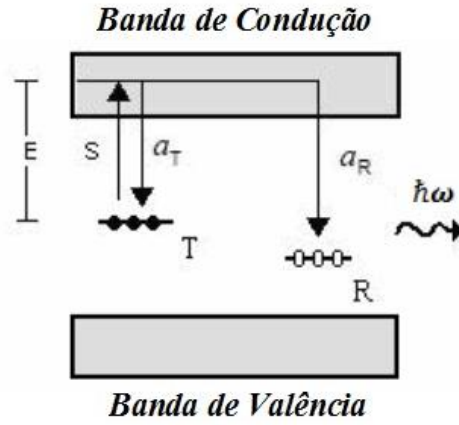


Figura 7. Modelo de Randall e Willkins para um sistema de bandas de dois níveis. Centros de recombinação (R) e armadilhas (T) (NIELS, 1999).

Na Figura 7, a banda de condução é observada com defeito ou armadilha **T** que está a uma certa profundidade, ou seja, com uma energia de ativação ou energia **E** (eV) necessária para liberar os elétrons presos nas armadilhas tendo concentração **N**, e centros de recombinação de radiação **R**. As armadilhas **T** têm uma população de **n** elétrons, com **n_c** elétrons na banda de condução, enquanto a população de vacâncias (buracos) no centro de recombinação **R** é denotada por **n_h**.

A mudança na concentração de portadores de carga preso que são liberados por aquecimento térmico é $sn \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$ onde **s** (s⁻¹) é o fator de frequência, **k** (eV/K) é a constante de Boltzmann e **T** (K) a temperatura absoluta. A razão de aprisionamento nas armadilhas de elétrons **T** e a razão de recombinação no centro de recombinação **R**, são dadas por **a_Tn_c(N – n)** e **a_Rn_cn_h**, respectivamente, onde **a_T** é um fator de probabilidade de aprisionamento e **a_R** é um fator de probabilidade de recombinação.

A troca de elétrons entre a banda de condução e os defeitos pode ser descrita por um sistema de equações de equilíbrio (McKEEVER, 1985).

$$\frac{dn_c}{dt} = sne^{\frac{-E}{kT}} - a_T n_c (N - n) - a_R n_c n_h$$

$$\frac{dn}{dt} = -sne^{\frac{-E}{kT}} - a_T n_c (N - n)$$

$$\frac{dn_h}{dt} = -a_R n_c n_h \quad (4.3)$$

A população de portadores de carga deve obedecer a condição de neutralidade, de forma que a população total de buracos deve ser igual à população total de elétrons (Equação 4.4):

$$n_c + n = n_h \quad (4.4)$$

Randall e Willkins, em seu modelo, propuseram que a intensidade $I(t)$ do fóton emitido no processo de termoluminescência é proporcional à taxa de recombinação (Equação 4.5).

$$I(t) = -\frac{dn_h}{dt} \quad (4.5)$$

Para obter uma solução analítica das trocas de elétrons entre a banda de condução e os defeitos, é necessário se fazer algumas aproximações. Uma das aproximações é assumir a condição de quase-equilíbrio, onde a mudança da população de elétrons dirigida ocorre, supondo-se que essa é muito menor em comparação com a população de elétrons nas armadilhas T (Equação 4.6).

$$n_c \ll n \quad \text{y} \quad \frac{|dn_c|}{|dt|} \ll \frac{|dn|}{|dt|} \quad (4.6)$$

Esta condição nos leva à solução quase-estacionária para a taxa de fixa ou razão de recombinação (Equação 4.7):

$$I(t) = -\frac{dn_h}{dt} \approx -\frac{dn}{dt} = s n e^{-\frac{E}{kT}} \left(1 - \frac{a_T(N - n)}{a_R n_h + a_T(N - n)} \right) \quad (4.7)$$

Essa equação é conhecida como modelo genérico de armadilha única (General One Trap), que descreve o sinal termoluminescente emitido. O termo que aparece dentro dos parênteses na Equação 4.7 representa a probabilidade de que um elétron livre que esteja na banda de condução faça uma transição para um centro de recombinação sem ser recapturado.

Se, conforme o modelo de Randall e Wilkins, for assumido que a probabilidade de recombinação é muito maior que a probabilidade de recaptura, isto é:

$$a_T(N - n) \ll a_R n_h \quad (4.8)$$

Então a Equação 4.7 é simplificada, passando a ser apresentada como a Equação 4.9.

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = sne^{-\frac{E}{kT}} \quad (4.9)$$

Como a taxa de esvaziamento dos centros de captura de elétrons varia com a primeira potência do número de elétrons aprisionados, este modelo é denominado **modelo cinético de primeira ordem**.

Se, além disso, a relação entre a temperatura T e o tempo t for definida pela relação de aquecimento $\beta = dT/dt$, então a população n de portadores capturados pode ser expressa por meio da Equação 10:

$$n(T) = n_0 \exp \left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T -\frac{E}{k\theta} d\theta \right] \quad (4.10)$$

Nessa equação, θ é uma variável que representa temperatura e n é a população de elétrons em $T = T_0$. Finalmente, realizando alguns cálculos, pode-se encontrar a intensidade da emissão TL em função da temperatura T (McKEEVER, 1985). Para um modelo cinético da primeira ordem essa intensidade é calculada por meio da Equação 4.11.

$$I(T) = -\frac{1}{\beta n_0} \frac{dn}{dt} = \frac{s}{\beta} \exp \left[-\frac{E}{kT} - \int_0^T \frac{s(\theta)}{\beta(\theta)} e^{-\frac{E}{k\theta}} d\theta \right] \quad (4.11)$$

Garlick e Gibbson propuseram uma cinética de recombinação de segunda ordem, na qual é assumido que o processo de recaptura de elétrons é predominante, isto é, $a_T(N - n) \gg a_R n_h$. Considerando $N \gg n$ e $n = n_h$ na equação 4.11 (McKEEVER, 1985), é obtido:

$$I_2(T) = -\frac{dn}{dt} = s_2 \frac{n^2}{N} e^{-\frac{E}{kT}}, \quad s_2 \frac{a_R}{a_T} s \quad (4.12)$$

A solução padrão da Equação 4.12 resulta na equação de segunda ordem de Garlick-Gibson:

$$I_2(T) = -\frac{1}{\beta n_0} \frac{dn}{dt} = \frac{s_2}{\beta} e^{-\frac{E}{kT}} \frac{n_0}{N} \left(1 + \frac{n_0}{N} \int_0^T \frac{s_2(\theta)}{\beta(\theta)} e^{-\frac{E}{k\theta}} d\theta \right)^{-2} \quad (4.13)$$

Finalmente, a intensidade da emissão na cinética de ordem geral é dada pela equação 4.14. Nessa equação, p representa o parâmetro de ordem geral.

$$I_p(T) = -\frac{dn}{dt} = s_p \frac{n^p}{N^{p-1}} e^{-\frac{E}{kT}} \quad (4.14)$$

Ao normalizar a Equação 4.14, a intensidade da luminescência termicamente estimulada é proporcional à função normalizada da cinética de ordem p , ou seja:

$$I_p(T) = \frac{s_p}{\beta} e^{-\frac{E}{kT}} \left(\frac{n_0}{N} \right)^{p-1} \left(1 + (p-1) \left(\frac{n_0}{N} \right)^{p-1} \int_0^T \frac{s_p(\theta)}{\beta(\theta)} e^{-\frac{E}{k\theta}} d\theta \right)^{\frac{p}{p-1}} \quad (4.15)$$

4.10 Método da forma de pico

A ordem cinética pode ser definida experimentalmente por diversos métodos, sendo o método da forma do pico o mais simples e difundido, visto que pode ser realizado apenas analisando um número reduzido de pontos da curva de emissão TL.

Em geral, utiliza-se o ponto correspondente à temperatura de máxima intensidade, T_m , e os pontos correspondentes às temperaturas cujas intensidades representam a metade da intensidade máxima, T_1 e T_2 , de modo que $T_1 < T_m < T_2$. Em seguida, utilizam-se as relações δ , τ , ω definidas como: $\delta = T_2 - T_m$, $\tau = T_m - T_1$, $\omega = T_2 - T_1$, conforme mostrado na Figura 8. A ordem cinética do pico TL está relacionada com o fator geométrico $\mu_g = \delta/\omega$. Assim como mostrado por Chen et al. (1981), os picos que obedecem à cinética de 1ª ordem são caracterizados por $\mu_g = 0,42$ e os de 2ª ordem, por $\mu_g = 0,52$. Fatores cinéticos como a energia de ativação E da armadilha e o fator de frequência s também podem ser facilmente obtidos por meio do método da forma do pico.

A energia de ativação (E) é dada pela Equação 4.16.

$$E_g = C_g \left(\frac{kT_m^2}{\gamma} \right) - b_g(2kT_m) \quad (4.16)$$

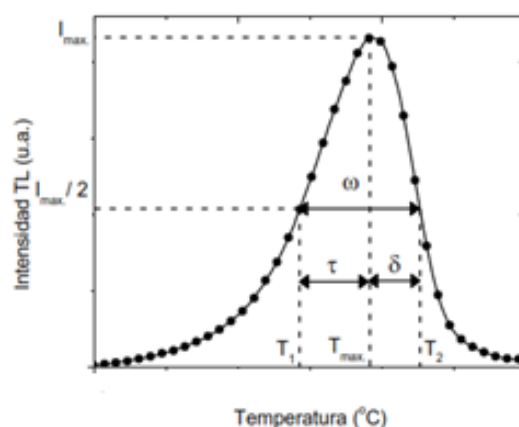


Figura 8. Representação de um pico de TL isolado com destaque aos parâmetros: δ , ω e τ , definidos para o Método do Formato do Pico.

A Equação 4.16 indica a profundidade da armadilha (E), sendo γ substituído pelos parâmetros: δ , τ , ω . Para cada um desses três parâmetros, os valores para as constantes C_γ e b_γ para cinética de primeira ordem ou de segunda ordem estão indicados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores das constantes C_γ e b_γ para os casos de cinética de 1ª e 2ª ordem.

	Primeira Ordem			Segunda Ordem		
	δ	τ	ω	δ	τ	ω
C_γ	1,51	0,98	2,52	1,81	1,71	3,54
b_γ	1,58	0	1,0	2,0	0	1,0

Chen *et al.* (1981) fizeram um estudo mais detalhado para determinar uma equação para obter a energia de ativação dos picos termoluminescentes de ordem geral ($b \neq 1$ e 2) a partir do fator geométrico. Os valores definidos para as constantes C_γ e b_γ para picos TL de curvas de emissão de ordem geral estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores das constantes C_γ e b_γ para os casos de cinética de ordem Geral.

	Ordem Geral		
	τ	δ	ω
C_γ	$1,51 + 3 (\mu_g - 0,42)$	$0,97 + 7,3 (\mu_g - 0,42)$	$2,52 + 10,2 (\mu_g - 0,42)$
b_γ	$1,58 + 4,2 (\mu_g - 0,42)$	0	1.0

Após ser calculada a energia de ativação (E) e a ordem cinética (b), o fator de frequência (s) pode ser calculado empregando-se a seguinte equação:

$$s = \frac{\beta E}{k T_M^2} x \left[e^{\frac{E}{k T_M^2}} x \left(1 + (b - 1) \frac{2 k T_M}{E} \right) \right]^{-1} \quad (4.17)$$

Na Equação 4.17, β é a taxa de aquecimento, k é a constante de Boltzmann e T_M é a temperatura de intensidade máxima do pico TL.

Para a determinação da energia de ativação e do fator de frequência, Urbach (1930) propôs empiricamente uma equação ao estudar a termoluminescência do KCl, e para isto fixou o valor de frequência como 10^9 s^{-1} . O método proposto por Urbach pode ser utilizado como primeira aproximação do valor da energia de ativação, considerando apenas o valor de T_M (Equação 4.18):

$$E = \frac{T_M}{500} \quad (4.18)$$

Halperin e Braner sugeriram o uso do fator geométrico ($\mu_g = \delta/\omega$) para determinar a ordem da cinética dos picos. Para isso, eles utilizaram apenas T_M e T_1 para obter as equações para primeira ordem cinética (Equação 4.19) e segunda ordem cinética (Equação 4.20):

$$E_\tau = 1.52 \frac{k T_M^2}{\tau} - 3.16 k T_M \quad (4.19)$$

$$E_\tau = 1.813 \frac{k T_M^2}{\tau} - 4 k T_M \quad (4.20)$$

4.11 Luminescência Opticamente Estimulada (OSL)

A OSL se converteu em uma excelente ferramenta para dosimetria de radiações devido a vários fatores, incluindo a introdução do primeiro sistema OSL de monitoramento pessoal comercial baseado em dosímetros de óxido de alumínio dopado com carbono e a

disponibilidade de diodos de baixo custo que emitem luz de alta intensidade, que são utilizados como fontes de estimulação óptica. Uma das vantagens da técnica OSL é que normalmente as análises são realizadas à temperatura ambiente, sendo um método menos destrutivo que a termoluminescência.

A OSL ocorre em semicondutores e materiais isolantes, previamente expostos a radiação ionizante. A intensidade OSL é uma função da dose absorvida pela amostra do material exposto, e diminui proporcionalmente com o esvaziamento das armadilhas. Essa resposta à dose absorvida pode ser utilizada como método base de dosimetria luminescente. A radiação causa no material a excitação dos elétrons da camada de valência, gerando pares de elétrons-buracos. Defeitos no material (armadilhas) preexistentes fazem com que os elétrons e buracos liberados pela radiação permaneçam em um estado metaestável. Devido a exposição do material à luz, esses elétrons e buracos armadilhados se combinam e emitem um sinal luminescente (BØTTER-JENSEN et al., 2003). Enquanto na TL o estímulo é térmico, na OSL a energia fonte de excitação é a luz (UV, visível ou infravermelha)

A integral da curva de emissão OSL obtida durante o período de estimulação é proporcional à dose absorvida pelo material. No equipamento leitor de OSL, a estimulação do material pode ocorrer no modo de ondas contínuas (CW-OSL), em que a amostra é estimulada com uma intensidade de luz constante, ou em modo linear (LM-OSL), quando a intensidade da luz de estímulo aumenta linearmente com o tempo (BØTTER-JENSEN et al., 2003). A Figura 9 representa uma típica curva de queda de OSL para um tipo de amostra.

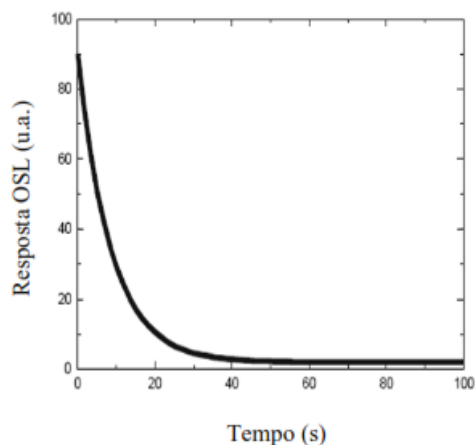


Figura 9. Decaimento exponencial da curva OSL (BOTTER-JENSEN, 2000).

A OSL pode ser explicada pelo modelo fenomenológico da termoluminescência (TL), considerando também as transações ópticas que podem ocorrer quando o material é exposto à luz (YUKIHARA et al., 2008). A absorção de radiação e a excitação de cargas, que se dá principalmente por efeito Compton ou efeito fotoelétrico, dependendo do tipo de radiação incidente, leva à perturbação do sistema, promovendo o equilíbrio termodinâmico para um estado de energia metaestável. A anterior absorção de energia externa, que conduz ao estado metaestável das cargas armadilhadas, resulta em um novo estado de equilíbrio de cargas. Durante a relaxação, produz-se o processo de recombinação das cargas elétricas; se esta recombinação é radiativa, ocorre luminescência. A Figura 10 ilustra esse processo.

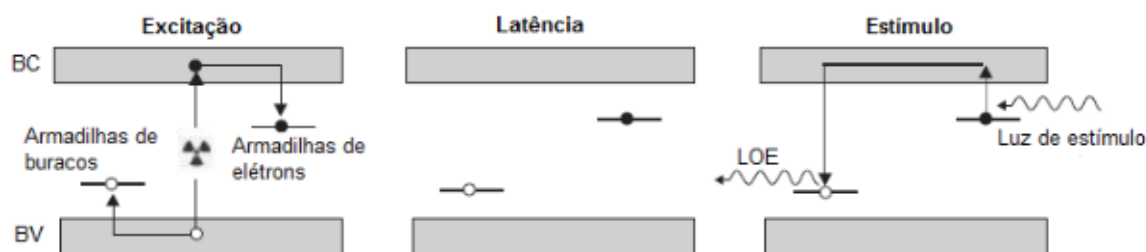


Figura 10. Estágios envolvidos no processo OSL: excitação, latência e estímulo (YUKIHARA et al., 2011)

4.12 Propriedades Dosimétricas TL e OSL

Para um material a ser utilizado na dosimetria TL e OSL, deve-se observar algumas das características elencadas a seguir.

- Baixo custo de preparação.
- Fácil aquisição de material.
- Resposta luminescente linear para os intervalos de dose.
- Baixa dependência energética.
- Alta concentração de armadilhas eletrônicas e / ou buracos.
- Alta eficiência em emissão de luz associada a processos de recombinação.

- Para medidas de TL, é desejável que o espectro de resposta TL responda satisfatoriamente ao sistema detector, não promova interferência devido a emissão de infravermelho de conteúdo de material.
- Estabilidade das cargas elétricas armadilhadas, de modo que não ocorra a deterioração indesejável durante ou período de armazenamento antes das leituras (temperatura ambiente ou pequenas variações de temperatura);

4.12.1 Curva de dose-resposta

A curva de dose-resposta é definida como a relação entre a intensidade de resposta TL ou OSL do dosímetro e a dose de radiação absorvida por este. O ideal é que um material dosimétrico apresente uma dose-resposta linear em um amplo intervalo de dose; no entanto, a maioria dos materiais utilizados em dosimetria apresenta um comportamento não linear em algum intervalo de dose (MCKEEVER et al, 1995). O limite inferior de detecção (LID) é o valor da dose absorvida, abaixo da qual os dosímetros não são capazes de estimar as doses com as quais foram irradiados. Idealmente, uma curva de dose-resposta ideal de um dosímetro TL ou OSL é linear em todo o intervalo útil de exposição, a fim de facilitar seu uso e simplificar sua calibração. Alguns dosímetros podem não responder de forma linear, com isso é necessária uma calibração adequada para o intervalo de dose de interesse (CAMERON et al., 1968).

4.12.2 Sensibilidade

A sensibilidade de um material é definida como a intensidade da resposta TL ou OSL por unidade de dose absorvida (MCKEEVER et al., 1995). Para se determinar a sensibilidade, de um material é necessário também considerar alguns parâmetros, como o sistema de leitura usado nas medições e a taxa de aquecimento empregada nas medições TL e o tipo de estímulo óptico no caso das medições OSL.

A resposta TL do material de interesse comparada à resposta TL do LiF (TLD-100), é denominada como sensibilidade relativa, pois é considerado que o TLD-100 possui sensibilidade igual a 1 (MCKEEVER et al., 1995). A sensibilidade depende do histórico de

tratamento térmico e da composição do material. Para dosímetros OSL, é comum a comparação com o $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, que é o melhor dosímetro OSL até agora avaliado (CAMPOS., 1998).

4.12.3 Linearidade

Idealmente, a partir do limite inferior de detecção até certo valor de dose, a curva da intensidade luminescente em função da dose apresenta comportamento linear. Mas, a partir de determinada dose, a quantidade de luz emitida cresce mais rápido do que na região linear, a essa região dá-se o nome de supralinear. Para valores muito altos de dose, é esperado que todas as armadilhas fiquem ocupadas por elétrons e resposta TL ou OSL pode ficar saturada, e com isso reduzir a sensibilidade do dosímetro (MCKEEVER et al., 1995; CAMPOS., 1998). Na Figura 11 é apresentada uma curva de calibração padrão de um material termoluminescente genérico, em que pode ser observada intervalos de resposta linear, supralinear e de saturação em função da exposição à radiação.

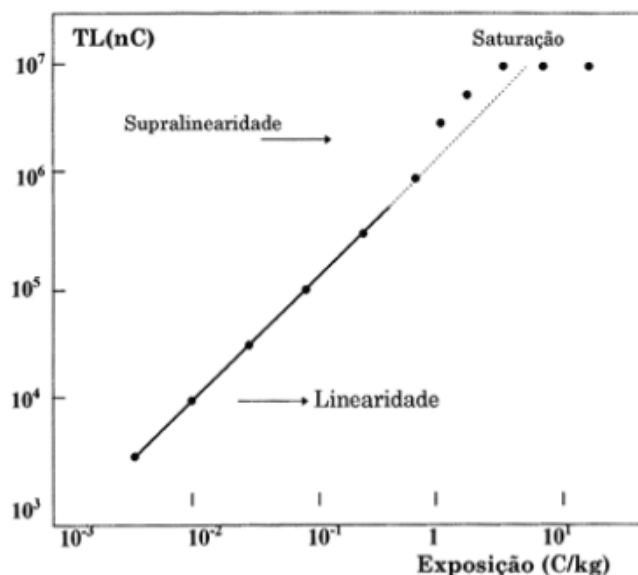


Figura 11. Curva de dose-resposta de um material TL em função da exposição (CAMPOS, 1998).

4.12.4 Dependência energética da emissão TL/OSL

A resposta TL ou OSL em função da dose absorvida pode variar com a energia da radiação incidente no material. Embora, o ideal é que essa variação seja nula e que a resposta

do dosímetro não apresente dependência energética. Esta variação advém da dependência do coeficiente de absorção do material para diferentes energias; no caso dos fótons com energia definida, deve-se ao coeficiente de absorção de massa (MCKEEVER et al., 2003). Dessa maneira, quando se utiliza um dosímetro TL ou OSL em um campo de radiação eletromagnética, é importante conhecer a dependência da resposta do material com a energia da radiação. Materiais com um número atômico efetivo (Z_{eff}) muito alto apresentam elevada dependência na resposta luminescente em função da energia do fóton incidente, então eles não são muito recomendados para dosimetria. O vidro 60MBO possui um $Z_{eff} = 10,47$ e o vidro 80MBO apresenta um $Z_{eff} = 10,61$.

4.12.5 Desvanecimento

Conforme explicado, um material que foi exposto à radiação ionizante retém os elétrons presos nos defeitos criados pela radiação, que podem ser liberados por estimulação térmica, no entanto, existem armadilhas superficiais (defeitos) que liberam elétrons aprisionados facilmente à temperatura ambiente em um determinado período. Idealmente, um dosímetro ideal não deve apresentar desvanecimento (*fading*) de sua resposta TL/OSL. Para que um material seja utilizado em dosimetria, é importante conhecer a capacidade de reter a informação da dose de radiação recebida, por isso é necessário medir a quantidade de informação que o material perde naturalmente ou ao longo do tempo.

Para alguns materiais, em pequenos intervalos de tempo muito do sinal é perdido até que, após um certo tempo, o sinal atinge a estabilização, permanecendo aproximadamente constante depois da perda mais intensa. O comportamento típico de desvanecimento do sinal luminescente é uma curva que decai exponencialmente. (McKEEVER, 1985; FURETTA, 2003)

4.12.6 Reprodutibilidade

Se o uso de um número elevado de dosímetros for necessário, é indispensável ter evidências de quão reproduzível são esses materiais, comparando-se as respostas luminescentes de amostras do mesmo lote. Em geral, a reprodutibilidade de sistema TL ou OSL é de grande

importância. Em geral, variações na sensibilidade dos dosímetros do mesmo lote não devem exceder 10%. Embora a variação considerada aceitável dependa do tipo de acurácia que a medição exige. A reprodutibilidade dos materiais pode ser avaliada aleatoriamente, tomando alguns dosímetros do mesmo lote, por exemplo 10 amostras, e irradiando-os com a mesma dose, e então a resposta TL ou OSL apresentada por cada um deles é avaliada. Este processo é repetido várias vezes. Quanto menor o desvio padrão, maior será precisão da medição e a reprodutibilidade de cada dosímetro. Um desvio padrão de $\pm 15\%$ ou menos indica boa reprodutibilidade, de acordo com os critérios de seleção dos dosímetros (ISO, 2000).

4.12.7 Tratamento térmico e tratamento óptico

O tratamento térmico é realizado para que os dosímetros retornem às suas condições iniciais antes da irradiação; isso é feito com o propósito de que os elétrons que permaneceram após a leitura do TL ou OSL retornem ao estado fundamental, removendo todo o sinal, para posterior reutilização (MCKEEVER et al., 1995; YUKIHARA et al., 2011). Para determinar o tratamento adequado do material, é importante observar se não há alteração na sensibilidade e na reprodutibilidade da resposta do dosímetro. O tratamento térmico selecionado deve ser aplicado adequadamente, sempre repetindo as mesmas condições, como a taxa de aquecimento e resfriamento da amostra (OBERHOFER et al., 1981). O sinal OSL pode ser eliminado por meio de um tratamento óptico. Neste caso as amostras devem ser iluminadas com uma fonte luminosa de comprimento de onda e intensidade adequados. Normalmente, faz-se uso de fontes de emitam o mesmo comprimento de onda das fontes luminosas utilizadas nas medições OSL (YUKIHARA et al., 2011).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo descreve a preparação dos compostos MgB_2O_4 - MgB_4O_7 com diferentes combinações estruturais (80MBO e 60MBO), puros e dopados, por meio da síntese de estado sólido, por fusão e resfriamento rápido. São descritos os procedimentos de medição para os estudos de difração de raios X, absorção UV-vis e fotoluminescência (PL), que foram técnicas empregadas para analisar as propriedades estruturais e determinar as melhores condições de síntese. Além disso, são descritos os métodos para o estudo das propriedades ópticas através da termoluminescência, luminescência opticamente estimulada e fotoluminescência. Características, como linearidade, curvas de decaimento de TL e OSL, curvas de dose-resposta foram avaliadas após a irradiação das amostras com uma fonte gama (^{60}Co) e raios X. A produção das amostras e as medições foram realizadas no Departamento de Física (DFI) da Universidade Federal de Sergipe (UFS) e no Laboratório de Materiais Dosimétricos (LMD) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

5.1 Materiais Utilizados

Na Tabela 3 estão listados os reagentes, dopantes e co-dopantes utilizados para a produção dos compostos, com suas respectivas marcas e graus de pureza. É importante notar que todos os materiais foram usados em suas composições originais, eles não foram misturados com outros compostos.

Tabela 3. Reagentes e materiais utilizados na preparação dos vidros.

Reagentes	Fórmula	Pureza	Fabricante
Ácido Bórico	H_3BO_3	99,5%	Merck
Óxido de Magnésio	MgO	99,7%	Merck
Carbonato de Cério	$\text{Ce}(\text{CO}_3)_2$	-----	Sigma-Aldrich
Carbonato de Lítio	Li_2CO_3	99,0%	Sigma-Aldrich

5.2. Produção das Amostras

As amostras de vidro foram sintetizadas a partir de uma mistura de MgO (Merck, 99,9% de pureza) e H_3BO_3 (Merck, 99,9% de pureza) em cadinho de alumina. O processo de aquecimento foi realizado em mufla (forno EDG-1800) (Figura 12), em atmosfera aberta.



Figura 12. Forno utilizado para a fundição dos compostos vítreos. (EDG-1800).

Inicialmente, as amostras foram preparadas com composições estequiométricas de MgB_4O_7 (tetraborato de magnésio) e MgB_2O_4 (diborato de magnésio) e foram calcinadas separadamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 7 horas, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Uma taxa de resfriamento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ também foi usada para as amostras atingirem a temperatura ambiente. As composições intermediárias foram preparadas a partir da mistura nas composições desejadas dos precursores MgB_4O_7 e MgB_2O_4 . Na Tabela 4 são apresentadas as composições preparadas.

Tabela 4. Composições nominais dos materiais em estudo, segundo porcentagem em massa.

Amostras	Denominação segundo (% em massa)
100 MgB_2O_4	100% MgB_2O_4
80MBO	80% MgB_2O_4 – 20% MgB_4O_7
60MBO	60% MgB_2O_4 – 40% MgB_4O_7
100 MgB_4O_7	100% MgB_4O_7

Para a preparação das amostras vítreas de 80MBOCe_x%, 60MBOCe_x%, 80MBOCe_xLi_{0.1}% e 60MBOCe_xLi_{0.1}%, foi seguida a mesma proporção estequiométrica. As matrizes de vidro foram preparadas com 80%MgB₂O₄ e 20%MgB₄O₇ (80%MgB₂O₄-20%MgB₄O₇) (% em massa) e 60% MgB₂O₄ e 40%MgB₄O₇ (60%MgB₂O₄-40%MgB₄O₇). Por simplicidade, essas matrizes serão chamadas de 80MBO e 60MBO respectivamente.

As amostras de vidro foram dopadas com Ce(CO₃)₂, na proporção de 0,1% a 0,9% de massa total dos compostos. O co-dopante Li₂CO₃ foi adicionado na matriz com proporção de 0,1% em relação à massa total do 80MBO e 60MBO. Na Tabela 5 é apresentada a lista de materiais produzidos e as respectivas proporções porcentagens de dopantes e co-dopantes de cada um.

Tabela 5. Materiais produzidos e suas respectivas porcentagens de dopantes e co-dopantes.

Amostras	Dopagem (%)	Co-dopagem Li (%)
100MgB₂O₄	-----	-----
80MBOCe_x%	0,1 – 0,9	-----
60MBOCe_x%	0,1 – 0,9	-----
80MBOCe_x%Li_{0.1}%	0,1 – 0,9	0,1
60MBOCe_x%Li_{0.1}%	0,1 – 0,9	0,1
100MgB₄O₇	-----	-----

Depois dos compostos terem sido misturados e homogeneizados durante 30 min com o auxílio do pistilo em almofariz de ágata (Figura 13), eles foram fundidos em cadinho de porcelana, num forno eléctrico a 1150 °C durante 5 horas, com uma taxa de aquecimento de aproximadamente 30 °C/min. As misturas fundidas foram agitadas para garantir a homogeneidade e depois vertidas para um molde de alumínio a 200 °C para evitar qualquer esforço mecânico que causasse danos ao vidro.



Figura 13. Pó obtido após a homogeneização manual dos compostos misturados.

Este procedimento proporcionou amostras vítreas para 5 gramas de material preparado. Na Figura 14 (a) estão apresentadas fotografias de amostra de vidro não dopadas 80MBO e na Figura 14 (b) de amostras não dopadas de 60MBO.

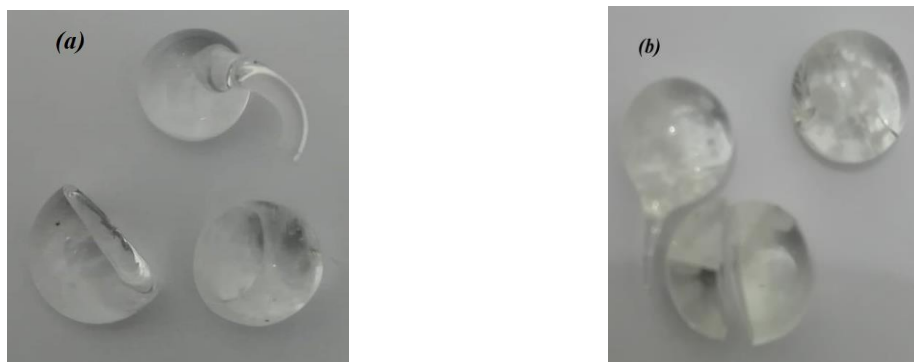


Figura 14. Amostras vítreas não dopadas. (a) 80MBO e (b) 60MBO.

Para a caracterização dosimétrica por TL e OSL, os materiais foram utilizados em forma de pastilhas. Para a produção de cada pastilha vítrea, depois de alcançado o ponto de fusão (1150 °C), o material era devidamente misturado, vertido em um molde de alumínio e resfriado em temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C). O produto resultava em pastilhas com dimensões finais de 256 mg de massa, 6 mm de diâmetro e 3 mm de espessura aproximadamente (Figura 15).



Figura 15. (a) Pastilha produzida com 6 mm de diâmetro. (b) Pastilhas de 80MBOCe_{x%}Li_{0.1%}. (c) Pastilhas de 80MBOCe_{x%}

5.3 Tratamento Térmico de Reutilização das Pastilhas

Com a finalidade de estudar a reprodutibilidade dos dosímetros desenvolvidos, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos de reutilização. As amostras foram tratadas a 400 °C por 1 h, em plaquetas de alumínio, como mostrado na Figura 16. Após o tratamento térmico, foram retiradas do forno e resfriadas a temperatura ambiente, com a intenção de dispersar rapidamente o calor.



Figura 16. Placas de alumínio utilizadas para tratamento térmico das pastilhas de 80MBO e 60MBO.

5.4. Determinação dos Parâmetros Cinéticos

As características dosimétricas de um material podem ser apresentadas por meio da descrição quantitativa dos parâmetros cinéticos das armadilhas, que são responsáveis pelas emissões luminescentes. Os parâmetros cinéticos de maior importância são: ordem cinética (b), energia de ativação (E) e fator de frequência (s). A estabilidade do pico de emissão TL está diretamente relacionada com E, que é descrita como a profundidade da armadilha dentro da banda proibida do material. Entre os vários métodos de extração dos parâmetros cinéticos dos picos de emissão TL, tem-se o método de forma do pico, o método de ajuste de curva e o método da subida inicial. Neste trabalho foi utilizado o método da forma do pico e o de ajuste de curva.

5.5 Determinação da Densidade das Amostras

O método de Arquimedes foi utilizado para determinar a densidade das amostras produzidas neste trabalho. Segundo o princípio de Arquimedes, todo corpo submerso em um fluido experimenta um impulso vertical e para cima igual ao peso do fluido deslocado. Portanto, a densidade da amostra pode ser determinada com a ajuda de um líquido de densidade conhecida (foi utilizada água destilada) e um balança (de alta precisão). Inicialmente as massas das amostras foram devidamente medidas; em seguida, foram submersas individualmente em água destilada. Assim, pode-se calcular o peso do fluido deslocado usando o método de Arquimedes. Mas como o volume do fluido deslocado é exatamente o volume das amostras, então, através da razão massa/volume obtemos o valor da densidade de cada amostra. Para confirmar que as amostras vítreas estudadas não são higroscópicas, um tratamento térmico foi inicialmente realizado para cada vidro de diferentes concentrações a uma temperatura de 150 °C por 1 hora, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Após o tratamento térmico, as respectivas massas das amostras foram medidas antes e após serem colocadas por 1 h, 6 h, 12 h, 24 h e 48 h dentro de um recipiente com água destilada.

Para calcular a densidade de os vidros para as diferentes concentrações de Ce^{3+} foi feita usando as massas dentro e fora da água. As relações para esse cálculo foram obtidas a partir da definição de empuxo, dada por:

$$\omega = \omega_{real} - \omega_{aparente} \quad (5.1)$$

Em que ω é o peso do fluido deslocado. Também, como o volume de água deslocada é igual ao volume das amostras, $V_{deslo} = V_a$, tem-se:

$$\rho_0 V_a g = \omega_{real} - \omega_{aparente} \quad (5.2)$$

Em que ρ_0 é a densidade da água $\rho_0 \approx 1.0 \text{ gr/cm}^3$ e g é o valor da aceleração da gravidade. A expressão se torna:

$$V_a = \frac{\omega_{real} - \omega_{aparente}}{\rho_0 g} \quad (5.3)$$

Logo, a expressão utilizada para obtenção da densidade das amostras foi:

$$\rho_a = \frac{m_a}{m_a - m_{ad}} \quad (5.4)$$

Na equação 5.4, m_a é a massa da amostra fora da água e m_{ad} é a massa da amostra dentro da água.

5.6 Sistemas de Irradiação

5.6.1 Irradiação com fonte gama

As irradiações foram realizadas no irradiador industrial Gammacell (Figura 17) do Laboratório de Calibração de Instrumentos do IPEN (LCI-GMR-IPEN). A fonte de ^{60}Co (radiação gama) tinha uma taxa de kerma no ar de 0,298 mGy/s na época das irradiações, a uma distância de 1 m. Para garantir o equilíbrio eletrônico nas irradiações, as pastilhas foram colocadas em um suporte de isopor adequadamente estruturado, garantindo o posicionamento adequado para a irradiação homogênea de cada lote de pastilhas. Foram empregadas doses entre 0,25 e 1 Gy. Depois das irradiações, os suportes eram cobertos com papel alumínio para evitar contato com a luz e uma possível perda de sinal TL/OSL das amostras.

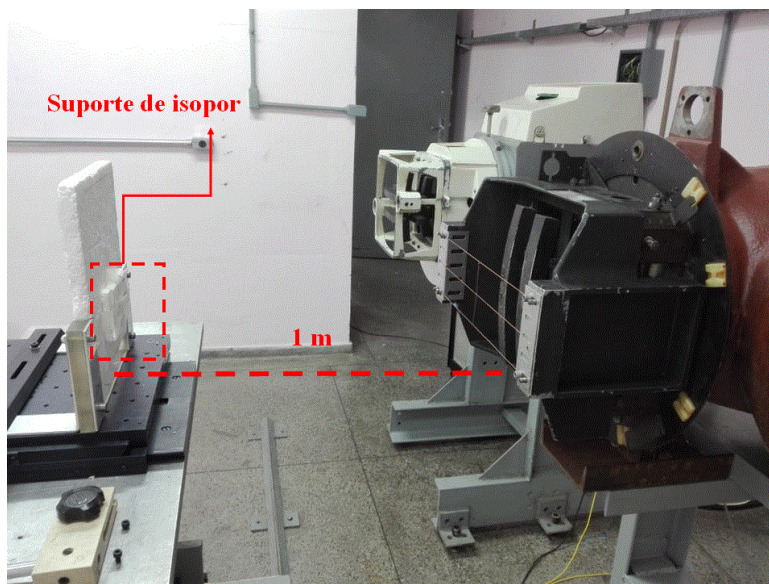


Figura 17. Irradiador gama de Co-60 do Centro de Tecnología Nuclear do IPEN.

5.6.2 Irradiação com raios X

As irradiações com feixes de raios X foram realizadas no equipamento da marca Pantak/Seifert, modelo ISOVOLT 160HS, pertencente ao LCI-GMR-IPEN. Nas irradiações foram utilizados feixes diretos com as qualidades de radiodiagnóstico (Tabelas 6) e qualidades de tomografia computadorizada (CT) (Tabela 7). As qualidades estão de acordo com os padrões do laboratório primário alemão Physikalisch -Technische Bundesanstalt (PTB). Nas irradiações, empregou-se taxa de dose absorvida de 0,3 Gy/s, de acordo com as condições fornecidas pelo LCI-GMR-IPEN. Além das medidas de desvanecimento (Fading) foram utilizados raios X diretos, com RQT10, operando com 150 kV e 10 mA, com uma taxa kerma no ar de 57 mGy/min e campo circular de 10 x 10 cm a 1 metro de distância entre as amostras e o tubo de raios X. Os parâmetros usados estão listados na Tabela 6 e Tabela 7.

Tabela 6. Qualidades dos feixes de radiação X (radiodiagnóstico).

Qualidade	Tensão (kV)	Corrente (mA)	CSR (mmAl)	Filtração (mm)	Energia (keV)	Taxa de kerma no ar a 1 m (mGy/min)
RQR 3	50	10	1,78	2,4	29,7	22,4
RQR 5	70	10	2,58	2,8	34,0	38,6
RQR 8	100	10	3,97	3,2	38,1	69,3
RQR 10	150	10	6,57	4,2	46,5	120

Tabela 7. Qualidades de referência dos feixes de radiação X (tomografia computadorizada).

Qualidade	Tensão (kV)	Corrente (mA)	CSR (mmAl)	Filtração (mm)	Energia (keV)	Taxa de kerma no ar a 1 m (mGy/min)
RQR 8	100	10	6,90	2,4	48,0	22,0
RQR 9	120	10	8,40	2,8	55,6	34,0
RQR 10	150	10	10,1	4,2	65,1	57,0

5.7 Métodos Analíticos

5.7.1 Difratometria de raios X (DRX)

Esta técnica permite a identificação e a análise estrutural dos sólidos e moléculas, possibilitando obter a informação geométrica estrutural dos materiais e, por sua vez, identificar a formação do material. As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas com amostras em forma de pó, em um difratômetro marca Bruker, modelo D8 Advance, pertencente ao DFI/UFS. As análises foram realizadas em temperatura ambiente, utilizando a radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com o tubo de raios X operando a 40 kV/40 mA, com passos de 2θ (graus) = 0,020, na faixa de varredura de 2θ de 5° a 90° , com 0,2 s.

5.7.2 Espectrofotometria de absorção UV-Vis

As análises de espectrometria de absorção UV-vis foram feitas utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV-Vis (Figura. 18), na faixa de 200 nm até 1100 nm. O

equipamento pertence ao Laboratório de Multiusuários II do Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe (CLQM II – UFS). Normalmente as transições eletrônicas estão situadas entre a região do ultravioleta visível e parte da região do infravermelho próximo. Esta técnica permite analisar a transmissão, absorção ou reflexão da luz em função do comprimento de onda e avaliar alguns parâmetros ópticos dos vidros, como os índices de refração, largura da banda proibida do vidro e possíveis bandas de absorção devido à geração de centros de cor.



Figura 18. Espectrômetro Shimadzu UV/VIS do CLQM II – UFS.

5.7.3 Fotoluminescência (PL)

As análises de fotoluminescência foram realizadas no CLQM II – UFS. Foi utilizado um espectrômetro modelo Jasco (FP- 8600 NIR, Jasco Parts Center) (Figura 19), cuja fonte emissora é uma lâmpada de Xenônio de 150 W, que permite monitorar as respostas luminescentes nas regiões desde o ultravioleta (200 nm) até o infravermelho (800 nm) para obtenção dos espectros de emissão e de excitação das amostras



Figura 19. Espectrômetro modelo Jasco (FP- 8600 NIR) do CLQM II – UFS.

5.7.4 Termoluminescência (TL) e Luminescência Opticamente Estimulada (OSL)

As curvas de emissão TL foram obtidas na leitora TL da Harshaw da Thermo Scientific, modelo 3500 (Figura. 20), pertencente ao LCI-GMR-IPEN. A leitora dispõe de uma fotomultiplicadora com eficiência quântica máxima na região do azul ($\lambda = 470$ nm).



Figura 20. Leitoras TL da Harshaw da Thermo Scientific do LCI/GMR/IPEN.

A leitora Harshaw 3500 possui um sistema que possibilita o aquecimento controlado das amostras, uma fotomultiplicadora que transforma o sinal luminoso em um sinal elétrico amplificado. Um computador processa o sinal e possibilita a representação gráfica. A taxa de aquecimento e a intensidade de corrente estabelecida nas análises TL foram respectivamente 10 °C/s e 1 μ A. A tensão utilizada na fotomultiplicadora foi de 1 kV.

Durante o processo de medição para leituras termoluminescentes (TL), os dosímetros foram aquecidos entre 5 °C a 450 °C. As medições das curvas de emissão TL são feitas sob fluxo controlado de gás nitrogênio, permitindo a redução da oxidação do porta amostras e, conseqüentemente, a possibilidade de aumentar sua vida útil, melhorando a reprodutibilidade das respostas TL decorrentes de baixas exposições.

O processo de leitura OSL foi realizado utilizando o equipamento SAD 2000 LOGAN/DOIN OSL com estimulação óptica de onda contínua (CW) empregando um LED azul com emissão em 470 nm (FWHM = 20 nm). Os equipamentos pertencem ao LCI-GMR-IPEN e DFIM-UFS (Figura 21). Este dispositivo possui um filtro de transmissão Hoya U-340 (290 nm – 390 nm) e um tubo fotomultiplicador (EMI 9235QB) com eficiência quântica máxima entre 200 e 380 nm. A dose mínima detectável (limite inferior de detecção) foi determinada através da leitura de OSL de cada dosímetro sem exposição prévia à radiação (leitura de dose zero). Este valor foi subtraído do sinal OSL medido após a irradiação. As intensidades de OSL estudadas representam a área sob a curva OSL obtida a partir da estimulação de amostras por 70 s.

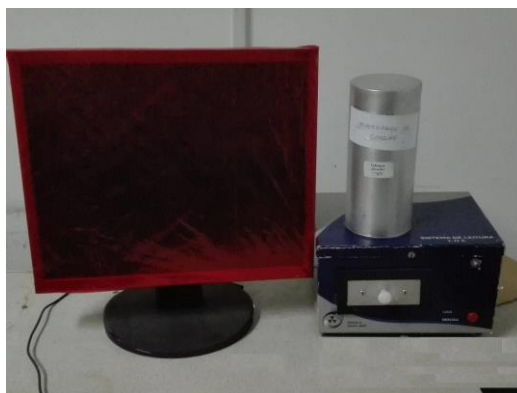


Figura 21. Leitora SAD 2000 LOGAN / DOIN OSL do DFM/ UFS.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Densidade das Amostras

Para a determinação da densidade dos vidros de borato de magnésio, foram realizadas diversas medições, que serviram para calcular as respectivas médias aritméticas das massas das amostras antes e após serem imersas em água para cada uma das diferentes concentrações dos vidros (80MBOCe_{x%}Li_{0.1%}, 60MBOCe_{x%}Li_{0.1%}, 80MBOCe_{x%}, e 60MBOCe_{x%}).

A densidade de um vidro é uma função que depende de sua composição e dos tratamentos térmicos utilizados na produção dele, pois seu volume depende da taxa de resfriamento utilizada no processo de preparação. A cristalização do vidro pode causar alterações significativas se a densidade da fase cristalina for muito diferente da densidade do vidro residual. As densidades das amostras vítreas produzidas estão apresentadas nas Tabela 8 a 11. Conforme apresentado nessas tabelas, observa-se um aumento na densidade em relação ao vidro puro, sendo a densidade para o vidro 80MBO de 1,518 g/cm³ e a o vidro 60MBO igual a 1,494 g/cm³. De acordo com os resultados obtidos, podemos afirmar que em uma concentração maior de Ce ocorre um aumento significativo de sua densidade de acordo com a matriz estudada. Entretanto, não podemos afirmar que a presença de Li na matriz vítrea tenha sido significativa no aumento de sua densidade, pois, de acordo com os resultados obtidos, as matrizes com maior densidade são as matrizes com concentrações de Ce em 0,9%.

Tabela 8. Densidade para as diferentes amostras vítreas de 80MBOCe_{x%}Li_{0.1%}

Composição	Densidade (g/cm ³)
80MBOCe _{0.1%} Li _{0.1%}	1,901 ± 0,05
80MBOCe _{0.3%} Li _{0.1%}	1,915 ± 0,05
80MBOCe _{0.5%} Li _{0.1%}	1,940 ± 0,05
80MBOCe _{0.7%} Li _{0.1%}	1,958 ± 0,05
80MBOCe _{0.9%} Li _{0.1%}	1,965 ± 0,05

Tabela 9. Densidade para as diferentes amostras vítreas de 60MBOCe_x%Li_{0.1}%

Composição	Densidade (g/cm³)
60MBOCe_{0.1}%Li_{0.1}%	1,600 ± 0,03
60MBOCe_{0.3}%Li_{0.1}%	1,611 ± 0,03
60MBOCe_{0.5}%Li_{0.1}%	1,624 ± 0,03
60MBOCe_{0.7}%Li_{0.1}%	1,635 ± 0,03
60MBOCe_{0.9}%Li_{0.1}%	1,712 ± 0,03

Tabela 10. Densidade para as diferentes amostras vítreas de 80MBOCe_x%

Composição	Densidade (g/cm³)
80MBOCe_{0.1}%	2,488 ± 0,03
80MBOCe_{0.3}%	2,499 ± 0,03
80MBOCe_{0.5}%	2,511 ± 0,03
80MBOCe_{0.7}%	2,520 ± 0,03
80MBOCe_{0.9}%	2,527 ± 0,03

Tabela 11. Densidade para as diferentes amostras vítreas de 60MBOCe_x%

Composição	Densidade (g/cm³)
60MBOCe_{0.1}%	1,965 ± 0,06
60MBOCe_{0.3}%	1,969 ± 0,06
60MBOCe_{0.5}%	1,970 ± 0,06
60MBOCe_{0.7}%	1,978 ± 0,06
60MBOCe_{0.9}%	2,010 ± 0,06

No que diz respeito aos resultados obtidos para verificar se a densidade das matrizes dos vidros de borato de magnésio dopados com Ce e co-dopadas com Li varia em relação ao tempo em que as respectivas amostras permanecem em um recipiente com água destilada, observou-se que não houve variação de massa para os tempos estudados. Isso significa que os vidros não são higroscópicos.

6.2 Difratometria de Raios X

Os vidros de borato de magnésio 80MBO e 60MBO estudados neste trabalho foram inicialmente caracterizados pela técnica de difração de raios X com o objetivo de confirmar as características vítreas das amostras. Na Figura 22 são apresentados difratogramas das amostras de borato de magnésio não dopadas (puras) e com diferentes concentrações de Ce (80MBOCe_{x%}Li_{0,1%}, 60MBOCe_{x%}Li_{0,1%}, 80MBOCe_{x%} e 60MBOCe_{x%}). Com a observação dos difratogramas, é confirmado o estado amorfo das matrizes, pois não são observados picos de cristalização, tendo os difratogramas formato padrão de difração característico de materiais amorfos. Isso confirma que as amostras obtidas pelo método fusão e resfriamento rápido realmente são matrizes vítreas, ou seja, são vidros.

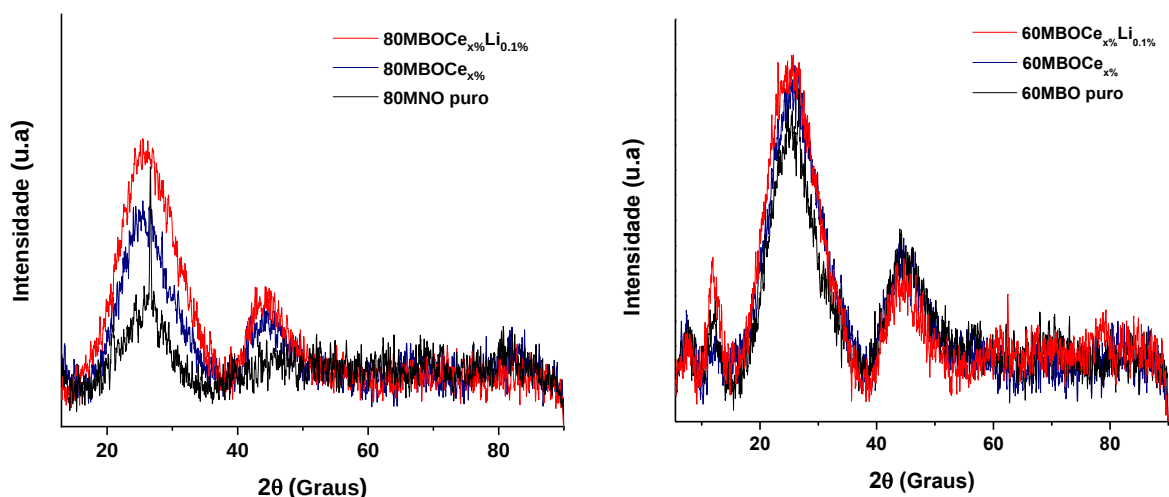


Figura 22. Difratogramas de raios X das amostras de 80MBO, 60MBO, 80MBOCe_{x%}, 60MBOCe_{x%}, 80MBOCe_{x%}Li_{0,1%}, 60MBOCe_{x%}Li_{0,1%}.

6.3 Fotoluminescência (PL)

Neste item serão apresentados os resultados das análises dos espectros de emissão e excitação realizados dos diferentes vidros de borato de magnésio não dopados e dopados (80MBOCe_{x%}Li_{0,1%}, 60MBOCe_{x%}Li_{0,1%}, 80MBOCe_{x%}, e 60MBOCe_{x%}), a fim de identificar as emissões pertencentes ao dopante e co-dopante nos seus diferentes estados de oxidação.

Na Figura 23 (a) e (b) são mostrados os espectros de emissão dos vidros de borato de magnésio puros, $80\text{MBOCe}_x\text{Li}_{0.1\%}$ e 80MBOCe_x , excitados com luz de 250 nm.

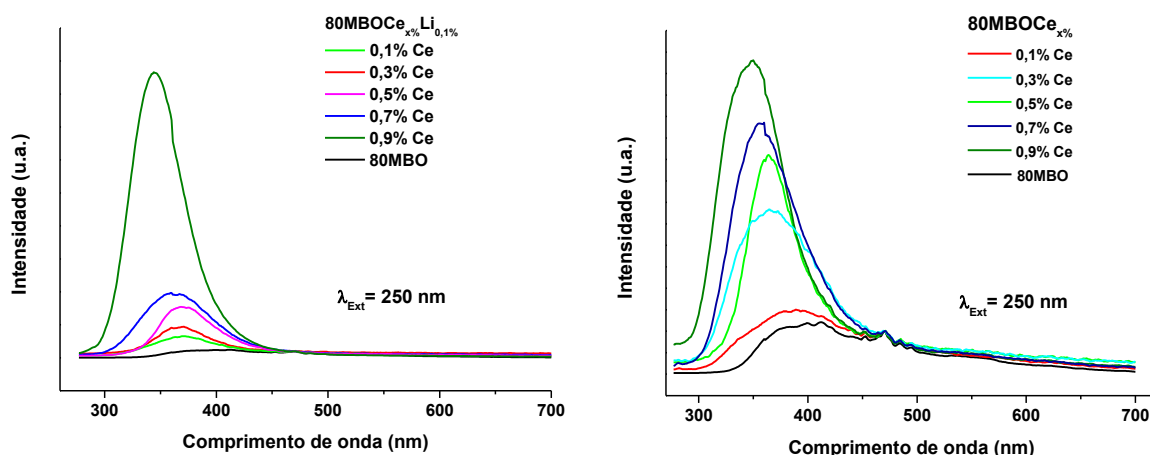


Figura 23.. Espectros de emissão de vidros de borato de magnésio na faixa de 260 a 700 nm, sob excitação de 250 nm. (a) Puro e $80\text{MBOCe}_x\text{Li}_{0.1\%}$ e (b) Puro e 80MBOCe_x .

Os vidros com melhor comportamento luminescente são aqueles que contêm íons de terras-raras. Da mesma forma que os espectros de absorção, os espectros de emissão também são compostos de bandas estreitas, cuja posição é praticamente inalterada por alterações na composição. No caso do cério, existe uma única emissão de banda larga excitada entre 255 e 365 nm e cuja posição varia entre 385 e 430 nm, dependendo do comprimento de onda da radiação de excitação (FERNANDEZ., 2003).

Podemos observar que os vidros não dopados (80MBO) e $80\text{MBOCe}_x\text{Li}_{0.1\%}$, com diferentes concentrações de cério, apresentam emissão máxima variando entre 345 nm e 366 nm, conforme registrado na Tabela 12. Observa-se também, de acordo com os resultados obtidos, que a dopagem com 0,9% de Ce em todas as combinações de matrizes, incluindo os copos co-dopados com Li, resultou em maior intensidade de emissão. Ao co-dopar a matriz com 0,1% de Li, isso resultou em uma redução na intensidade de emissão nas concentrações e um deslocamento no comprimento de onda em relação à matriz pura e a matriz dopada com Ce.

Tabela 12. Posição de máximo das bandas presentes nos espectros de emissão da Figura 24 (a) do vidro puro (80MBO) e de 80MBOCe_x% Li_{0.1}%.

Composição	Banda (nm)
80MBO	365
80MBOCe_{0.1}%Li_{0.1}%	366
80MBOCe_{0.3}%Li_{0.1}%	366
80MBOCe_{0.5}%Li_{0.1}%	368
80MBOCe_{0.7}%Li_{0.1}%	362
80MBOCe_{0.9}%Li_{0.1}%	345

As amostras de 80MBO puras e com diferentes concentrações de cério (C_{ex}%), apresentam emissão máxima entre 349 nm e 393 nm, conforme registrado na Tabela 13.

Tabela 13. Posição de máximo das bandas presentes nos espectros de emissão da Figura 24 (b) do vidro puro e 80MBOCe_x%.

Composição	Banda (nm)
80MBO	393
80MBOCe_{0.1}%	388
80MBOCe_{0.3}%	367
80MBOCe_{0.5}%	364
80MBOCe_{0.7}%	357
80MBOCe_{0.9}%	349

Os íons Ce³⁺ desempenham um papel significativo em materiais; comumente, eles agem como fósforos emissores de luz azul devido à paridade permitida na transição dipolo elétrico de 4f → 5d. Geralmente, as emissões 5d → 4f do íon Ce³⁺ mudam levemente para comprimentos de onda mais longos, que dependem da composição do hospedeiro e da estrutura ou da simetria da rede (NAOKI et al., 2018).

A Figura 24 (a) e (b) mostram os espectros de excitação e emissão de 80MBOCe_{0.9}%Li_{0.1}% e 80MBOCe_{0.9}%, respectivamente, que são os que apresentam maior

intensidade. É possível observar na Figura 24 (a) que o espectro de excitação de Ce^{3+} cobre a faixa de 277 a 411 nm, exibindo uma banda de absorção em torno de 345 nm. Da mesma forma, o espectro de emissão cobre a faixa de 278 a 410 nm, com uma banda de absorção em torno de 368 nm. Para a amostras 80MBOCe_{0,9%}, conforme a Figura 24 (b), o espectro de excitação apresenta-se na faixa de 277 a 411 nm, exibindo uma banda de absorção em torno de 358 nm, da mesma forma para o espectro de emissão cobre a faixa de 278 a 410 nm, com uma banda de absorção em torno de 373 nm. Ao adicionar o co-dopante de Li com uma concentração de 0,1% na matriz aos espectros de emissão e excitação, eles mostram um pequeno deslocamento, mas não ocorre alteração na forma da curva.

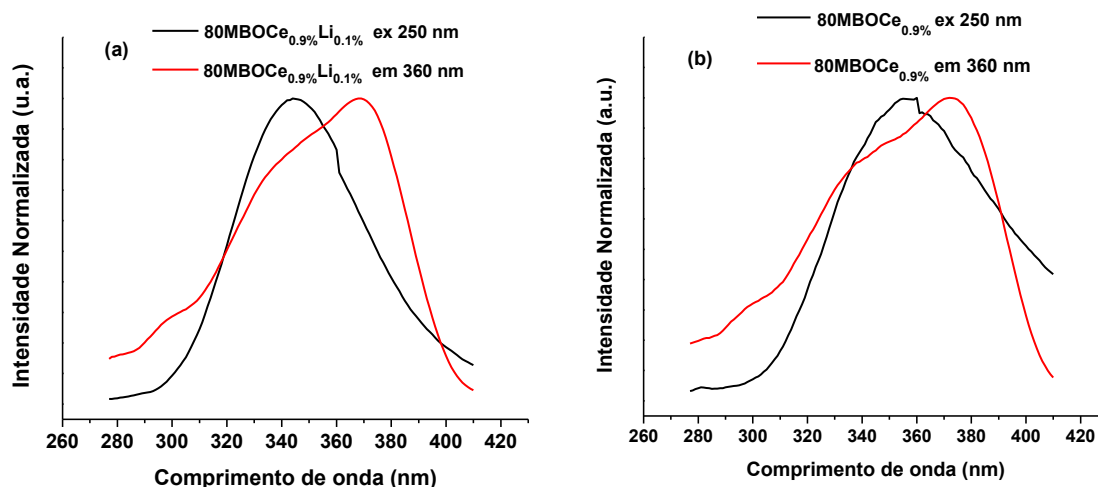


Figura 24. Espectro de emissão e excitação de vidros de borato de magnésio (a) 80MBOCe_{x%} Li_{0.1%} e (b) 80MBOCe_{x%} dopados com diferentes concentrações de cério.

Na Figura 25 (a) e (b) são apresentados os espectros de emissão dos vidros de borato de magnésio puros e 60MBOCe_{x%}Li_{0.1%} e 60MBOCe_{x%} respectivamente, sob excitação de comprimento de onda de 250 nm.

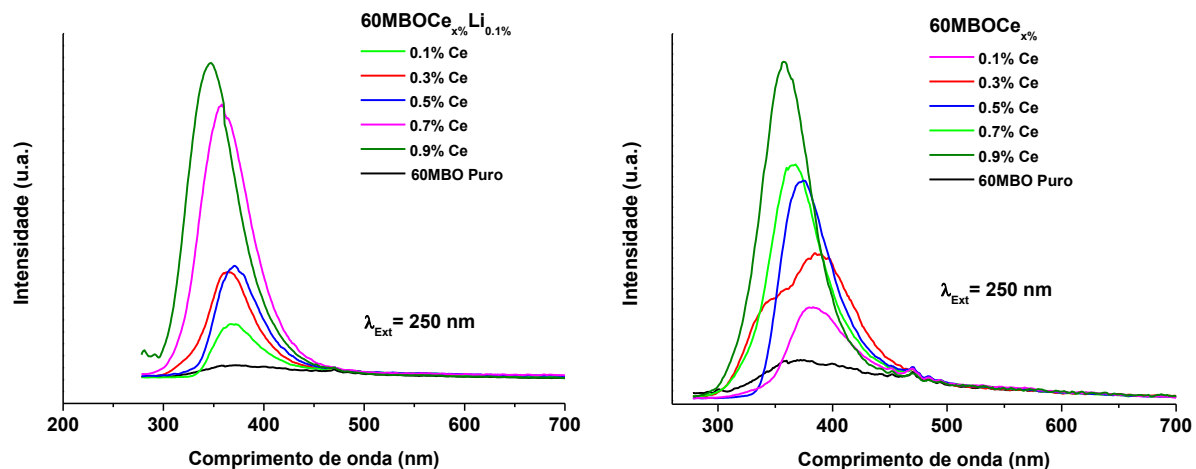


Figura 25. Espectros de emissão de vidros de borato de magnésio na faixa de 260 a 700 nm, excitados com comprimento de onda de 250 nm. (a) Amostra pura e 60MBOCe_x% Li_{0.1}%. (b) amostra pura e 60MBOCe_x%.

Os vidros puros e dopados com Ce e Li (60MBOCe_x%Li_{0.1}%) apresentam emissão máxima entre 348 nm e 370 nm, conforme registrado na Tabela 14.

Tabela 14. Posição de máximo das bandas presentes nos espectros de emissão da Figura 24 (a) do vidro de puro e 60MBOCe_x% Li_{0.1}.

Composição	Banda (nm)
60MBO	370
60MBOCe _{0.1} %Li _{0.1} %	368
60MBOCe _{0.3} %Li _{0.1} %	367
60MBOCe _{0.5} %Li _{0.1} %	371
60MBOCe _{0.7} %Li _{0.1} %	361
60MBOCe _{0.9} %Li _{0.1} %	348

Os vidros puros e dopados com cério (60MBOCe_x%) apresentam emissão máxima entre 358 nm e 387 nm, conforme registrado na Tabela 15.

Tabela 15. Ajuste da posição das bandas presentes nos espectros de emissão da Figura 24 (b) do vidro de 60MBOCe_x%

Composição	Banda (nm)
60MBO	387
60MBOCe_{0.1}%	384
60MBOCe_{0.3}%	386
60MBOCe_{0.5}%	374
60MBOCe_{0.7}%	368
60MBOCe_{0.9}%	358

A Figura 26 (a) e (b) mostra os espectros de excitação e emissão de amostras puras e dopadas (60MBOCe_{0.9}%Li_{0.1}% e 60MBOCe_{0.9}%). É possível observar na Figura 26 (a) que o espectro de excitação de Ce³⁺ cobre a faixa de 290-410 nm no caso do vidro de borato 60MBOCe_{0.9}%Li_{0.1}%, exibindo uma banda de absorção em torno de 347 nm. O espectro de emissão cobre a faixa de 280 - 410 nm, com uma banda de absorção em torno de 358 nm. Essas bandas são devidas a transições ópticas $5d^04f^1 \rightarrow 5d^14f^0$ sob a excitação de 250 nm (SONTAKKE e UEDA, 2015). Para o vidro 60MBOCe_{0.9}%, conforme apresentado na Figura 27 (b), o espectro de excitação cobre a faixa de 279 - 401 nm, exibindo uma banda de absorção em torno de 358 nm; o espectro de emissão cobre a faixa de 280-410 nm, com uma banda de absorção em torno de 375 nm.

Os espectros de emissão dos vidros de boratos apresentam bandas assimétricas com intensidades máximas que correspondem à energia entre $^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$ de Ce³⁺ (SONTAKKE et al., 2015; ZHANG et al., 2015).

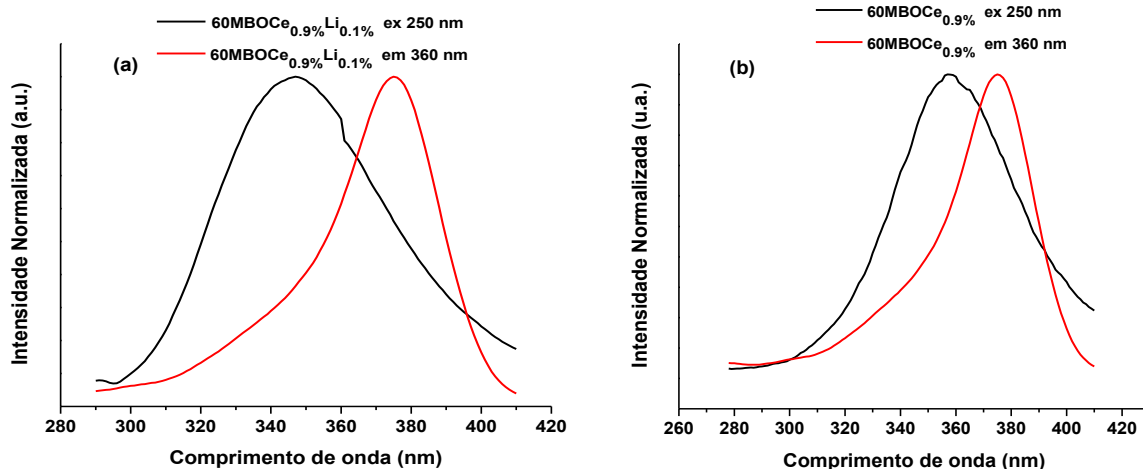


Figura 26. Espectro de emissão e excitação de vidros de borato de magnésio (a) 60MBOCe_{x%}Li_{0.1%} e (b) 60MBOCe_{x%} dopados com diferentes concentrações de cério.

6.4 – Espectroscopia de Absorção UV-Vis

Os espectros de absorção das amostras obtidos na região ultravioleta-visível estão mostrados na Figura 27.

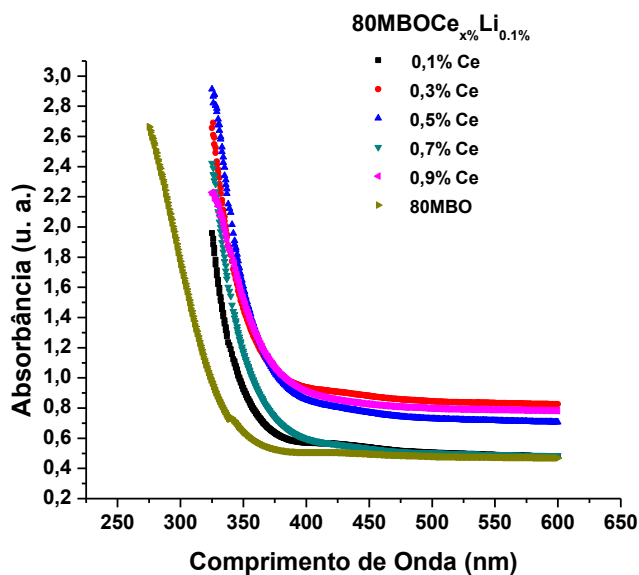


Figura 27. Espectro de absorção UV-Vis dos vidros de borato de magnésio puro e dopados com diferentes concentrações de Ce (80MBOCe_{x%}Li_{0.1%}).

Os espectros de absorção dos vidros de borato de magnésio nas suas diferentes composições matriciais exibem uma banda de absorção em cerca de 400 nm. Para obter informações sobre a estrutura da banda e o gap de energia dos vidros, o estudo da absorção óptica é o método mais útil para obtê-la. Para altos valores de absorção, ou seja, para absorção próxima à frequência de corte nos materiais nos permite descrever corretamente os dados experimentais e permite obter também o gap óptico.

Quando se trata de vidros e materiais amorfos, de modo geral, as bandas contêm uma densidade de estados eletrônicos que possibilitam as transições eletrônicas, como exemplificado na Figura 28. As análises das bordas de absorção fornecem ou dão uma ideia das transições eletrônicas entre pares de estados. A teoria mostra que os vidros apresentam caudas no interior do *gap*, o que poderia ser afirmado que quanto maior a cauda maior será a densidade de defeitos presentes no material. Pode se dizer então que as bandas de valência e de condução em alguns materiais, de acordo com os modelos amorfos, apresentam “caudas”, as quais são chamadas de estados localizados. Pode se distinguir faixas ΔE_c entre (i) E_c e E_a e faixas (ii) ΔE_v entre (ii) E_B e E_v , nas quais os estados localizados são devido a perdas de ordens de longo alcance da estrutura ou mesmo defeitos na estrutura do material. As energias E_c e E_v separam as faixas de energias onde se apresentam os estados localizados e os não localizados (estendidos) (AL-ANI et al., 1985; GIEHL, 2011).

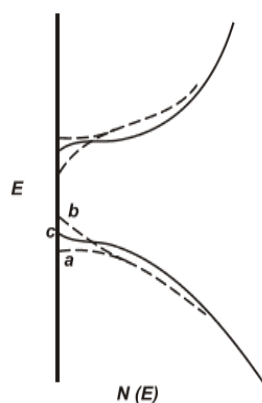


Figura 28. Diagrama de densidade de estado para três sistemas diferentes em (a) cristalino, em (b) vidros, filmes assoprados, em (c) filme evaporado (AL-ANI et al., 198).

Para valores de coeficiente de absorção, $\alpha(\omega)$, entre 0,1 e 10 cm⁻¹, a absorção está relacionada com as transições de estados no *gap* para estados nas bandas ou vice-versa. O

comportamento do coeficiente α neste caso não assume uma forma funcional, mas depende fortemente do tipo de material e das características internas de cada amostra. Na outra região os coeficientes de absorção da absorção óptica próxima da borda de absorção, digamos para α entre 10 e 103 cm⁻¹, em muitos materiais amorfos mostram uma dependência exponencial com a energia do fóton ($\hbar\omega$), e obedecem a uma relação empírica descoberta por Urbach, representada pela Equação 6.1 (AL-ANI et al., 1985; GIEHL, 2011).

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 e^{\frac{\hbar\omega}{\Delta E}} \quad (6.1).$$

Na Equação 6.1, α_0 é uma constante; ΔE é assumido, de acordo com o modelo de Davis-Mott, como a largura das caudas das bandas dos estados localizados; ω é a frequência angular, $\hbar$ é $\frac{h}{2\pi}$, com h sendo a constante de Planck. De acordo com isso, pode-se descrever corretamente os dados experimentais, o que permite obter também o *gap* óptico (E_{opt}) por meio da Equação 6.2 (BAHGAT et al., 1999; YOUSEF et al., 2006):

$$\alpha(E) = \frac{B(E-E_{opt})^n}{E} \quad (6.2).$$

Nessa equação, B é uma constante e E é a energia do fóton incidente. O expoente n pode ser $\frac{1}{2}$ ou 2 para transições diretas e indiretas, respectivamente. Transições diretas não envolvem energia de fônons, enquanto transações indiretas envolvem a energia dos fônons. Logo a expressão 6.2 se torna:

$$\alpha(E) = \frac{B(E-E_{opt})^2}{E} \quad (6.3)$$

Para os sistemas vítreos investigados neste trabalho, foram calculados os coeficientes de absorção e, após a conversão do comprimento de onda (nm) em energia (eV), foram construídos gráficos de $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia. A região de absorção do vidro foi ajustada linearmente e a interseção da linha ajustada com o eixo horizontal representa E_{opt} com $(\alpha h\nu)^2=0$.

Na Figura 29 estão apresentados os gráficos de $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ para vidros de borato de magnésio $80\text{MBOCe}_x\text{Li}_{0.1\%}$, $60\text{MBOCe}_x\text{Li}_{0.1\%}$, 80MBOCe_x e 60MBOCe_x com $x = 0,9\%$ de Ce^{3+} .

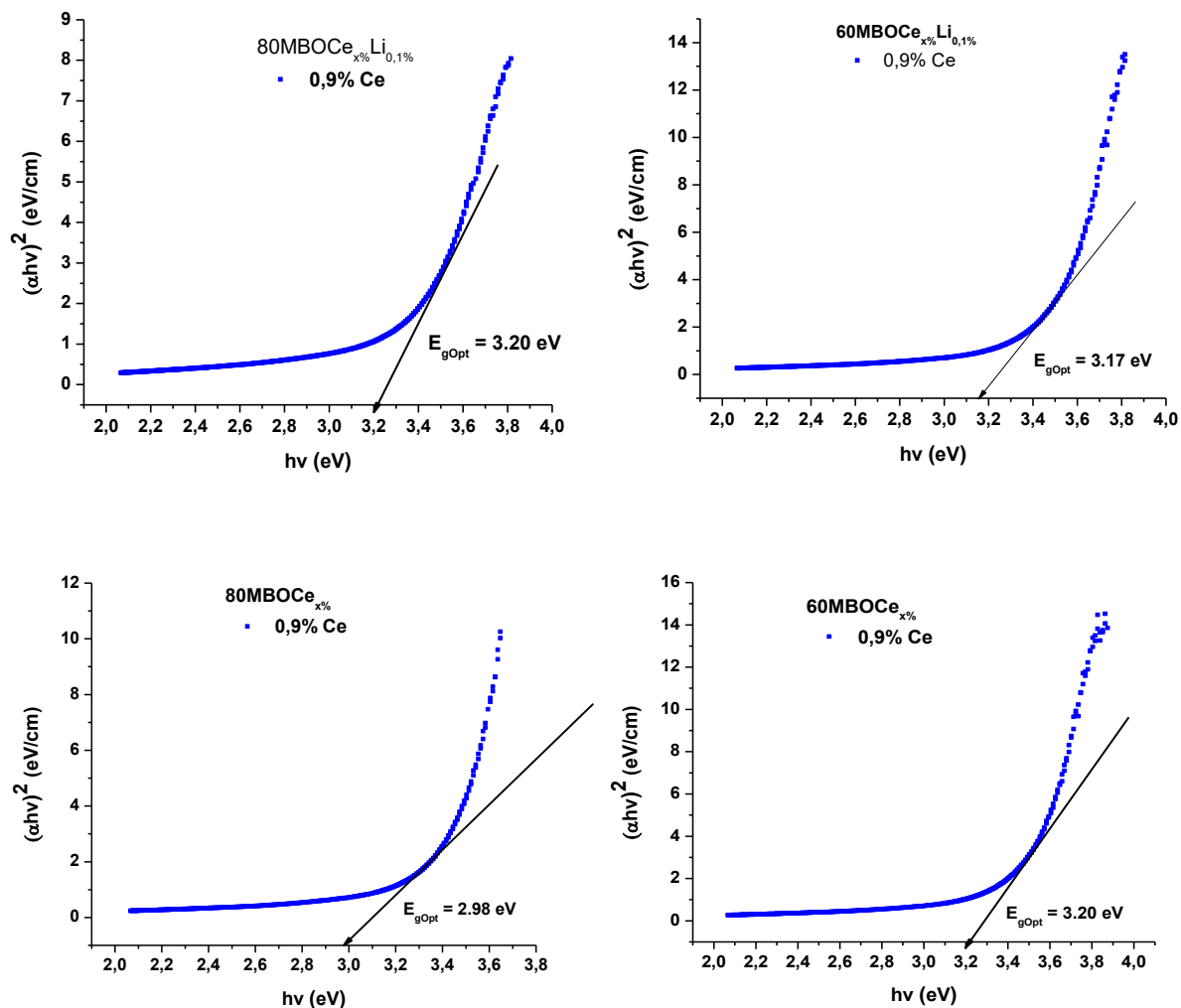


Figura 29. Gráficos $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ utilizados para o cálculo do E_{opt} para os vidros de borato de magnésio, com concentração de 0,9% mol em Ce.

Com os ajustes lineares feitos para o gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ dos vidros de borato de magnésio, com as concentrações de 0,1% mol a 0,9% mol de Ce e 0,1% de Li, foram calculados os gaps ópticos de cada um dos vidros, conforme registrado nas Tabelas 16 a 19.

Tabela 16. Valores de energia do gap óptico para vidro de borato de magnésio puro e dopado com Ce e Li (80MBOCe_x% Li_{0.1}%).

Composição	Comprimento de onda de corte (nm)	Energia de gap óptico (eV)
80MBO	351	3,53
80MBOCe _{0.1} %Li _{0.1} %	369	3,36
80MBOCe _{0.3} %Li _{0.1} %	382	3,25
80MBOCe _{0.5} %Li _{0.1} %	375	3,31
80MBOCe _{0.7} %Li _{0.1} %	368	3,37
80MBOCe _{0.9} %Li _{0.1} %	388	3,20

Tabela 17. Valores de energia do gap óptico para vidro de borato de magnésio puro e dopado com Ce e Li (60MBOCe_x% Li_{0.1}%).

Composição	Comprimento de onda de corte (nm)	Energia de gap óptico (eV)
60MBO	345	3,59
60MBOCe _{0.1} %Li _{0.1} %	371	3,34
60MBOCe _{0.3} %Li _{0.1} %	373	3,32
60MBOCe _{0.5} %Li _{0.1} %	388	3,20
60MBOCe _{0.7} %Li _{0.1} %	394	3,15
60MBOCe _{0.9} %Li _{0.1} %	391	3,17

Tabela 18. Valores de energia do gap óptico para vidro de borato de magnésio puro e dopado com Ce (80MBOCe_x%).

Composição	Comprimento de onda de corte (nm)	Energia de gap óptico (eV)
80MBO	351	3,53
80MBOCe _{0.1} %	412	3,01
80MBOCe _{0.3} %	373	3,32
80MBOCe _{0.5} %	396	3,13
80MBOCe _{0.7} %	390	3,18
80MBOCe _{0.9} %	416	2,96

Tabela 19. Valores de energia do gap óptico para vidro de borato de magnésio 60MBOCe_x% com diferentes concentrações de Ce.

Composição	Comprimento de onda de corte (nm)	Energia de gap óptico (eV)
60MBO	345	3,59
60MBOCe0.1%	395	3,14
60MBOCe0.3%	401	3,09
60MBOCe0.5%	377	3,29
60MBOCe0.7%	394	3,15
60MBOCe0.9%	388	3,20

A partir dos dados obtidos nas Tabelas 16 a 19, pode-se dizer que com o aumento da concentração de cério ocorre uma clara diminuição da energia de gap óptico. Além disso, é observada uma tendência de aumento do comprimento de onda de corte. Isso pode estar associado a alguma mudança estrutural. Analisando os espectros de infravermelho podemos identificar as alterações estruturais que ocorreram no vidro.

Para materiais vítreos, podemos obter o valor da largura da cauda de Urbach dos estados localizados no “gap” de energia ΔE , em que ΔE representa a energia da cauda de Urbach. Para valores de absorção próximos à borda da banda, temos uma dependência exponencial dependente da energia do fóton, seguindo uma relação empírica sugerida por Urbach (Equação 6.1). Esse valor é obtido por meio da extrapolação de uma reta na região de forte absorção até o eixo de energia.

Na Figura 30 estão apresentados os gráficos de $\ln(\alpha)$ versus $(h\nu)$ para os vidros de borato de magnésio 80MBOCe_x%Li_{0.1}%, 60MBOCe_x%Li_{0.1}%, 80MBOCe_x% e 60MBOCe_x% com $x = 0,9\%$ de Ce³⁺.

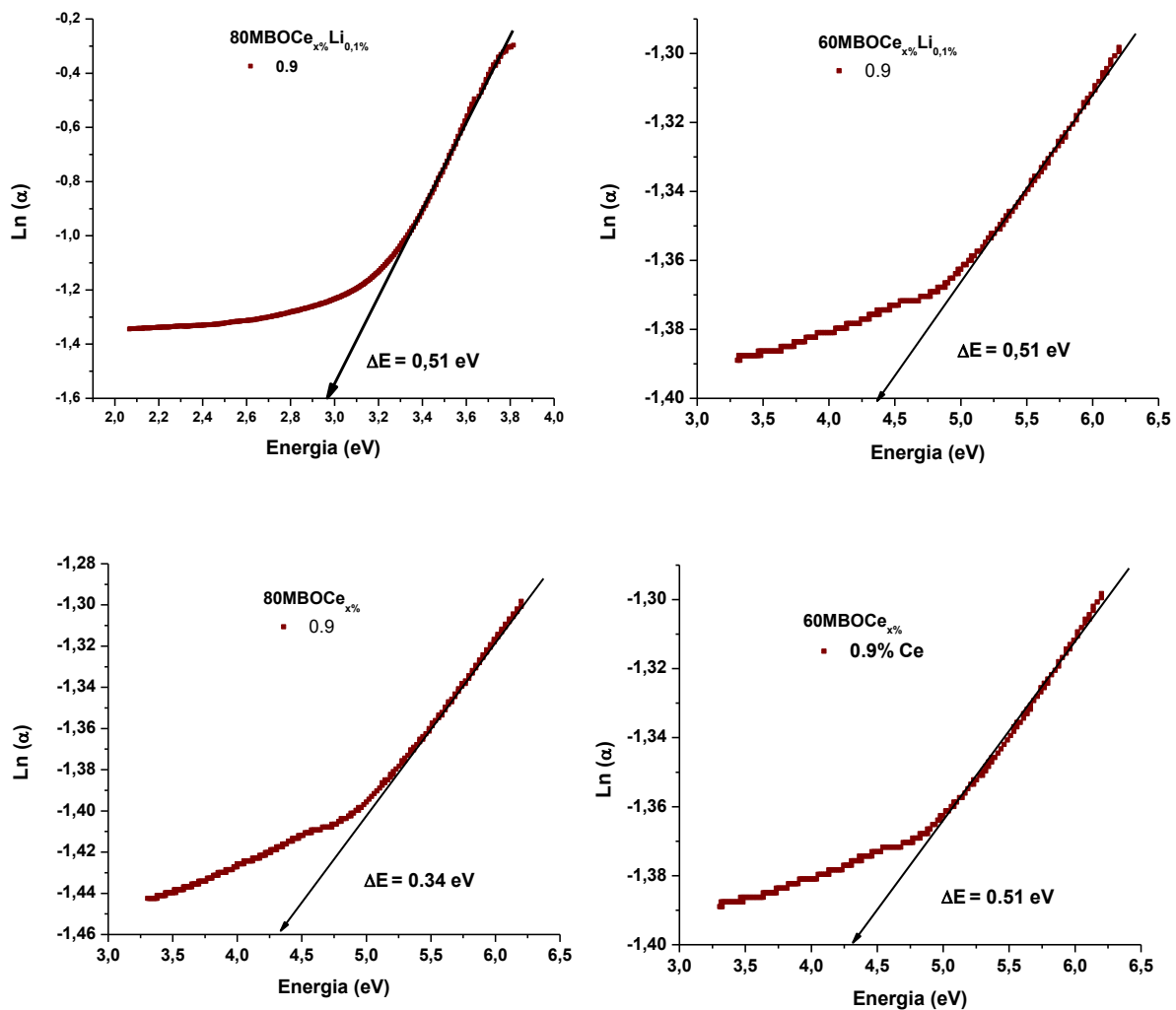


Figura 30. Gráficos de $\ln(\alpha)$ vs $(h\nu)$ para a determinação de ΔE dos vidros de borato de magnésio com concentrações do 0.9% mol de Ce.

Os ajustes lineares realizados nos gráficos de $\ln(\alpha)$ vs $(h\nu)$ e a respectiva energia da cauda de Urbach para cada matriz de vidros de borato são mostradas nas Tabelas 20, 21, 22 e 23.

Tabela 20. Ajuste linear do valor da energia da cauda de Urbach para vidro de borato de magnésio puro e dopado (80MBOCe_{x%}Li_{0.1%}).

Composição	ΔE (eV)
80MBO	0,75
80MBOCe _{0.1%} Li _{0.1%}	0,51
80MBOCe _{0.3%} Li _{0.1%}	0,50
80MBOCe _{0.5%} Li _{0.1%}	0,51
80MBOCe _{0.7%} Li _{0.1%}	0,5
80MBOCe _{0.9%} Li _{0.1%}	0,51

Tabela 21. Ajuste linear do valor da energia da cauda de Urbach para vidro de borato de magnésio puro e dopado (60MBOCe_{x%}Li_{0.1%}).

Composição	ΔE (eV)
60MBO	0,71
60MBOCe _{0.1%} Li _{0.1%}	0,51
60MBOCe _{0.3%} Li _{0.1%}	0,48
60MBOCe _{0.5%} Li _{0.1%}	0,51
60MBOCe _{0.7%} Li _{0.1%}	0,51
60MBOCe _{0.9%} Li _{0.1%}	0,51

Tabela 22. Ajuste linear do valor da energia da cauda de Urbach para vidro de borato de magnésio puro e dopado (80MBOCe_{x%}).

Composição	ΔE (eV)
80MBO	0,75
80MBOCe _{0.1%}	0,54
80MBOCe _{0.3%}	0,53
80MBOCe _{0.5%}	0,53
80MBOCe _{0.7%}	0,34
80MBOCe _{0.9%}	0,34

Tabela 23. Ajuste linear do valor da energia da cauda de Urbach para vidro de borato de magnésio puro e dopado (60MBOCe_{x%}).

Composição	ΔE (eV)
60MBO	0,71
60MBOCe _{0,1%}	0,51
60MBOCe _{0,3%}	0,50
60MBOCe _{0,5%}	0,50
60MBOCe _{0,7%}	0,50
60MBOCe _{0,9%}	0,51

Podemos observar que as energias de cauda de Urbach diminuíram com o aumento do percentual de Ce³⁺ nas amostras de 80MBO e 60MBO. Mas podemos notar que não há variações significativas na largura da cauda de Urbach quando comparado à concentração de Ce³⁺. A energia da cauda de Urbach está associada à energia térmica, porque os elétrons passam a ocupar estados localizados no *gap* de energia que não ocupavam na temperatura de 0 K no “gap” de energia.

Definindo a energia de *gap* por meio da Equação 6.4:

$$E_g = E_{opt} + \Delta E \quad (6.4)$$

Em que E_g é energia de *gap*, E_{opt} é a energia de gap óptico e ΔE representa a energia da cauda de Urbach.

Nas Tabelas 24, 25, 26 e 27 são apresentados os valores da energia de “*gap*” fundamental (E_g) de cada um dos vidros de boratos de magnésio puros e dopados.

Tabela 24. Valores da energia de “gap” fundamental para vidro de borato de magnésio puro e dopado (80MBOCe_x%Li_{0.1}%).

Composição	Energia de gap óptico (eV)	ΔE	$E_g = E_{op} + \Delta E$
80MBO	3,59	0,94	4,53
80MBOCe _{0.1} %Li _{0.1} %	3,34	0,51	3,85
80MBOCe _{0.3} %Li _{0.1} %	3,32	0,48	3,80
80MBOCe _{0.5} %Li _{0.1} %	3,20	0,51	3,71
80MBOCe _{0.7} %Li _{0.1} %	3,17	0,51	3,68
80MBOCe _{0.9} %Li _{0.1} %	3,15	0,51	3,66

Tabela 25. Valores da energia de “gap” fundamental para vidro de borato de magnésio puro e dopado (60MBOCe_x%Li_{0.1}%).

Composição	Energia de gap óptico (eV)	ΔE	$E_g = E_{op} + \Delta E$
60MBO	3,59	0,63	4,22
60MBOCe _{0.1} %Li _{0.1} %	3,37	0,51	3,88
60MBOCe _{0.3} %Li _{0.1} %	3,36	0,5	3,86
60MBOCe _{0.5} %Li _{0.1} %	3,31	0,51	3,82
60MBOCe _{0.7} %Li _{0.1} %	3,25	0,5	3,75
60MBOCe _{0.9} %Li _{0.1} %	3,2	0,51	3,71

Tabela 26. Valores da energia de “gap” fundamental para vidro de borato de magnésio puro e dopado (80MBOCex%).

Composição	Energia de gap óptico (eV)	ΔE	$E_g = E_{op} + \Delta E$
80MBO	3,59	0,94	4,53
80MBOCe _{0.1} %	3,32	0,54	3,86
80MBOCe _{0.3} %	3,18	0,53	3,71
80MBOCe _{0.5} %	3,13	0,53	3,66
80MBOCe _{0.7} %	3,05	0,34	3,39
80MBOCe _{0.9} %	2,98	0,34	3,32

Tabela 27. Valores da energia de “gap” fundamental para vidro de borato de magnésio puro e dopado (80MBOCe_x%).

Composição	Energia de gap óptico (eV)	ΔE	$E_g = E_{op} + \Delta E$
60MBO	3,59	0,63	4,22
60MBOCe _{0.1%}	3,29	0,51	3,80
60MBOCe _{0.3%}	3,20	0,50	3,70
60MBOCe _{0.5%}	3,15	0,50	3,65
60MBOCe _{0.7%}	3,14	0,50	3,64
60MBOCe _{0.9%}	3,09	0,51	3,60

Podemos observar que, com o incremento de cério há o decréscimo na energia do “gap” fundamental. Esse incremento de Ce^{3+} induz o aumento da profundidade da banda e o deslocamento da borda de absorção para comprimentos de onda maiores. Além disso as bordas de absorção dos vidros dopados com cério sofrem um forte deslocamento conforme aumenta a quantidade de cério no vidro. O aumento da concentração de cério induz no vidro o deslocamento das suas bandas de absorção do Ce^{3+} e Ce^{4+} , por tanto ainda influencia na absorção do vidro levando ao deslocamento da borda de absorção. Uma explicação para este deslocamento, é que, devido ao aumento da concentração de Cério durante o processo de fusão, ocorre com grande probabilidade dois estados de oxidação Ce^{3+} e Ce^{4+} .

6.5. Termoluminescência

Para as medições de TL foram utilizadas 5 pastilhas vítreas de borato de magnésio de cada uma das diferentes concentrações. Cada resultado correspondeu à média das intensidades de emissão de TL das cinco pastilhas de cada composição. As incertezas associadas aos resultados foram de no máximo 12% em todas as análises.

6.5.1. Curvas de emissão TL

As curvas de emissão termoluminescentes das pastilhas de vidros não dopados (puros) estão apresentadas na Figura 31. Para a preparação dos vidros de borato de magnésio, foi uma combinação das matrizes 80MBO e 60MBO. Essas nomenclaturas que representam 80MBO são umas matrizes dos vidros puros foram preparados com 80%MgB₂O₄ e 20%MgB₄O₇ em massa (80MBO → 80MgB₂O₄-20MgB₄O₇) e (60MBO → 60MgB₂O₄-40MgB₄O₇) (% em massa). Cada curva é resultado de uma média de cinco medidas.

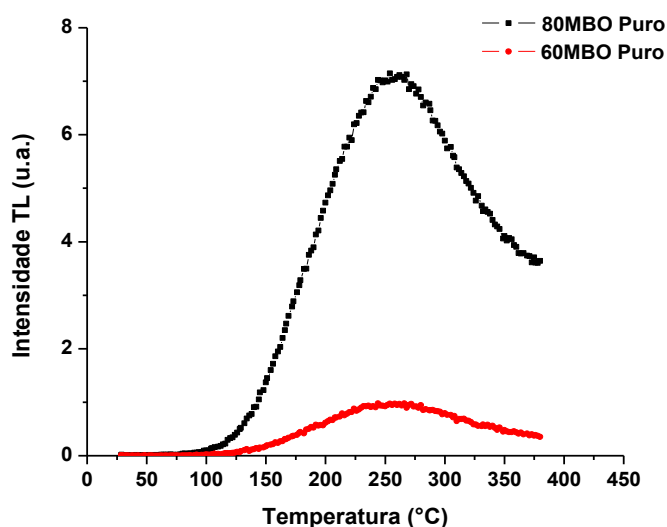


Figura 31 .Curvas de emissão dos vidros não dopados, irradiados com 1 Gy de radiação gama (⁶⁰Co).

As emissões TL das amostras 80MBO e 60MBO não dopadas são semelhantes, com pico TL único, com temperatura máxima em 263 °C e 256 °C, respectivamente; estas composições diferem apenas em cerca de 14% em relação aos compostos MgB₂O₄ e MgB₄O₇. O vidro de borato de magnésio não dopado que apresenta maior intensidade TL foi o 80MBO.

Na Figura 32 estão apresentadas as curvas de emissão de vidros de borato de magnésio 80MBOCe_x%Li_{0,1}% para diferentes concentrações dopadas Ce. Essas curvas de emissão foram obtidas dentro da faixa de temperatura de 100 °C a 400 °C, apresentando o principal pico TL dosimétrico em aproximadamente 295 °C. A emissão de TL mais intensa foi exibida por 80MBOCe_x%Li_{0,1}% dopado com 0,9% mol de Ce. É possível observar que as intensidades TL

dos vidros $60\text{MBOCe}_x\text{Li}_{0.1\%}$, 80MBOCe_x e 60MBOCe_x dopados com Ce apresentaram curvas de emissão com a mesma configuração, embora com menor intensidade que o vidro $80\text{MBOCe}_{0.9\%}\text{Li}_{0.1\%}$.

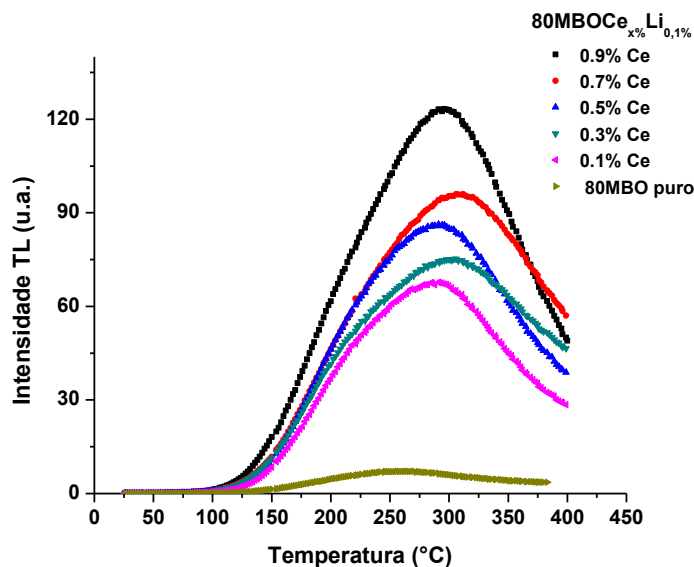


Figura 32. Curvas de emissão de vidros puro e dopados ($80\text{MBOCe}_x\text{Li}_{0.1\%}$) irradiados com com 1 Gy de radiação gama ^{60}Co .

Os vidros $60\text{MBOCe}_{0.9\%}\text{Li}_{0.1\%}$ apresenta pico dosimétrico principal com intensidade máxima em 276 °C, para $800\text{MBOCe}_{0.9\%}$ e $60\text{MBOCe}_{0.9\%}$ foram 265 °C e 290 °C, respectivamente.

A adição de Ce em sua concentração de 0,9% mol na matriz de vidro de 80MBO causou um aumento de 94% sobre a matriz de vidro puro. A partir da inclusão de Li como co-dopante, observou-se uma mudança na curva de emissão para temperaturas mais altas com uma intensidade máxima de 295 °C ($80\text{MBOCe}_{0.9\%}\text{Li}_{0.1\%}$). A matriz de vidro de $80\text{MBOCe}_{0.9\%}$ tem uma intensidade máxima próxima a 265 °C. De acordo com os resultados apresentados na Figura 33, os vidros dopados e co-dopados apresentaram mudanças representativas de intensidade após a inclusão de Li, mostrando um aumento de aproximadamente 5% em relação à amostra dopada com Ce.

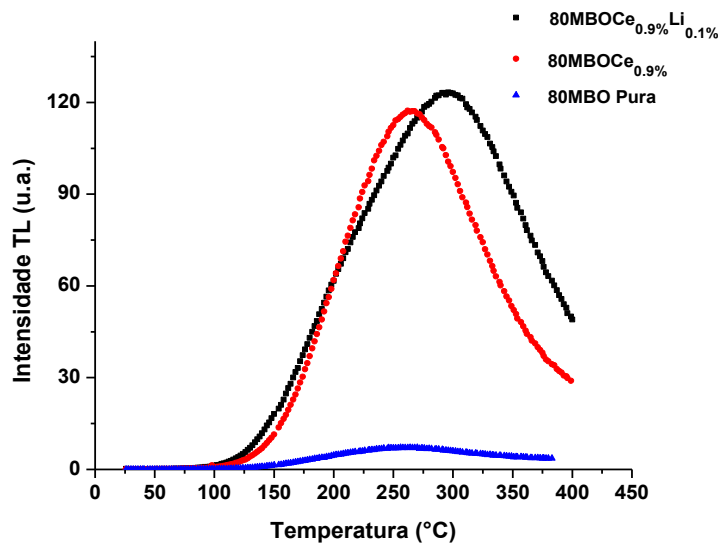


Figura 33. Curvas TL para a amostra 80MBO pura, dopada com Ce e dopada com Ce e Li, irradiados com ^{60}Co (dose de 1Gy).

As curvas de emissão para amostras puras de 60MBO, dopadas com Ce e co-dopadas com Li, irradiadas com 1Gy de ^{60}Co , estão apresentadas na Figura 34. Observa-se na figura que a inclusão de Ce na matriz vítrea causou aumento da intensidade do material TL, que é cerca de 95% da intensidade da matriz pura. A inclusão de Li causou um aumento de intensidade de 97% na matriz vítrea de 60MBO em comparação com a amostra dopada com Ce. No entanto, em relação à adição de Li com uma concentração de 0,1% em massa na matriz pura dopada com Ce, seu aumento foi de 4% em relação a essas concentrações

Sabe-se que a adição de Li como um co-dopante em diferentes materiais luminescentes resulta em maior eficiência. Prokic (2000) estudou o efeito desse íon como um co-dopante em alguns compostos termoluminescentes e observou que um aumento na sensibilidade TL dos compostos de CaSO_4 , MgB_4O_7 e CaB_4O_7 , dopados com Dy, Tm, Mn ou Tb, foi causado pela inclusão de Li. Também foi observado que as mudanças na forma das curvas de emissão TL são mais evidentes para concentrações de Li menores que 1% em massa.

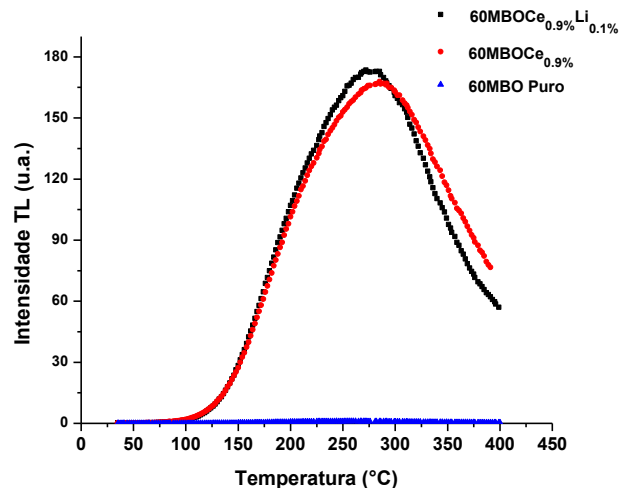


Figura 34..Curvas TL para a amostra 60MBO pura, dopada com Ce e dopada com Ce e Li. irradiados com ^{60}Co (dose de 1Gy).

Considerando as respostas TL para as matrizes dos vidros de borato de magnésio 80MBO e 60MBO dopados e co-dopados, podemos dizer que os íons Ce e Li agem como ativadores, criando armadilhas adicionais, mas a eficiência desses dopantes é 15% maior em a matriz vítrea 60MBO com maior intensidade de TL. A maior eficiência termoluminescente observada após a inclusão de Li pode ser atribuída a uma melhor incorporação dos íons ativadores ou devido a um melhoramento no processo de transferência de energia.

6.5.2. Homogeneidade e reprodutibilidade

Avaliar previamente a reprodutibilidade de um material dosimétrico é essencial para atestar a sua qualidade, assim como verificar a homogeneidade do lote de amostras produzidas. Nas Tabelas 7, 8, 9 e 10 estão apresentados os resultados da análise de reprodutibilidade do sinal TL dos vidros de borato de magnésio 80MBOCe_x%Li_{0.1}%, 60MBOCe_x%Li_{0.1}%, 80MBOCe_x% e 60MBOCe_x%, respectivamente. Foram utilizadas 5 pastilhas para cada análise, que foram submetidas a 5 ciclos de irradiação com 1 Gy de radiação gama (^{60}Co), leitura do sinal TL e tratamento térmico de reutilização das amostras, com controle de massa delas. Entretanto, devido à sensibilidade intrínseca de cada pastilha, foram observadas pequenas variações de resposta entre elas. Por esse motivo, apenas 3 pastilhas com variações do sinal TL abaixo de 12% foram selecionados em relação aos demais dosímetros do mesmo lote, sendo as

demais descartadas. A reprodutibilidade do sinal termoluminescente é representada pelo coeficiente de variação para cada leitura dos dosímetros (CV%), que é o coeficiente entre o desvio padrão das respostas luminescentes e a média das medições de cada amostra.

Tabela 28. Valores obtidos na análise da reprodutibilidade do sinal TL do vidro 80MBOCeLi, com diferentes concentrações de Ce.

Pastilha		Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4	Leitura 5	Media	Desvio	CV(%)
Ce _{0,1%}	1	3936277	3836277	3033477	3636277	3236277	3535717	388203	10,98
	2	4361340	4959746	3889746	3959746	3956573	4225430	450901	10,67
	3	4278916	4116342	3645367	3737498	3937498	3943124	261598	6,63
Ce _{0,3%}	1	3959593	4074274	4670895	4561745	3470895	4147480	485800	11,71
	2	3612702	3203942	3770631	3661542	3570631	3563890	214632	6,02
	3	4352619	4052619	4252619	4143508	4852619	4330797	312788	7,22
Ce _{0,5%}	1	4855959	4628420	4739531	4028420	4028420	4456150	398665	8,95
	2	4679549	4945003	4251852	4142963	4042963	4412466	384022	8,70
	3	4187178	4310687	4223575	4110687	3406524	4047730	365589	9,03
Ce _{0,7%}	1	4770660	4993451	4170660	4061551	4773911	4554047	411666	9,04
	2	4736565	3761489	4500398	4411287	4500398	4382027	367302	8,38
	3	5484422	5031037	5131037	5232356	4317649	5039300	437227	8,68
Ce _{0,9%}	1	4939716	4738636	4427525	4638636	4070261	4562955	331523	7,27
	2	4343241	5290192	5281282	5390192	4961637	5053309	428420	8,48
	3	6796272	6457030	6346120	5257030	5373862	6046063	688507	11,39

Tabela 29. Valores obtidos na análise da reprodutibilidade do sinal TL do vidro 60MBOCeLi, com diferentes concentrações de Ce.

Pastilha		Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4	Leitura 5	Média	Desvio	CV(%)
Ce _{0,1%}	1	3795625	4695957	4795957	4787968	4676857	4550473	425323	9,35
	2	4770441	4314605	4114605	3946699	3935577	4216385	345893	8,20
	3	4997989	4475154	4180476	4391586	4280476	4465136	318030	7,12
Ce _{0,3%}	1	5793249	5898855	5998855	6671457	7160346	6304552	588743	9,34
	2	4251736	4215285	4828498	3928498	3928498	4230503	367660	8,69
	3	6871284	6875742	6809943	6709943	6009943	6655371	366957	5,51
Ce _{0,5%}	1	5951362	5752113	5724836	5733726	5024836	5637375	354926	6,30
	2	7724340	6964038	7764038	6588772	5999881	7008214	754772	10,77
	3	6630817	6454549	5553178	5562089	5562089	5952544	542325	9,11
Ce _{0,7%}	1	7353697	7035622	7635622	7081431	7992521	7419779	400326	5,40
	2	6148508	6248508	5956901	5367811	5456901	5835726	401671	6,88
	3	6344682	7835323	7235323	6544682	6544682	6900938	622123	9,02
Ce _{0,9%}	1	7827631	7593075	7399771	7388662	7099771	7461782	269874	3,62
	2	9777958	9190523	8290746	8381855	8490746	8826366	639386	7,24
	3	7789939	6977508	6869000	6778111	6669000	7016712	446954	6,37

Tabela 30. Valores obtidos na análise da reprodutibilidade do sinal TL do vidro 80MBOCe, com diferentes concentrações de Ce.

Pastilha		Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4	Leitura 5	Media	Desvio	CV(%)
Ce_{0,1%}	1	4414070	4282505	4240042	4151153	4040042	4225562	140483	3,32
	2	3756367	3260499	3071442	3382553	3871442	3468461	336725	9,71
	3	2855305	2925965	3236343	3535454	3436343	3197882	301494	9,43
Ce_{0,3%}	1	5040267	5054353	5145426	5056537	5945426	5248402	391865	7,47
	2	4823335	5518747	4862438	4872549	4762438	4967901	310950	6,26
	3	4001951	4893647	4998392	4987503	4198392	4615977	477697	10,35
Ce_{0,5%}	1	6109287	6841076	6729711	5838622	5929711	6289681	464553	7,39
	2	5065118	5746713	5446713	5257824	5146713	5332616	272123	5,10
	3	4064946	3571622	3671622	4263300	4385500	3991398	358164	8,97
Ce_{0,7%}	1	5904840	6332011	5741707	5852818	5941707	5954617	224034	3,76
	2	4620578	5469512	5539443	5448554	5339443	5283506	377474	7,14
	3	4535149	4761227	4696538	4287646	4196538	4495420	247579	5,51
Ce_{0,9%}	1	7924150	8687252	8587252	8798363	8687252	8536854	350561	4,11
	2	6567441	6867441	5925453	5936562	5825453	6224470	464370	7,46
	3	7997847	7103998	7011320	7222431	7345674	7336254	390600	5,32

Tabela 31. Valores obtidos na análise da reprodutibilidade do sinal TL do vidro 60MBOCe, com diferentes concentrações de Ce.

Pastilha		Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Leitura 4	Leitura 5	Media	Desvio	CV(%)
Ce_{0,1%}	1	3616485	3325644	3816485	3256744	3134644	3586205	279415	7,79
	2	3124935	3299833	3567875	3299833	3867834	3330881	290533	8,72
	3	3536327	3999123	3456737	3567833	3567234	3664062	213745	5,83
Ce_{0,3%}	1	4981849	5385992	5773456	5864592	5645672	5380432	355602	6,61
	2	6092737	5806857	6145678	5806857	5806857	6015091	172102	2,86
	3	3043527	3433591	3134537	3567834	3788334	3203885	307179	9,59
Ce_{0,5%}	1	5065202	5793499	5065202	5354389	5464689	5307968	304989	5,75
	2	5598135	5690010	5098135	5256742	4990010	5462093	306662	5,61
	3	5561949	5383462	5561949	5586562	5678892	5502453	107082	1,95
Ce_{0,7%}	1	6888004	6207393	6956735	6207393	6535673	6684044	358551	5,36
	2	8568130	7405470	8756670	7789470	7578570	8243423	605966	7,35
	3	8468561	7979298	8579671	7888479	7788688	8342510	358388	4,30
Ce_{0,9%}	1	10614237	9903352	10725345	9846767	9835678	10414311	444964	4,27
	2	8228067	8034459	8228067	8345679	8945459	8163531	347739	4,26
	3	6894015	7834603	6785115	7945633	7456783	7171244	529745	7,39

A Figura 35 mostra a intensidade das respostas TL das pastilhas do vidro 80MBOCe_{x%}Li_{0,1%} para todas as concentrações, durante os 5 ciclos, enquanto a Figura 36 mostra a intensidade das pastilhas do 80MBOCe_{x%}. Na análise da reprodutibilidade das

respostas TL é possível notar que o coeficiente de variação se situa entre 1,95% e 11,71% para todas as pastilhas, representando uma boa reprodutibilidade.

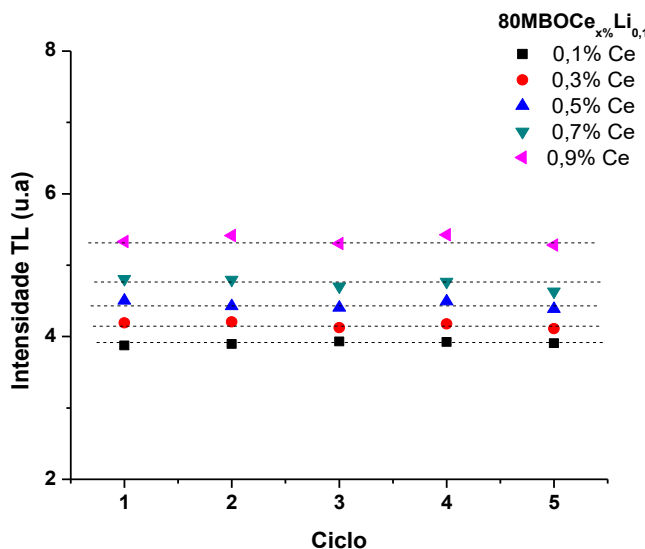


Figura 35. Reprodutibilidade TL de vidros 80MBOCe_{x%}Li_{0.1%} para diferentes concentrações irradiadas com 1 Gy de radiação gama (⁶⁰Co).

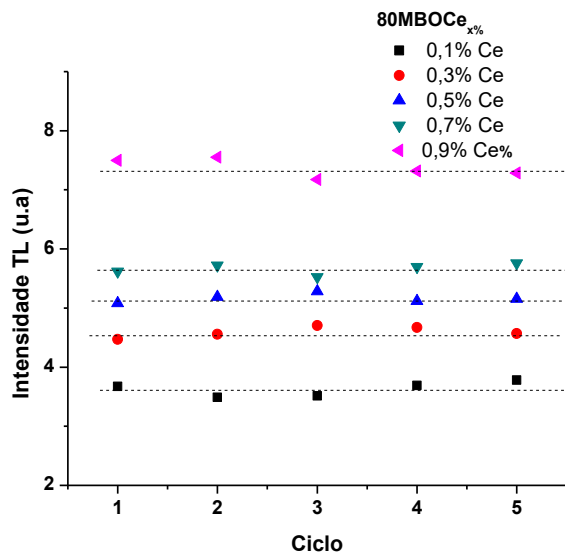


Figura 36. Reprodutibilidade TL de vidros 80MBOCe_{x%} para diferentes concentrações irradiadas com 1 Gy de radiação gama (⁶⁰Co).

A variação das respostas TL dos vidros de borato de 60MBOCe_{x%}Li_{0.1%} e 60MBOCe_{x%} é apresentada na Figura 37 e na Figura 38. Pode-se observar que as respostas termoluminescentes dos dosímetros foram semelhantes em todas as leituras, com variação

máxima de 12%. Desvios desta ordem podem ser reduzidos se for produzido um lote maior de pastilhas, de forma que se possa escolher aquelas que apresentem sinais com menor variação. Conforme a figura, as incertezas foram menores entre os ciclos 3 e 5. Mesmo com tais ressalvas, pode-se dizer que as pastilhas podem ser empregadas como dosímetros.

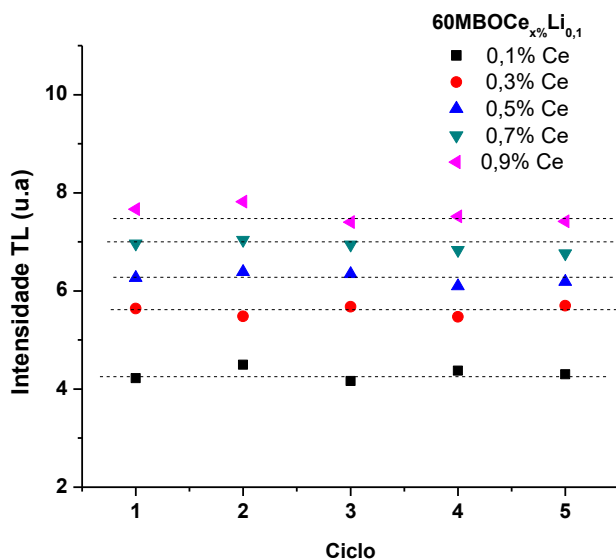


Figura 37. Reprodutibilidade TL de vidros $60\text{MBOCe}_{x\%}\text{Li}_{0.1\%}$ para diferentes concentrações irradiadas com 1 Gy de radiação gama (^{60}Co).

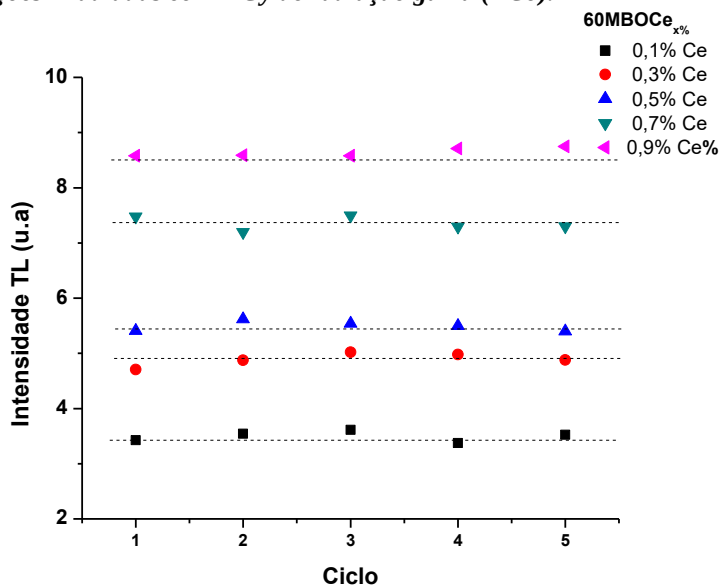


Figura 38. Reprodutibilidade TL de vidros $60\text{MBOCe}_{x\%}$ para diferentes concentrações irradiadas com 1 Gy de radiação gama (^{60}Co).

6.5.3. Linearidade

Uma propriedade importante que um detector TL deve apresentar é uma resposta linear da intensidade TL em função da dose de radiação recebida. Para alguns materiais termoluminescentes, a quantidade de luz emitida inicialmente cresce com a dose de radiação absorvida, com crescimento mais rápido que esperado para uma resposta linear à dose. Esse comportamento é chamado supralinearidade. Por outro lado, quando o crescimento do sinal TL é mais lento que aquele observado em uma resposta linear, tem-se uma região de sublinearidade. A maioria dos materiais termoluminescentes exibe um crescimento não linear da intensidade do TL para certa faixa de dose absorvida. Crescimentos supralineares e sublineares, assim como a saturação do sinal TL, podem levar a problemas de subestimação ou superestimação da dose absorvida quando não são empregados fatores de correção no estudo da resposta TL.

Para cada dose absorvida, deve haver uma intensidade ou área de pico TL correspondente. O valor obtido da intensidade do pico TL está relacionado com a resposta TL dos dosímetros. Neste trabalho, pudemos observar que a curva de emissão de TL de vidros de borato de magnésio possui um único pico de intensidade máxima, por isso foi decidido calcular as curvas de calibração através da relação entre a dose absorvida e a integral de a curva TL correspondente a esse pico dosimétrico de cada concentração.

Na Figura 39 (a) e (b) tem-se as curvas de resposta à dose dos vidros $80\text{MBOCe}_x\%\text{Li}_{0.1}\%$ e $80\text{MBOCe}_x\%$, respectivamente. As pastilhas desses vidros foram irradiadas com doses crescentes de 0,25 Gy a 1 Gy de radiação gama de ^{60}Co . Pode-se observar que as respostas TL dos vidros foram lineares na faixa de dose utilizada. Não é possível observar as incertezas associadas às medições em virtude de seu baixo valor.

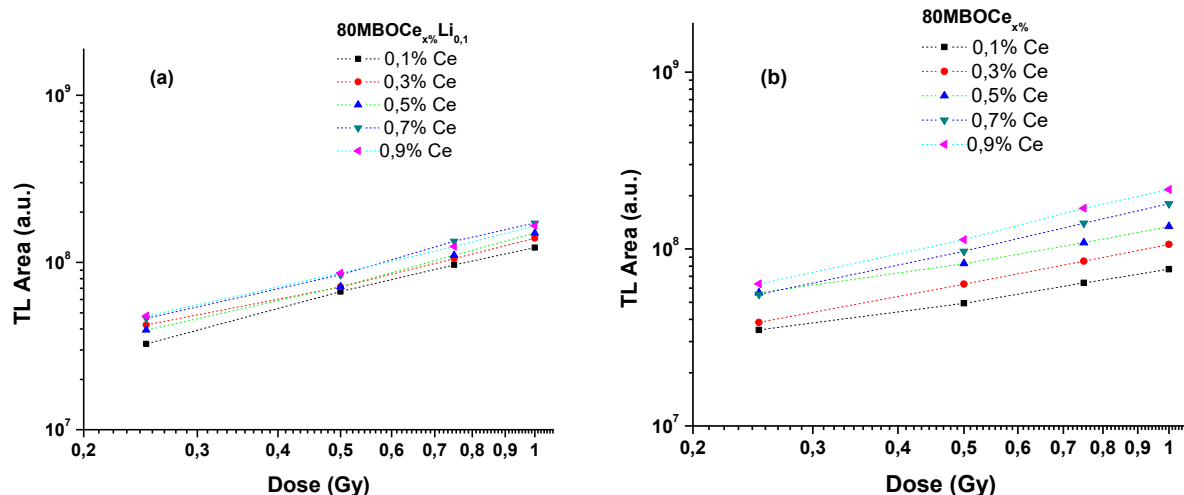


Figura 39. Curvas dose-resposta dos vidros de 80MBOCe_{x%}Li_{0,1%} (a) e 80MBOCe_{x%} (b) num intervalo de 0,25 Gy a 1 Gy, irradiadas com ⁶⁰Co

A Figura 40 apresenta a curva dose-resposta das amostras 60MBOCe_{x%}Li_{0,1%} e 60MBOCe_{x%} para doses de 0,25 Gy a 1 Gy, depositadas por uma fonte gama (⁶⁰Co). Pode-se observar que o sinal de TL dos vidros nessas concentrações é linear nessa faixa de dose.

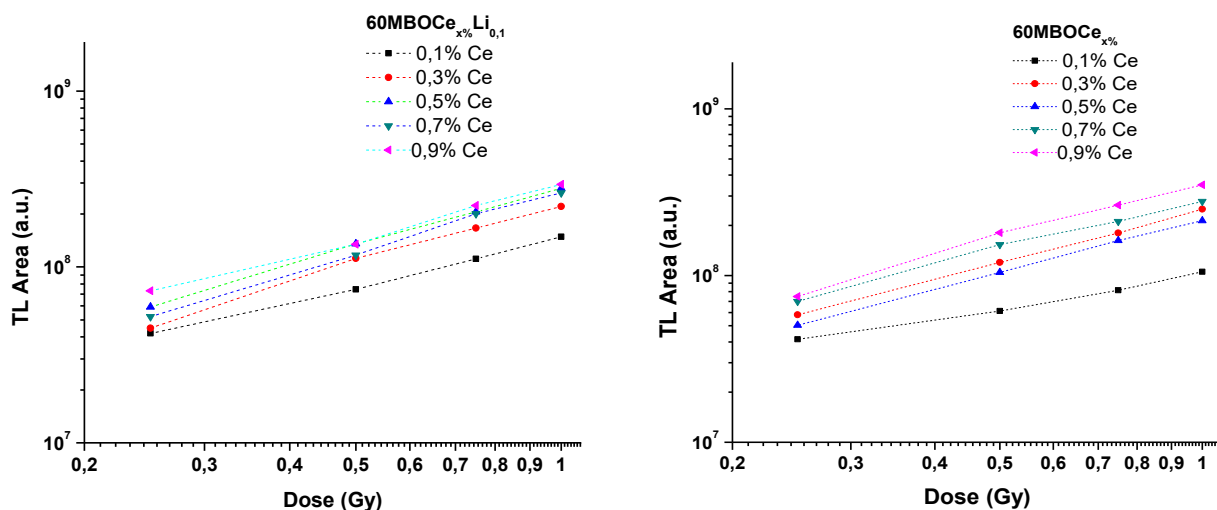


Figura 40. Curvas dose-resposta dos vidros de 60MBOCe_{x%}Li_{0,1%} (a) e 60MBOCe_{x%} (b) num intervalo de 0,25 Gy a 1 Gy, irradiadas com ⁶⁰Co

Não foi possível realizar análise de linearidade do sinal TL em doses superiores a 1 Gy com as pastilhas dos vidros de borato de magnésio com diferentes concentrações de Ce, devido

às intensidades dos picos TL delas serem maiores que a capacidade de registro do leitor TL Harshaw da Thermo Scientific (GMR/IPEN). Para não comprometer o tubo fotomultiplicador do equipamento, as doses foram limitadas a 1 Gy. Para isso, foi utilizado um filtro de 95%, permitindo realizar as leituras dos vidros de borato de magnésio para diferentes concentrações.

6.5.4. Sensibilidade

A sensibilidade TL descrita através da razão entre a intensidade do sinal TL e a dose absorvida, dos vidros de borato de magnésio dopados para diferentes concentrações de Ce ($80\text{MBOCe}_x\text{Li}_{0.1}\%$, $80\text{MBOCe}_x\%$, $60\text{MBOCe}_x\text{Li}_{0.1}\%$ e $60\text{MBOCe}_x\%$) foram avaliados após as pastilhas serem irradiadas com a radiação gama (^{60}Co) no intervalo de 0,25 Gy a 1 Gy. Os resultados, como mostrado na Figura 41 e Figura 42, indicam que os vidros apresentaram sensibilidade TL na mesma ordem de magnitude dos vidros $80\text{MBOCe}_x\text{Li}_{0.1}\%$, $80\text{MBOCe}_x\%$, $60\text{MBOCe}_x\text{Li}_{0.1}\%$ e $60\text{MBOCe}_x\%$, além disso, verifica-se que, para altos valores de concentração, os vidros eram muito mais sensíveis, sendo assim para todas as matrizes.

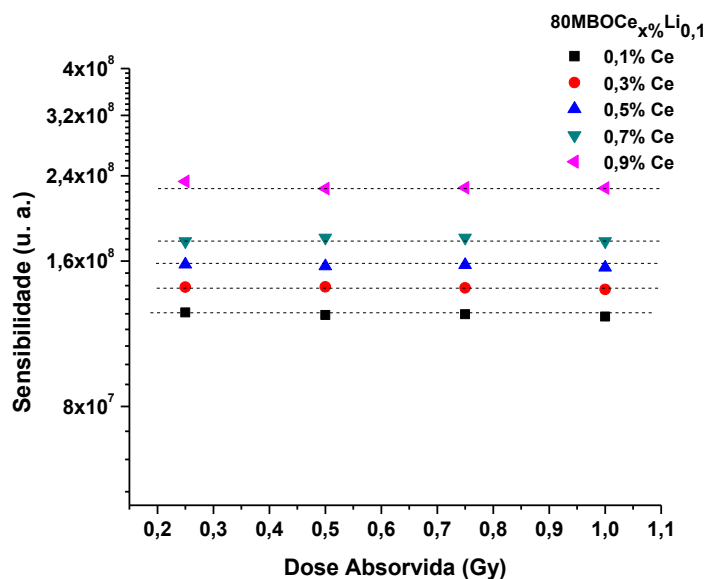


Figura 41. Sensibilidade TL de vidro $80\text{MBOCe}_x\text{Li}_{0.1}\%$ para diferentes concentrações irradiadas com 1 Gy de radiação gama (^{60}Co)

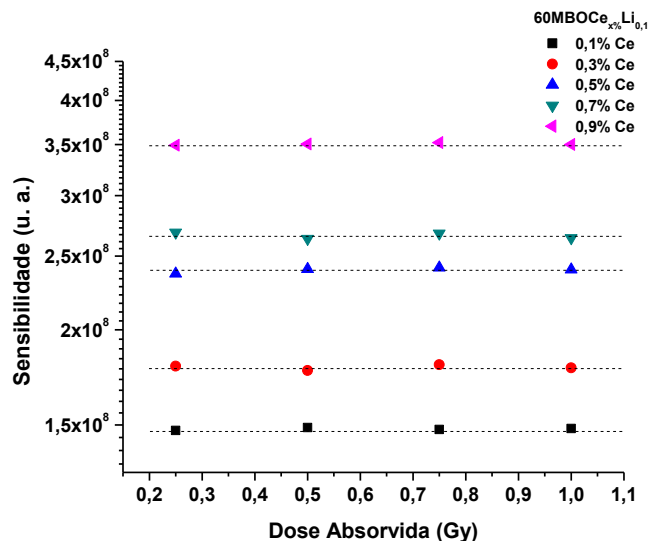


Figura 42. Sensibilidade TL de vidro 60MBOCe_{x%}Li_{0,1%} para diferentes concentrações irradiadas com 1 Gy de radiação gama (⁶⁰Co).

Na Figura 43 tem-se os resultados da análise de sensibilidade dos vidros boratos para a concentração de 0,9% mol. O vidro que apresentou maior sensibilidade foi o vidro borato de 60MBOCe_{x%}Li_{0,1%}. Este vidro apresentava as intensidades de sinal de TL mais altas, enquanto os outros apresentaram uma variação relativamente aceitável de acordo com suas intensidades de sinal de TL.

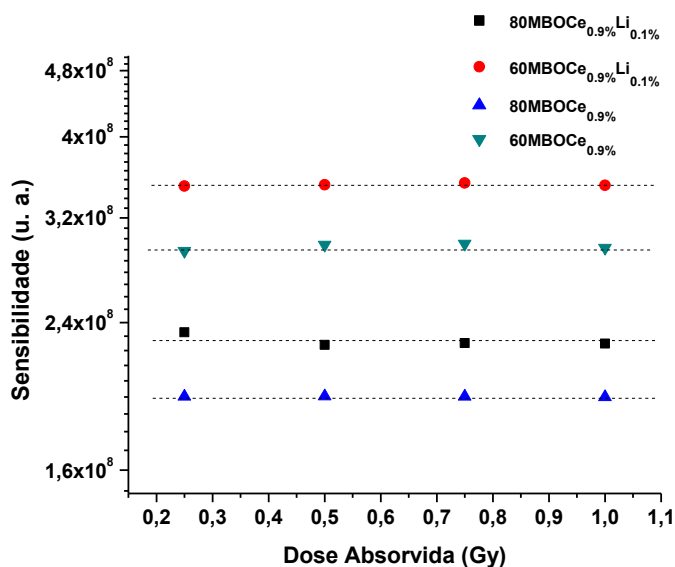


Figura 43. Sensibilidade TL de vidro de borato com concentração, 0,9% irradiadas com 1 Gy de radiação gama (⁶⁰Co)

6.5.5. Desvanecimento do sinal TL

O desvanecimento do sinal TL ou *fading* é uma característica de grande importância de um dosímetro termoluminescente. Para observar o desvanecimento do sinal TL do pico dosimétrico, as leituras do sinal TL dos vidros foram realizadas imediatamente após a irradiação com 1 Gy de uma fonte de raios X do sistema Pantak/Seifert RQR10, calibrada com qualidade radiodiagnóstico implantada no sistema, com uma taxa de kerma no ar de 120 mGy/min. Para este sistema, as pastilhas de vidro foram irradiadas e o sinal TL delas foi lido após 24, 48, 72 e 96 horas. Os valores obtidos nas medidas foram normalizados para a medida obtida imediatamente após a irradiação.

A Figura 44 mostra o decaimento do sinal TL das amostras de $80\text{MBOCe}_x\text{Li}_{0,1}\%$ e $80\text{MBOCe}_x\%$ produzidas. Pode-se observar que os vidros $80\text{MBOCe}_x\text{Li}_{0,1}\%$ apresento uma perda de sinal de TL de 11% em 1 dia, depois 52% no segundo dia, no terceiro dia apresento uma perda de sinal de TL de 61% e no quarto dia de 78%. Da mesma forma, no vidro $80\text{MBOCe}_x\%$, diminuímos 5%, 36%, 64% e 82% de acordo com esses resultados, confirmando que, de fato, o aumento da concentração de Ce na matriz beneficiou a resposta TL do 0,9% mol, sendo sua concentração ideal.

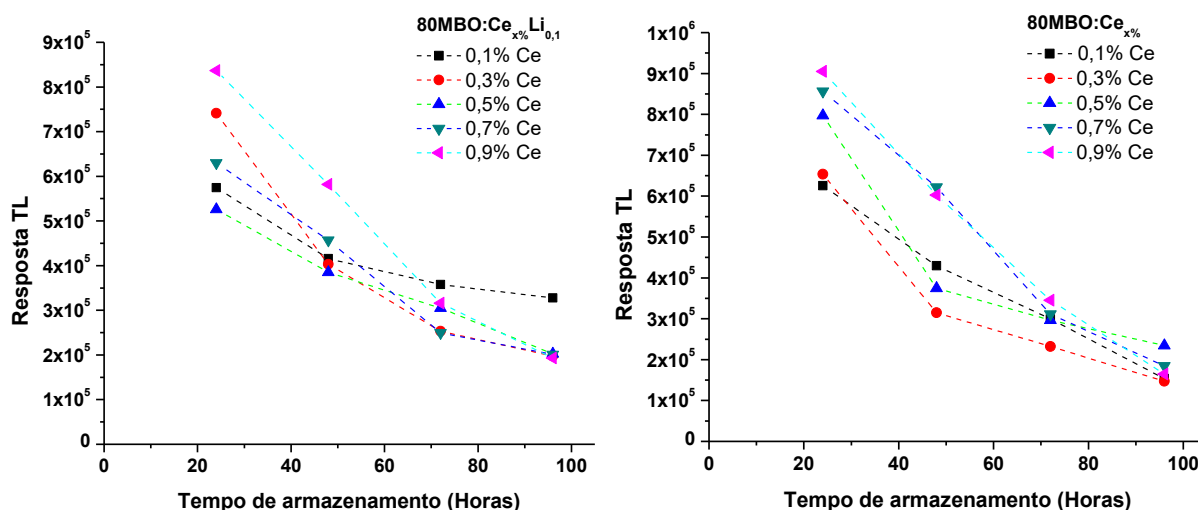


Figura 44. Desvanecimento do sinal TL dos compósitos $80\text{MBOCe}_x\text{Li}_{0,1}\%$ e $80\text{MBOCe}_x\%$ produzidos, irradiados com raios X.

Na Figura 45 é observado o *fading* do sinal TL dos vidros de borato de magnésio $60\text{MBOCe}_x\%\text{Li}_{0.1}\%$ e $60\text{MBOCe}_x\%$ apresento uma diminuição representativa como o vidro com uma intensidade de sinal TL mais alta, com uma variação de 4%, 53%, 71% e 85%, da mesma forma que no vidro de $60\text{MBOCe}_x\%$, uma diminuição de 8%, 30%, 57% e 77%. Alguns fatores são muito importantes para manter a estabilidade dos transportadores de carga presos na faixa de vidro proibida. Para que o desvanecimento do sinal TL do dosímetro seja minimizado, deve-se manter o vidro à temperatura ambiente, evitar incidência de luz, armazenando o vidro sob material opaco.

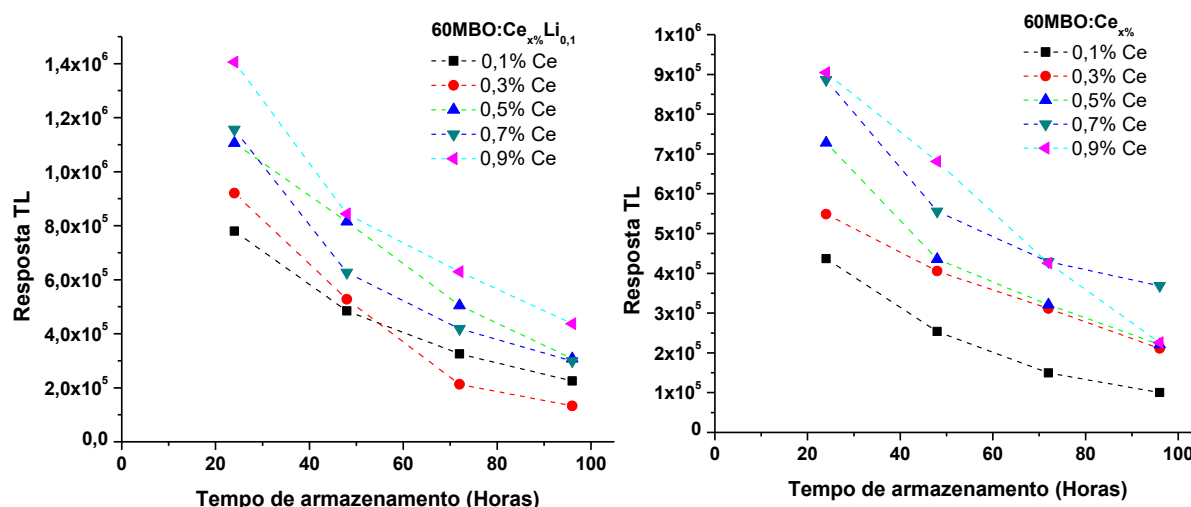


Figura 45. Desvanecimento do sinal TL dos compostos $60\text{MBOCe}_x\%\text{Li}_{0.1}\%$ e $60\text{MBOCe}_x\%$ irradiados com raios X.

6.5.6. Dependência energética

A dependência energética é a variação de resposta de um dosímetro à dose de acordo com a energia da radiação incidente.

Para analisar a dependência energética dos vidros de borato de magnésio, as pastilhas foram irradiadas com fontes de radiação X e radiação gama, pertencentes ao LCI-GMR-IPEN, recebendo uma dose de 0,25 Gy. A Tabela 32 identifica as fontes de radiação utilizadas, bem como as energias efetivas.

Tabela 32. Energias efetivas das fontes de radiação utilizadas para irradiação dos Vidros de Borato de Magnésio.

Fonte de radiação	Energia efetiva (keV)
Raios X (RQR-3)	29,7
Raios X (RQR-5)	34,0
Raios X (RQR-8)	38,1
Raios X (RQR-10)	46,5
Raios X (RQT-8)	48,0
Raios X (RQT-8)	55,6
Raios X (RQT-10)	65,1
Raios γ (^{60}Co)	1252

A Figura 46 mostra a resposta TL em função da energia da radiação incidente para os vidros de borato de magnésio 80MBOCex%Li0.1% e 80MBOCex%, os vidros selecionados foram os que apresentaram maior intensidade de sinal TL que som os que apresentaram concentrações a 0,9% mol. Os vidros de borato de magnésio foram irradiados com 0,25 Gy. Pode-se observar que os vidros irradiados com ^{60}Co apresentam a maior intensidade TL, pois a energia utilizada é da ordem de KeV. Além disso, os vidros de borato de magnésio para as matrizes 80MBO e 60MBO possuem um número efetivo alto (Zeff), próximo a Zeff = 10,61 (80MBO) Zeff = 10,47 (60MBO), o que faz com que a resposta TL do dosímetro apresente elevada dependência com energia da radiação incidente.

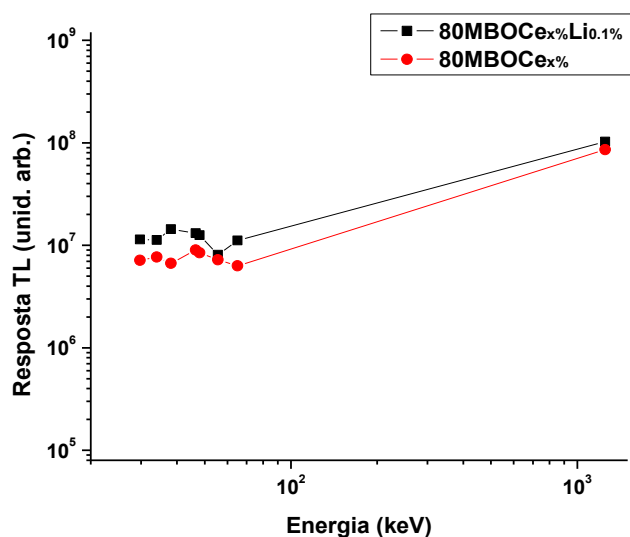


Figura 46. Resposta TL em função da energia para os vidros 80MBOCex%Li0.1% e 80MBOCex%.

A resposta TL em função da energia da radiação incidente para os vidros $60\text{MBOCe}_x\text{Li}_{0.1}\%$ e $60\text{MBOCe}_x\%$ irradiadas com 0,25 Gy seguiu o mesmo comportamento não linear (Figura 47), o que representa a dependência energética dos vidros na faixa de energia estudada. Pode-se verificar que o vidro $60\text{MBOCe}_x\text{Li}_{0.1}\%$ tem uma resposta mais intensa do que os outros vidros em relação às suas matrizes.

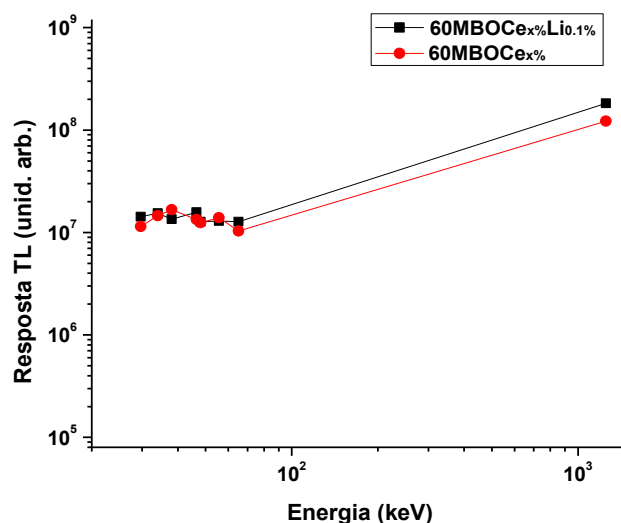


Figura 47. Resposta TL em função da energia para os vidros $60\text{MBOCe}_x\text{Li}_{0.1}\%$ e $60\text{MBOCe}_x\%$.

6.5.7. Análise dos parâmetros cinéticos

Para determinar a ordem de cinética dos picos dosimétricos dos vidros de borato de magnésio, foi utilizado o método da forma do pico. O cálculo dos parâmetros cinéticos foi feito com o sinal TL das amostras irradiadas com dose de 1 Gy de radiação gama (^{60}Co). Para cada matriz de vidro com diferentes concentrações foi calculado o fator geométrico, determinante da ordem de cinética. Inicialmente, para cada vidro, foram estimadas as temperaturas (em kelvin) em que a intensidade máxima de emissão de TL foi produzida, conforme mencionado nas seções anteriores, que usaram os vidros de borato de magnésio com concentrações de 0,9% mol, porque eles têm a maior intensidade do sinal TL. Os resultados obtidos estão indicados na Tabela 33.

Tabela 33. Parâmetros cinéticos dos vidros de borato de magnésio concentrações de 0,9% mol para determinação da ordem cinética.

Amostra	T_m (K)	T₁ (K)	T₂ (K)	μ	Ordem Cinética
80MBOCe _x %Li _{0.1} %	544	395	694	0,5	2
80MBOCe _x %	563	382	758	0,5	2
60MBOCe _x %Li _{0.1} %	549	375	723	0,5	2
60MBOCe _x %	563	377	749	0,5	2

Os valores encontrados estão de acordo com a cinética de segunda ordem. Picos com cinética de segunda ordem indicam que o processo de recaptura (ou reestruturação) é predominante sobre o processo de recombinação, ou seja, a probabilidade de os elétrons serem recapturados é dominante, o que causa um atraso na recombinação.

6.5.8. Energia de ativação e fator de frequência

Para os vidros de borato de magnésio em suas concentrações de máxima intensidade do sinal TL, a energia de ativação dos vidros produzidos foi determinada usando os métodos de Halperin e Braner, Urbach e Chen. Para o fator de frequência, foi utilizado o método de (Chen, 1969). Esses métodos foram aplicados considerando modelos cinéticos de segunda ordem. Os valores da energia de ativação e do fator de frequência determinados com esses métodos são mostrados nas Tabelas 34 e 35.

Tabela 34. Energia de ativação e fator de frequência para os picos TL do 80MBOCe_x%Li_{0.1}% e 80MBOCe_x%

80MBOCe_x%Li_{0.1}%			80MBOCe_x%	
Método	Energia de Ativação (eV)	Fator de Frequência (s⁻¹)	Energia de Ativação (eV)	Fator de Frequência (s⁻¹)
Halperin e Braner	0,10	0,37	0,11	0,77
Urbach	1,13	11,14	1,10	11,64
Chen (ω)	0,20	1,12	0,21	1,61
Chen (τ)	0,10	0,42	0,13	0,84
Chen (δ)	0,26	1,95	0,21	2,48

Tabela 35. Energia de ativação e fator de frequência para os picos TL do 60MBOCe_x%Li_{0.1}% e 60MBOCe_x%

60MBOCe _x %Li _{0.1} %			60MBOCe _x %	
Método	Energia de Ativação (eV)	Fator de Frequência (s ⁻¹)	Energia de Ativação (eV)	Fator de Frequência (s ⁻¹)
Halperin e Braner	0,11	0,41	0,10	0,32
Urbach	1,10	11,49	1,13	11,19
Chen (ω)	0,17	1,20	0,16	1,07
Chen (τ)	0,11	0,47	0,10	0,38
Chen (δ)	0,26	2,05	0,25	1,89

De acordo com os resultados obtidos para os parâmetros avaliados pelos três métodos (Tabela 34 e na Tabela 35), para os vidros de borato de magnésio com diferentes concentrações, podemos observar que os métodos Halperin-Braner e Chen concordam mais entre si que os parâmetros obtidos pelo método de Urbach de acordo com a energia de ativação e o fator de frequência. Isso deve-se ao método de Urbach considerar o valor do fator de frequência igual a 10⁹ s⁻¹.

6.6. Luminescência Opticamente Estimulada

No presente item é discutido o comportamento OSL dos vidros de boratos de magnésio puros e 80MBOCe_x%Li_{0.1}%, 60MBOCe_x%Li_{0.1}%, 80MBOCe_x% e 60MBOCe_x%. Os vidros foram irradiados com uma fonte de radiação gama (⁶⁰Co) com uma taxa de 0,298 mGy/s para doses que variam de 0,25 Gy a 1 Gy. Para a análise, os vidros de borato de magnésio foram estimulados com LEDs azuis através do modo OSL de onda contínua por 70 segundos. Foram analisadas as curvas de decaimento, as curvas dose-resposta para os diferentes vidros de borato de magnésio.

6.6.1 Curvas OSL

Na Figura 48 são apresentados os comportamentos das curvas de emissão OSL em função da dose absorvida de radiação dos vidros de borato de magnésio 80MBO e 60MBO puros, com um considerável sinal OSL devido dose absorvida de 0,25 Gy a 1 Gy. As Figura 49 e Figura 50 mostram as curvas de emissão dos vidros de borato de magnésio 80MBOCe_{x%}Li_{0.1%}, 60MBOCe_{x%}Li_{0.1%}, 80MBOCe_{x%} e 60MBOCe_{x%}.

Os compostos apresentaram curva de decaimento OSL na forma de exponencial típica, comprovando que as armadilhas estão sendo esvaziadas durante o estímulo, e taxa de decaimento rápida devido à recombinação direta entre os elétrons e buracos nos centros luminescentes. Outro evento possível é a lenta deterioração do sinal OSL, que pode ser devida ao processo de recaptura das cargas nas armadilhas rasas antes da recombinação, o que leva ao atraso na deterioração.

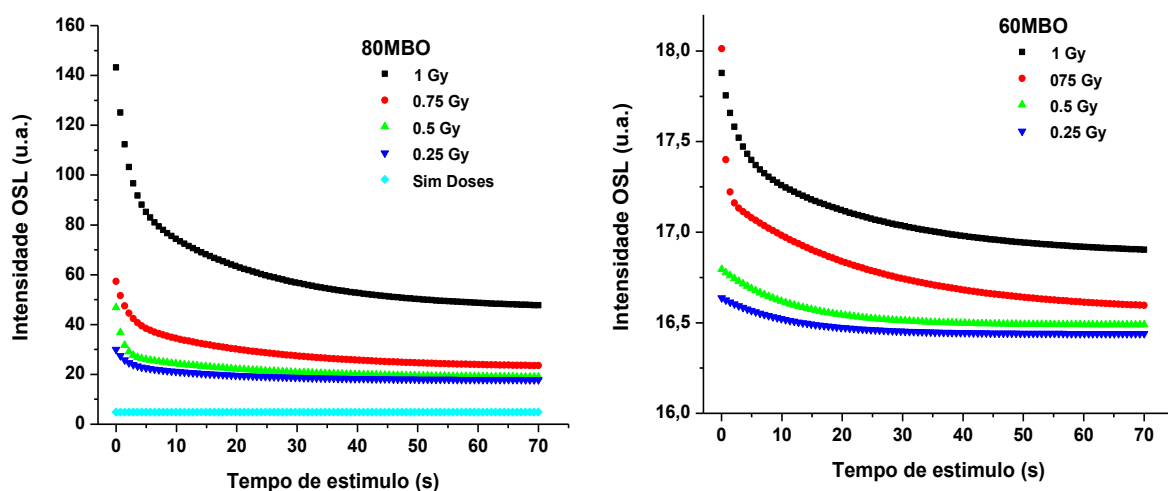


Figura 48. Curvas OSL dos vidros 80MBO e 60MBO puros irradiados com uma fonte gama de ^{60}Co , com dose absorvida de 0,25 Gy a 1 Gy.

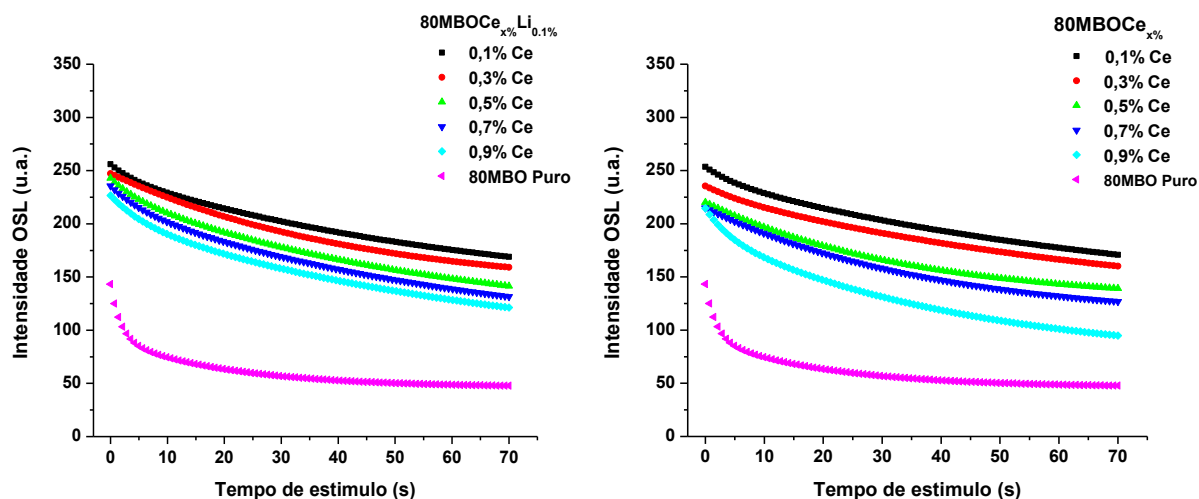


Figura 49. Curvas OSL dos vidros $80\text{MBOCe}_{x\%}\text{Li}_{0.1\%}$ e $80\text{MBOCe}_{x\%}$ irradiados com uma fonte gama de ^{60}Co , com dose absorvida de 1 Gy.

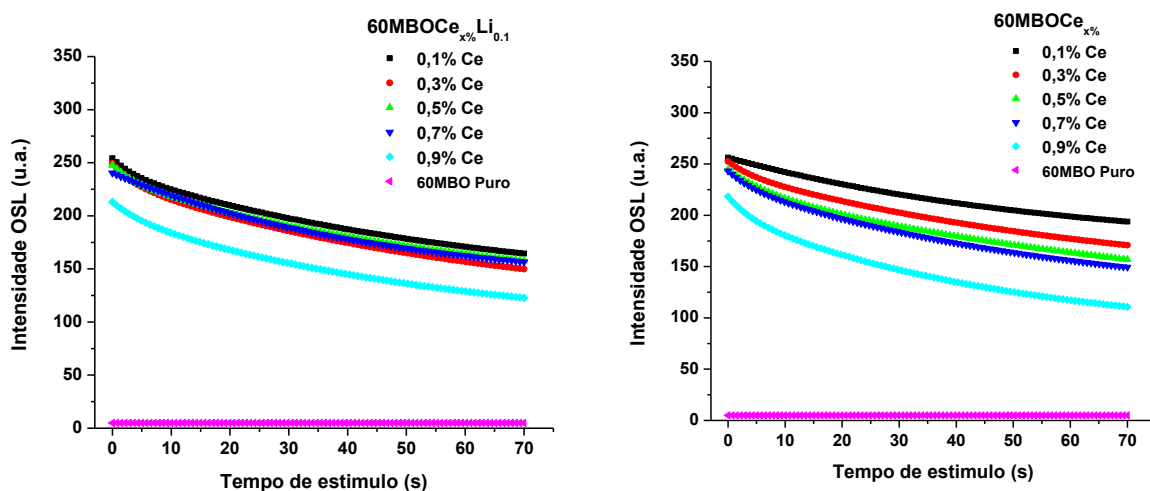


Figura 50. Curvas OSL dos vidros $60\text{MBOCe}_{x\%}\text{Li}_{0.1\%}$ e $60\text{MBOCe}_{x\%}$ irradiados com uma fonte gama de ^{60}Co , com dose absorvida de 1 Gy.

Observa-se que nas Figuras 49 e 50 que os vidros de boratos de magnésio das matrizes $80\text{MBOCe}_{x\%}\text{Li}_{0.1\%}$, $60\text{MBOCe}_{x\%}\text{Li}_{0.1\%}$, $80\text{MBOCe}_{x\%}$ e $60\text{MBOCe}_{x\%}$, apresentaram uma maior sensibilidade OSL quando dopados com concentração de 0,1% mol de cério, e o mesmo para as matrizes que possuem uma concentração de Li em 0,1% mol.

Na Figura 51 tem-se curvas de emissão OSL das composições de vidros de borato de magnésio que apresentam a maior sensibilidade, de acordo a dopagem e co-dopagem. O vidro

60MBOCe_{0.1%}Li_{0.1%} apresentou a maior seção de choque para fotoionização para o comprimento de onda de estímulo do LED azul (470 nm), com o qual as armadilhas responsáveis pelas emissões OSL de vidro 60MBOCe_{0.1%}Li_{0.1%} têm maior probabilidade de interagir com fontes de estímulo.

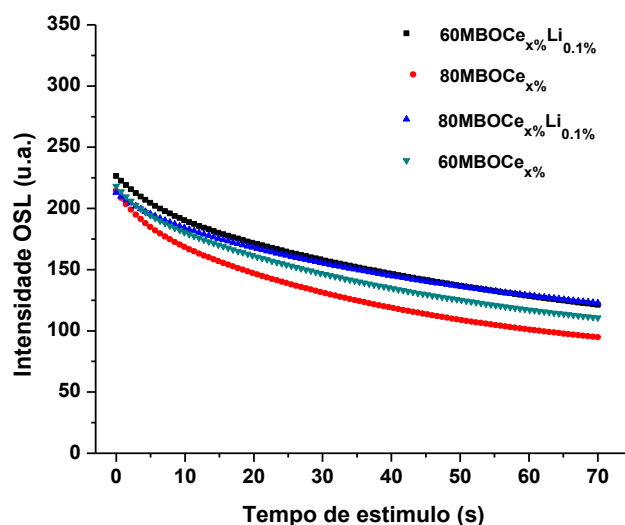


Figura 51. Comportamento OSL para dos vidros 80MBOCe_{0.1%}Li_{0.1%}, 80MBOCe_{0.1%}, 60MBOCe_{0.1%}Li_{0.1%} e 60MBOCe_{0.1%} irradiados com dose absorvida de 1 Gy e estímulo com LEDs azuis por 70 segundos.

6.6.2 Dependência da emissão OSL em função da dose

A Figura 52 mostra as curvas de dose de resposta do OSL para vidros de borato de magnésio com maior sensibilidade OSL para concentrações de 0,1 mol% de cério. Nos gráficos, as áreas OSL correspondem à resposta média de 5 amostras em uma dada dose. As curvas de dose resposta OSL mostraram um melhor ajuste linear que resultou em um coeficiente de determinação (R^2) de 0,994 para 80MBOCe_{0.1%}Li_{0.1%}, 0,997 para 60MBOCe_{0.1%} Li_{0.1%}, 0,996 para 80MBOCe_{0.1%} e 0,995 para 60MBOCe_{0.1%}.

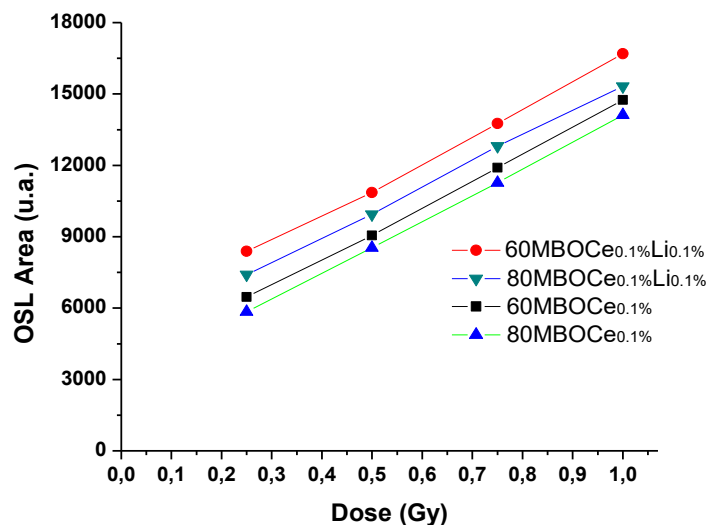


Figura 52. Resposta OSL dos vidros de borato de magnésio em função da dose absorvida (0,25-1 Gy), para irradiação com radiação gama (^{60}Co) e estímulo de modo contínuo.

A resposta à dose OSL dos vidros de borato de magnésio mostrou boa linearidade até 1,0 Gy. Para essas curvas de resposta à dose OSL, prevê-se que ocorram desvios de linearidade devido à dinâmica dos processos de captura de carga devido a diferentes defeitos na matéria. No entanto, isso não pôde ser observado porque não foram realizadas análises para doses maiores em decorrência da sensibilidade da fotomultiplicadora. Os resultados indicam o potencial para uso dos vidros de borato de magnésio na dosimetria empregando a técnica OSL, principalmente em aplicações que envolvem doses altas de radiação.

7 CONCLUSÕES

Os vidros de boratos de magnésio das matrizes 80MBOCe_{x%}Li_{0,1%}, 80MBOCe_{x%}, 60MBOCe_{x%}Li_{0,1%} e 60MBOCe_{x%} desenvolvidos e estudados neste trabalho foram preparados através da síntese de estado sólido, fusão e resfriamento rápido. Essa rota de preparação possibilitou amostras viáveis para serem caracterizadas de forma a atender aos objetivos específicos formulados inicialmente.

Este capítulo apresenta as principais conclusões obtidas das análises realizadas os principais resultados obtidos neste trabalho, com as técnicas de caracterização estrutural dos vidros de borato de magnésio, difratometria de raios X (DRX) e absorção por UV-vis e fotoluminescência (PL). Para a caracterização dosimétrica, foi empregada técnica de termoluminescência (TL), luminescência opticamente estimulada (OSL), podendo avaliar características como linearidade, reprodutibilidade, curvas de dose-resposta, sensibilidade, desvanecimento do sinal TL após o material ser irradiado com fonte gama (⁶⁰Co).

A difração de raios-X confirmou o estado amorfo dos vidros.

Por meio das curvas de emissões TL dos vidros de borato foi observada uma emissão TL mais intensa para os vidros dopados com Ce³⁺ de 0,9 mol% em todas as matrizes, incluindo os vidros co-dopados com Li.

Os vidros 80MBOCe_{0,9%}Li_{0,1%} e 60MBOCe_{0,9%}Li_{0,1%}, exibiram curva de emissão TL com um pico principal na faixa de 150-400 °C, sendo o vidro 60MBOCe_{0,9%}Li_{0,1%}, aquele com a intensidade mais alta do sinal TL. A adição de Li como co-dopante na matriz de vidro permitiu o aumento da intensidade de emissão de TL para 80MBOCe_{0,9%} Li_{0,1%} e 60MBOCe_{0,9%} Li_{0,1%}, mas com porcentagem pequena, devido a criação de armadilhas adicionais de elétrons. Esse aumento na intensidade de emissão pode representar vantagens na resposta do vidro à dose de radiação ionizada absorvida, porém seria interessante fazer variações da concentração de Li com a dopagem de Ce em sua tolerância máxima, a fim de analisar a influência do co-dopante Li nessas matrizes vítreas.

Os testes de reprodutibilidade e homogeneidade apresentaram coeficientes de variação abaixo de 12%, o que atesta em ambos os casos, excelentes resultados, com similaridade de resposta em todas as leituras. Essas leituras podem melhorar significativamente caso a produção

resulte em maior quantidade de amostras, permitindo uma seleção de amostras que resulte em variação média menor que a encontrada.

As curvas dose-resposta TL dos vidros de boratos de magnésio 80MBOCe_{x%}Li_{0.1%}, 80MBOCe_{x%}, 60MBOCe_{x%}Li_{0.1%} e 60MBOCe_{x%}, para doses de 0,25 Gy a 1 Gy apresentaram comportamento linear. Os vidros de 60MBOCe_{x%}Li_{0.1%} e 80MBOCe_{x%}Li_{0.1%} apresentaram maior sensibilidade TL que os vidros 80MBOCe_{x%} e 60MBOCe_{x%}.

Os parâmetros cinéticos estimados pelo método da forma de pico das emissões de TL dos vidros de borato de magnésio definem cinética de segunda ordem, utilizando os valores de energia e o fator de frequência obtidos com os diferentes métodos.

Análises OSL de vidros de borato de magnésio das matrizes 80MBOCe_{x%}Li_{0.1%}, 80MBOCe_{x%}, 60MBOCe_{x%}Li_{0.1%} e 60MBOCe_{x%}, mostraram que eles apresentaram uma maior sensibilidade OSL quando dopados com uma concentração de 0,1 mol% Ce, da mesma forma para matrizes com uma concentração de Li a 0,1 mol%. Os compostos apresentaram curva de decaimento OSL exponencial típica, comprovando que as armadilhas estão sendo esvaziadas durante o estímulo, assim como taxa de decaimento rápida devido à recombinação direta entre os elétrons e buracos nos centros luminescentes. O vidro 60MBOCe_{0.9%}Li_{0.1%} apresentou a maior secção de choque para fotoionização e as cargas armadilhadas dele têm maior probabilidade de interagir com fontes de estímulo.

Os espectros de excitação e emissão de 80MBOCe_{x%}Li_{0.1%} e 60MBOCe_{x%}Li_{0.1%} mostram um grande perfil de fotoluminescente devido às transições $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ e $4f \rightarrow 5d$ para o dopante Ce³⁺ de 0,9% mol, observou-se uma banda de emissão que atingiu um máximo de aproximadamente 360 nm, que se estendeu pela faixa visível e foi atribuída pela formação de grupos de íons dopantes com os compostos estruturais.

De acordo com os resultados obtidos no UV-Vis, observamos que o aumento da concentração de cério induz um decréscimo na energia do “gap” fundamental e o deslocamento da borda de absorção para comprimentos de onda maiores. Além disso, as bordas de absorção nos vidros dopados com Cério sofrem um forte deslocamento com essa maior concentração.

A partir dessas conclusões, pode-se afirmar que os vidros aqui produzidos apresentam boas perspectivas para o uso em dosimetria TL e OSL.

Sugestões para trabalhos futuros

1. Reduzir a espessura dos vidros de borato de magnésio para diferentes concentrações de Ce e seja capaz de verificar a incidência disso nos vidros de borato de magnésio para doses superiores a 1 Gy. Realize também um estudo com fonte beta ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) usando o leitor TL / LOE Risø.
2. Estender a faixa de dose a fim de conhecer a dose de saturação dos vidros de boratos 80MBO e 60MBO para diferentes concentrações de Ce.
3. Estude a influência do Li como co-dopante para diferentes concentrações, usando Ce como dopante fixo na sua concentração máxima e verifique o comportamento do Li na matriz vítrea.
4. Estudar o comportamento dos vidros de borato de magnésio nas matrizes 40MBO (40%MgB₂O₄ – 60%MgB₄O₇) e 20MBO (20%MgB₂O₄ – 80%MgB₄O₇), caracterizar o material e estudar suas propriedades dosimétricas.
5. Fundamentar a viabilidade para aplicações dosimétricas específicas dos compósitos produzidos utilizando diferentes fontes de radiação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-ANI, S. K. J., HOGARTH, C. A., EL-MALAWANY., R. A. A study of optical absorption in tellurite and tungsten-tellurite glasses. *J. Mat. Science.* v. 20, p. 661-66. 1985.

ALAJERAMI, Y.S.M., HASHIM, S., RAMLI, A.T., SALEH, M.A., KADNI, T. Thermoluminescence properties of $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--H}_3\text{BO}_3$ glass system co-doped with CuO and MgO. *Radiat. Prot. Dosim.* v. 155, p. 1–10. 2012.

ALAJERAMI, Y.S.M., HASHIM, S., GHOSHAL, S.K., RAMLI, A.T., SALEH, M.A., IBRAHIM, Z., BRADLEY, D.A. Luminescence characteristics of $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--H}_3\text{BO}_3$ glasses co-doped with TiO_2/MgO . *Appl. Radiat. Isot.* v. 82, 12–19. 2013.

ALAJERAMI, Y.S.M., HASHIM, S., GHOSHAL, S.K., SALEH, M.A., KADNI, T., SARIPAN, M.I., ALZIMAMI, K., IBRAHIM, Z., BRADLEY, D.A. The effect of TiO and MgO on thermoluminescence properties of a lithium potassium borate glass system. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 74, 1816–1822. 2013.

ALONSO, M. & FINN, E. J. Física: um curso universitário. São Paulo: Edgard Blücher. 1972.

ATKINS, P.W, FRIEDMAN, Y R. S. Molecular quantum mechanics, third edition, Oxford University Press, 1997.

BAHGAT, A. A.; EL-SAMANOUDY, M. M.; SABRY, A. I. Optical and electric properties of binary $\text{WO}_3\text{--Pb}_3\text{O}_4$ glasses. *J. Phys. Chem. Solids*, New York, v. 60, p. 1921-1931, 1999.

BARRERA, G.R., SOUZA, L.F., NOVAIS, A.L.F., CALDAS, L.V.E., ABREU, C.M., MACHADO, R., SUSSUCHI, E.M., SOUZA, D.N. Thermoluminescence and optically stimulated luminescence of $\text{PbO--H}_3\text{BO}_3$ and $\text{PbO--H}_3\text{BO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ glasses. *Radiat. Phys. Chem.* v 155, p. 150-157, 2018.

BILSKI, P; B. OBRYK; Z. STUGLIK. Behaviour of LiF:Mg,Cu,P and LiF:Mg,Ti . Thermoluminescent detectors for electron doses up to 1 MGy, *Radiat. Meas.*, v. 45, p. 576–578, 2010.

BØTTER-JENSEN, L.; MCKEEVER, S. W. S.; WINTLE., A. G. Optically Stimulated Luminescence Dosimetry. Amsterdam: Elsevier, 2003.

BØTTER-JENSEN, L.; THOMSEN, K. J.; JAIN, M. Review of optically stimulated luminescence (OSL) instrumental developments. *Radiat. Meas*, v. 45, p. 253–257, 2010.

BHATT, B.C., KULKARNI, M.S. Worldwide status of personnel monitoring using thermoluminescent (TL), Optically stimulated luminescent (OSL) and radiophotoluminescent (RPL) dosimeters. *Int. J. Lumin. Appn.* v.3, p. 6–10. 2013.

BROWN, M. E. Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications (Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry). Kluwer Academic Publishers, 2013.

CAMPOS, L.L. Termoluminescência de materiais e sua aplicação em dosimetria da radiação. Cerâm, v. 44, p. 244-251, 1998.

CAMERON, J. R.; SUNTHARALINGAM, N.; KENNEY, G. N. Thermoluminescent Dosimetry. Londres: The Colonial Press, 1968.

CONNELLY, N. G.; DAMHUS, T.; HARTSHORN, R.M. Y HUTTON, A. T. "Nomenclature of inorganic chemistry. IUPAC Recommendations (Red Book)." RSC Publishing (IUPAC), Norfolk, 2005.

COSTA JUNIOR, P.R. Caracterização de propriedades de vidros polarizados do sistema P2O5-B2O3 – CaO – TiO2. 2009. 110p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho", Ilha Solteira, 2009.

CHEN, R. Glow curves with general order kinetics. J. Electrochem. Soc. 116(9): 1254-1257, 1969.

CHEN, B.; WERNER-ZWANZIGER, U.; ZWANZIGER, J.W.; NASCIMENTO, M.L.F.; CHUSSN, L.; ZANOTTO, E.D. *Correlation of network structure with devitrification mechanism in lithium and sodium diborate glasses.* J. Non-Cryst. Solids. v. 356, p. 2641-2644. 2010.

CHEN, R., MCKEEVER, S.W.S., Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena, World Scientific, Singapore, 1997.

CHEN, R.; KIRSH, Y.; PAMPLIN B. The Analysis of Thermally Stimulated Processes. Oxford Pergamon, 1981.

CHIANG Y.T., BIRNIE D.P., KINGERY W.D. Physical ceramics. New York, John Wiley & Sons, 1997.

CHOPRA, V.; SINGH, L.; LOCHAB, S.P.; ALEYNIKOV, V.E.; OINAM, A.S. TL dosimetry of nanocrystalline Li2B4O7:Cu exposed to 150 MeV proton, 4 MeV and 9 MeV electron beam. Radiat. Phys. Chem. v. 102, p. 5-10, 2014.

CULLITY, B.D; STOCK S.R. Elements of X-Ray Diffraction. Prentice Hall. 2001.

CURRY, T. S., DOWDEY, J. E., & MURRY, R. C. Christensen's Physics of Diagnostic Radiology. Williams & Wilkins. 1990

DANTAS, N.O., AYTA, W.E., SILVA, A.C., CANO, N.F., SILVA, S.W., MORAIS, P.C. Effect of Fe2O3 concentration on the structure of the SiO2–Na2O– Al2O3–B2O3 glass system. Spectroc. Chim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spect., v.8, p.140-143, 2011.

DIPASQUALE, G.; NOUET, P.; ROUZAUD, M.; et al. In vivo quality assurance of volumetric modulated arc therapy for ano-rectal cancer with thermoluminescent dosimetry and image-guidance. *Radioth. Oncol.*, v. 111, p. 406–411, 2014.

EL-ADAWY, A., KHALED, N.E., EL-SERSY, A.R., HUSSEIN, A., DONYA, H. TL dosimetric properties of Li_2O – B_2O_3 glasses for gamma dosimetry. *Appl. Radiat. Isot.* v. 68, p. 1132–1136. 2010.

ELKHOLY, M.M. Thermoluminescence of B_2O_3 – Li_2O glass system doped with MgO. *J. Lumin.* v. 130, p. 1880–1892, 2010.

FEITOSA, C.A.C. Síntese, cristalização e caracterização de vidros do sistema TiO_2 – BaO – B_2O_3 , 2004. 187p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

FERNANDEZ, N. J.M. El Vidrio. Texto Universitario. Consejo Universitario de Investigaciones Cientificas. Sociedad Española de Ceramica y Vidrios. v. 3. 2003

FELLER, S. A. A summary of the Second International Conference on Borate Glasses, crystals and melts. *Phys. Chem. Glasses*, v. 41 (5), p. 211–215, 2000.

FURETTA, C. Handbook of Thermoluminescence. Rome: World Scientific Pub, 2003.

GIEHL, J.M. Estudos das propriedades estruturais e ópticas de vidros telurios, 214p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2011.

ISO- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Individual.

KALPANA, T., GANDHI, Y.B., SANYAL, V., SUDARSHAN, P., BRAGIEL, M., PIASECKI, V., RAVI, K., VEERAIAH, N. Influence of alumina on photoluminescence and thermoluminescence characteristics of Gd^{3+} doped barium borophosphate glasses. *J. Lumin.* v. 179, p. 44–49. 2016.

KAWANO, N., KAWAGUCHI, N., OKADA, GO., FUJIMOTO, Y., YANAGIDA, T. Scintillation and dosimetric properties of Ce-doped strontium aluminoborate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. v. 482, p. 154–159, 2018.

KNOLL, G. F. Radiation Detection and Measurements. New York: John Wiley & Sons, 2010. KUCUK, N., KUCUK, I., YÜKSEL, M., TOPAKSU, M. Thermoluminescence characteristics of $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2\text{:Ce}^{3+}$ under beta irradiation. *Radiat. Prot. Dosim.* v. 168, p. 450–458. 2016.

KUMAR, D.; RAO, S.M., SINGH, S. P. Structural, optical and thermoluminescence study of Dy ion doped sodium strontium borate glass. *J. Non-Cryst. Solids*. v. 446, p. 51–55, 2017.

LAKSHMINARAYANA, G.; BUDDHUDU, S. Spectral analysis of Mn^{2+} , Co^{2+} and Ni–ZnO–PbO glasses. *Spectroc. Chim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spect*, v. 63, p.295304, 2006

LI J. Thermally stimulated luminescence studies for dysprosium doped strontium tetraborate. *Radiat. Meas.*, v.39, p.229-233, 2005.

LI, J. Optical bistability for ZnO–Nb₂O₅–TeO glasses. *Optical Materials*, v.25, n.4, p. 401405, 2004.

LIM, T.Y., WAGIRAN, H., HUSSIN, R., HASHIM, S., SAEED, M.A. Physical and optical properties of Dysprosium ion doped borate glasses. *Physica B* 451, 63–67. 2014.

MCKEEVER, S. W. S. *Thermoluminescence of Solids*. Cambridge Solid State Science Series, 1985.

MCKEEVER, S.W.S.; MOSCOVITCH, M.; TOWNSEND, P. D. *Thermoluminescent dosimetry materials: properties and uses*. Kent: Nuclear Technology Publishing, 1995.

MCKEEVER, S. W. S. Optically stimulated luminescence dosimetry. *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res.*, v. 184, p. 29 - 54, 2001.

MCKEEVER, S.W.S; MOSCOVITCH, M. On the advantages and disadvantages of optically stimulated luminescence dosimetry and thermoluminescence dosimetry. *Radiat. Prot. Dosim.* v. 104, p. 263-270, 2003.

MCKEEVER, S. W. S.; YUKIHARA, E. G. Optically stimulated luminescence (OSL) dosimetry in medicine. *Phys. Med. Biol*, v. 53, p. 351–R379, 2008.

METCALFE, P.; KRON, T.; HOBAN, P. *The Physics of Radiotherapy X-rays from Linear Accelerators*. Madison, WI: Med. Phys, 2007.

MHAREB, M.H.A., HASHIM, S., GHOSHAL, S.K., ALAJERAMI, Y.S.M., SALEH, M.A., AZIZAN, S.A.B., KARIM, M.A. Influences of dysprosium and phosphorous oxides codoping on thermoluminescence features and kinetic parameters of lithium magnesium borate glass. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* v. 305, p. 469–477. 2015.

MHAREB, M.H.A., HASHIM, S., Y.S.M., SALEH, SHARBIRIN, A., ALAJERAMI, Y., DAWAUD, R., TAMCHEK, N. Physical and optical properties of LiO₂–MgO–B₂O₃ doped with Dy₃₊. *Opt. Spectrosc.* v. 117, p. 552–559. 2014.

MOHAPATRA, G. K. A spectroscopic study of Ce³⁺ ion in calcium metaphosphate glass. *Phys. Chem. Glasses*, v. 39, p. 50-55, 1998.

MOSCOVITCH, M., HOROWITZ, Y.S., Thermoluminescent materials for medical applications: LiF:Mg, Ti and LiF:Mg, Cu, P. *Radiat. Meas.* p. 417-77. 2007

NASCIMENTO, L. F; VANHAVERE, F.; KODAIRA, S; et al. Application of Al₂O₃:C+ fibre dosimeters for 290 MeV/n carbon therapeutic beam dosimetry. Radiat. Phys.s Chem., v. 115, p. 75-80, 2015.

NASCIMENTO, A.F; VANHAVEREC, F.; SOUZAD, R; VERELLENE, D.; Al₂O₃:C Optically stimulated luminescence droplets: Characterization and applications in medical beams. Radiat. Meas. v. 94. p. 41–48. 2016.

NIELS AGERSNAP LARSEN., Dosimetry Based on Thermally and Optically Stimulated Luminescence. Tesis PH. D. University of Copenhagen. Riso National Laboratory, Roskilde Denmark (1999).

NAOKI, K; NORIAKI, K; GO, O; YUTAKA, F; TAKAYUKI, Y. Scintillation and dosimetric properties of Ce-doped strontium aluminoborate. J. Non-Cryst. Solids. v. 482. p. 154–159. 2018.

NOVATSKI, A. Vidro aluminosilicato de cálcio dopado com Ti³⁺ ou Ce³⁺. 2009. Tese (Doutorado)- Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

OBERHOFER, M.; SCHARMANN, A. Applied Thermoluminescence Dosimetry. Ispra: Adam Hilger Ltd (Commission of European Communities), 1981.

OKUNO, E.; YOSHIMURA, E. M. *Física das Radiações*. 1ª ed. s.l.: Oficina de Textos. 2010.

PANDEY, A.; BAHL, S.; SHARMA, K.; RANJAN, R.; KUMAR, P.; LOCHAB, S. P.; ALEYNIKOV, V. E.; MOLOKANOV, A. G. Thermoluminescence properties of nanocrystalline K₂Ca₂(SO₄)₃:Eu irradiated with gamma rays and proton beam. Nuc. Inst. Met. Phys. Res. Sec. B, v. 269, p. 216-222. 2011.

PONTUSUCHKA, W.M., KANASHIRO, L.S., COURROL, L.C. Luminescence mechanisms for borate glasses: the role of local structural units. Phys. Chem. Glasses 27, 37–47. 2001.

PROKIC, M. Effect of lithium co-dopant on the thermoluminescence response of some phosphors. Appl. Radiat. Isot, v. 52, p. 97-103, 2000.

QIU, J.; SUGIMOTOA, N.; IWABUCHI, Y.B.; HIRAOAC, K. Photostimulated luninescence in Ce³⁺ doped silicate glasses. J. Non-Cryst. Solids. v. 209 p. 200-203. 1997.

RAHEJA, S., SANGHI, S., AGARWAL, A., KISHORE, N., VINAYAK, S., VINAYAK. Effect of ZnO/CdO on the structure and electrical conductivity in Li₂O·MO·Bi₂O₃·B₂O glasses (M = Zn,Cd). J. Phys. Chem. Solids, v. 69, p. 1855-1860, 2008.

RAO, T.R., KRISHNA, C.H.R., REDDY, C.H.V., THAMPY, U.S., REDDY, Y.P., RAO, P.S., RAVIKUMAR, R.V. Mixed alkali effect and optical properties of Ni²⁺ doped 20ZnO+xLiO + (30x)Na₂O+50B₂O₃ glasses. Spectroc. Chim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spect., v.79, p.1116-1122, 2011.

ROJAS, S.S., YUKIMITU, K., CAMARGO, A.S.S., NUNES, L.A.O., HERNANDES, A.C. Undoped and calcium doped borate glass system for thermoluminescent dosimeter. J. Non-Cryst. Solids 352, p. 3608–3612, 2006.

SANGEETA, S.C. SABHARWAL. Kinetics of thermally stimulated luminescence from alkaline earth borates. J. Lumin., v.109, p.69-74, 2004.

SANGEETA S. C. S SABHARWAL. Thermally stimulated luminescence from alkaline earth borates. J. Lumin., v.104, p.267-271, 2003.

SHALIMOVA, K. V. Física de los semiconductores, Ed. Moscú. 1976.

SHELBY, J.E. Introduction to glass science and technology 2nd ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2005.

SHKROB, I.A.; TADJIKOV, B.M.; TRIFUNAC, A.D. Magnetic resonance studies on radiation-induced point defects in mixed oxide glasses. I. Spin centers in B₂O₃ and alkali borate glasses. J. Non-Cryst. Solids, v.262, n.1-3, p.6-34, 2000.

SKOOG, D.A., WEST, D.M. Analisis Instrumental. Madrid: Mc Graw Hill (2001).

SONTAKKE, A.D., Ueda, J., Tanabe, S. Effect of synthesis conditions on Ce³⁺ luminescence in borate glasses. J. Non-Crystal Sol. 431, 150–153. 2015.

SOUZA, L.F.; SILVA, A.M.BA.; ANTONIO, P.L.; CALDAS, L.V.E.; SOUZA, S.O.; ERRICO, F.D.; SOUZA, D.N. Dosimetric properties of MgB₄O₇:Dy,Li and MgB₄O₇:Ce,Li for optically stimulated luminescence. Radiat. Meas. v. 106, p. 196–199, 2017.

SOUZA, L.F.; NOVAIS, A.F; ANTONIO, P.L.; CALDAS, L.V.E; SOUZA, D.N. Luminescent properties of MgB₄O₇:Ce,Li to be applied in radiation dosimetry. RADIATION PHYSICS AND CHEMISTRY, v. 164, p. 108353, 2019a.

SOUZA, L.F.; SOUZA, D.N.; RIVERA, G.B.; VIDAL, R.M; CALDAS, L.V.E. Dosimetric characterization of MgB₄O₇:Ce,Li as an optically stimulated dosimeter for photon beam radiotherapy. Perspectives in Science, v. 12, p. 100397, 2019b.

SONTAKKE, A.D., UEDA, J.S. Tanabe. Effect of synthesis conditions on Ce³⁺ luminescence in borate glasses. J. Non-Cryst. Solids. 431, 150–153. 2015.

SPRAWLS, P. J. Physical Principles of Medical Imaging. Gaithersburg: 2. ed. Aspen Publishers. 1993.

TAUHATA, L.; SALATI, I.; DI PRINZIO, R.; DI PRINZIO, A.R. Radioproteção e dosimetria. Rio de Janeiro: CNEN, 2003.

URBACH, F. Vorbemerkung und orientierende Beobachtungen, 363, 1930.

UN, A., Investigation of dopant effect on some TL dosimeters containing boron, Radiat. Phys. Chem. 85, 23–35. 2013.

VALENÇA, J.V.B.; SILVEIRA, I.S.; SILVA, A.C.A.; DANTAS, N.O.; ANTONIO, P.L.; CALDAS, L.V.E.; D'ERRICO, F.; SOUZA, S.O. Optically stimulated luminescence of borate glasses containing magnesia, quicklime, lithium and potassium carbonates. Rad. Phys. Chem., v. 140, p. 83-86, 2017.

VARSHNEYA, A.K. Fundamentals of inorganic glasses. San Diego: California, 1994.

WEBER, M. J., Selected Papers on Phosphors, Light Emitting Diodes, and Scintillators: Applications of Photoluminescence, Cathodoluminescence, Electroluminescence, and Radioluminescence, Washington, SPIE Optical Press, Vol. MS 151. pp.xv 1998.

WENDLANDT, W. W. Thermal Analysis. 3^o. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1985.

YOUSEF, El Sayed, et. Al. Optical and acoustic properties of TeO₂/WO₃ glasses with small amount of additive ZrO₂. J. Phys. Chem. Solids, New York, v. 67, p. 1649-1655, 2006.

YOKOTA, R. Glass Handbook, Editor S. Sakka, T. Sakino, e K. Takahashi (Asakura), p. 826. 1975.

YUKIHARA, E.G., MCKEEVER, S.W.S. Optically Stimulated Luminescence, Fundamentals and applications. John Wiley & Sons Ltd, London. 2011.

YUKIHARA, E.G., MILLIKEN, E., DOULL, B. Thermally stimulated and recombination processes in MgB₄O₇ investigated by lanthanide doping. J. Lumin 154, 251–259. 2014a.

YUKIHARA, E.G., MCKEEVER, S.W.S., AKSELROD, M.S. State of art: optically stimulated luminescence dosimetry e frontiers of future research. Radiat. Meas. 71, 15–24. 2014b.

YUKIHARA, E.G., DOULL, B.A., GUSTAFSON, T., OLIVEIRA, L.C., KURT, K., MILLIKEN, E.D. Optically stimulated luminescence of MgB₄O₇:Ce,Li for gamma and neutron dosimetry. J. Lumin 183, 525–532. 2017.

Produção Bibliográfica

Artigos publicados

GR Barrera, LF Souza, ALF Novais, LVE Caldas, CM Abreu, R Machado, EM Sussuchi, DN Souza. Thermoluminescence and optically stimulated luminescence of PbO–H₃BO₃ and PbO–H₃BO₃–Al₂O₃ glasses. Radiation Physics and Chemistry. v 155, p. 150-157, 2018.

Adriel S. Almeida, **Gerardo Rivera**, Claude van A. Sousa Francisco Eroni P. Santosb, Divanizia N. Thermal lens spectroscopy dosimetry at high doses using a commercial transparent glass. Radiation Measurements. V. 124, p. 85-90, 2019.

Luiza Freire de Souza, Divanizia N Souza, **Gerardo B Rivera**, Rogerio M Vidal, Linda VE Caldas. Dosimetric characterization of MgB₄O₇: Ce, Li as an optically stimulated dosimeter for photon beam radiotherapy. Perspectives in Science. v. 12, p. 100397, 2019.