

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR**

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE**

Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares

**CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES
LUMINESCENTES DO TETRABORATO DE MAGNÉSIO
PARA APLICAÇÕES EM DOSIMETRIA DAS RADIAÇÕES**

BOISGUILLEBERT PHILLIP ANDRADE GORGÔNIO DA NÓBREGA

Orientador: Profa. Dra. Helen Jamil Khoury

Recife, PE

2024

BOISGUILLEBERT PHILLIP ANDRADE GORGÔNIO DA NÓBREGA

**CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES LUMINESCENTES DO
TETRABORATO DE MAGNÉSIO PARA APLICAÇÕES EM DOSIMETRIA DAS
RADIAÇÕES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de doutor em Ciências, Área de Concentração: Dosimetria e Instrumentação Nuclear.

Orientador (a): Helen Jamil Khoury

Recife

2024

Catálogo de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central.

Nóbrega, Boisguillebert Phillip Andrade Gorgônio da.

Caracterização das propriedades luminescentes do tetraborato de magnésio para aplicações em dosimetria das radiações / Boisguillebert Phillip Andrade Gorgônio da Nóbrega. - Recife, 2024.

117 f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2024.

Orientação: Profa. Dra. Helen Jamil Khoury.

1. Tetraborato de Magnésio; 2. Dosimetria das radiações; 3. Síntese por combustão. I. Khoury, Helen Jamil - Orientadora. II. Título.

UFPE-Biblioteca Central

CDD 612.01448

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e por que Ele realiza maravilhas insondáveis, milagres que não se pode contar.

À Professora Dra. Helen Khoury pela orientação deste trabalho e inúmeras sugestões construtivas para meu sucesso como pesquisador e como pessoa, por ter acreditado desde o início e principalmente por fornecer e manter uma estrutura de trabalho impecável, sempre à custa de muito esforço.

Ao professor Dr. Vinícius Saito Monteiro de Barros por se fazer disponível sempre que necessário ao Dr. Leonardo Bruno Ferreira de Souza pela orientação indireta, por se fazer disponível sempre que necessário, pela amizade sincera e respeitosa e principalmente por acreditar no meu potencial para conclusão desta etapa.

A professora Dra. Viviane Khoury Asfora pelo apoio indispensável na realização de medidas e discussões que ajudaram na realização deste trabalho.

Aos que fazem e fizeram parte do GDOIN – DEN/UFPE, Ana Dayse, André, Charles, Égita, Itaiana, Caio, que de alguma forma contribuíram e auxiliaram com o desenvolvimento e andamento desse trabalho.

Aos amigos de jornada: Lucas e Alcilene que através de conversas e discussões contribuíram para manter o ambiente de estudo e pesquisa em um nível elevado de conhecimento. Em especial a Dayana pelo empenho e proatividade no laboratório de química e materiais do departamento e pelo conhecimento de química que dividimos sobre muitas etapas deste trabalho.

Ao PROTEN e ao DEN/UFPE em conjunto com Lab. Tec. Minerais do Dep. de Eng. de Minas e ao Instituto de Pesquisa em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Vale do São Francisco – UNIVASF – Campus Juazeiro-BA pela oportunidade efetuar este trabalho.

Aos meus pais (Bossuet Gorgônio e Iracema Andrade) e meus irmãos pelo suporte, compreensão, carinho, especialmente nos dias mais difíceis e que foram tão especiais e essenciais durante toda minha trajetória. Em especial à minha mãe, que foi uma das maiores incentivadoras com palavras confortantes (meu doutor) e animadoras durante a jornada.

Meus agradecimentos mais especiais são dedicados à minha família, Esposa Marcella Danielly e nossos dois filhos (Isaac Phillip e Ágatha Danielly), estes vieram durante esta etapa, estando ao meu lado, incondicionalmente, me enchendo de abraços e carinhos e “muitos papais”. Nos momentos mais difíceis, que foram muitos, sempre me fazendo acreditar que chegaria ao final desta difícil, porém gratificante etapa. Este período nos mostrou a verdade sobre o poder que uma família com proposito em Deus tem: somos mais fortes agora! Sou grato, Marcella, por cada gesto carinhoso e cada sorriso, sou abençoado por estar ao seu lado, ontem, hoje e para sempre. Obrigado.

RESUMO

O tetraborato de magnésio - MgB_4O_7 (MBO) - dopado com Terras Raras é de fato um material que tem atraído crescente interesse para dosimetria das radiações, devido a suas propriedades luminescentes. Os métodos mais comuns de síntese do MBO incluem a síntese de estado sólido e a síntese de combustão. O método de síntese por combustão oferece uma possibilidade para investigar e otimizar parâmetros de produção. Neste, as reações de síntese são induzidas por uma rápida combustão de um combustível, como ureia ou glicina, que libera uma grande quantidade de energia térmica em um curto espaço de tempo. Dentre os métodos de sínteses, a combustão apresenta-se bem consolidada para a produção do MBO; contudo, as armadilhas e o centro de recombinação relacionados à variação dos parâmetros são desconhecidos. A sinterização, pós combustão, é um parâmetro importante na produção do MBO devido ao processo de cristalização, o qual possui relação com a difusão dos defeitos dentro do material. Até então, os parâmetros de produção e o papel dos dopantes e codopantes ainda não são bem compreendidos. O uso de técnicas como Difração de Raio X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análises Térmicas Diferenciais e de Termogravimétricas (ATD/TG) isoladamente pode fornecer informações valiosas sobre as origens das modificações observadas em um material, mas muitas vezes é vantajoso combinar essas técnicas para obter uma compreensão completa do sistema em estudo. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi produzir MBO através da síntese por combustão, caracterizar suas propriedades físicas, otimizar o modo de produção utilizando uma análise conjunta das técnicas citadas na intenção de entender e maximizar sua resposta luminescente. Assim, o processo começou com a dopagem de 0,1% de disprósio (Dy) no MBO. Em seguida, foram realizadas as sinterizações pós-combustão, variando tempo e temperatura, com o objetivo de determinar a sinterização que apresentava maior sensibilidade TL em relação às outras sinterizações. Uma vez identificada essa condição ideal, o material foi sintetizado com diferentes concentrações de Dy para explorar a relação entre a resposta TL e a concentração de Dy, e em seguida, foram investigadas as influências da incorporação/concentração de lítio (Li) como compensador de cargas. Diferentes dopantes e suas concentrações podem fornecer informações sobre as interações do composto acerca da sensibilidade do dosímetro à radiação ionizante. Desta forma, os resultados mostraram que o MBO dopado com 2% de Dy e codopado com 10% de Li apresentou uma sensibilidade significativamente maior em comparação com outras concentrações e com dosímetros comerciais, como TLD-100 e MTS. Especificamente, ao analisar a curva de Resposta x Dose, esse composto demonstrou uma resposta linear para uma faixa de dose de 0,5 mGy a 50 Gy de radiação gama. Os resultados apontam que a variação dos parâmetros de produção no método de síntese do MBO e concentração de dopante e codopante podem explicar a engenharia de defeitos no composto, visando aplicações dosimétricas devido à sua maior sensibilidade e capacidade de resposta TL.

Palavras-chave: Tetraborato de Magnésio, dosimetria das radiações, síntese por combustão, sinterização, difusão de defeitos, resposta luminescente.

ABSTRACT

Magnesium tetraborate - MgB_4O_7 (MBO) - doped with Rare Earth elements is indeed a material that has attracted increasing interest for radiation dosimetry due to its luminescent properties. The most common methods for synthesizing MBO include solid-state synthesis and combustion synthesis. The combustion synthesis method offers an opportunity to investigate and optimize production parameters. In this method, synthesis reactions are induced by a rapid combustion of a fuel, such as urea or glycine, which releases a large amount of thermal energy in a short period of time. Among the synthesis methods, combustion is well-established for the production of MBO; however, the traps and recombination centers related to parameter variation are not well understood. Sintering, post-combustion, is an important parameter in the production of MBO due to the crystallization process, which is related to the diffusion of defects within the material. To date, production parameters and the role of dopants and co-dopants are still not well understood. The use of techniques such as X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Differential Thermal Analysis and Thermogravimetric Analysis (DTA/TG) individually can provide valuable information about the origins of observed modifications in a material, but it is often advantageous to combine these techniques to gain a comprehensive understanding of the system under study. In this context, the objective of this work was to produce MBO through combustion synthesis, characterize its physical properties, optimize the production process using a combined analysis of the aforementioned techniques in order to understand and maximize its luminescent response. Thus, the process began with the doping of 0.1% dysprosium (Dy) in MBO. Subsequently, post-combustion sinterings were carried out, varying time and temperature, to determine the sintering that exhibited the highest TL sensitivity compared to other sinterings. Once this optimal condition was identified, the material was synthesized with different Dy concentrations to explore the relationship between TL response and Dy concentration, and then the effects of lithium (Li) incorporation/concentration as a charge compensator were investigated. Different dopants and their concentrations can provide insights into the interactions of the compound regarding dosimeter sensitivity to ionizing radiation. In this way, the results showed that MBO doped with 2% Dy and co-doped with 10% Li exhibited a significantly higher sensitivity compared to other concentrations and commercial dosimeters such as TLD-100 and MTS. Specifically, when analyzing the Response x Dose curve, this compound demonstrated a linear response over a dose range of 0.5 mGy to 50 Gy of gamma radiation. The results indicate that the variation in production parameters in the MBO synthesis method and dopant and co-dopant concentration can explain the engineering of defects in the compound, aiming for dosimetric applications due to its higher sensitivity and TL response capability.

Keywords: Magnesium Tetraborate, radiation dosimetry, combustion synthesis, sintering, defect diffusion, luminescent response.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Célula unitária do MgB_4O_7 (MBO)	17
Figura 2 – Representação esquemática para o tetraborato de magnésio	18
Figura 3 – Defeitos pontuais em uma estrutura cristalina do tipo: Auto intersticial, lacuna, átomos de impureza substitucional e intersticial.	19
Figura 4 – Defeitos pontuais em estrutura cristalina do tipo <i>Schottky</i> e <i>Frenkel</i>	20
Figura 5 – Defeitos pontuais em estrutura cristalina do tipo centros F e <i>Vk</i>	22
Figura 6 – Curva de emissão TL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ com taxa de aquecimento 10°C/s expostos a 5 Gy e 40 Gy na fonte beta.	23
Figura 7 – (a) Curva TL do MBO:Tb com diferentes doses de ^{60}Co e taxa de aquecimento de 5°C/s . (b) Curva de Resposta x Dose do MBO:Tb	24
Figura 8 – (a) Curva de emissão TL do MBO:Ce,Li produzidas pelo método Sol-Gel. (b) curva de Resposta x Dose, as amostras foram irradiadas com radiação beta.	25
Figura 9 – Curva de emissão TL do MBO:Dy produzidas através da síntese de estado sólido. (a) rota 1, (b) rota 2.....	26
Figura 10 – Curvas de intensidade TL do MBO:Dy,Ca,Na, obtido com uma taxa de aquecimento linear de 5°C/s	30
Figura 11 – Curvas de intensidade TL do MBO:Li codopados com terras raras.	31
Figura 12 – (a) Curva TL do MBO:Dy _{0,1%} ,Li _{1%} normalizadas pela dose. (b) Curva de Resposta x Dose.....	33
Figura 13 – (a) Solução do material sobre chapa aquecida com o agitador magnético; (b) material produzido com ureia como combustível; (c) material produzido com glicina como combustível	36
Figura 14 – Diagrama de fases do MBO. (1) L = líquido + MB_2 , (2) $\text{MB}_2 = \text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (MgB_4O_7) + $\text{M}_2\text{B} = 2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$); (3) $\text{M}_2\text{B} + \text{M}_3\text{B} = 3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$).	39
Figura 15 – Resposta luminescente das amostras preparadas com o combustível ureia e glicina. a) Resposta TL, b) IRSL e (c) BSL do MBO:Dy _{0,1%} irradiadas com 1 Gy de $\text{R-}\beta$	45
Figura 16 – Influência do resfriamento após combustão na curva de intensidade TL do MBO:Dy _{0,1%} irradiado com 1 Gy de $\text{R-}\beta$ $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	47
Figura 17 – Curvas de intensidade TL e OSL do MBO:Dy _{0,1%} irradiado com 1 Gy de $\text{R-}\beta$ $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ com diferentes temperaturas de síntese TL (a), IRSL (b) e BSL (c).	48

Figura 18 – Efeito da sinterização nas respostas de ATD-TG do MBO:Dy _{0,1%}	50
Figura 19 – Padrão de DRX das amostras em pó do MBO:Dy _{0,1%} com diferentes tempos e temperaturas de síntese. a) Padrões de referência do MgB ₄ O ₇ (PDF 31-0787) e (b) Padrões de referência do H ₃ BO ₃ (PDF 30-0620) e M ₂ B (COD 2003243).	52
Figura 20 – Micrografias das amostras de MBO:Dy _{0,1%} com diferentes sinterizações.	54
Figura 21 – (a) Curvas de intensidade TL do MBO dopado com diferentes concentrações (%) de Dy; (b) Área sob o pico TL das respectivas amostras com diferentes concentrações (%) de Dy.....	58
Figura 22 – (a) e (c) Curvas de intensidade OSL do MBO dopado com diferentes concentrações (%) de Dy; (b) e (d) Área sob a curva OSL das respectivas amostras com diferentes concentrações (%) de Dy.	59
Figura 23 – Curva de intensidade TL do MBO dopado com Dy _{2%} e codopado com Li _{10%} em comparação com MBO dopado com Dy _{2%}	60
Figura 24 – (a) Curvas de intensidade TL do MBO:Dy _{2%} codopado com diferentes concentrações (%) de Li; (b) Área sob o pico TL das respectivas amostras com diferentes concentrações (%) de Li. (c) Curvas de intensidade OSL (IRSL) do MBO:Dy _{2%} Li _{x%} ; (d) Curvas de intensidade OSL (BSL) do MBO:Dy _{2%} Li _{x%}	62
Figura 25 – Espectros de emissão TL das amostras em pastilhas do (a) e (b) MBO:Dy _{2%} (c) e (d) MBO:Dy _{2%} ,Li _{10%}	63
Figura 26 – Mecanismo associado à emissão TL do MBO:Dy.	65
Figura 27 – Micrografias das amostras de MBO:Puro, MBO:Dy _{2%} e MBO:Dy _{2%} Li _{10%}	67
Figura 28 – Padrão de DRX das amostras em pó do MBO:Puro, MBO:Dy _{2%} e MBO:Dy _{2%} ,Li _{10%}	69
Figura 29 – Curva de eficiência das fotomultiplicadoras modelo H7360-x de fabricação da Hamamatsu Photonics.	70
Figura 30 – Pacote de filtros ópticos de detecção da Lexsyg Smart.....	71
Figura 31 – Curvas de intensidade TL do MBO:Dy,Li. (a) efeito da temperatura no estudo <i>pre-heat</i> e (b) efeito do tempo no estudo do <i>pre-heat</i>	73
Figura 32 – Deconvolução das curvas de intensidade TL do MBO:Dy,Li.	74
Figura 33 – (a) curvas de intensidade TL do MBO: – <i>Fading</i> ; (b) <i>Fading</i> TL da resposta do MBO:Dy.	76

Figura 34 – (a) curvas de intensidade TL do MBO:Dy,Li sem <i>pre-heat</i> – <i>Fading</i> ; (b) curvas de intensidade TL do MBO:Dy,Li com <i>pre-heat</i> – <i>Fading</i> ; (c) <i>Fading</i> TL da resposta do MBO:Dy,Li.....	77
Figura 35 – <i>Fading</i> TL da resposta do MBO:Dy e MBO:Dy,Li.	78
Figura 36 – Análise conjunta das curvas de intensidade TL quanto ao <i>fading</i> e ao <i>pre-heat</i> do MBO:Dy,Li.	79
Figura 37 – <i>Fading</i> OSL do MBO:Dy _{2%} e MBO:Dy _{2%} ,Li _{10%}	80
Figura 38 – Curvas de intensidade TL do MBO:Puro, MBO:Dy _{2%} , MBO:Dy _{2%} ,Li _{10%} , TLD-100 e MTS-N irradiados com 100 mGy de ⁶⁰ Co. a) amostras sem <i>pre-heat</i> ; b) MBO com <i>pre-heat</i> de 130 °C/10min e MTS e TLD-100 com <i>pre-heat</i> de 160 °C/16seg.	84
Figura 39 – Curva de Resposta x Dose MBO:Dy _{2%} , MBO:Dy _{2%} ,Li _{10%} , TLD-100 e MTS-N.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Natureza das variantes dos centros F em cristais alcalinos.....	21
Tabela 2 – Íons, transições e bandas de emissões de alguns lantanídeos utilizados como dopante no MBO.	32
Tabela 3 – Reagentes e dopantes, fórmulas químicas, marca e pureza.	35
Tabela 4 – Temperatura e tempo de sinterizações do MBO:Dy _{0,1%}	37
Tabela 5 – Concentração de Dy e Li no MBO	41
Tabela 6 – Compostos identificados na análise de DRX do MBO.	53
Tabela 7 – Reprodutibilidade das amostras de MBO:Dy	82
Tabela 8 – Reprodutibilidade das amostras de MBO:Dy,Li	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
TL	Termoluminescência
OSL	Luminescência Opticamente Estimulada
DRX	Difração de Raios X
ATD/TG	Análise Termodiferencial e Termogravimétrica
RPE	Ressonância Paramagnética Eletrônica
PL	Fotoluminescência
RPL	Radiofotoluminescência

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO DE LITERATURA	17
2.1 TETRABORATO DE MAGNÉSIO (MBO)	17
2.1.1 Estrutura e composição	17
2.1.2 Defeitos Pontuais	18
2.2 MÉTODOS DE SÍNTESE	22
2.2.1 Método de Síntese por Combustão	27
2.3 ESTUDO DA RESPOSTA LUMINESCENTE DO MBO	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MBO	35
3.1.1 Seleção do combustível	36
3.1.2 Estudo da temperatura de sinterização	37
3.1.3 Análise Térmica Diferencial (ATD) e Térmica Gravimétrica (ATG)	38
3.1.4 Difração de Raio X (DRX)	39
3.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40
3.2 ESTUDO DA RESPOSTA LUMINESCENTE	40
3.2.1 Concentração de Disprósio e Lítio	41
3.2.2 Resposta Luminescente	42
3.2.2.1 Espectro de emissão TL	42
3.2.2.2 Resposta TL	42
3.2.2.3 Resposta OSL	42
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOSIMETRICA	43
3.3.1 Estudo do <i>pre-heat</i>	43
3.3.2 Fading	43
3.3.3 Reprodutibilidade	44
3.3.4 Curva de Resposta x Dose	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MBO	45
4.1.1 Seleção do combustível e influência do resfriamento	45
4.1.2 Estudo da Temperatura de Sinterização na Resposta Luminescente	47
4.1.3 Análise Térmica Diferencial e Térmica Gravimétrica (ATD-ATG)	49
4.1.4 Difração de Raios X (DRX)	51

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	54
4.2 ESTUDO DA RESPOSTA LUMINESCENTE.....	57
4.2.1 Concentração de Disprósio e Lítio	57
4.2.2 Espectro de Emissão TL do MBO	62
4.2.3 Análise das respostas de MEV e DRX do MBO em função do dopante e codopante.....	66
4.2.4 Resposta TL e OSL	70
4.3 caracterização dosimétrica	72
4.3.1 Estudo do <i>pre-heat</i>	73
4.3.2 Fading	75
4.3.3 Reprodutibilidade.....	80
4.3.4 Curva de Resposta x Dose	83
5. CONCLUSÃO	87
6. REFERÊNCIAS	89
APÊNDICE A – LUMINESCÊNCIA	96

1. INTRODUÇÃO

A utilização das radiações ionizantes derivadas de fontes naturais e/ou artificiais em áreas como: radiodiagnósticos, radioterapia, produção de energia elétrica (usinas nucleares), indústria e centros de pesquisas, vêm aumentando substancialmente ao longo dos anos. A interação deste tipo de radiação com o corpo humano pode causar danos em átomos e moléculas; e, por conseguinte, gerar eventos físicos, químicos e biológicos em células, elevando os riscos de desenvolver câncer. Deste modo, para se estimar a dose de radiação absorvida usam-se diversos materiais como detectores de radiação cujas características dependem do seu número atômico, do tipo da radiação e da energia da radiação incidente e da faixa de dose a ser medida, por exemplo.

Entre os diversos detectores luminescentes conhecidos e adequados para aplicações na dosimetria das radiações ionizantes, os boratos alcalino-terrosos dopados com terras raras vêm sendo amplamente utilizados para dosimetria clínica pessoal e ambiental (SOUZA *et al.*, 2013). Em particular, o tetraborato de magnésio (MgB_4O_7), que devido a suas características de estrutura cristalina permitem a detecção de radiação gama, beta e nêutrons, sendo este último com a substituição do Boro – 9 (^9B) pelo Boro - 10 (^{10}B) (PROKIC, 1986, PORWAL *et al.*, 2005, SOUZA *et al.*, 2013). O desempenho desse detector vem sendo avaliado sob diferentes condições operacionais, por exemplo: limites inferiores de doses e *fading*, as quais não estão totalmente otimizadas, dentro de um mesmo método de síntese, para dosimetria das radiações, tanto no âmbito da dosimetria pessoal quanto na ambiental.

Apesar dos mais de 40 anos de estudo e produção deste tetraborato de magnésio (PROKIC, 1980, YUKIHARA *et al.*, 2022) ainda existem algumas lacunas a serem estudadas. Entre elas, destacam-se a otimização do processo de produção por combustão e a relação das respostas luminescentes com os dopantes. Do ponto de vista da pesquisa de materiais, o desenvolvimento de MgB_4O_7 dopado para dosimetria TL e OSL tem sido extensivo. A maioria dos trabalhos utiliza dopagem dupla com um elemento de terras raras juntamente com um metal alcalino ou um segundo elemento de terras raras. A adição de elementos alcalinos como codopantes, que atuam como compensadores de carga na substituição de lantanídeos trivalentes por íons

divalentes (Mg^{2+}), tem mostrado aumento potencial na sensibilidade TL ou OSL em MgB_4O_7 .

Ao longo do tempo os objetivos principais visavam as propriedades dosimétricas, com menos ênfase nos parâmetros de produção do material. Portanto, o objetivo deste trabalho é estudar e caracterizar a resposta luminescente do MBO:Dy e MBO:Dy,Li produzidos através da síntese por combustão, procurando otimizar os parâmetros de produção dentro da mesma metodologia para obtenção destes e apontar possíveis aplicações de dosimetria das radiações.

2. REVISÃO DE LITERATURA

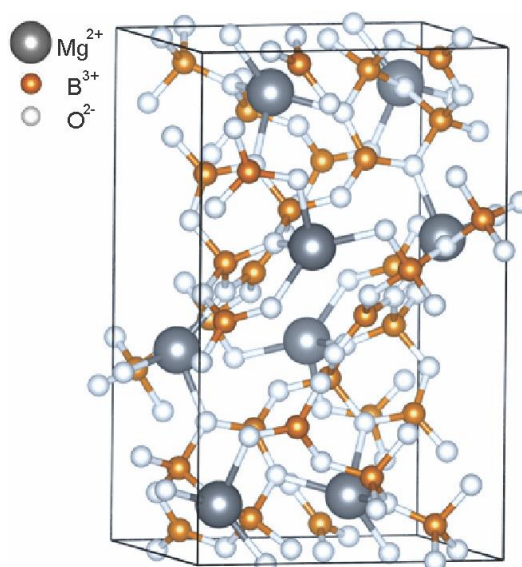
Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica abordando alguns tópicos para melhor compreensão do trabalho. Deste modo, foi feita uma breve revisão sobre os seguintes temas: estrutura e cristalização do tetraborato de magnésio, métodos de síntese e dopantes.

2.1 TETRABORATO DE MAGNÉSIO (MBO)

2.1.1 Estrutura cristalina

O tetraborato de magnésio é um dos minerais de maior utilização para a indústria de cerâmicas. A estrutura cristalina dos boratos é composta por blocos unitários de BO_3 (trigonal plana) e BO_4 (tetraédrica), de forma que os blocos podem se condensar, através de átomos de oxigênio, formando cadeias tridimensionais de grupos aniônicos de maior rigidez (CHUNG, 2010). A estrutura cristalina do $\text{Mg}^{2+}\text{B}^{3+}_4\text{O}^{2-}_7$ (MBO) é mostrada na Figura 1, onde pode ser observado que os átomos de boro são coordenados por 3 ou 4 átomos de oxigênio.

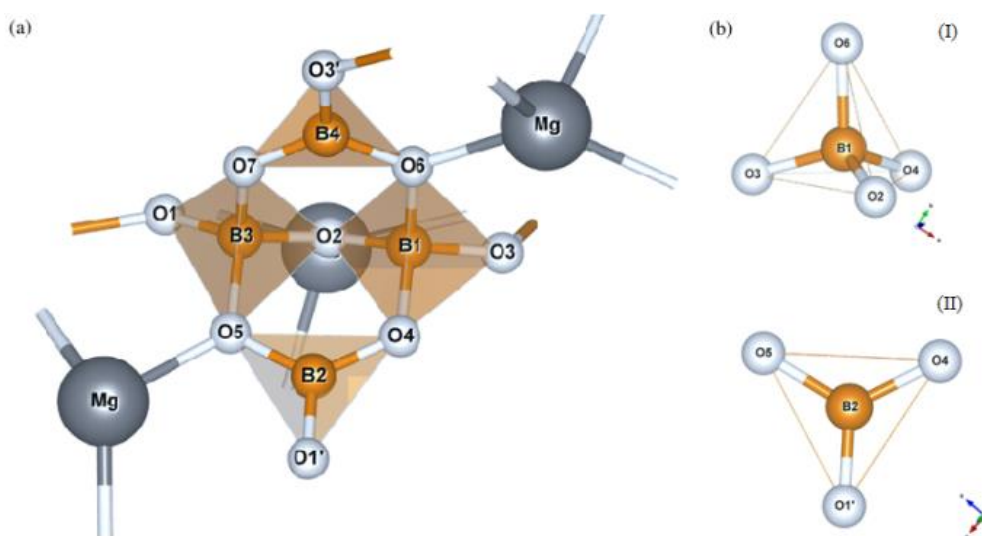
Figura 1 – Célula unitária do MgB_4O_7 (MBO)



Fonte: OLIVEIRA, (2017)

O MBO possui estrutura cristalina do tipo ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $Pbca$ e sua célula unitária (Figura 1) contém 96 átomos, onde há 4 átomos de boro em diferentes posições cristalográficas $B_{(1)}$, $B_{(2)}$, $B_{(3)}$ e $B_{(4)}$ (Figura 2). A Figura 2(a) tem melhor representação esquemática para o tetraborato de magnésio; e a Figura 2(b) apresenta duas coordenações distintas de complexos de boro-oxigênio: o grupo tetragonal ($B_{(1)}$, $B_{(3)}$) e o grupo trigonal ($B_{(2)}$, $B_{(4)}$) (OLIVEIRA, 2017).

Figura 2 – Representação esquemática para o tetraborato de magnésio



(a) Representação esquemática para o tetraborato de magnésio e (b) (I) coordenação dos átomos de boro do tipo tetragonal ($B_{(1)}$, $B_{(3)}$) e (II) trigonal ($B_{(2)}$, $B_{(4)}$).

Fonte: OLIVEIRA, (2017)

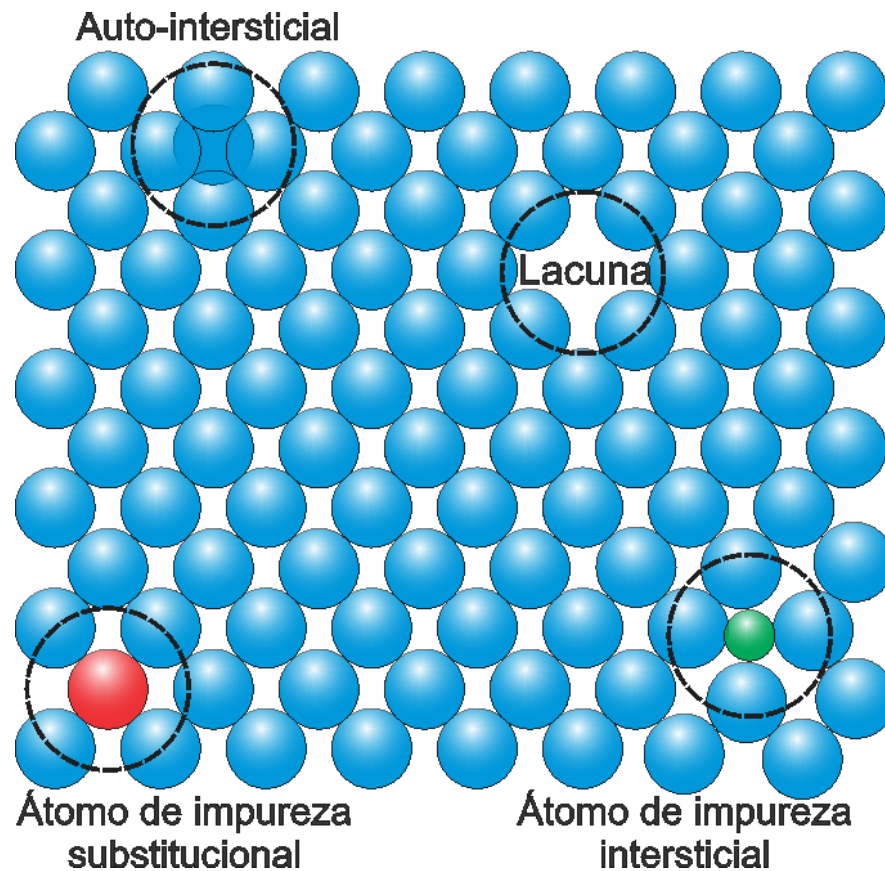
2.1.2 Defeitos Pontuais

Muitas propriedades importantes dos materiais são controladas tanto pelos defeitos pontuais quanto pela natureza do cristal. A condutividade de alguns semicondutores é devida inteiramente a traços de impurezas químicas. A cor e a luminescência de cristais são oriundas de imperfeições e/ou impurezas na rede.

O mais simples dos defeitos pontuais é a lacuna ou vacância, que ocorre devido à ausência de um átomo ou íon da rede cristalina. Outro tipo de defeito pontual é o átomo ou íon auto intersticial. Este consiste na presença de um átomo ou íon do cristal deslocado para um interstício da rede, que sob circunstâncias ordinárias não é

ocupado. Átomos e íons estranhos, de impurezas ou adicionados intencionalmente (dopantes) também são considerados defeitos pontuais e podem ser de dois tipos: substitucional e intersticial. No caso dos defeitos substitucionais, os átomos do soluto ou átomos de impurezas ocupam o lugar dos átomos da matriz (CALLISTER, 2007). A Figura 3 mostra a representação dos defeitos puntiformes em um plano.

Figura 3 – Defeitos pontuais em uma estrutura cristalina do tipo: Auto intersticial, lacuna, átomos de impureza substitucional e intersticial.

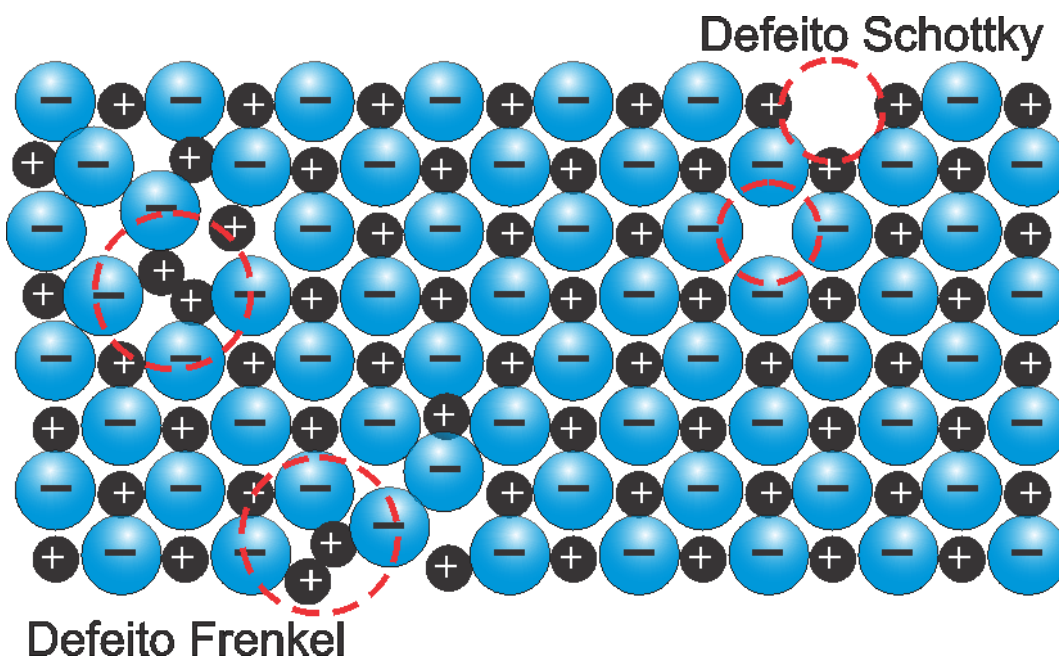


Fonte: Adaptado de CALLISTER, 2007

Nos cristais iônicos, o cátion pode abandonar seu sítio, criando uma lacuna catiônica e permanecendo dissolvido intersticialmente na estrutura; este par de defeitos associados a uma lacuna catiônica e um cátion intersticial é chamado defeito *Frenkel* e é mostrado na Figura 4. Quando uma lacuna catiônica é associada a uma lacuna aniônica, ao invés de um cátion intersticial, o par (lacunas aniônica e catiônica associada) é chamado defeito *Schottky* (Figura 4). Em geral, é mais provável que

ocorra defeitos Schottky do que defeitos *Frenkel*, devido às poucas estruturas com interstícios suficientemente grandes para dissolver cátions sem deformações consideráveis. Entretanto, para estruturas relativamente abertas como, por exemplo, a fluorita (CaF_2), em que os interstícios são grandes, é provável que os cátions sejam incorporados de forma intersticial e produzam defeitos *Frenkel* (ASKROFT e MERMIN, 1976; KITELL, 1996). Nos halogenetos alcalinos de uma forma geral, a adição de elementos divalentes podem gerar defeitos na estrutura do cristal. Em função disto, o cátion na estrutura pode se deslocar do seu sítio, criando uma lacuna catiônica.

Figura 4 – Defeitos pontuais em estrutura cristalina do tipo Schottky e Frenkel



Fonte: Adaptado de VAN VLACK, 1970

Os cristais alcalinos puros são transparentes na região do espectro visível. Contudo, o material pode mudar de cor devido à presença de defeitos pontuais e/ou devido ao efeito da radiação ionizante (KITELL, 1996).

O principal centro de defeito relacionado com a cor destes cristais são os centros F. Estes centros são formados por um elétron aprisionados eletrostaticamente em centros aniônicos (parte superior da Figura 4). Na estrutura desses cristais alcalinos pode haver a formação de dois ou mais centros a partir do centro F. O centro M, por exemplo, é constituído por dois centros F adjacentes que podem estar dispostos de duas formas distintas: centro M alinhado ao longo da direção [100]

(aresta) e o centro M ao longo da direção [110] (diagonal) unidos pelo mesmo vértice. A Tabela 1 apresenta as variantes dos centros F que podem ser encontrados na estrutura dos halogenetos alcalinos.

Tabela 1 – Natureza das variantes dos centros F em cristais alcalinos.

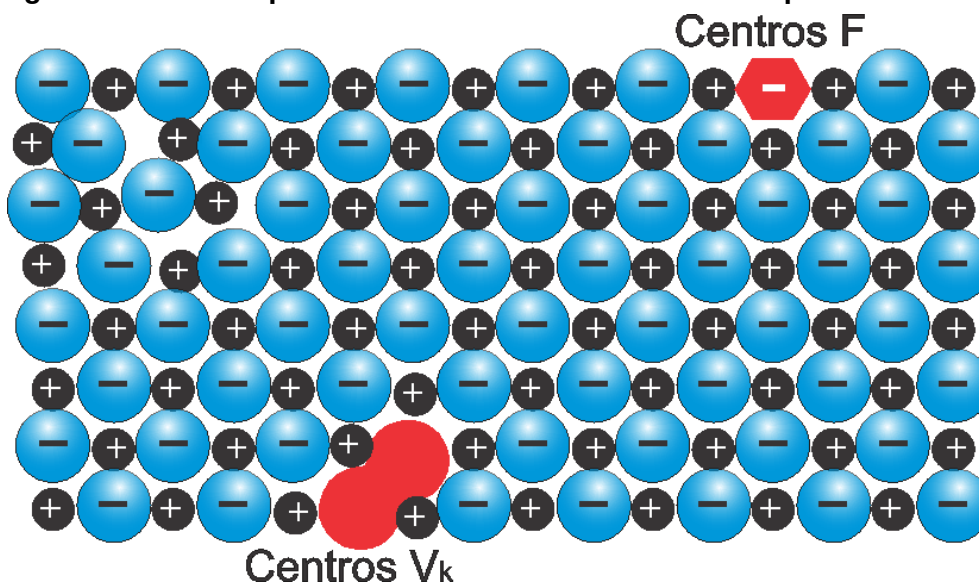
Centros	Descrição dos defeitos
F	Elétron aprisionado em uma vacância aniônica.
F₂	Agregado de dois centros F , i.e, dois elétrons aprisionados em duas vacâncias aniônicas próximas.
F₂⁺	Um elétron removido do centro F₂ .
F₂⁻	Um terceiro elétron aprisionado no centro F₂ .
F₃⁺	Agregado de dois centros F e uma vacância.
F₃⁻	Centro F₃ ionizado: dois elétrons aprisionados em um centro F₃⁺ .
F_A	Cluster de um centro F com uma impureza (substitucional) catiônica, i.e, vacância aniônica com e⁻ aprisionado com impureza catiônica nas proximidades.
F_H	Cluster de um centro F com uma impureza substitucional aniônica.

Fonte: Adaptado de BALDACCHINI, (2007)

Outro centro de defeito comum a estes cristais é do tipo V_k ou centro de buracos aprisionados, como ilustrado na Figura 5. Estes centros são formados por dois haletos vizinhos da rede cuja distância entre eles é menor do que a observada entre íons da rede e que partilham um buraco aprisionado. Essa configuração corresponderia a um íon negativo na estrutura.

Nesta direção, o MBO é um composto que apresenta essas características adicionais incomuns, pois aceita a incorporação de íons de lantanídeos (terras raras), que possuem características divalentes (ex. Eu²⁺), trivalentes (ex. Dy³⁺) e tetravalentes (ex. Ce⁴⁺). Estes lantanídeos podem ser estabilizados pelos seus correspondentes íons trivalentes, o que pode ocorrer em temperaturas mais elevadas ou quando expostos à radiação ionizante ou, ainda pode ocorrer naturalmente sem introdução de algum agente externo, pois os sistemas tendem a estabilidade (ZHIWU e QIANG, 1993; TANNER *et al.*, 1997).

Figura 5 – Defeitos pontuais em estrutura cristalina do tipo centros F e V_k .



Fonte: Adaptado de VAN VLACK, 1970

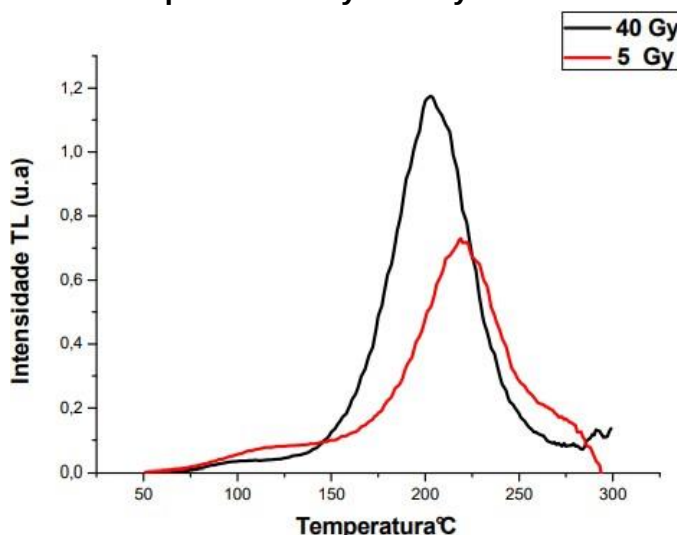
Lochab e colaboradores (2007), discutem que partindo do tamanho do raio iônico do Dy^{+3} ($1,027\text{\AA}$) o qual é maior que os raios iônicos de B^{+2} e Mg^{+2} ($0,85\text{\AA}$ e $0,86\text{\AA}$; respectivamente), o Dy pode apenas ser incorporado na estrutura do MBO de forma intersticiais. Entretanto, os métodos de sínteses, por exemplo: estado sólido ou combustão; a compressão mecânica durante a produção; a utilização de ácidos e as temperaturas aplicadas em função da rota de produção podem influenciar na forma como as impurezas são incorporadas na estrutura cristalina do material. Sendo, assim, é necessário a utilização de técnicas mais sensíveis como, por exemplo, Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) para estudar o efeito desses processos na produção do material. A seguir serão discutidos alguns métodos de síntese na produção do composto.

2.2 RESPOSTA LUMINESCENTE DO MBO PRODUZIDO POR DIFERENTES MÉTODOS DE SÍNTESE

Dentre os métodos de síntese que são aplicados para produção de materiais, os quais são utilizados para dosimetria das radiações. Essa diversidade de métodos também comumente utilizados é aplicada na produção do MBO (YUKIHARA *et al.*,

2013). A partir disto, os dois métodos mais utilizados e encontrados na literatura são: Síntese por Combustão (YUKIHARA *et al.*, 2013) e Síntese por Estado Sólido (SOUZA *et al.*, 2014). Outros métodos, que são utilizados com menos frequência são: Crescimento de Grãos ou Precipitação (AZORIN, 2014); Evaporação do Solvente (KAWASASHIMA *et al.*, 2014); método de Sol-Gel Proteico (MENESES *et al.*, 2007). No Método de Crescimento de Grãos ou Precipitação os reagentes e dopantes são misturados em solução ácida e após alguns minutos o precipitado é formado. Este método é também aplicado para a produção de outros compostos, como por exemplo, fosfato de cálcio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, fluoreto de lítio (LiF) e sulfato de cálcio (CaSO_4) (AZORIN, 2014). A Figura 6 apresenta resultados de medidas TL do MBO:Dy, produzido pelo método de Precipitação. Os autores observaram um único pico de emissão TL em aproximadamente 200°C, sendo irradiadas com uma fonte beta, com doses de 5 Gy e 40 Gy (CRUZ *et al.*, 2012). Contudo, não existe uma variação significativa quando observada as doses utilizadas.

Figura 6 - Curva de emissão TL das pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ com taxa de aquecimento 10 °C/s expostos a 5 Gy e 40 Gy na fonte beta.



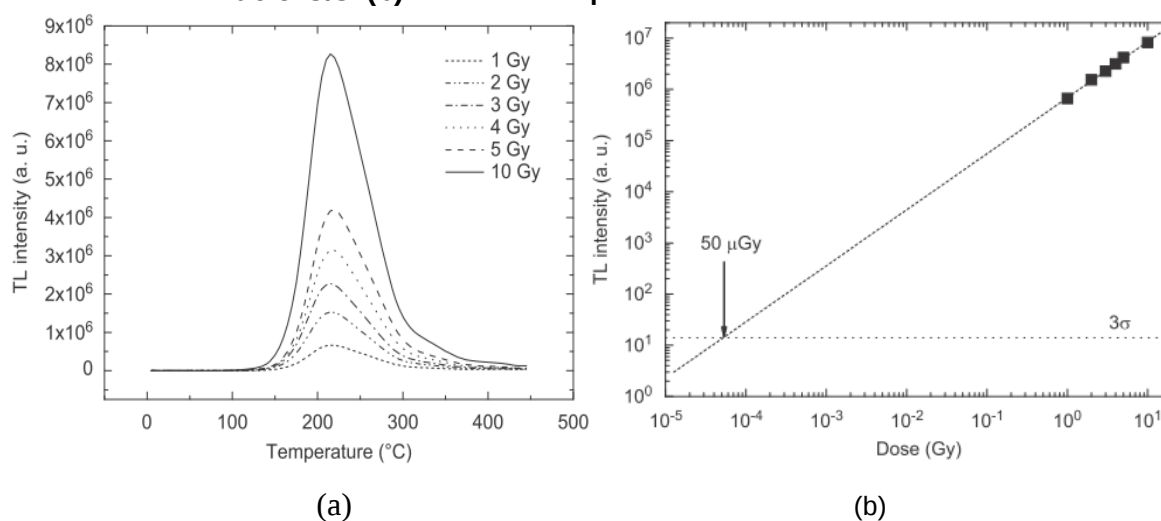
Fonte: CRUZ *et al.*, (2012).

CRUZ e colaboradores (2012) trazem no trabalho que as condições ambientais, o próprio equipamento TL, o fluxo de gás durante a medição, a estrutura mecânica do dosímetro TL, o desgaste da pastilha durante as medidas pode ocasionando perda de massa e com isso pode ter contribuído para o deslocamento do pico TL de 5Gy,

divergindo do que consta na literatura. O trabalho analisa a potencialidade de uso do composto pelo método de Precipitação.

KAWASASHIMA e colaboradores (2014) prepararam MBO dopado com Tb pelo método de Evaporação do Solvente. Este método consiste na mistura dos reagentes $\text{MgN}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , Terra rara $(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, HNO_3 e água dissolvida em razão estequiométrica, em seguida o material é levado para uma estufa e seco a 100°C por 24 h em seguida é calcinado a 800°C por 1h e resfriado fora do forno até atingir temperatura ambiente (KAWASASHIMA *et al.*, 2014). Os autores observaram uma dose mínima de $50\ \mu\text{Gy}$. A Figura 7 apresenta a curva de Resposta x Dose usando uma fonte de ^{60}Co para essas amostras de MBO:Tb foram irradiadas com diferentes doses entre 1 e 10 Gy.

Figura 7 – (a) Curva TL do MBO:Tb com diferentes doses de ^{60}Co e taxa de aquecimento de 5°C/s . (b) Curva de Resposta x Dose do MBO:Tb

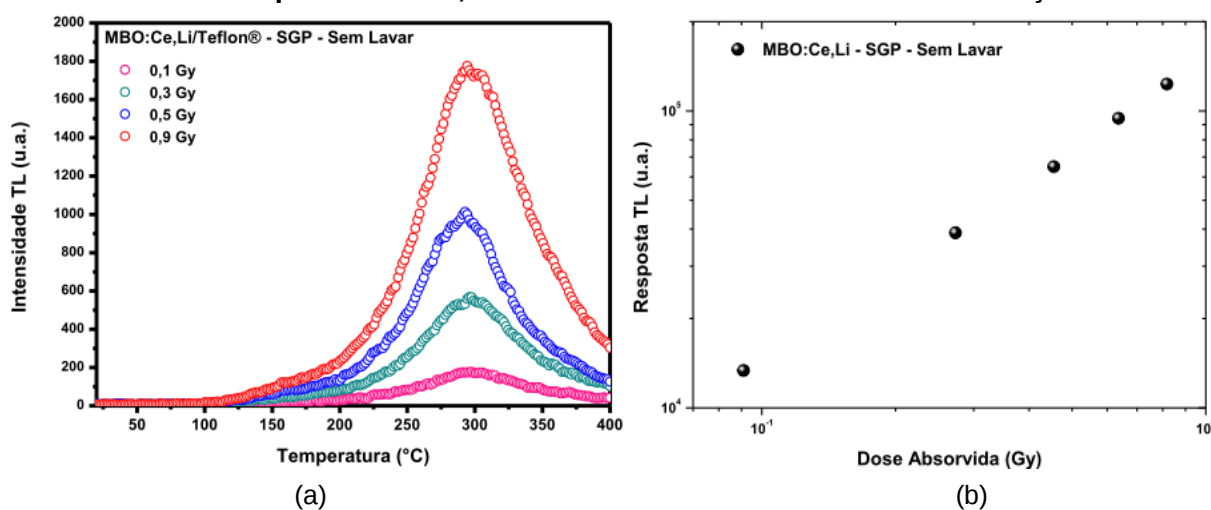


Fonte: KAWASASHIMA *et al.*, (2014)

O Método Sol-Gel é uma técnica utilizada para sintetizar óxidos inorgânicos, que consiste na reação de hidrólise e polimerização de precursores, geralmente, alcóxidos em meio aquoso ou orgânico, usualmente álcool. Esta rota vem sendo utilizada como alternativa para produção de óxidos. O método possui vantagens como: facilidade para produção, alta pureza do composto, ocorre a baixas temperaturas é versátil e resulta em uma homogeneidade química durante o processo, o que atribui ao óxido final uma composição homogênea (MENESES *et al.*, 2007).

Lima (2017) apresenta (Figura 8) curvas de emissão TL de amostras do MBO:Ce,Li foi produzido através do Método Sol-Gel Proteico. O autor observou que após produção as amostras apresentavam coloração escurecida resultante de resíduos de carbono e por tanto em um primeiro momento foram lavadas com peróxido de hidrogênio. Na Figura 8 (a), os autores apresentaram as curvas de intensidade TL as quais possuem um único pico TL. As amostras foram irradiadas com uma fonte beta com doses de 0,1 a 0,9 Gy. Na Figura 8 (b) tem-se a curva de Resposta x Dose. No entanto, os autores trazem que independente das amostras terem sido lavadas ou não o composto apresenta baixa intensidade TL em função da dose apresentada. E, concomitante, a temperatura de 400 °C (Figura 8 (a)) não foi suficiente para o desarmadilhamento dos elétrons aprisionados, que, desta forma, não se apresenta adequado para dosimetria das radiações.

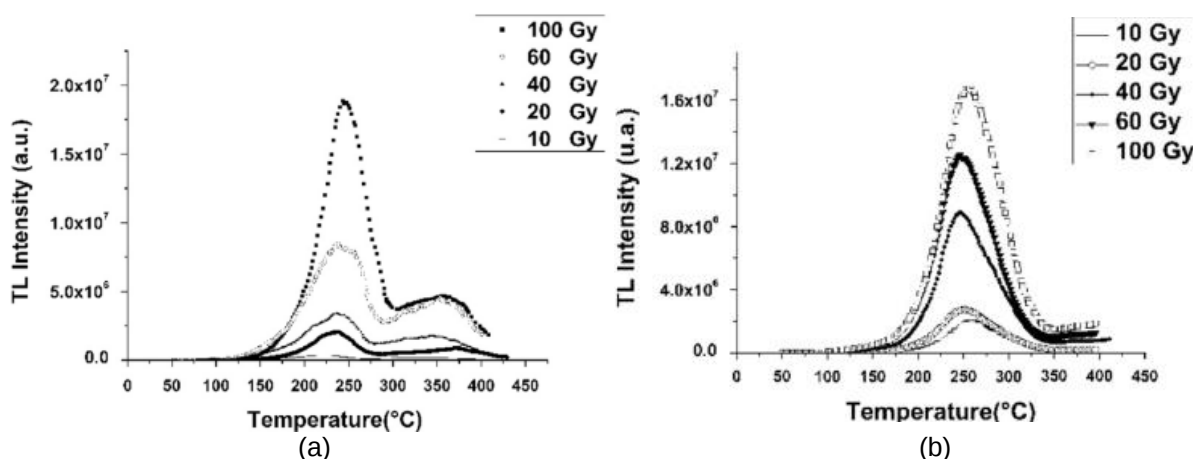
Figura 8 – (a) Curva de emissão TL do MBO:Ce,Li produzidas pelo método Sol-Gel. (b) curva de Resposta x Dose, as amostras foram irradiadas com radiação beta.



O Método de Síntese por Estado Sólido, consiste, inicialmente, na mistura reagentes (óxidos ou carbonatos), em proporções estequiométricas. Após a trituração e homogeneização, a mistura é submetida a um tratamento térmico com temperaturas elevadas, próximas ao ponto de fusão dos reagentes. Nesta temperatura a presença dos dopantes/defeitos na matriz hospedeira são deslocados para posições de vacâncias ou de íons intersticiais, ocasionando melhor difusão dos átomos em materiais sólidos cristalinos (CALLISTER, 2007).

Souza e colaboradores (2014) produziram o MBO:Dy utilizando o Método de Síntese por Estado Sólido. Os autores utilizaram duas rotas diferentes durante a produção. Para a rota 1, todos os reagentes e dopantes (MgO , H_3BO_3 e Dy_2O_3) foram diluídos em ácido nítrico (HNO_3), que auxilia e acelera formação de MBO, com auxílio de agitador magnético para 5 minutos. Ao final da reação, um líquido esbranquiçado e pastoso foi alcançado, que permaneceu em estufa por 24 h a 100 °C para secar. Para remover possível acidez residual, foi realizado sucessivas lavagens do composto final, com água destilada Figura 9 (a). Para a rota 2, foram usados os mesmos reagentes, nas mesmas proporções, exceto o ácido nítrico. Para esta síntese as matérias primas foram misturadas e moídas usando um almofariz e um pilão para obter uma mistura homogeneizada Figura 9 (b).

Figura 9 – Curva de emissão TL do MBO:Dy produzidas através da síntese de estado sólido. (a) rota 1, (b) rota 2.



Na Figura 9 (a), rota 1, a mistura foi sinterizada a 800 °C por 2 h dentro de um forno em ar atmosférico, seguido de 500 °C por 1 h. Para a rota 2, a sinterização foi realizada a 900 °C por 4 h dentro de um forno em ar atmosférico, seguido de 500 °C por 1 h.

Os autores sugerem que a síntese por estado sólido é um método simples e não requer HNO_3 , apenas altas temperaturas de sinterização para garantir a produção de um material sensível a TL. O MBO sintetizado pela rota 1 apresentou dois picos de emissão TL, e ambos aparentam crescer com o aumento da dose. O MBO produzido

pela rota 2 mostrou um pico de emissão TL de ~ 250 °C. As curvas de Resposta x Dose para ambos os materiais são lineares na faixa de dose estudada, mostrando que as rotas são úteis para a produção de dosímetros TL para monitoramento de altas doses, embora o MBO:Dy (rota 2) tenha uma maior sensibilidade TL em comparação com MBO:Dy (rota 1).

Diante dos métodos apresentados e aplicados à produção de MBO, as sínteses por Estado Sólido e Sol-Gel Proteico podem, eventualmente, durar dias para concluir a produção, o que torna muito alto o custo desta produção. Em relação aos métodos de Crescimento de Grãos e Evaporação de Solvente, por usarem de ácidos, requerem instrumentação adequada e maior cuidado em sua manipulação.

Desde que o MBO foi proposto por PROKIĆ em 1980 (PROKIĆ, 1980) como um material promissor para a dosimetria TL, algumas de suas características dosimétricas foram melhoradas e o desempenho desses dosímetros avaliados sob algumas condições operacionais. Com o passar do tempo mostrou-se adequado para o uso em dosimetria TL.

Ainda, podemos citar o método de síntese por combustão, que como é o foco deste trabalho será abordado de forma mais detalhada a seguir.

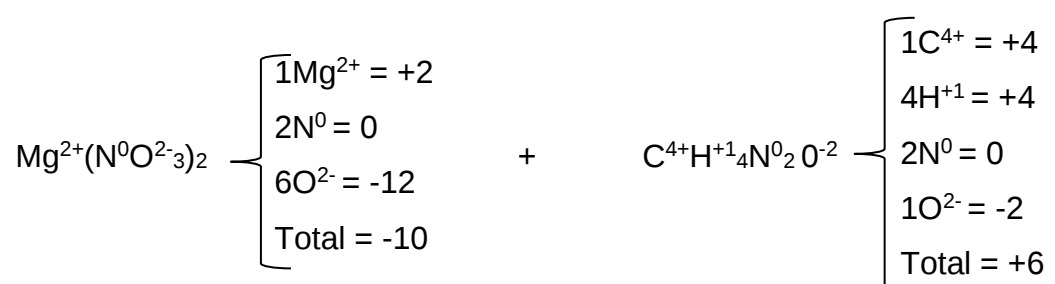
2.2.1 Método de Síntese por Combustão

A síntese por combustão baseia-se em reações oxidação-redução exotérmicas entre metais e não-metais, podendo atingir temperaturas entre 1500 e 3500 °C (MERZHANOV e BOROVIANSKAYA, 1972).

Este método O presente método utiliza metais na forma de nitratos como oxidantes e um combustível como redutor, tais como a ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) ou glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) como redutores., por exemplo. Estes combustíveis diferem no seu poder redutor, o que obviamente afeta as características do produto da reação. A ureia é amplamente utilizada por destaca-se por ter ampla apresentar disponibilidade comercial, baixo custo e por ser o combustível que gera a mais alta temperatura no meio reacional (FUMO *et al.*, 1996).

O cálculo da proporção entre a quantidade de material oxidante e combustível para máxima liberação de energia é empírico e feito balanceando as valências dos oxidantes (O) e do combustível (C). A reação exotérmica atinge seu máximo quando a razão O/C for igual a 1 (MINAMI, 2000; MUKASYAN *et al.*, 2007).

Para se obter as quantidades necessárias de oxidante e combustível para a reação de combustão do MBO utilizando a ureia, calcula-se as valências dos reagentes envolvidos:



A razão entre o número de moles de nitrato de magnésio para o número de moles de ureia é igual a $10/6 \approx 1,66$. Portanto, são necessários 1,66 moles de ureia para cada mol de nitrato de cálcio para obter uma relação de máxima energia liberada na combustão.

Após misturar os reagentes, a ignição da reação deve ser realizada. Geralmente, isso é feito colocando-os em um forno à “baixa” temperatura ($< 500\text{ }^\circ\text{C}$) à pressão atmosférica. Alternativamente, a reação pode ser iniciada por incidência de radiação a laser, fluxo radiante, resistência elétrica, faísca, entre outras. Após a produção dos materiais, é necessário caracterizar sua resposta luminescente e suas características dosimétricas para as radiações ionizantes.

Algumas das vantagens desse método de produção de materiais são: (a) a capacidade de volatilizar impurezas de baixo ponto de ebulição, resultando em produtos de alta pureza (MOORE e FENG, 1995; MERZHANOV, 1997) e (b) a natureza exotérmica simples das reações, evitando o uso de equipamentos caros e sofisticados que atinjam altas temperaturas.

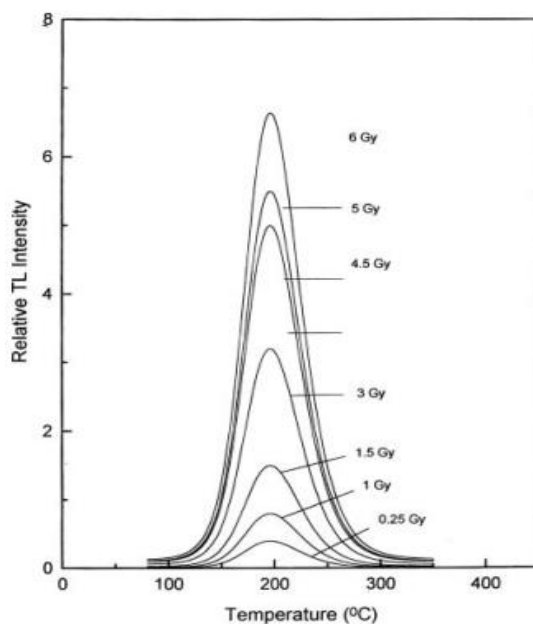
2.3 ESTUDO DA RESPOSTA LUMINESCENTE DO MBO

A primeira produção do MBO sintetizado é datado de 1980, para a matriz dopada com Dy e Tm (PROKIĆ, 1980). Foi objetivado que o material possui uma sensibilidade TL cerca de 7 vezes maior que a do TLD-100 para um intervalo de dose de 0,0614 mGy a 877 mGy. O estudo também mostrou que a resposta TL satura em ~877 mGy e, que os comprimentos de onda do espectro de emissão TL para MBO:Dy,Tm são típicos dos íons de disprósio (emissão verde-amarelo) e túlio (emissão azul).

Furetta e Prokić (2000) produziram o MBO:Dy,Na através de síntese de estado sólido. Os autores observaram que as amostras apresentavam sensibilidade à luz visível e um desvanecimento (*fading*) do sinal de 35% após 2 meses. Segundo os autores, as amostras produzidas apresentaram sensibilidade TL de 6 a 15 vezes maior em relação ao TLD-100. O equipamento utilizado nesse estudo foi uma leitora TL Analyzer 2000, que possui uma fotomultiplicadora com fotocátodo S-20, proporcionando maior sensibilidade na faixa de comprimentos de onda de até 700 nm. Isso é relevante pois a emissão espectral do íon de Dy varia de 475 a 585 nm. A ênfase no equipamento se dá pelo fato do material e o equipamento serem produzidos juntos, o que pode proporcionar um ajuste melhor para detecção da luminescência do MBO.

Em 2007, o Instituto de Ciências Nucleares de Vinca na ex-Iugoslávia, em conjunto com a empresa Harshaw Bicron, produziram o MBO:Dy,Ca,Na (PROKIC, 2007). Segundo os autores o composto apresenta uma sensibilidade TL de 6 a 15 vezes maior em comparação com TLD-100. Os autores afirmam que o método de produção utilizado no trabalho possibilitou o deslocamento do pico TL de 190 °C para 205 °C. A Figura 10 apresenta as curvas de intensidade TL do MBO:Dy,Ca,Na.

Figura 10 – Curvas de intensidade TL do MBO:Dy,Ca,Na, obtido com uma taxa de aquecimento linear de 5 °C/s.



Fonte: Prokic, 2007

Mais recentemente alguns estudos têm focado em propriedades dosimétricas e na influência da resposta TL dos dopantes, tais como Tm, Dy, Tb, Mn e Pb (YUKIHARA *et al.*, 2014). Estudos realizados dopando o MBO com Dy ou Tm, resultaram num material apropriado para a dosimetria TL pessoal e que se mostra cerca de 6 a 15 vezes mais sensível do que LiF:Mg,Ti. Este dosímetro é utilizado até os dias atuais (PROKIĆ, 1986; FURETTA *et al.*, 2000; YUKIHARA *et al.*, 2014).

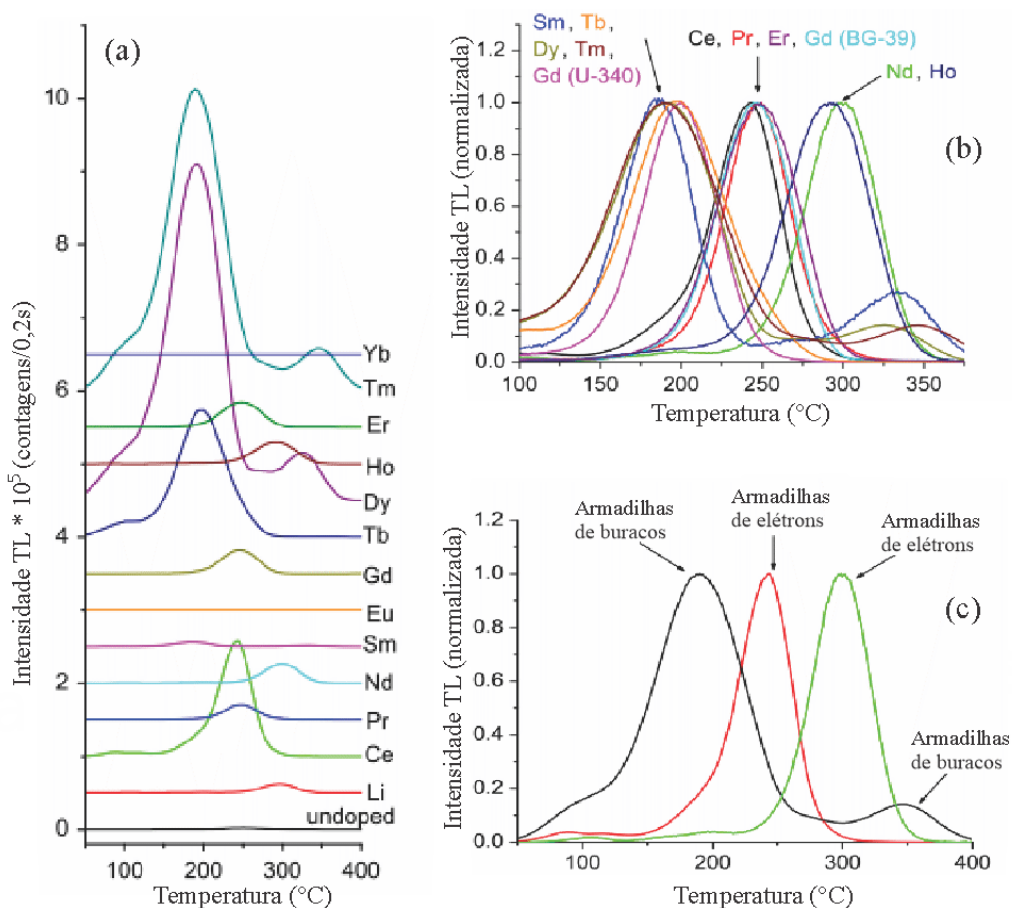
Concomitantemente, com os estudos das diferentes sínteses apresentados anteriormente e na possibilidade de variação de dopantes e codopantes ocasionando uma maior sensibilidade luminescente do material às radiações ionizantes, vários elementos do grupo dos íons de terras raras foram testados como dopantes nas matrizes dos dosímetros TL.

Yukihara e colaboradores (2014) produziram o MBO:Li,(Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb) através do método de síntese por combustão. Por meio das técnicas de TL e Radioluminescência (RL), os autores elucidaram alguns mecanismos físicos que dão origem ao fenômeno TL na matriz do material. Apesar de ser necessária validação adicional do modelo apresentado, com auxílio de técnicas

complementares, por exemplo a Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).

A Figura 11 apresenta as curvas de intensidade TL do MBO:Li, neste os autores fixaram o Li como compensador de cargas e variou diferentes concentrações dos lantanídeos. Na Figura 11 (a), exibe as curvas de intensidade TL do MBO:Li e dopados com terras raras. É possível observar que o material sem dopante não apresenta resposta TL. Ao incorporado apenas o Li a matriz, o composto não apresenta uma resposta TL significativa, corroborando que o Li de fato atua como compensador de cargas para os dopantes. Assim, ao adicionar as terras raras (Ce, Tb, Dy e Tm) como dopantes, o material apresenta maior intensidade TL.

Figura 11 – Curvas de intensidade TL do MBO:Li codopados com terras raras.



(a) Curvas TL do MBO não dopado, MBO:Li e MBO:Li codopados com diferentes lantanídeos. As curvas foram deslocadas no eixo y para melhor visualização. (b) Curvas TL das amostras de MBO:Li_{1%} com diferentes lantanídeos. (c) Associação entre os principais picos TL do MBO em detrimento das armadilhas de elétrons ou buracos.

Fonte: Adaptado de YUKIHARA *et al.*, 2014.

Os padrões que surgem deste estudo sistemático, apontam que a dopagem com lantanídeos sugere diferentes mecanismos de captura e podem estar associados aos diferentes picos TL, Figura 11 (b). Com isso, é possível observar três grupos principais de curvas TL: a primeira em $\sim 190^\circ\text{C}$ (armadilhas de buracos), a segunda em $\sim 250^\circ\text{C}$ (armadilhas de elétrons) e, por fim, em terceiro a $\sim 300^\circ\text{C}$ (armadilhas de elétrons) Figura 11 (c).

A Tabela 2 apresenta as bandas ou linhas de emissão de alguns íons dos lantanídeos que apresentam resposta TL (Figura 11). O tipo de transição e o comprimento de onda que cada íon emite pode ocasionar esse deslocamento da curva TL, Figura 11 (b). Em função disto, o centro de armadilhas para elétrons ou buracos no material também está relacionado com o tipo de ligação que estes íons configuram na matriz do material, Figura 11 (c) (YUKIHARA *et al.*, 2014).

Tabela 2 – Íons, transições e bandas de emissões de alguns lantanídeos utilizados como dopante no MBO.

Íons	Transições	Banda ou linha de emissão
Gd ³⁺	$^6P_{7/2} - ^8S_{7/2}$	312 nm
Ce ³⁺	$5d^1 - 4f^1 (^2F_{5/2} \text{ e } ^2F_{7/2})$	340 – 360 nm
Dy ³⁺	$^4F_{9/2} - ^6H_J$	480 nm (J=15/2) 575 nm (J=13/2).
Tm ³⁺	$^3P_0 - ^3H_J$	355 nm (J=4)
Tm ³⁺	$^3P_0 - ^3F_4$	455 nm (J=5) 475 nm

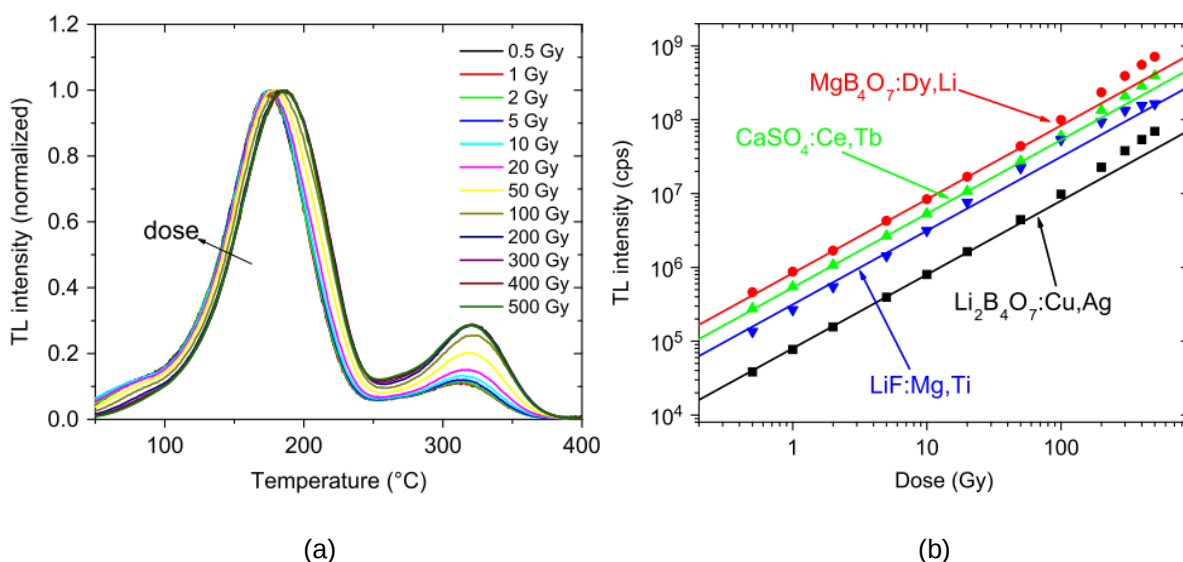
Fonte: Adaptado de YUKIHARA *et al.*, (2014)

Doull e colaboradores (2014) produziram o MBO:Dy_{0,1%},Li_{1%} através da síntese por combustão (Figura 12). Os autores não apresentam uma forma otimizada do composto em relação a concentração dos dopantes e codopantes produzido através desta síntese. Neste trabalho, os autores apontam que o composto produzido com excesso de 25% de ácido bórico aumenta a sensibilidade TL do pico principal.

A Figura 12 (a) apresenta resultados das curvas de intensidade TL do $\text{MBO:Dy}_{0,1\%}, \text{Li}_{1\%}$ produzido através da síntese por combustão e, em seguida, com resfriamento lento. Após a combustão, o material foi sinterizado a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2h. Estas curvas TL foram normalizadas pela intensidade máxima de cada curva na temperatura de aproximadamente $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nesta condição é possível observar que há um aumento de intensidade/área do pico TL com máximo da curva em $\sim 330\text{ }^{\circ}\text{C}$ em relação ao pico com intensidade máxima em $\sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os autores não relacionam o surgimento deste pico TL com nenhum dos fatores discutidos anteriormente como excesso de ácido bórico, método de síntese ou sinterização.

A Figura 12 (b) apresenta a curva de Resposta x Dose do material comparado com TLD-100, comercial, e outros dois compostos produzidos e apresentados no mesmo trabalho. Para o dosímetro comercial LiF:Mg,Ti existe uma não linearidade para doses acima de 10 Gy. Para os boratos de magnésio e lítio e sulfato de cálcio existe uma não linearidade acima de 200 Gy o que mostra o quanto essas matérias são sensíveis que o material comercial.

Figura 12 – (a) Curva TL do $\text{MBO:Dy}_{0,1\%}, \text{Li}_{1\%}$ normalizadas pela dose. (b) Curva de Resposta x Dose.



Estes estudos indicam que uma investigação detalhada do MBO dopado com Lantanídeos (Ln) e codopado com Li, por exemplo, podem levar a padrões que

fornece informações sobre a natureza dos centros de captura e recombinação no composto. Estes resultados estão de acordo com a análise direcionada por Dorenbos e Bos (2008), a qual aponta que o tipo de defeito associado a um centro de captura específico pode determinar a natureza de outros centros de captura que por sua vez podem ser inferidas. A introdução desses modelos (APÊNDICE A), uma vez validados, permite o uso de Ln como dopantes ou codopantes, que por conseguinte, alteram ou distorcem a natureza desses centros de capturas de elétrons e buracos. Essa estrutura nos processos de captura e recombinação nos leva um passo mais perto do ideal de "engenharia de defeitos" introduzido nos anos de 1990 por McKeever *et al.*, (1995)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve a preparação das amostras de MBO através da síntese por combustão, incluindo a seleção de combustível, influência do resfriamento, estudo da sinterização e seleção do dopante e codopante. Foram realizadas medidas de difração de raios X (DRX), análises térmicas diferenciais e térmicas gravimétricas (ATD/TG) e medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Por fim, foi realizado um estudo sobre as propriedades ópticas utilizando as técnicas de termoluminescência (TL) e luminescência opticamente estimulada (OSL).

3.1 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MBO

As amostras de MBO:Dy e MBO:Dy,Li utilizadas nesse trabalho foram produzidas utilizando o método de síntese por combustão. A reação química geral que descreve a produção do MBO é mostrada pela Equação 1:



A tabela 3 sumariza os reagentes e dopantes, formulas, marca e pureza utilizados na produção do MBO.

Tabela 3 – Reagentes e dopantes, fórmulas químicas, marca e pureza.

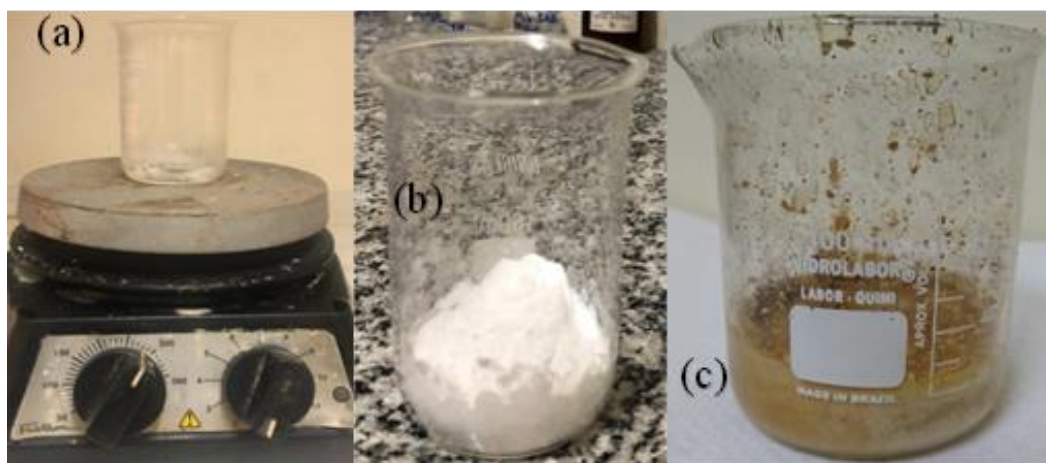
Reagentes e dopantes	Fórmulas químicas	Marca	Pureza
Ácido Bórico	H ₃ BO ₃	CAQ	99,8%
Nitrato de Magnésio	Mg (NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Vetec	98%
Ureia	CH ₄ N ₂ O	FMAIA	99%
Glicina	C ₂ H ₅ NO ₂	Vetec	98,5%
Nitrato de Disprósio	Dy (NO ₃) ₃ .5H ₂ O	Aldrich	99,8%
Nitrato de Lítio	LiNO ₃	Aldrich	98%

3.1.1 Seleção do combustível

Inicialmente avaliou-se o efeito do combustível (ureia ou glicina) na resposta luminescente do material. Para tanto, foi preparado dois lotes um com ureia e outro com glicina. As massas dos compostos químicos foram medidas e dissolvidas 150 mL de água destilada para 10 g do material. A solução foi aquecida a 350 °C em uma chapa quente e agitada magneticamente até seu volume ser reduzido em aproximadamente $\frac{1}{4}$ do volume inicial, dentro de aproximadamente 1 hora, até gerar um produto gelatinoso. A Figura 13 mostra o método de redução da solução e o material produzido após combustão com os diferentes combustíveis.

Primeiro, utilizou-se ureia combustível. A solução foi colocada em um becker dentro de um forno tipo mufla a 450 °C por 30 minutos. Após a combustão, a amostra permaneceu no forno fechado até seu completo resfriamento (resfriamento lento), sendo então retirada. Como observado na Figura 13 (b), a amostra apresentou uma coloração branco neve. Em seguida foi utilizada glicina como combustível, seguindo a mesma metodologia de combustão com ureia. Após o resfriamento lento e retirada do forno, a amostra apresentou uma coloração amarela, Figura 13 (c).

Figura 13 – (a) Solução do material sobre chapa aquecida com o agitador magnético; (b) material produzido com ureia como combustível; (c) material produzido com glicina como combustível



Posterior ao estudo do combustível foi realizado um estudo para verificar efeito da temperatura e tempo de resfriamento após combustão sobre a sensibilidade TL/OSL. Nesse caso utilizando a ureia como combustível. No primeiro método, a amostra permaneceu no forno até atingir a temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$). No segundo método, a amostra foi retirada imediatamente após a combustão. O primeiro método foi denominado de resfriamento lento dentro do forno, enquanto o segundo foi chamado de resfriamento rápido.

3.1.2 Estudo da temperatura de sinterização

Para o processo de sinterização das amostras, o pó resultante da combustão do material foi macerado (almofariz de Ágata e pistilo) e colocado uniformemente em um cadinho navícula para combustão, e em seguida, colocado no forno (FLYEVEER equipamentos, FE - 1700).

As temperaturas de sinterização avaliadas foram de 800°C e 900°C e com variação de três tempos: 2h, 4h e 7h após a combustão, (Tabela 4). Após a combustão, o material foi colocado em um cadinho navícula e em seguida introduzido no forno a temperatura ambiente, e aquecido até a temperatura e o tempo desejados.

Tabela 4 – Temperatura e tempo de sinterizações do $\text{MBO:Dy}_{0,1\%}$

Amostras	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (h)
Lote 1	Não sinterizada	-
Lote 2	800	4
Lote 3	900	2
Lote 4	900	4
Lote 5	900	7

Após a sinterização, o material permaneceu dentro do forno até chegar à temperatura ambiente e, só então, foi aberto para a retirada do material. As temperaturas escolhidas foram baseadas do diagrama de fase do composto (Figura 14) e os tempos (h) baseado em um ponto na literatura e a variação dos outros tempos na experiência que o Grupo de Dosimetria e Instrumentação Nuclear (GDOIN) possui.

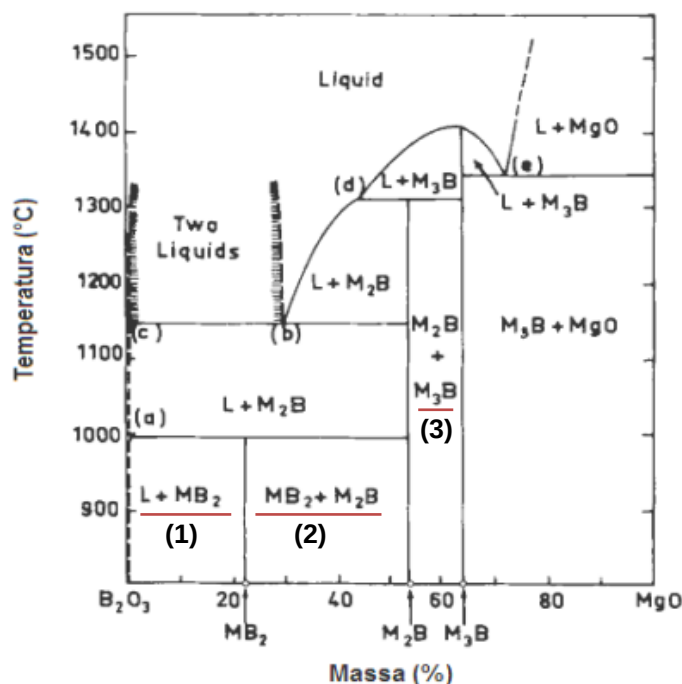
O pó resultante foi macerado e peneirado com uma peneira entre 100 e 200 mesh, os grãos intermediários, entre 75 e 150 μm obtidos foram utilizados para produção das pastilhas e o pó mais fino com granulometria $< 75 \mu\text{m}$, para análise de ATD e ATG, DRX e MEV.

3.1.3 Análise Térmica Diferencial (ATD) e Térmica Gravimétrica (ATG)

As análises de ATD e ATG foram realizadas no equipamento Shimadzu DTH 60, no LTM - Laboratório de Tecnologias Minerais no Departamento de Engenharia de Minas – UFPE, com taxa de aquecimento de $10^\circ/\text{min}$, temperatura máxima de 1100°C , foi utilizado como referência a alumina calcinada e injetando 70 mL/min de gás nitrogênio (N_2) com pureza de 99,9%. O porta-amostra utilizado foi um cadinho de alumina cilíndrico, com diâmetro de 5,0 mm e altura de 2,5 mm.

De acordo com o diagrama de fases do MBO apresentado na Figura 14, entre as temperaturas de 800°C a 1000°C , existe a presença de quatro fases distintas: $\text{MB}_2 - (\text{MgB}_4\text{O}_7)$, o $\text{M}_2\text{B} - (\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5)$, o $\text{M}_3\text{B} - (\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6)$ e a fase líquida. A presença de cada uma dessas fases depende da temperatura e das quantidades iniciais de MgO (Óxido de Magnésio) e B_2O_3 (Óxido de Boro ou Trióxido de Boro). Em cada variação de temperatura pode coexistir uma ou mais de uma fase distinta.

Figura 14 – Diagrama de fases do MBO. (1) L = líquido + MB_2 , (2) $\text{MB}_2 = \text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (MgB_4O_7) + $\text{M}_2\text{B} = 2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$); (3) $\text{M}_2\text{B} + \text{M}_3\text{B} = 3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$).



Fonte: Adaptado de MUTLUER & TIMUCIN (1975).

3.1.4 Difração de Raio X (DRX)

As medidas de DRX foram realizadas no equipamento *Bruker D2 PHASER*, operando com voltagem de 30 kV e corrente de 10 mA ($P = 300 \text{ W}$), radiação $\text{Cu-K}\alpha = 1,54060 \text{ \AA}$ e usando detector *Bruker-AXS-Lynxeye*. A faixa de varredura (2θ) foi de 4° a 80° , com passo do goniômetro de $0,02019^\circ$ e rotação constante da amostra de 10 rpm. A abertura da fenda primária é de 0,4 mm com um anteparo de 3 mm para melhor definição do feixe e o tempo de contagem por passo de 0,5 segundo. As amostras foram indexadas usando o aplicativo DIFFRAC.EVA. A identificação das fases se dá pela comparação das posições dos picos de Bragg da amostra com os padrões de referência, e suas respectivas intensidades relativas. Para isso, foi utilizado o software DIFFRAC.EVA.

Este estudo foi realizado no LTM - Laboratório de Tecnologias Minerais no Departamento de Engenharia de Minas – UFPE.

3.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises morfológicas das amostras apresentadas na Tabela 4 foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) - TM-1000 (Hitachi) em tensão de 15 kV, que possui um detector de elétrons retroespalhados. Cada amostras foi colocada em um porta-amostra metálico usando uma fita de carbono, em seguida fez-se a metalização com ouro e foi adicionalmente aplicada para aumento de condutividade elétrica em sua superfície. As micrografias foram realizadas em ampliações variando de 100x a 2000x, em vácuo.

Este estudo foi realizado no Instituto de Pesquisa em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Vale do São Francisco – UNIVASF – Campus Juazeiro-BA.

3.2 ESTUDO DA RESPOSTA LUMINESCENTE

Para o estudo da resposta luminescente foi utilizado pastilhas do MBO. Na produção destas pastilhas foi utilizado o Teflon® (PTFE – politetrafluoroetileno) na forma floculada como aglutinante, na proporção de 80% do material produzido para 20% do aglutinante. O Teflon® vem sendo utilizado no GDOIN e se apresenta como bom aglutinante para a produção de dosímetros, facilitando a manipulação e evitando a perda de massa, sem mostrar grande interferência na medida luminescente. O Teflon® e a amostra de MBO, após terem suas massas aferidas em uma balança analítica da marca Marte – Série AY – SHIMADZU AY220, foram depositadas em um eppendorf e direcionado ao agitador mini Beadbeater da Bioespec, por cerca de 5 minutos.

Após a homogeneização, cada pastilha com massa de 50 ± 1 mg, 6 mm de diâmetro e 1 mm de espessura foram compactadas utilizando uma prensa hidráulica e uma matriz de compactação confeccionada por usinagem aplicando uma compressão de 1 kgf (aproximadamente 1.000 N) durante 1 minuto. Por fim, as pastilhas foram tratadas termicamente no forno FE-1700 a 400 °C por 30 minutos.

3.2.1 Concentração de Disprósio e Lítio

Para determinar a melhor concentração de disprósio (dopante) e lítio (codopante) que resultasse na maior resposta luminescente, foram produzidos vários lotes com diferentes concentrações desses elementos. Para tanto, foram fixados os parâmetros de produção da seguinte forma: a) ureia como combustível, b) resfriamento lento após combustão e c) sinterização de 900 °C/4h. A Tabela 5 apresenta o percentual de concentração de Dy e Li na matriz de MBO utilizados nesse estudo.

O processo de combustão d do MBO dopado com 0,1% de Dy, para obtenção de 1 mol de cada composto segue a reação geral de formação do tetraborato de magnésio: $0,999\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,001\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_3\text{BO}_3 + 1,6675\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \rightarrow 1\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}_{0,1\%},.$

Tabela 5 – Concentração de Dy e Li no MBO

MBO:Dy%	MBO:Dy%Li%
0,05%	-
0,1%	-
0,2%	-
0,5%	-
1%	-
2%	5%
	10%
	15%
4%	-

3.2.2 Resposta Luminescente

3.2.2.1 Espectro de emissão TL

Para as medidas de espectro de emissão TL foi utilizado um espectrômetro da *Ocean Optics QE Pro* o qual possui uma sensibilidade nas bandas de Ultravioleta Visível (UV) e infravermelho (IR). A taxa de aquecimento utilizada foi de 5 °C/seg. O equipamento junto do sistema de aquisição de dados que utiliza o espectrômetro foi desenvolvido pelo Grupo de Dosimetria e Instrumentação Nuclear – GDOIN/DEN UFPE.

3.2.2.2 Resposta TL

O estudo da curva de Resposta x Dose foi realizado na leitora Harshaw TLD™ Modelo 3500 da Harshaw Bicron com uma taxa de aquecimento de 5 °C/s com intervalo de 25 °C a 400 °C, para amostras irradiadas com radiação gama do ^{137}Cs e ^{60}Co .

Para estudo da reprodutibilidade, sensibilidade e *fading* da resposta TL das amostras foi empregada a leitora Lexsyg Smart TL/OSL da Freiberg Instrument que possui fonte interna de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ com uma taxa de ~85 mGy/s.

3.2.2.3 Resposta OSL

O estudo da resposta OSL foi realizada na mesma leitora Lexsyg Smart citada anteriormente. As amostras foram medidas utilizando o modo de estimulação contínuo (CW). Foi utilizado dois comprimentos de onda de estimulação: i) LEDs com emissão na região do azul (BSL) com pico de emissão em 458 nm e potência de 50 mW/cm² e

ii) LEDs na faixa do infravermelho (IRSL) centrado em 850 nm e a potência do LED em 250 mW/cm².

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOSIMETRICA

3.3.1 Estudo do *pre-heat*

Com o intuito de eliminar a contribuição do pico TL na faixa de ~120 °C do MBO:Dy, Li foi realizada uma análise para determinar a melhor temperatura/tempo de *pre-heat*, a ser realizado antes da leitura TL do material. Para este estudo foi utilizada uma dose de 85 mGy de radiação beta e as leituras TL foram realizadas após tratamentos térmicos a 80 °C, 90 °C e 100 °C por 10s e em seguida, fixou-se a temperatura em 80 °C e variou-se o tempo para 20s, todas essas medidas de *pre-heat* foram realizadas no próprio equipamento TL/OSL LexsygSmart, desta forma, fica estabelecido um *pre-heat* de 80 °C/10s.

No entanto, algumas das etapas subsequentes foi utilizado a leitora Harshaw TLD™ Modelo 3500. Sendo, neste equipamento, necessário realizar um *pre-heat* externo após a irradiação e anteriormente a leitura para o MBO:Dy,Li. Antes, porém, foi realizado uma deconvolução das curvas TL do MBO:Dy,Li utilizando o *GlowFit*. Chegando a um tratamento térmico, *pre-heat*, de 130 °C/10min em um forno externo tipo mufla.

3.3.2 *Fading*

Para a avaliação do *fading* na resposta luminescente foram separadas 8 amostras de MBO:Dy e 8 amostras de MBO:Dy,Li. Todas as alíquotas foram irradiadas com uma dose de 85 mGy (irradiação de $\Delta t=1s$) de radiação beta. Para estas leituras o tempo de *fading* foi considerado de 0 horas a 730 horas (1 mês).

3.3.3 Reprodutibilidade

Para o estudo da reprodutibilidade foi produzido 1 lote com 30 pastilhas MBO:Dy e MBO:Dy,Li. Cada pastilha foi irradiada na fonte de Cs-137 com dose de 10 mGy. Nesta etapa do trabalho utilizou-se a leitora Harshaw TLD™ Modelo 3500 com os parâmetros de taxa de aquecimento de 5 °C/s e intervalo leitura de 50 °C a 350 °C. Após os ciclos de irradiação e leitura foi separada uma amostra de cada material como sendo a de referência, que apresentava a menor variação em relação a ela mesma; e em seguida, realizou-se todo estudo da reprodutibilidade das amostras entre si e entre a amostra de referência.

3.3.4 Curva de Resposta x Dose

Para esta etapa foram utilizados 3 pastilhas de MBO:Dy e MBO:Dy,Li de cada foram irradiadas com doses entre 0,5 mGy a 50 Gy nas fontes externas de ^{60}Co (taxa de 1,179 kGy/h em junho de 2022) e ^{137}Cs (taxa de 27,4 mGy/h em maio de 2022).

Os Dosímetros TLD-100 e MTS-N também foram irradiados com doses num intervalo de 0,5 mGy a 100 mGy. A curva de resposta dose dos dosímetros de MBO foi compara com os de TLD-100 e MTS-N. As pastilhas irradiadas com doses de 0,5 mGy até 6 mGy foram feitas na fonte de ^{137}Cs , as demais doses foram realizadas na fonte de ^{60}Co .

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

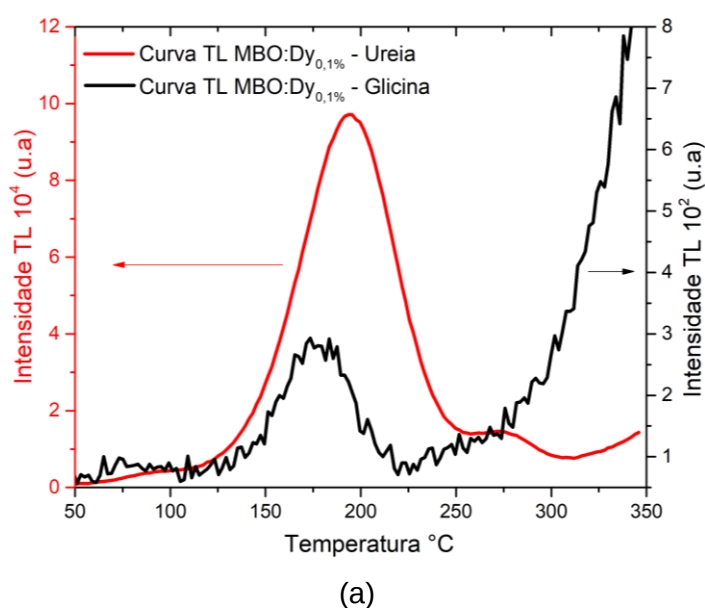
Este capítulo apresenta os resultados obtidos com as amostras em pastilhas de MBO produzidas através da síntese por combustão. As análises descritas nestes tópicos ajudarão a identificar o efeito do combustível e do resfriamento no composto, bem como uma caracterização do material e algumas características dosimétricas em função do dopante e codopante.

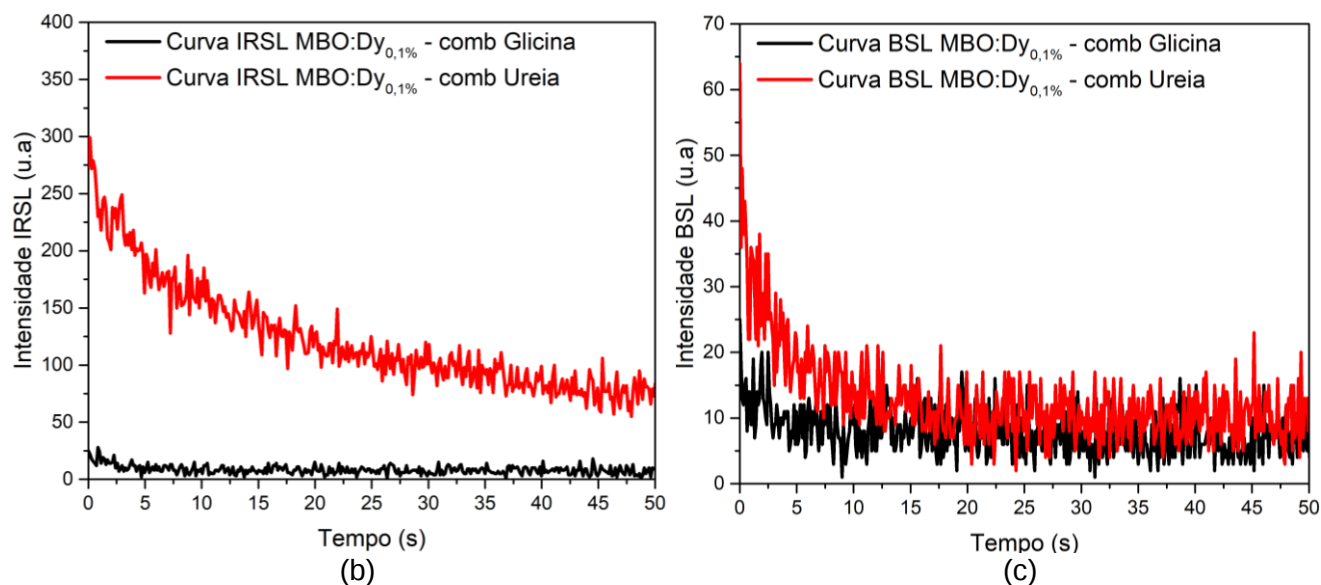
4.1 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MBO

4.1.1 Seleção do combustível e influência do resfriamento

A Figura 15 apresenta as curvas de intensidade TL e OSL do MBO:Dy_{0,1%} produzido através da síntese por combustão, inicialmente selecionando-se dois combustíveis (glicina e a ureia) para as combustões. O material também foi submetido a sinterização de 900 °C/2h e em seguida irradiados com dose de 1Gy de radiação beta.

Figura 15 – Resposta luminescente das amostras preparadas com o combustível ureia e glicina. a) Resposta TL, b) IRSL e (c) BSL do MBO:Dy_{0,1%} irradiadas com 1 Gy de R-β.

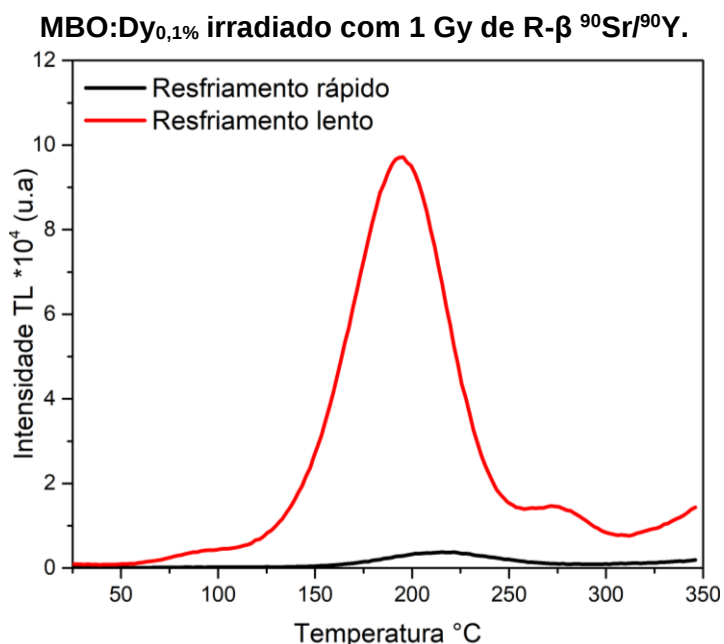




Estes resultados mostram que o MBO produzido com ureia apresenta uma resposta TL com maior intensidade quando comparada com o material produzido com glicina como mostra na Figura 15 (a). Com a mudança de combustível não houve deslocamento significativo da temperatura de máximo do pico TL das amostras. As Figuras 15 (b) e 15 (c) mostram as curvas de intensidade OSL onde se observa uma maior intensidade para o material produzido com ureia, em comparação com o material produzido com glicina. Portanto, foi concluído que a ureia como o combustível para a produção das amostras.

Após escolha do combustível foi realizado um estudo sobre a influência do resfriamento após a combustão. Neste sentido, a Figura 16 apresenta a curva de intensidade TL do MBO após a combustão das amostras. Nesta etapa foram separados os dois lotes de materiais nas condições de resfriamento lento e rápido (resfriamento em temperatura ambiente) e em seguida realizada sinterização dessas amostras a 900 °C/2h (DOULL et al., 2014). Não foi realizado o estudo da resposta OSL em função do resfriamento, pois além de apresentar baixa intensidade OSL em função do tipo de combustível, a resposta TL para o resfriamento apresentou uma diferença significativa quando comparada as duas metodologias.

Figura 16 – Influência do resfriamento após combustão na curva de intensidade TL do



Em consoante com DOULL e colaboradores (2014), para este composto, o resfriamento lento (dentro do forno até temperatura ambiente), produz melhor resposta TL quando comparado com o material sujeito a resfriamento rápido ou resfriamento a temperatura ambiente. No resfriamento lento é possível que ocorra uma reestruturação interna dos cristais enquanto o material permanece no forno e esfria, resultando em arranjos melhores estruturados daqueles formados antes do processo tratamento térmico ou por um processo de resfriamento rápido (FURETTA, 2003). Quanto ao resfriamento rápido, as estruturas se mantêm na formação de quando tiradas do forno, deixando-as nas mesmas condições iniciais, não havendo essa reestruturação interna.

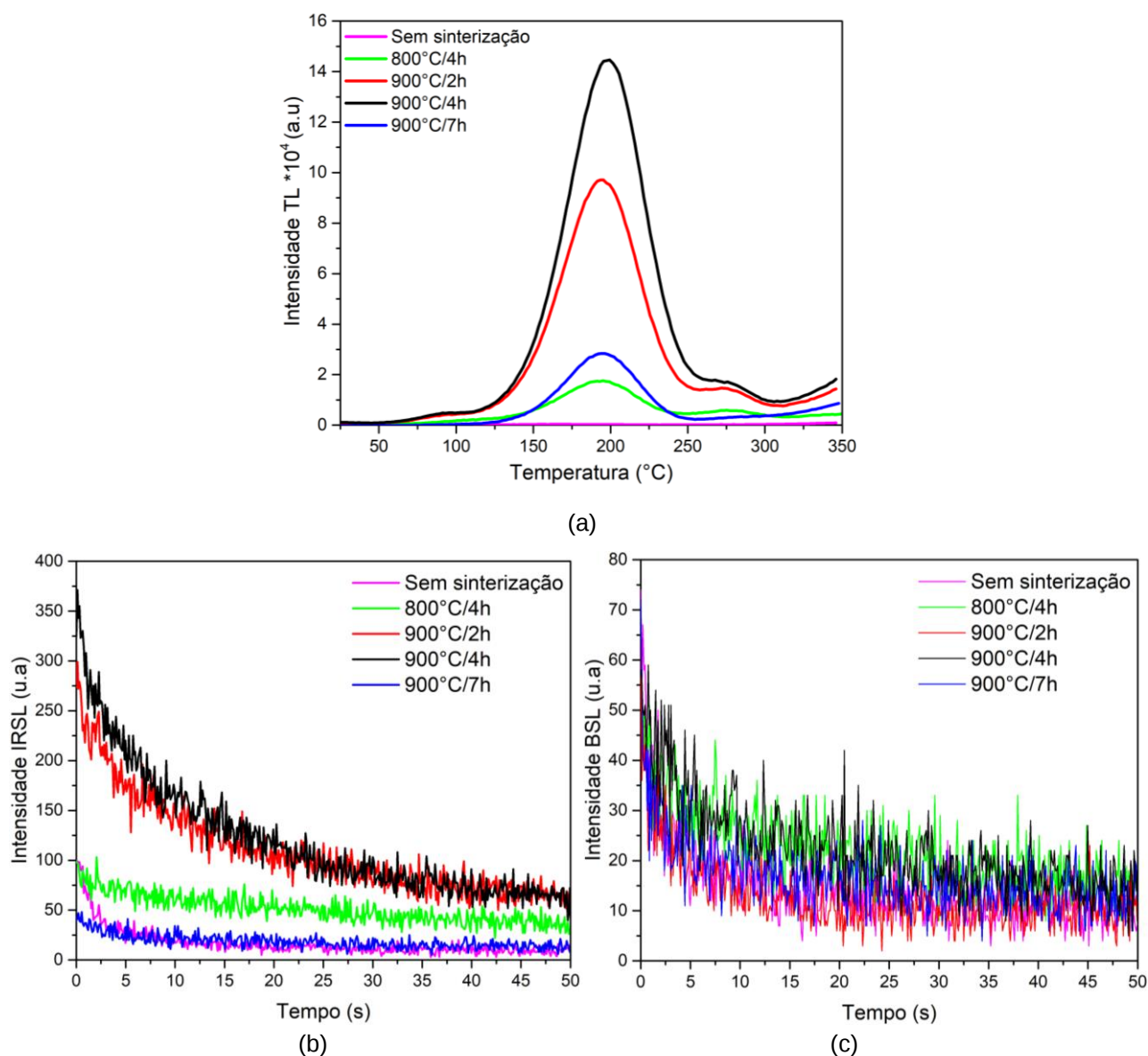
A partir destes resultados foi definido que os melhores parâmetros para a produção do MBO são o uso da ureia como combustível e resfriamento lento.

4.1.2 Estudo da Temperatura de Sinterização na Resposta Luminescente

Nesta etapa foram realizados estudos direcionados com o intuito de identificar qual melhor tempo/temperatura de sinterização aplicável ao MBO em relação a resposta luminescente. A Figura 17 apresenta as curvas de intensidade TL e OSL do

MBO:Dy_{0,1%}. Para estas medidas foi utilizado a leitora LexsygSmart e as amostras foram irradiadas com dose de 1Gy de radiação beta do ⁹⁰Sr/⁹⁰Y.

Figura 17 – Curvas de intensidade TL e OSL do MBO:Dy_{0,1%} irradiado com 1 Gy de R-β ⁹⁰Sr/⁹⁰Y com diferentes temperaturas de síntese TL (a), IRSL (b) e BSL (c).



Neste estudo foi possível observar que o material sinterizado a 900 °C/4h apresenta maior sensibilidade luminescente, tanto para a resposta TL (Figura 17 (a)) quanto para a resposta IRSL (Figura 17 (b)); no entanto, a resposta BSL (Figura 17 (c)) do material não apresentou variação da intensidade significativa em função do

estudo da sinterização. Desta forma, não foi possível quantificar a resposta BSL em função da baixa intensidade que o material apresentou. Neste estudo o tempo sinterização do material a temperatura 900 °C tem relação direta com a maior sensibilidade do material. A seguir serão apresentadas análises que descreveram melhor essa relação do tempo e temperatura de sinterização.

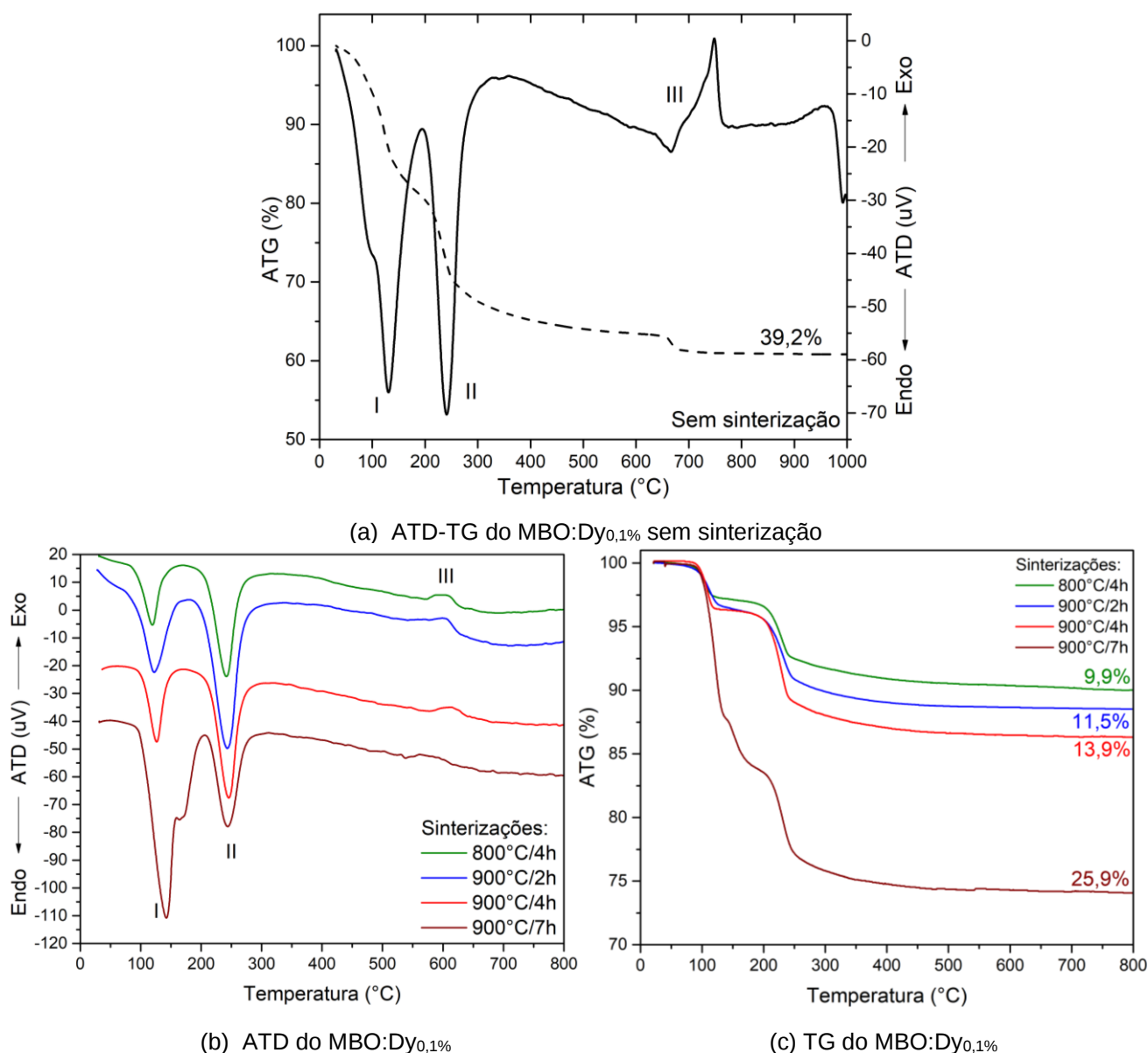
4.1.3 Análise Térmica Diferencial e Térmica Gravimétrica (ATD-TG)

As avaliações qualitativas das curvas ATD-TG foram realizadas observando a variação dos acidentes térmicos com relação à temperatura e tempo de sinterização. A Figura 18 (a) mostra as curvas ATD-TG referentes à amostra de MBO não sinterizada. A temperatura de análise foi até 1000 °C.

As Figuras 18 (b) e (c) apresentam as curvas ADT-TG, respectivamente, das amostras que foram submetidas ao processo de sinterização após a combustão. O material em pó foi colocado no forno por onde passou pelo processo de sinterização nas temperaturas e tempos descritos na Tabela 4. Nos casos em que os materiais já foram sinterizados, especificamente, a temperatura de medida das amostras foram até 800 °C em decorrência do material ter se fundido no cadinho quando acima desta temperatura. Entretanto, não existe evento significativo na medida de ATD entre as temperaturas de 800 a 1000 °C, tampouco uma redução acentuada na medida de ATG, Figura 18 (a).

Em todas as medidas de ATD (Figura 18) referentes aos pontos (I) e (II) ocorreram eventos endotérmicos, que consistem na transformação do estado físico pela evaporação da água (~100 °C). A presença destas bandas com uma variação dos picos acentuada sugere que o material é bastante higroscópico e que possui degradação de outros elementos que o processo de combustão/sinterização não foi capaz de eliminar.

Figura 18 – Efeito da sinterização nas respostas de ATD-TG do MBO:Dy_{0,1%}.



O evento (III), entre 700 e 800 °C (Figura 18(a)), ocorre por uma reação exotérmica, na qual o sistema cede calor ao ambiente. O principal exemplo deste tipo reação é a de combustão, ou seja, liberação de energia. Este evento está diretamente relacionado com o processo de cristalização da amostra, indicando o início da formação de mais de uma fase cristalina. Especificamente o evento (III) é mais acentuado (Figura 18 (a)), pois neste material não foi realizada sinterização. Equivale, portanto, ao processo de finalização da combustão e o início do processo da cristalização do composto. Na figura 18 (b) não existe um evento acentuado em (III), devido à sinterização que as amostras já foram submetidas.

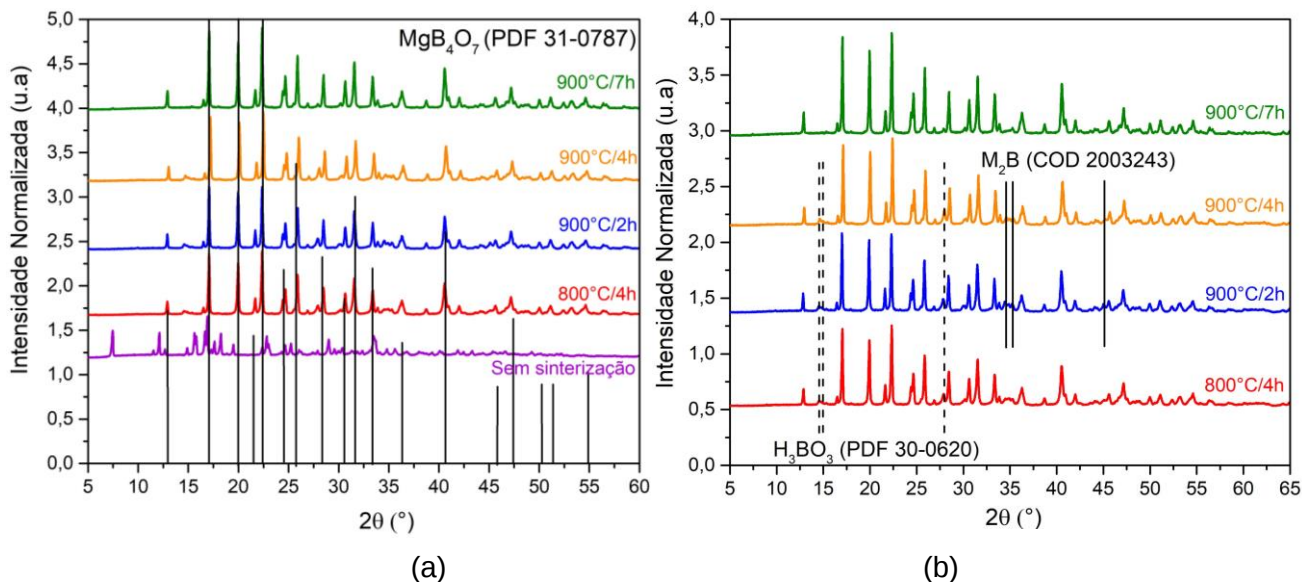
Nas medidas de TG nota-se uma perda de massa (%) entre 150 e 300 °C em todas as amostras, Figura 18. Esta perda de massa ocorre pela característica higroscópica do MBO, observado nos pontos relativos aos eventos (I) e (II) das medidas de ATD em que estes picos ocorrem próximo da evaporação de água. Esses dois eventos endotérmicos observados na medida de ATD proporcionam uma perda de massa acentuada como observado na medida de TG, que pode indicar uma transformação do estado físico fundamental pela evaporação da água. Entretanto, não foi possível relacionar a perda de massa (%) após as medidas TL que vão de ~25 °C a 350 °C, nem tampouco após o processo de “zeramento” das amostras que é executado a 400 °C por 30 min.

A cristalização, evento (III) observado na medida de ATD, é um processo não somente de interesse teórico para se entender a morfologia dos materiais, mas também de grande importância em operações práticas na fabricação de outros compostos. Ela afeta a densidade e a cristalinidade do composto e, conseqüentemente, suas propriedades mecânicas, térmicas e ópticas. A cristalização é acompanhada da liberação de calor latente, gera um pico exotérmico bem definido. Alguns fatores importantes que influenciam a cristalização, tais como massa, concentração de impurezas, incorporação de mais de um dopante e/ou o resfriamento, *vide* Figura 16.

4.1.4 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 19 apresenta os padrões de DRX das amostras em pó MBO:Dy_{0,1%} com diferentes temperaturas e tempos de sinterização pós combustão e da respectiva amostra não sinterizada. As curvas de DRX foram normalizadas pelas respectivas intensidades máximas, e subsequentemente deslocadas ao longo eixo y para melhor identificação dos planos cristalográficos. Na Figura 19 (a) tem-se a identificação do padrão de referência do MgB₄O₇ (PDF 31-0787). Na Figura 19 (b) tem-se os padrões de DRX das amostras sinterizadas com identificação do ácido bórico (H₃BO₃) (PDF 30-0620) e o diborato de magnésio (M₂O) (COD 2003243).

Figura 19 – Padrão de DRX das amostras em pó do MBO:Dy_{0,1%} com diferentes tempos e temperaturas de síntese. a) Padrões de referência do MgB₄O₇ (PDF 31-0787) e (b) Padrões de referência do H₃BO₃ (PDF 30-0620) e M₂B (COD 2003243).



Todas as amostras de MBO:Dy_{0,1%} que foram sinterizadas e analisadas formaram em sua composição o tetraborato de magnésio, todavia:

- I. O material não sinterizado (Figura 19 (a)) apresenta apenas um plano cristalográfico que está relacionado com borato de magnésio heptahidratado (MgB₆O₁₀ · 7H₂O). Desta forma, conclui-se que é necessário submeter o composto à sinterização após a combustão para eliminação do H₂O (*vide* Figura 18) do material e propiciar a formação da fase cristalográfica do MBO.
- II. O material sinterizado a 800 °C/4h (Figura 19 (b)) apresenta além da formação da fase cristalográfica de MgB₄O₇ uma outra fase o H₃BO₃ (Ácido Bórico). Esta temperatura foi escolhida por ser a temperatura observada no gráfico do diagrama de fase (Figura 14) e, sendo assim, a de inicialização da formação do plano cristalográfico do MBO.
- III. Os materiais (MBO:Dy_{0,1%}) sinterizados a 900 °C/2h e a 900 °C/4h (Figura 19 (b)) formaram em suas composições além do MgB₄O₇, duas outras fases cristalográficas: H₃BO₃ (Ácido Bórico) e Mg₂B₂O₅ (Óxido de Magnésio ou Diborato de Magnésio). Estas fases são observadas no diagrama de fase do MBO.

IV. O MBO:Dy_{0,1%} sinterizado a 900 °C/7h (Figura 19 (b)) apresenta apenas o plano cristalográfico do MgB₄O₇. Isso mostra que o tempo de 7 horas foi capaz de eliminar os outros compostos que foram observados nas curvas dos demais compostos.

Logo, corroborando com a literatura Doull e colaboradores (2014), a temperatura e o tempo de sinterização podem formar e/ou destruir estruturas cristalinas referentes aos planos cristalográficos em cristais. Infere-se que neste caso a temperatura 900 °C utilizada é mais adequada para formação de impurezas no composto, bem como, o tempo de sinterização de 2h ou 4h como sendo os melhores tempos empregados; já o tempo de 7h formou fase única do material. Este por sua vez possui estrutura cristalina do tipo ortorrômbica pertencente ao grupo espacial Pbca e sua célula unitária *vide* Figura 1.

Desta forma como não há uma diferença significativa na resposta de DRX do MBO sinterizado a 900 °C por 2h ou 4 h; a escolha do tempo de sinterização está diretamente relacionada com a resposta luminescente do material, que será discutida adiante. A Tabela 6 sumariza quais elementos são formados no material após a combustão e sinterização.

Tabela 6 – Compostos identificados na análise de DRX do MBO.

Amostra de MBO:Dy_{0,1%} sinterizadas	Composição
Sem sinterização	Admontita (MgB ₆ O ₁₀ · 7H ₂ O)
800 °C/4h	MgB ₄ O ₇ ; H ₃ BO ₃ .
900 °C/2h	MgB ₄ O ₇ ; H ₃ BO ₃ ; Mg ₂ B ₂ O ₅ .
900 °C/4h	MgB ₄ O ₇ ; H ₃ BO ₃ ; Mg ₂ B ₂ O ₅ .
900 °C/7h	MgB ₄ O ₇ .

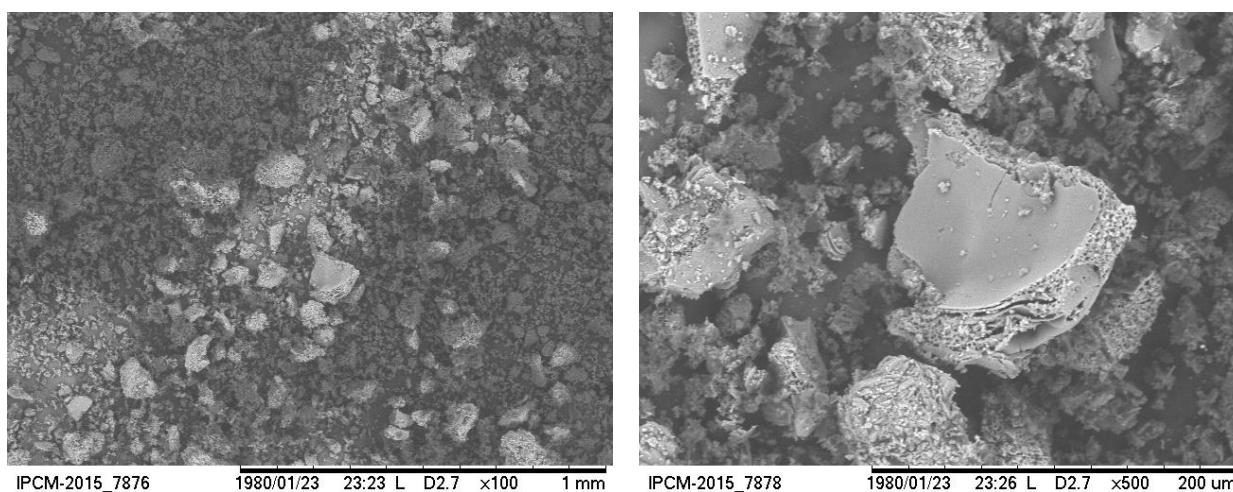
4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o objetivo de estudar a porosidade e morfologia do $\text{MBO:Dy}_{0,1\%}$ produzidos por diferentes sinterizações (Tabela 6) foram realizadas micrografias, MEV, dos compostos na forma de pó.

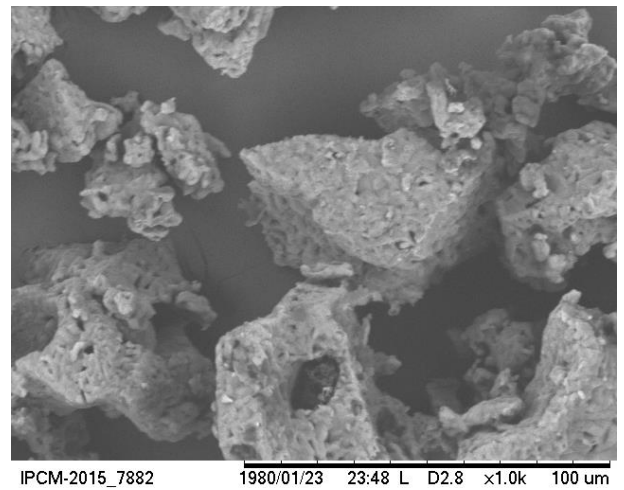
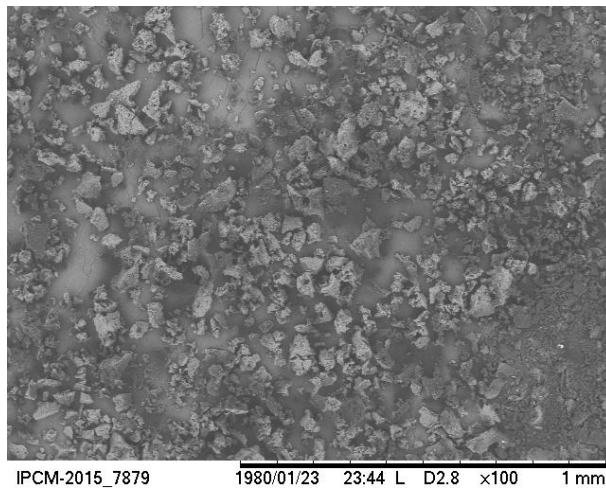
Na Figura 20, tem-se as imagens de MEV do $\text{MBO:Dy}_{0,1\%}$. Na figura 20 (a) são apresentas os MEV das amostras sem sinterização, a primeira ampliada em 100x e a segunda em 500x. Na figura 20 (b), as medidas de MEV referem-se às amostras sinterizadas a 800 °C/4h a primeira ampliada em 100x e a segunda em 1000x, mesma metodologia utilizada nas subseqüentes medidas. Nas figuras 20 (a) e (b), observa-se que os grãos se encontram bastante aglomerados, mas pouco agregados.

Nas Figuras 20 (c) e (d), amostras sinterizadas a 900 °C/2h e 900 °C/4h, respectivamente, os materiais também apresentam uma característica aglomerada, contudo, os grãos são maiores e mais agregados. Na figura 20 (d), a amostra foi sinterizada a 900 °C/7h, nesta condição de sinterização o material volta a ter características parecidas com o observado nas figuras (a) e (b). Ainda de acordo com a micrografia, é possível observar que os grãos do MBO:Dy apresentam morfologia nitidamente irregulares, o que corrobora com a estrutura do material ser ortorrômbica.

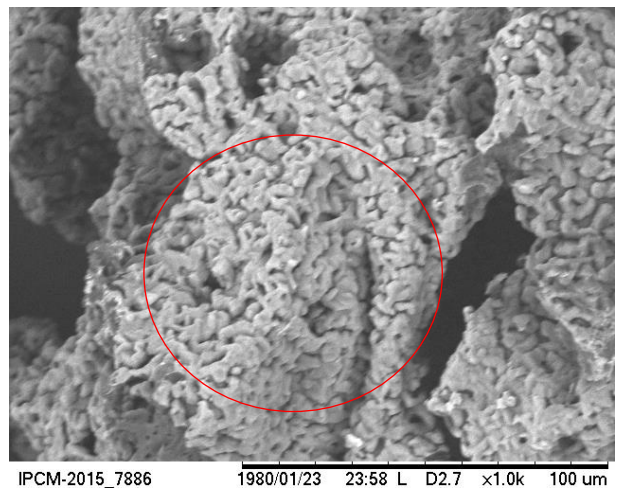
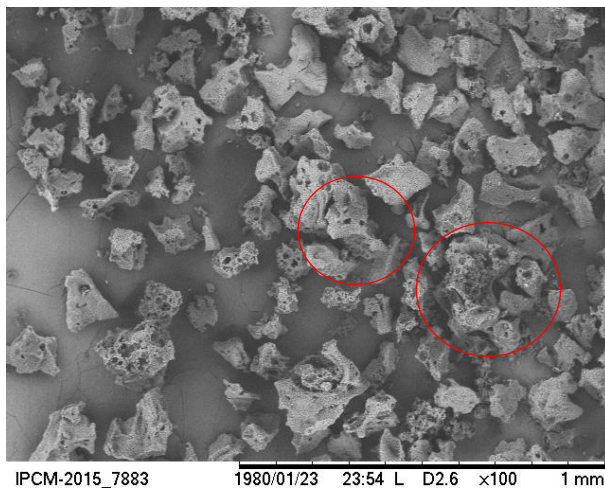
Figura 20 – Micrografias das amostras de $\text{MBO:Dy}_{0,1\%}$ com diferentes sinterizações.



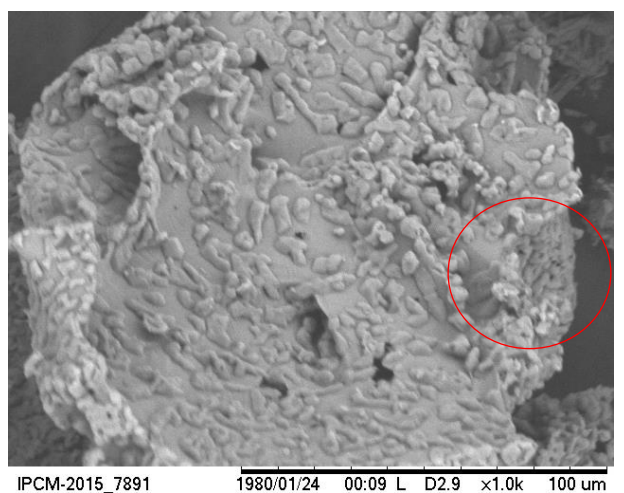
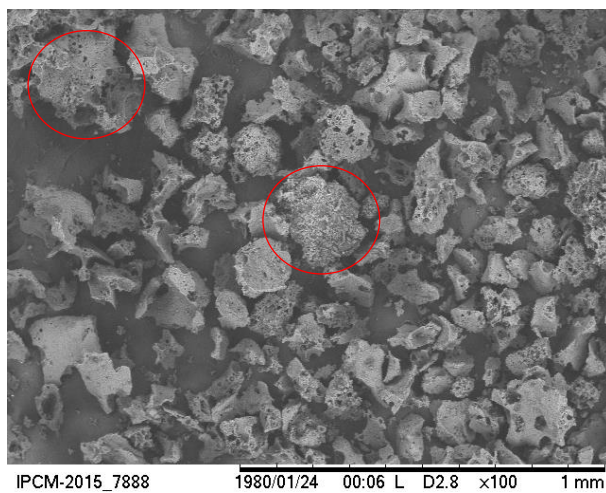
(a) Sem sinterização



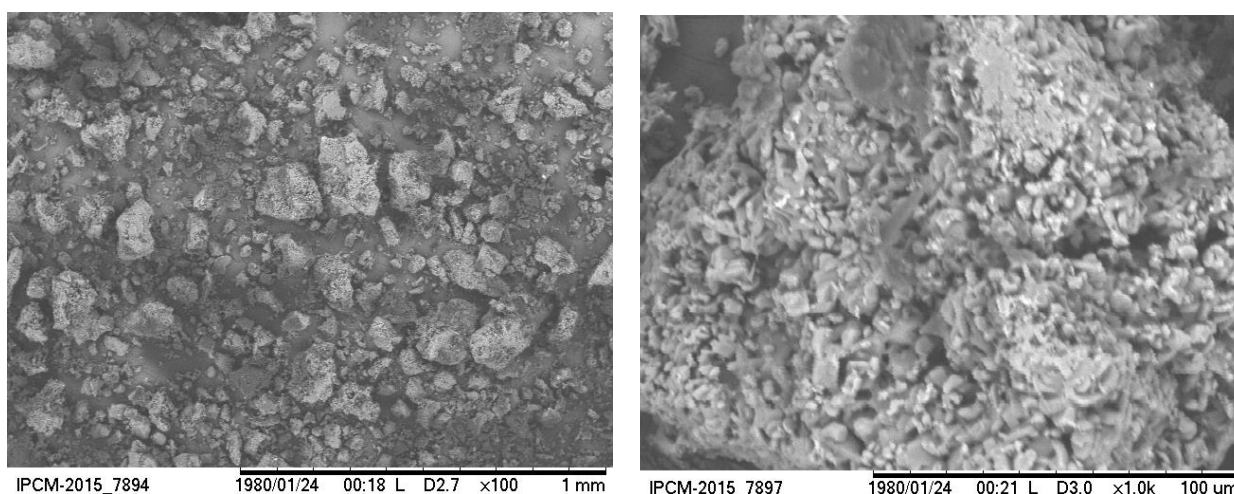
(b) Sinterizado a 800°C/4h



(c) Sinterizado a 900°C/2h



(d) Sinterizado a 900°C/4h



(e) Sinterizado a 900°C/7h

Na sinterização das amostras pode existir uma redução da energia livre de Gibbs na superfície dos grãos, sendo possível reduzir ou aumentar a porosidade em certas regiões das amostras. A superfície de uma partícula é constituída de alta concentração de defeitos estruturais e ligações rompidas, de modo que a energia livre nessa região é superior a arranjos em suas posições mais estáveis (CHIANG *et al.*, 1997).

Desta maneira, a variação da temperatura e/ou tempo de sinterização pode-se reduzir a energia livre da superfície das partículas de MBO através da redução da área de superfície ou com o aumento da porosidade em áreas maiores do grão (Figura 20 (c) e (d)). Neste processo de sinterização das amostras ocorre transporte de matéria (defeitos/impurezas) por difusão pela rede cristalina, esta transitividade dos elementos pode ser descrita pela teoria de discordâncias das partículas. A geometria das partículas apresenta curvaturas, a qual descrevem que a diferença de pressão entre essas regiões produz variações nas concentrações desses centros de defeitos (GALMARINI, 2011).

Com base nessa descrição, o que ocorre no MBO durante a sinterização é um gradiente de concentração de defeitos, os quais mudam em relação a taxa de transporte pela rede. Tal mudança será diretamente proporcional à temperatura e o tempo de sinterização em que as partículas estarão submetidas (GALMARINI, 2011). A estrutura do MBO é composta por cadeias tridimensionais de grupos aniônicos (Figura 2) de BO_3^{3-} e/ou BO_4^{4-} , que durante o processo de irradiação e leitura atuam

como possíveis centros de vacâncias de ânions ou cátions (armadilhas de elétrons ou buracos) (PORWAL *et al.*, 2005). Portanto, com a relação de temperatura e tempo de sinterização do MBO pode ocorrer a difusão destes grupos através da estrutura cristalina, o que implica diretamente no aumento de vacâncias de cátions/ânions na rede e da probabilidade de captura de cargas durante o processo de irradiação.

Yukihara e colaboradores (2013), apontam que uma temperatura de sinterização mais elevada provoca aumento na sensibilidade e conseqüentemente um aumento da resposta luminescente de compostos do tipo: $Y_3Al_5O_{12}$ e MgO. Assim, diante do exposto das análises de MEV, DRX e o diagrama de fase do material tem-se que a temperatura de 900 °C é a que melhor se apresenta para a sinterização do MBO. Contudo, o objetivo dessa caracterização é identificar qual melhor relação do tempo e temperatura de sinterização quanto a resposta luminescente do material.

4.2 ESTUDO DA RESPOSTA LUMINESCENTE

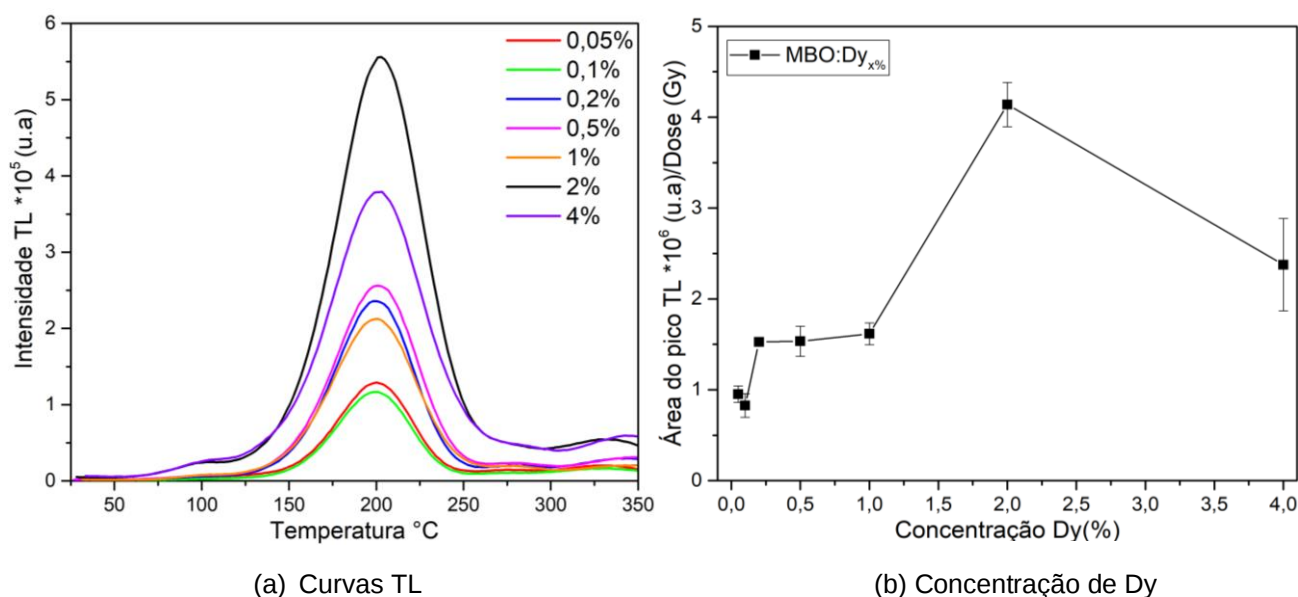
4.2.1 Concentração de Disprósio e Lítio

A Figura 21 apresenta a resposta TL do MBO com diferentes concentrações de Dy após a irradiação de 4,25 Gy (^{90}Sr). A Figura 21 (a), mostra as curvas de intensidade TL do MBO:Dy_x%. É possível observar um único pico TL, centrado em ~200 °C. É possível observar que o material dopado com 2% de Dy apresenta maior sensibilidade quando comparado com os compostos produzidos com as outras concentrações de Dy.

A Figura 21 (b) apresenta quantitativamente o efeito da concentração de Dy no MBO, em termos da área sob o pico TL. Corroborando que o material produzido com 2% de Dy apresenta maior sensibilidade TL em comparação com as outras concentrações. Em tais medidas, a temperatura de sinterização foi de 900 °C/4h e foram utilizadas 5 (cinco) pastilhas do composto, a leitora utilizada foi a TL/OSL

LexsygSmart com uma taxa de aquecimento de 2 °C/s. Não houve qualquer tratamento térmico (*pre-heat*) anterior a leitura.

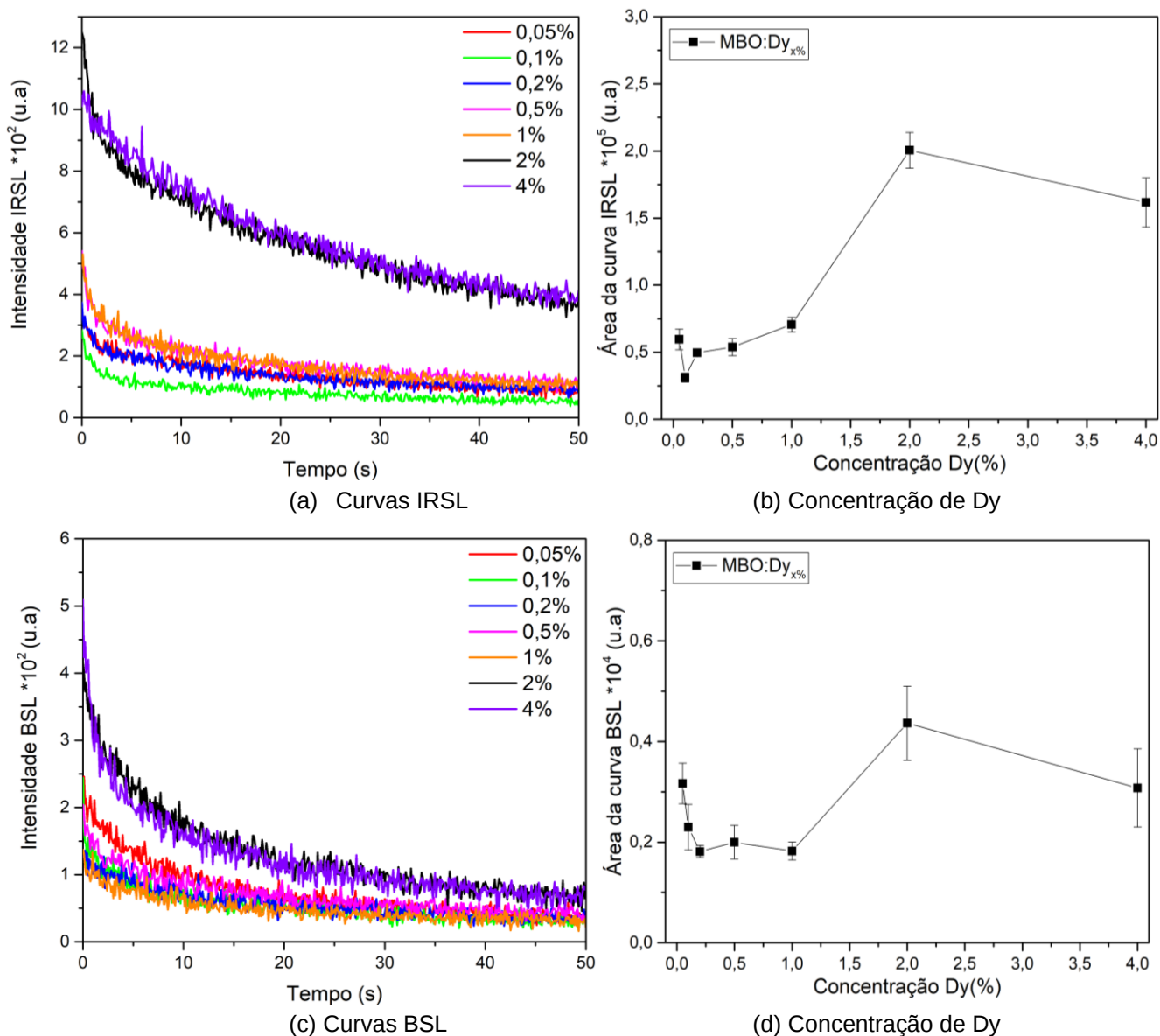
Figura 21 – (a) Curvas de intensidade TL do MBO dopado com diferentes concentrações (%) de Dy; (b) Área sob o pico TL das respectivas amostras com diferentes concentrações (%) de Dy.



Nesta direção, também foi analisada a resposta OSL (IRSL e BSL) do MBO:Dy_{x%} em referência à concentração do Dy como dopante. A Figura 22 (a) mostra as curvas de intensidade IRSL do MBO:Dy_{x%}. É possível observar que o material dopado com 2% de Dy apresenta maior intensidade em função das outras concentrações de Dy, porém, não há uma variação significativa em comparação com material dopando com 4% de Dy. Este fato também é observado nas curvas de intensidade BSL do material (Figura 22 (c)).

Para obtenção destas curvas o material foi irradiado com uma dose de 4,25 Gy de radiação beta de Sr-90; foram utilizadas 5 (cinco) pastilhas de MBO:Dy_{x%}; a leitora utilizada foi a TL/OSL LexsygSmart.

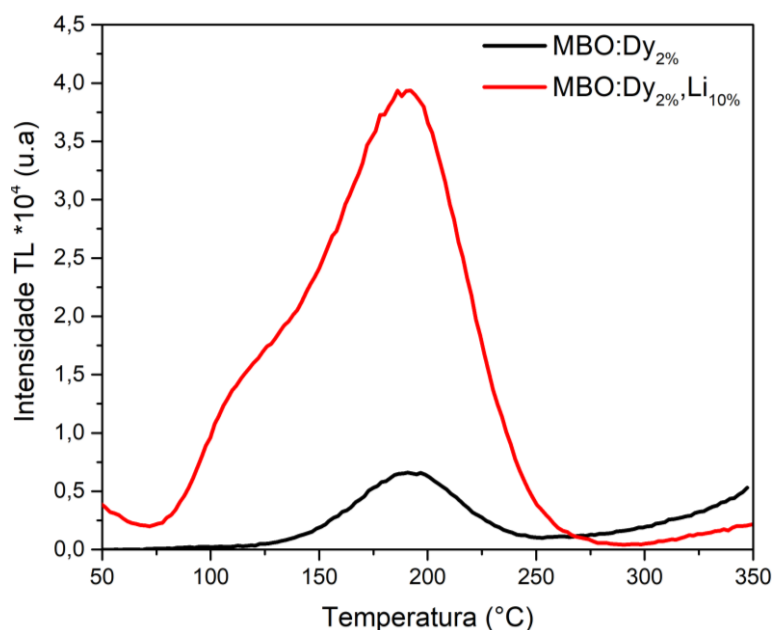
Figura 22 - (a) e (c) Curvas de intensidade OSL do MBO dopado com diferentes concentrações (%) de Dy; (b) e (d) Área sob a curva OSL das respectivas amostras com diferentes concentrações (%) de Dy.



Nestas condições, as respostas OSL (BSL e IRSL) do MBO:Dy_{2%} em relação à dose de radiação ionizante mostram-se pouco promissoras quando comparadas com a resposta TL do material. Por esta razão, diversos pesquisadores (PORWAL *et al.*, 2005; SOUZA *et al.*, 2013; DOULL, *et al.*, 2014; YUKIHARA *et al.*, 2017) estudaram a introdução de um compensador de cargas no composto, por exemplo: Sódio (Na) ou Lítio (Li).

Neste seguimento, segundo Yukihiro e Doull (2014) foi escolhido o Li como compensador de cargas do MBO:Dy_{2%}. No primeiro momento foi incorporado 10% de Li como codopante, MBO:Dy_{2%},Li_{10%} (Figura 23). Entretanto, em relação ao pico TL em ~200 °C, houve um alargamento deste em comparação ao composto dopado apenas com Dy (MBO:Dy_{2%}). Lochab e colaboradores (2007), descreveram que o Dy⁺³ (1,027Å) pode apenas ser incorporado na estrutura cristalina de forma intersticial no MBO nas vizinhanças do B⁺² e Mg⁺² (0,85 Å e 0,86 Å; respectivamente). Pelo fato do Li⁺ possuir raio iônico de 0,76 Å pode, por sua vez, ser incorporado de forma substitucional ao se ligar ao Dy⁺³, propiciando maior distorção na estrutura cristalina e consequentemente aumentando os centros de aprisionamento de elétrons, o que ocasiona maior intensidade TL do material em relação ao MBO:Dy.

Figura 23 – Curva de intensidade TL do MBO dopado com Dy_{2%} e codopado com Li_{10%} em comparação com MBO dopado com Dy_{2%}.



Para estas curvas, Figura 23, os materiais foram irradiados com uma dose de 85 mGy de radiação beta de ⁹⁰Sr/Y, pois o MBO:Dy,Li apresentou maior sensibilidade que o MBO:Dy; a leitura realizada na LexsygSmart com taxa de aquecimento de 2 °C/s, sem qualquer tratamento térmico (*pre-heat*) anterior a leitura. Nesta figura é possível observar que a curva de intensidade TL do MBO:Dy_{2%},Li_{10%} apresenta um pico na faixa da temperatura de ~120 °C, o que não é de interesse para o estudo da

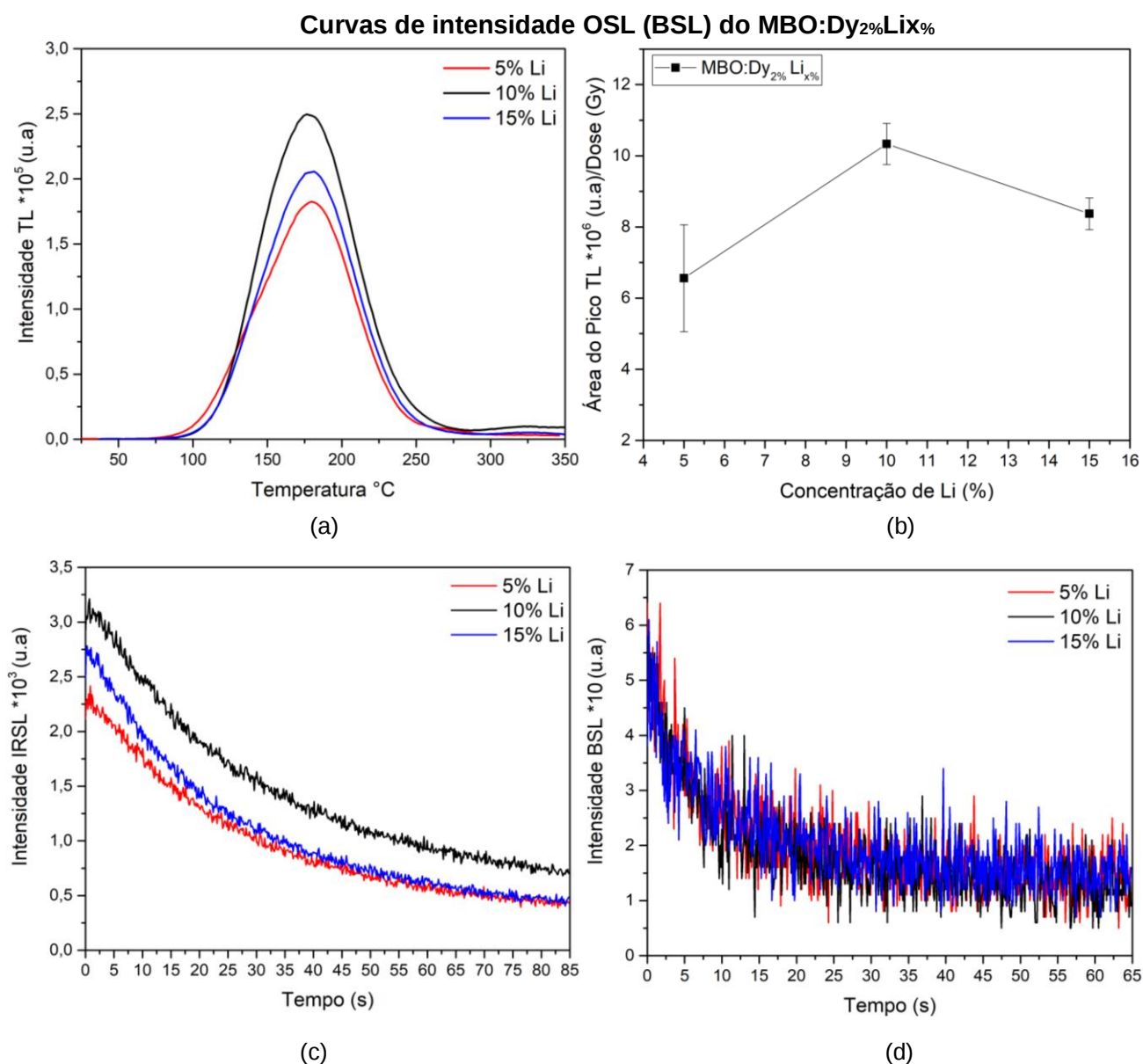
dosimetria TL. Desta forma, é necessário um estudo do um *pre-heat* para eliminar os picos instáveis. Os resultados desse estudo são apresentados na sessão 4.3.1.

Na Figura 24 (a) tem-se as curvas de intensidade TL do MBO:Dy_{2%}Li_{x%}, as quais mostram que o composto codopado com 10% de Li apresenta maior sensibilidade TL em relação dos compostos produzidos com outras concentrações de lítio. Na Figura 24 (b) tem-se o estudo quantitativo da resposta TL em função da concentração de Li no composto, onde foi analisada a relação da área sob a curva TL, mostrando que o MBO:Dy_{2%}Li_{10%} apresenta, assim, maior sensibilidade TL em relação às outras concentrações de Li. Para todas as amostras utilizadas para as medidas TL foi realizado um *pre-heat* de 80 °C/10seg no próprio equipamento. As amostras foram irradiadas com uma dose de 850 mGy com a fonte beta de ⁹⁰Sr/Y presente na leitora LexsygSmart.

Tendo como base a mesma metodologia do estudo da concentração do Li na resposta TL no MBO, foi realizada uma análise da resposta OSL do MBO:Dy_{2%} com diferentes concentrações de Li (Figuras 24 (c) e (d)). Na figura 24 (c), resposta IRSL, é possível identificar uma diferença na resposta quanto à variação da concentração do Li; contudo, nas mesmas condições anteriores quanto à variação de concentração de Li no material não foi possível identificar mudança significativa nas curvas da resposta BSL Figura 24 (d). Para as medidas OSL não foi realizado *pre-heat* nas amostras.

A intensidade das respostas OSL (IRSL e BSL) em função da dose de radiação ionizante aplicada ao MBO:Dy_{2%}Li_{10%} igualmente ao MBO:Dy_{2%} mostraram baixa intensidade tanto para concentrações (%) menores quantos as concentrações maiores quando comparada à respectiva resposta TL, e, por conseguinte, quando avaliadas em relação a mesma dose de radiação ionizante. Não foi observado uma resposta do material para a resposta IRSL, corroborando com o que fora discutido na resposta OSL do MBO:Dy_{2%}. A partir da análise da concentrações de dopantes e codopantes na matriz do MBO, os dois materiais que serão trabalhados são: MBO:Dy_{2%} e MBO:Dy_{2%}Li_{10%}. Nestas próximas etapas serão discutidos o efeito dos dopantes na resposta luminescente do MBO, sendo adicionado a estas respostas o MBO não dopado para comparação.

Figura 24 – (a) Curvas de intensidade TL do MBO:Dy_{2%} codopado com diferentes concentrações (%) de Li; (b) Área sob o pico TL das respectivas amostras com diferentes concentrações (%) de Li. (c) Curvas de intensidade OSL (IRSL) do MBO:Dy_{2%}Li_{x%}; (d)



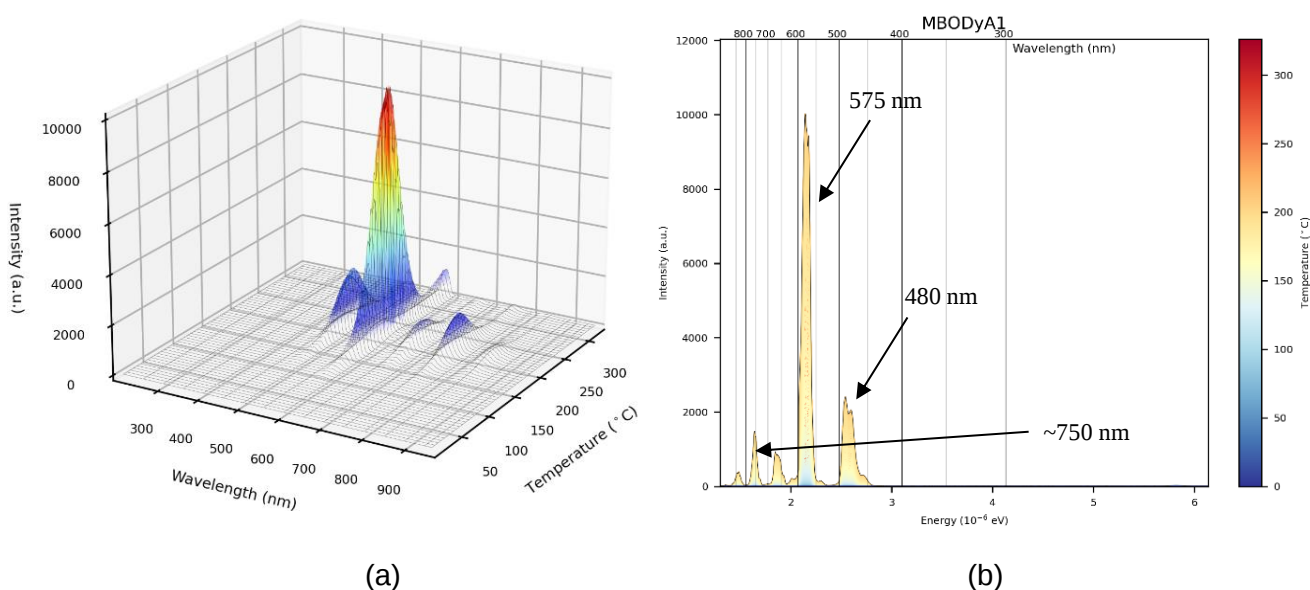
4.2.2 Espectro de Emissão TL do MBO

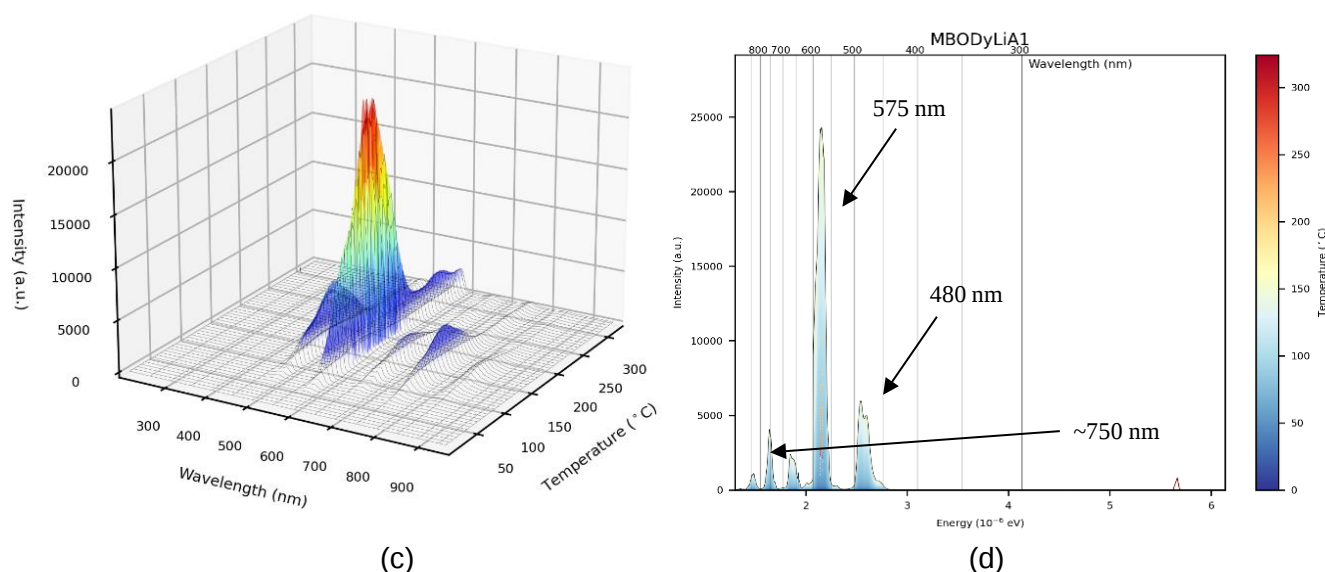
As medidas de espectro de emissão TL, além de apresentar a temperatura de emissão do pico TL, trazem os comprimentos de ondas em que ocorrem estas emissões. As características destas curvas TL podem ser vistas no espectro de emissão TL, apresentados nas formas de 3D e 2D, respectivamente, os quais

relacionam temperatura ($^{\circ}\text{C}$) *versus* Intensidade TL *versus* comprimento de onda (nm), Figura 25. Para tais medidas foram utilizados os compostos MBO:Dy e MBO:Dy,Li, estes foram irradiados com dose de 7 kGy de ^{60}Co e não foi realizado *pre-heat*.

As Figuras 25 (a) e (b) apresentam os espectros de emissão TL do MBO:Dy. O gráfico em 3D, figura 25 (a), mostra que o principal pico TL do composto aparece em $\sim 250^{\circ}\text{C}$ e na mesma temperatura mais dois picos com intensidades menores e comprimentos de ondas distintos. Para estes picos TL existem emissões relacionadas centradas em 480 nm, 575 nm e ~ 750 nm (Figura 25 (b)), o que corrobora com os mesmos comprimentos de ondas observado por Lochab e colaboradores (2007). Estes mesmos autores atribuem essas transições ao disprósio trivalente (Dy^{3+}), o qual possui transições 4f - 4f ($^4\text{F}_{9/2} - ^6\text{H}_{15/2}$ e $^4\text{F}_{9/2} - ^6\text{H}_{13/2}$, respectivamente para 480 nm e 575 nm). As Figuras 25 (c) e (d) mostram os espectros do MBO:Dy,Li; nos quais também são observadas as mesmas transições, contudo, com maior intensidade TL, e centradas nos mesmos comprimentos de onda. Existem dois picos de pequena intensidade entre 600 e 800 nm que estão sobrepostos durante a resposta TL, no entanto, podem estar associados à resposta OSL do material.

Figura 25 – Espectros de emissão TL das amostras em pastilhas do (a) e (b) MBO:Dy_{2%} (c) e (d) MBO:Dy_{2%},Li_{10%}.





As transições responsáveis por essas emissões TL também podem estar associadas ao papel do Dy^{3+} intersticial aos íons de Mg^{2+} e B^{2+} na matriz, distorcendo a ortogonalidade da estrutura do próprio cristal. Todavia, a concentração de Dy como dopante pode não modificar significativamente a estrutura ortogonal do cristal, este fato é observado quanto ao formato da curva TL e a existência de um único pico TL.

Durante o processo de irradiação das amostras, os elétrons ao serem arrancados podem ficar aprisionados próximos a região, centros, dos íons de B^{2+} . Esses elétrons podem vir de íons de oxigênio adjacentes ($(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$, O^- , O^{3-} , B^{2+}) (LOCHAB *et al.*, 2007) o que explica a emissão TL do MBO:Puro. Para o MBO:Dy, durante as leituras, as emissões resultantes das recombinações desses elétrons em seus respectivos centros podem excitar os íons Dy^{3+} , proporcionando uma curva TL com maior intensidade (Figura 25 (c)). O pico TL na curva do MBO:Dy pode estar surgindo das armadilhas próximas da vizinhança dos sítios de B^{2+} e/ou Mg^{2+} . No entanto, é extremamente especulativo atribuir o pico TL a essas armadilhas formadas por distorções intersticiais provenientes da incorporação do Dy na estrutura próximo dos íons de B e Mg.

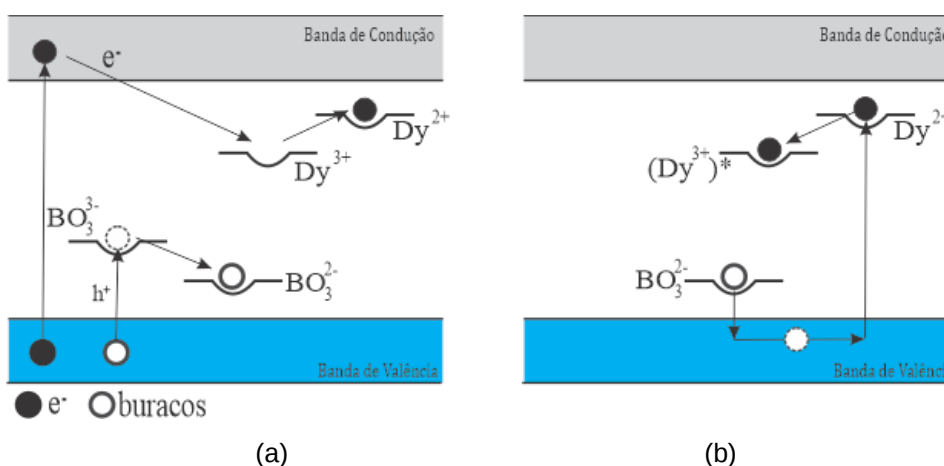
Os elétrons, durante o processo de aquecimento na medida TL, são liberados das armadilhas de BO_3^{4-} , e se recombinam com os centros Dy^{3+} , formam estados excitados do $(\text{Dy}^{2+})^*$, retornam ao seu estado fundamental emitindo fótons de luz

($\text{Dy}^{3+} + e^- \rightarrow (\text{Dy}^{2+})^* \rightarrow \text{Dy}^{2+} + h\nu$), de modo que, estes centros atuam como centro de recombinação durante a resposta TL do cristal. Estas emissões são típicas a comprimentos de ondas das transições eletrônicas do Dy^{2+} . A Figura 26 apresenta um esquema ilustrativo do mecanismo de captura e recombinação de cargas que dá origem às emissões TL do MBO.

Para Bos e colaboradores (2011), o Dy^{3+} atua como centros de recombinação na matriz do MBO:Dy dando origem ao pico TL em $\sim 250^\circ\text{C}$. Contudo, no processo de irradiação dos compostos, os grupos aniônicos BO_3^{3-} atuam como armadilhas de buracos ($\text{BO}_3^{3-} + h^+ \rightarrow \text{BO}_3^{2-}$) e seus estados trivalentes (Dy^{3+}) atuarão como armadilhas para os elétrons, formando os estados divalentes dos íons Dy^{2+} ($\text{Dy}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Dy}^{2+}$), como mostra na Figura 26 (a).

A análise dos espectros TL (Figura 25), em conjunto com a análise do mecanismo associado a emissão TL (Figura 26), confirmam os centros de recombinação; os centros divalentes de Dy^{2+} formam, assim, os estados excitados dos (Dy^{3+})*, os quais retornam ao seu estado fundamental emitindo fótons ($\text{Dy}^{2+} + h^+ \rightarrow (\text{Dy}^{3+})^*$) Figura 26 (b), com comprimentos de onda típicos destas transições eletrônicas dos Dy^{3+} .

Figura 26 – Mecanismo associado à emissão TL do MBO:Dy.



(a) Durante a irradiação, elétrons e buracos são liberados na rede cristalina do MBO, e capturados pelos sítios do Dy^{3+} e BO_3^{3-} , respectivamente. (b) Durante o estímulo, os buracos são liberados dos centros BO_3^{2-} , e se recombinam nos sítios do Dy^{2+} , que retornam ao estado excitado do $(\text{Dy}^{3+})^*$ e o processo de relaxação até o estado fundamental é responsável pelas emissões do Dy^{3+} .

(Adaptado de Yukihiro et al., 2014).

O modelo que busca descrever esse fenômeno traz uma possibilidade para elucidar a resposta TL do composto MBO:Dy. Assim, é necessária uma validação deste modelo experimentalmente através de técnicas complementares, como a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), por exemplo. Esse modelo é uma adaptação do exposto por Yukirara e colaboradores (2014), na elucidação do fenômeno TL para os tetraboratos produzidos através de síntese por combustão.

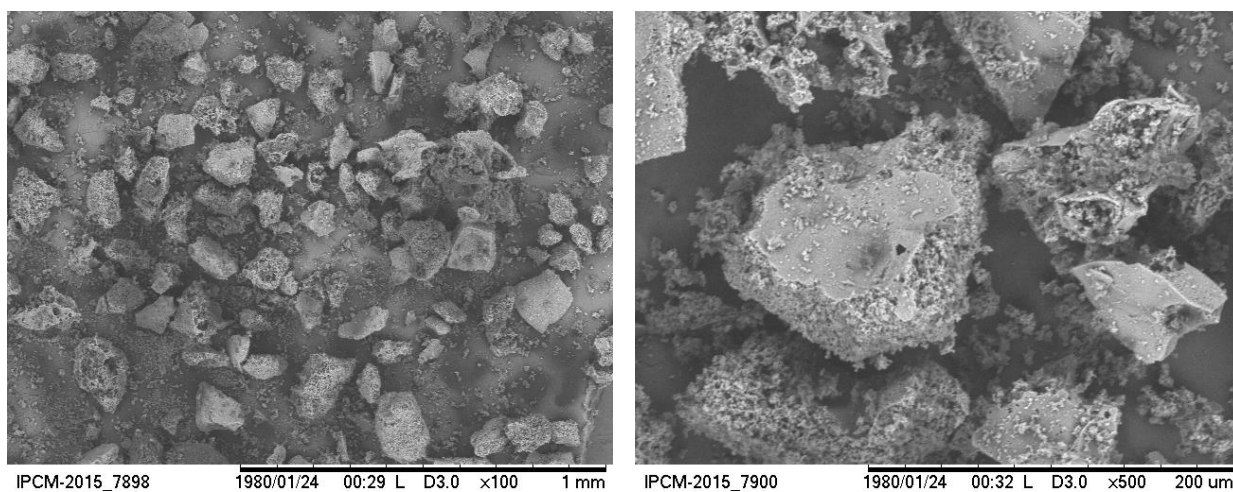
Como discutido anteriormente, a incorporação do Li na estrutura cristalina (MBO:Dy,Li) como compensador de cargas ocasiona o surgimento de um pico TL em aproximadamente $\sim 120^\circ\text{C}$ e com comprimento de 550 nm Figura 25 (c); no entanto, proporciona um aumento da sensibilidade do material em relação ao MBO:Dy. Esta sensibilidade, capacidade de aprisionamento de cargas nas armadilhas, pode estar relacionada com uma distorção da estrutura cristalina do composto, ocasionando um aumento da capacidade de armazenamento de elétrons próximos das vizinhanças, já existente, devido a presença do Dy na estrutura do cristal. É possível observar isso nas medidas de espectro de emissão TL (Figuras (b) e (d)), quando mesmo ao adicionar o Dy e posteriormente o Li no MBO:Dy não há uma variação quanto as linhas de emissão do comprimento de onda, e por conseguinte, não há o surgimento de outras linhas no espectro de emissão TL, variando apenas a intensidade da resposta TL.

4.2.3 Análise das respostas de MEV e DRX do MBO em função do dopante e codopante

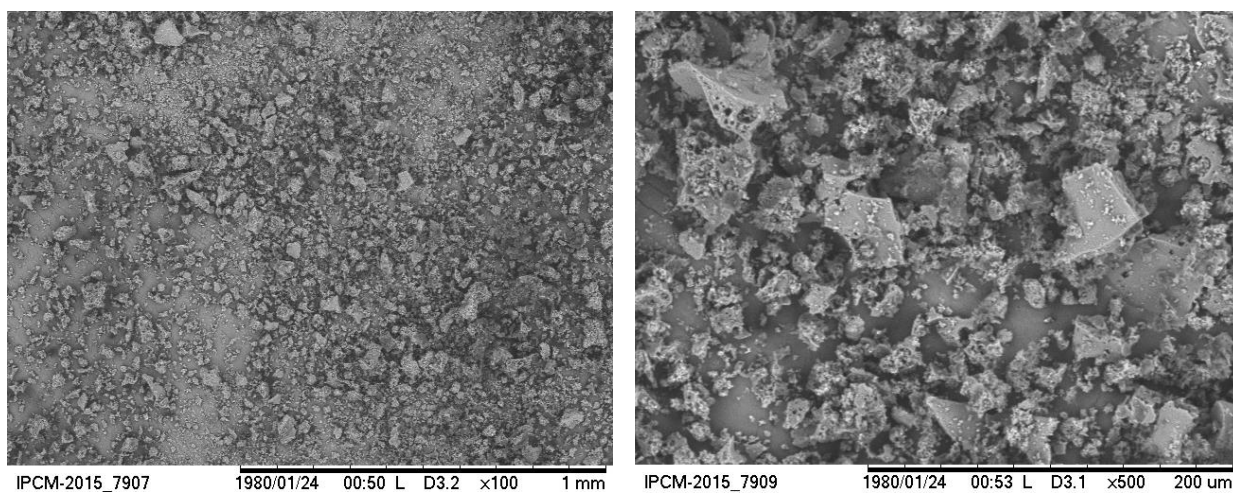
Como apresentado anteriormente, a introdução do lítio na matriz altera a quantidade de picos da curva de intensidade TL do composto, ou seja, o Li proporciona distorções na estrutura cristalina próximo da vizinhança dos centros de armadilha e/ou defeito. Observa-se nas medidas de MEV do MBO:Dy,Li que ocorre um aumento da porosidade no material em relação ao material apenas dopado com Dy, o que pode ser um indicativo de que com o compensador de cargas (Li) ocorra melhor difusão dos defeitos na estrutura. A Figura 27 apresenta o MEV do MBO:Puro,

MBO:Dy e MBO:Dy,Li. Para estas medidas todas as amostras de MBO foram produzidas por combustão e sinterizadas a 900 °C/4h. Contudo, existem mudanças significativas quanto às características morfológicas apresentadas nas amostras de MBO:Puro, MBO:Dy e MBO:Dy,Li; Figuras 27 (a), (b) e (c), respectivamente.

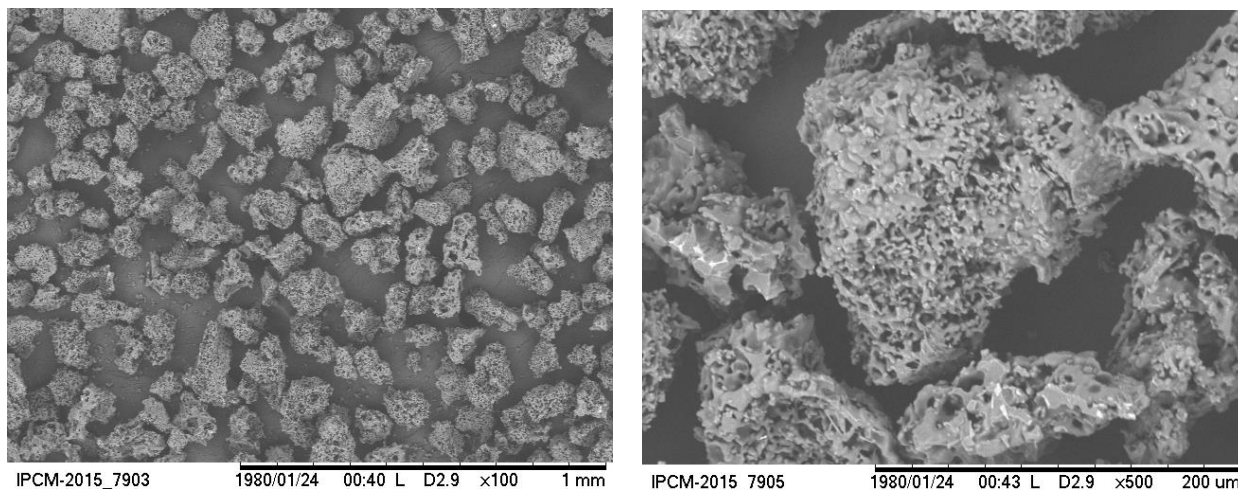
Figura 27 – Micrografias das amostras de MBO:Puro, MBO:Dy_{2%} e MBO:Dy_{2%}Li_{10%}.



(a) MBO:Puro



(b) MBO:Dy_{2%}

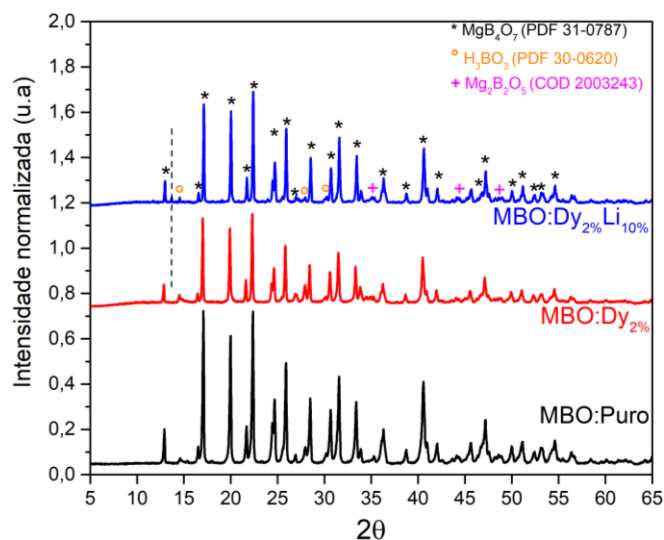
(c) MBO:Dy_{2%},Li_{10%}

Nestas condições, a incorporação do dopante Dy e posteriormente a incorporação do Li no composto, aumenta a porosidade do composto em relação ao puro e ao composto apenas dopado com Dy. Observa-se que todas as amostras de MBO apresentaram morfologia nitidamente irregular. Assim sendo, a incorporação do Li na estrutura além de deixar o material morfologicamente mais agregado, proporciona uma maior porosidade em relação aos outros compostos. Isto leva à redução da área da superfície “energia livre de Gibbs”, e, por conseguinte, a difusão do Dy e Li proporcionam maior sensibilidade do material. Isto reforça o que fora discutido anteriormente sobre o processo de sinterização.

Por se tratar da análises conjuntas dos compostos MBO:Puro, MBO:Dy e MBO:Dy,Li a Figura 28 apresenta o DRX dessas amostras as quais seguiram a mesma metodologia de produção das amostras descrita acima nas medidas de MEV. Desta forma, tem-se nos difratogramas que em todas as amostras formaram MBO. Entretanto, existe a possibilidade de que 10% de Li, melhor concentração do íon na estrutura, não seja incorporado como codopante em função da sua concentração. Portanto, em referência a resposta de DRX do MBO:Dy_{2%},Li_{10%}, no gráfico, ocorre o surgimento de uma única fase referente a um plano em $\sim 13,7^\circ$, que não é observado nas outras amostras. Contudo, um único pico não justifica o surgimento de uma nova fase.

Figura 28 – Padrão de DRX das amostras em pó do MBO:Puro, MBO:Dy^{2%} e

MBO:Dy^{2%},Li_{10%}.



A partir desses resultados, observa-se que:

(i) O Dy pode estar sendo incorporado na estrutura cristalina do material distorcendo os centros existentes referentes ao aprisionamento de elétrons, pois as linhas do espectro de emissão TL, em comprimento de onda (λ (nm)), não mudam Figura 25 (d); com a introdução do Li como compensador de cargas ocorre o surgimento de um pico TL (120 °C) na curva de intensidade TL do MBO:Dy,Li aumentando a sensibilidade deste, entretanto, não há variação das linhas do espectro de emissão TL Figura 25 (e).

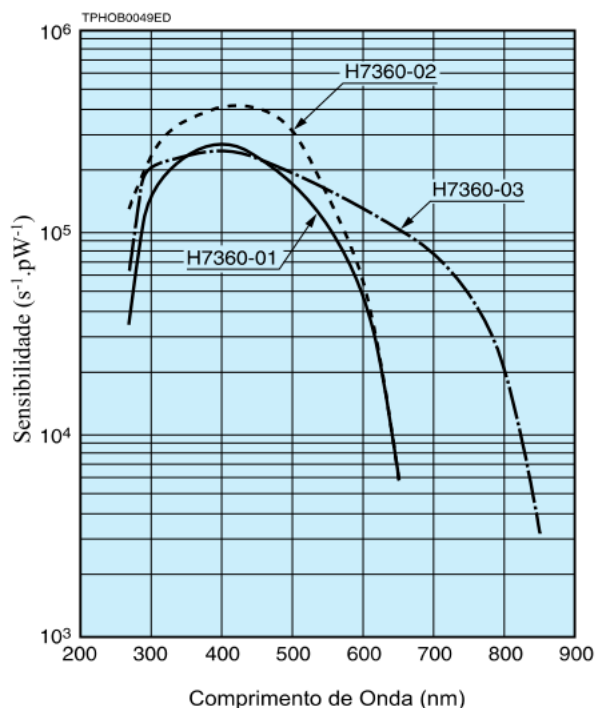
(ii) Existe uma maior porosidade do MBO:Dy,Li, (Figura 27 (c)) em relação ao MBO:Puro e MBO:Dy proporcionando maior transição de elétrons quando o material for exposto à radiação ionizante.

(iii) Com o surgimento de uma única fase referente ao plano em $\sim 13,7^\circ$ cristalográfico (Figura 28), pode-se indicar que existe uma distorção dos centros referentes à sensibilidade da resposta TL do MBO:Dy,Li em relação ao MBO:Dy.

4.2.4 Resposta TL e OSL

Os compostos MBO:Dy e MBO:Dy,Li apresentam-se bastante promissores quanto às respostas TL. No entanto, estes não apresentam uma resposta OSL satisfatória quando comparada com as suas respectivas respostas TL. Os comprimentos de onda que o MBO emite são centrados em 575 nm (verde) e 480 nm (azul), espectro de emissão TL, e estão dentro da faixa de eficiência da fotomultiplicadora. Desta forma, foi realizada uma análise direcionada das características do equipamento de leitura (fotomultiplicadora e filtros) quanto a resposta OSL dos materiais. O equipamento utilizado no trabalho é a LexsygSmart TL/OSL, que usa um tubo fotomultiplicador (PMT) da Hamamatsu H7360-02 cuja curva de eficiência é mostrada na Figura 29. A PMT do equipamento mostra sensibilidade para um intervalo de 300 nm a ~650 nm, onde deve ser eficiente para os comprimentos de onda emitidos pelo MBO.

Figura 29 - Curva de eficiência das fotomultiplicadoras modelo H7360-x de fabricação da Hamamatsu Photonics.

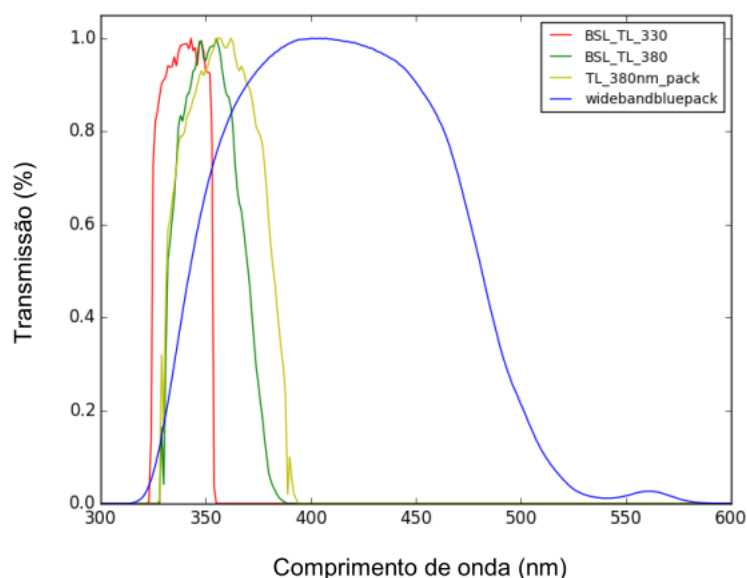


Fonte: Hamamatsu H7360 datasheet.

Disponível em: <http://www.hamamatsu.com/resources/pdf/etd/m-h7360e.pdf>

A Figura 30 apresenta as curvas de transmitância (%) das combinações de filtros ópticos de detecção utilizados no sistema LexsygSmart. Ele é composto de pacotes de filtros de detecção e são selecionados de acordo com as características de cada amostra, podendo ser utilizados separados e na forma de conjunto de filtros. A banda de transmissão deve estar devidamente definida para diminuir a espessura do filtro de detecção e, conseqüentemente, aumentar a transmitância da luminescência da amostra, por exemplo: o pacote BSL_TL_330 possui banda de detecção estreita e transmitância maior que 90% na região de interesse.

Figura 30 - Pacote de filtros ópticos de detecção da Lexsyg Smart



Fonte: LEXSYGSMART (2019).

Deste modo, tem-se que:

(i) o tubo fotomultiplicador da Hamamatsu H7360-02 possui maior sensibilidade de $\sim 2 \times 10^5$ (480 nm) a $\sim 8 \times 10^4$ (475 nm) e eficiência entre 300 nm a 650 nm o que está dentro da faixa de emissão do material;

(ii) os filtros do equipamento TL/OSL quando estimulados com BSL (~ 480 nm) cortam em 330 e 380 nm (faixa ultravioleta do espectro); quando estimulados com

IRSL (>700 nm), o filtro widebandblue – corta entre 320 e 550 nm (faixa que vai do ultravioleta até próximo do verde visível no espectro).

Portanto, baseado na literatura, medidas de RPL (Rádio Fotoluminescência) (YUKIHARA *et al.*, 2014), e nas respectivas medidas de espectro de emissão TL do MBO, este emite luz em dois comprimentos de onda distintos na faixa do azul (480 nm) e na faixa do verde (~ 575 nm). A melhor resposta do material para leitura IRSL em comparação com a leitura BSL é explicada a emissão do composto quando estimulado com infravermelho ocorrer distante do comprimento de onda de estimulação. Quando estimulado na faixa do azul o MBO emite no próprio azul e no verde, comprimentos de ondas bem próximos, ocorrendo que existem filtros na entrada da PMT para impedir a luz refletida.

A função deste filtro é impedir a luz refletida do led na faixa do azul, que por sua vez, também corta a emissão da amostra em 480 nm. Em consonância com a literatura a emissão em ~ 575 nm não poderia ser assim chamada, pois não seria OSL puro e sim estaria ocorrendo outros fenômenos (YUKIHARA e McKEEVER, 2011).

Para que a resposta do MBO seja considerada OSL o estímulo deve ocorrer em comprimento de onda maior que o comprimento de onda de emissão; por exemplo: estimular no infravermelho (>700 nm) e observar luminescência no verde (575 nm) e azul (480 nm), fato que vai de encontro ao estimular no azul e observar luminescência no verde.

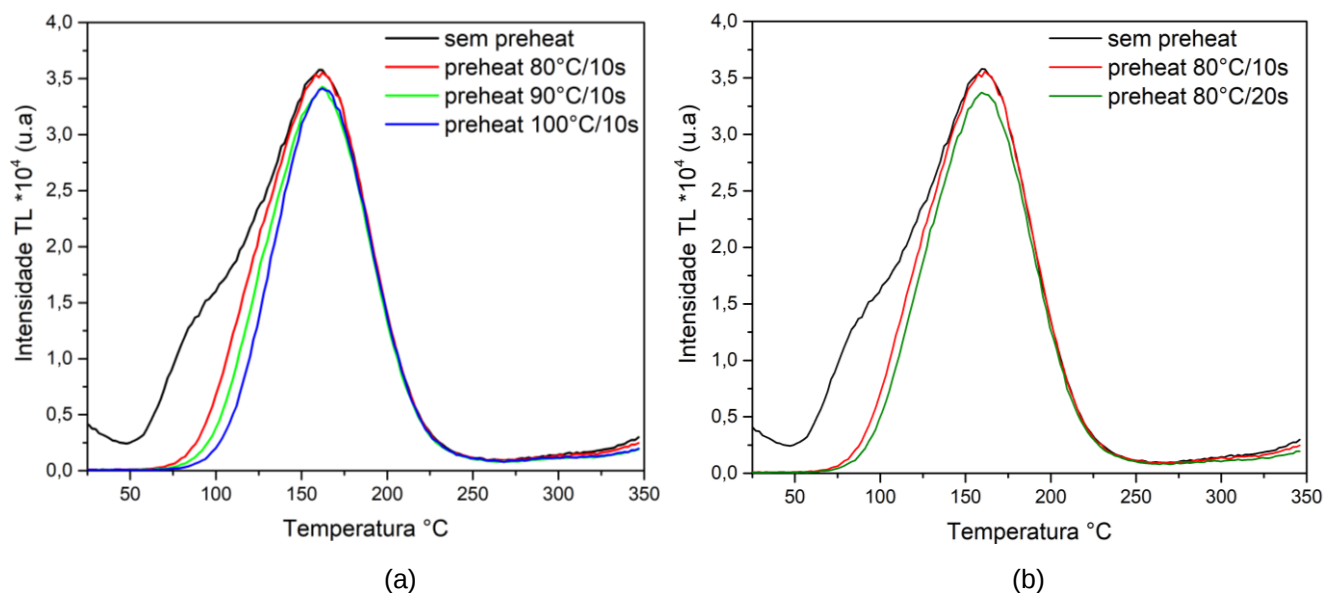
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOSIMETRICA

A fim de identificar possíveis aplicações do material para dosimetria das radiações ionizantes, nesta etapa serão realizados alguns estudos das caracterizações dosimétricas do MBO, como estudo do *pre-heat*, estudo do *fading*, reprodutibilidade e curva de resposta em função da dose (RxD).

4.3.1 Estudo do *pre-heat*

A fim de eliminar a contribuição do pico TL na faixa de 120 °C foi realizado uma análise para determinar a melhor temperatura de *pre-heat*, a ser realizada antes da leitura TL do material (Figura 31). Para este estudo foi empregada uma dose de 85 mGy de radiação beta. No primeiro momento, as leituras TL foram realizadas mantendo o tempo fixo e variando a temperatura; num segundo momento, tendo por base as primeiras medidas, fixou-se a temperatura em 80 °C e foi adicionado um tempo de 20s. A Figura 31 (a) apresenta uma medida da amostra sem *pre-heat* e as curvas TL de 3 amostras que foram realizados diferentes *pre-heat*, sendo que nesta etapa foi fixado um tempo de 10 s e empregado três temperaturas distintas de 80 °C, 90 °C e 100 °C. Na Figura 31 (b) foi mantido a temperatura em 80 °C e foi adicionado uma medida na qual a amostra foi tratada a 80 °C por 20 s.

Figura 31 – Curvas de intensidade TL do MBO:Dy,Li. (a) efeito da temperatura no estudo *pre-heat* e (b) efeito do tempo no estudo do *pre-heat*.



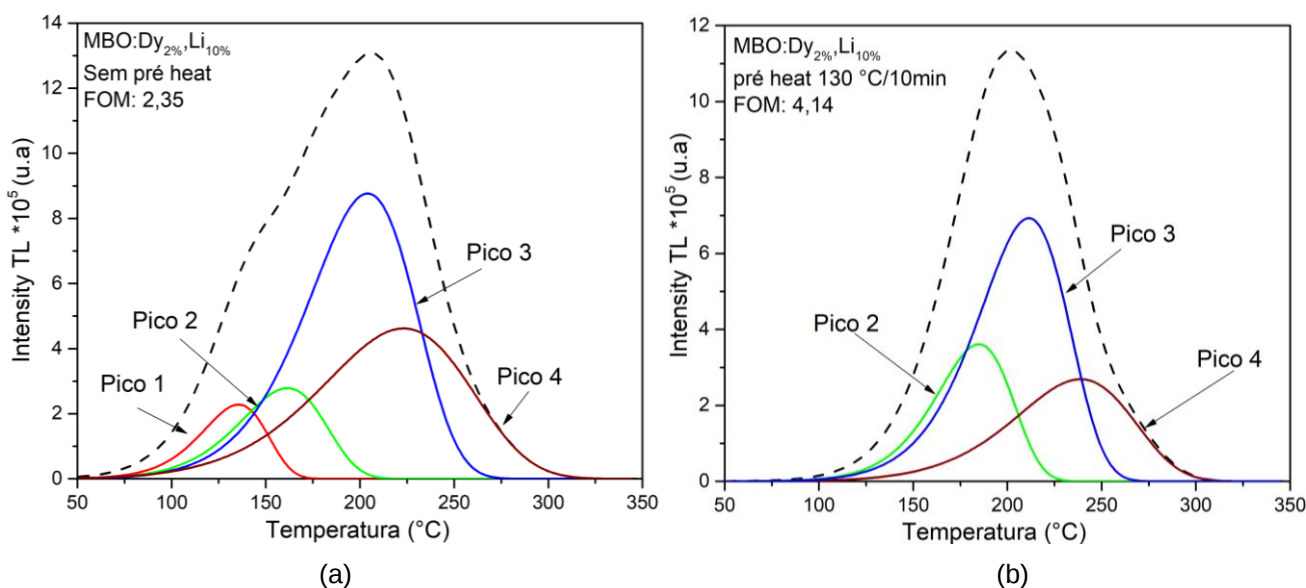
Os resultados mostram que com o *pre-heat* de 80 °C/10seg (curvas em vermelho em ambos os gráficos) não há uma variação da intensidade máxima da curva TL, quando comparada com a curva TL da amostra sem *pre-heat*, este sendo suficiente apenas para eliminar apenas o pico TL de baixa temperatura ~80°C. Para

as outras temperaturas (Figura 31 (a)) ou quando alterado o tempo mantendo-se a mesma temperatura (Figura 31 (b)), houve uma mudança quanto a intensidade máxima do pico TL da curva. Sendo, portanto 80 °C/10seg o *pre-heat* adequado para medidas TL do MBO:Dy,Li. Todas as leituras foram realizadas após a irradiação e *pre-heat*, respectivamente, no próprio equipamento.

Contudo, em outras etapas será utilizada a leitora Harshaw TLD™ Modelo 3500 a qual opera com uma taxa de aquecimento de 5 °C/s e um intervalo de temperatura de leitura de 50 °C a 350 °C. Sendo, neste equipamento, necessário realizar um *pre-heat* externo após a irradiação e anteriormente a leitura para o MBO:Dy,Li. Para MBO:Dy não será realizado *pre-heat* antes das respectivas leituras, pois existe apenas um pico TL.

Com intuito de identificar as possíveis contribuições de outros picos na resposta TL e de fato eliminar a contribuição do pico de baixa temperatura foi realizado uma deconvolução das curvas TL do MBO:Dy,Li utilizando o *GlowFit* (GlowFit: the TL glow-curves deconvolution software), Figura 32.

Figura 32 – Deconvolução das curvas de intensidade TL do MBO:Dy,Li.



Na Figura 32 (a) tem-se a deconvolução do MBO:Dy,Li sem *pre-heat*, com isto, temos pelo ou menos 4 picos TL formando a curva principal. Analisando estas curvas,

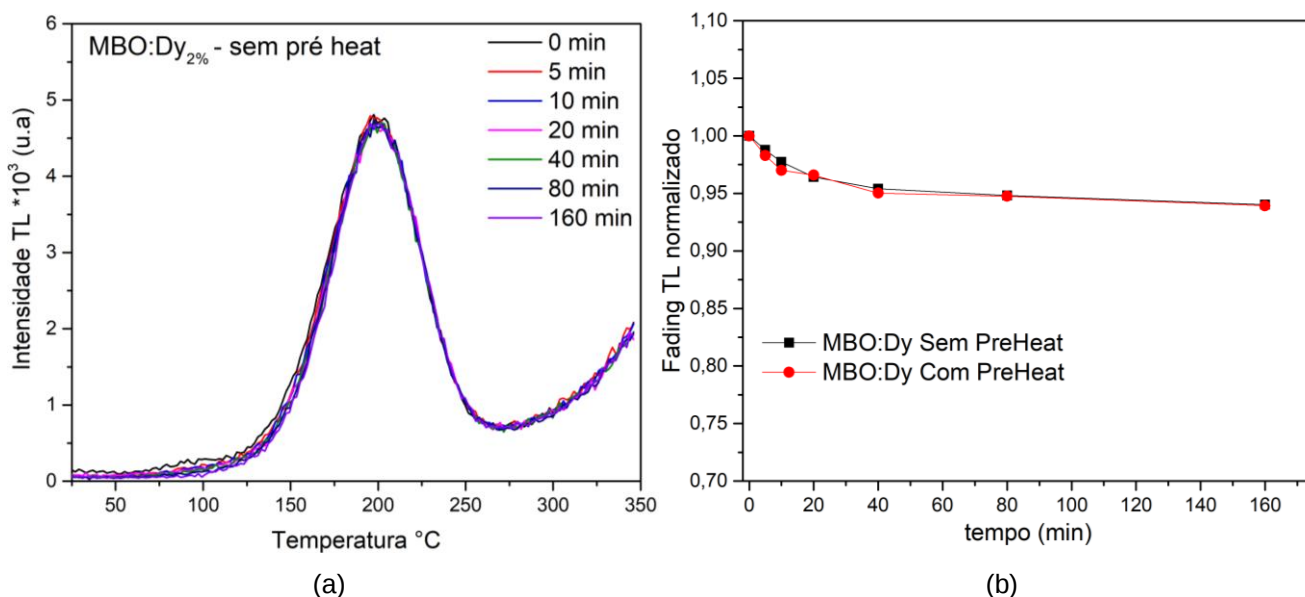
observa-se que o 1º pico TL centrado em aproximadamente 130 °C, que por sua vez contribui para a largura do pico original da curva TL, como discutido anteriormente. Assim, foi realizado um tratamento térmico, *pre-heat*, a 130 °C/10min em um forno externo tipo mufla. Na Figura 32 (b) tem-se a curva TL do MBO:Dy,Li após o *pre-heat* de 130 °C/10min. Nesta é possível observar que houve além da eliminação do pico 1, que contribuía para o alargamento da curva TL, uma redução significativa na intensidade máxima da curva TL. Para tal estudo do *pre-heat* será utilizado estas duas metodologias, quanto as leituras na LexsygSmart ou na Harshaw TLD™ Modelo 3500.

4.3.2 *Fading*

Para a avaliação do *fading* na resposta luminescente do material foi preparado um conjunto de 16 amostras, sendo 8 amostras de MBO:Dy e 8 amostras de MBO:Dy,Li que foram irradiadas com uma dose de 85 mGy de radiação beta. Ao término da irradiação, duas amostras foram retiradas e efetuadas as leituras TL. As demais amostras foram lidas em diferentes tempos e mantendo-se os mesmos parâmetros.

A Figura 33 apresenta a variação da resposta do sinal TL das amostras de MBO:Dy em função do tempo entre a irradiação e a leitura. Estas medidas de *fading* foram realizadas entre os tempos de 0 a 160 minutos, em que todas as irradiações e leituras das amostras ocorreram dentro do equipamento. Desta maneira, tem-se a vantagem de evitar variações devido ao manuseio da amostra ou devido à alteração na posição de medida. Na Figura 33 (a) as medidas foram realizadas em amostra sem *pre-heat*. A Figura 33 (b) sumariza a relação da perda do sinal TL em função do tempo após irradiação, desvanecimento. Nestas é possível observar que não há mudança significativa quanto às amostras com *pre-heat* de 80 °C/10s ou sem *pre-heat*. As amostras de MBO:Dy, mostraram um desvanecimento da resposta TL < 6% com 160 min entre o tempo de irradiação e leitura.

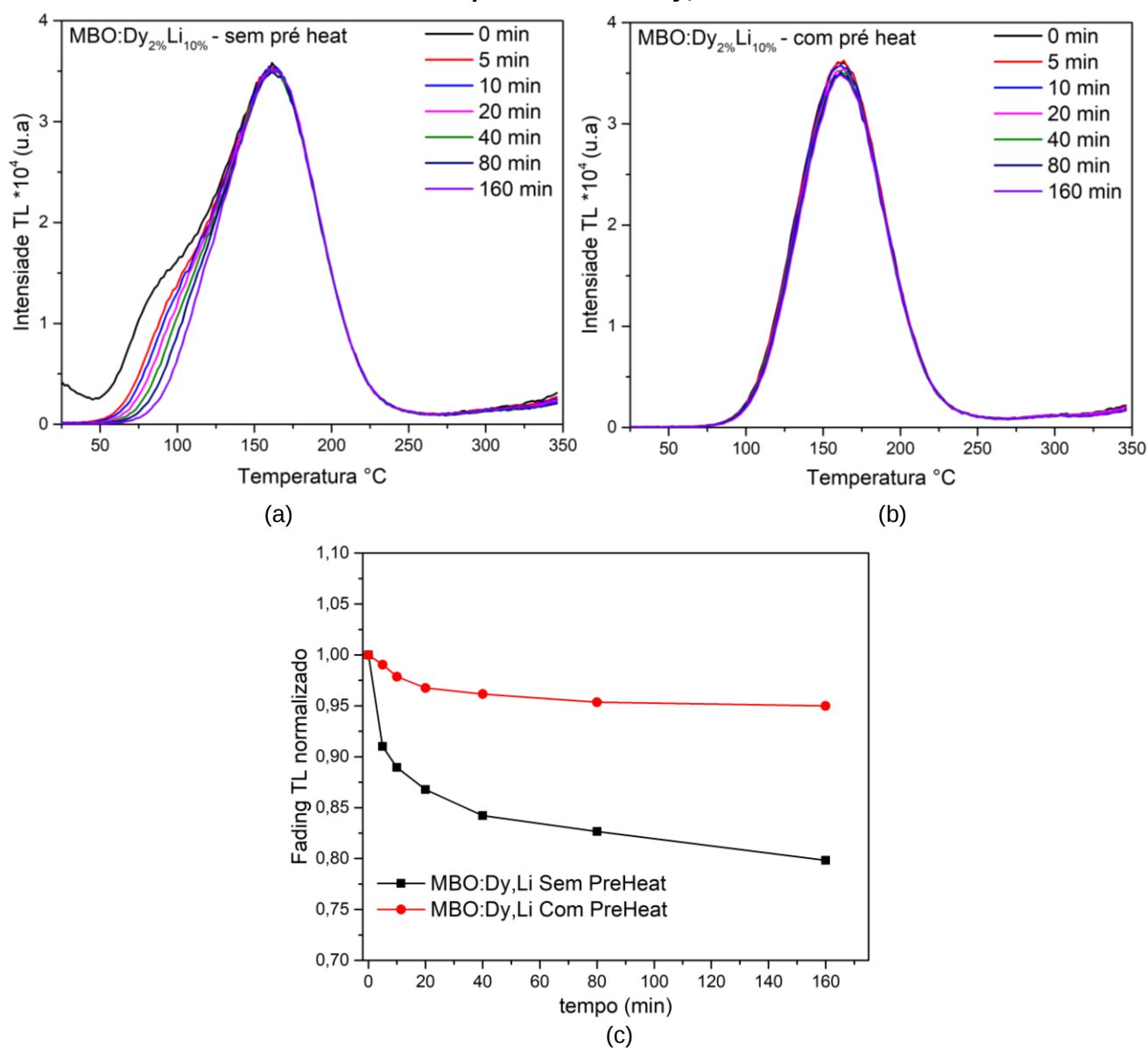
Figura 33 – (a) curvas de intensidade TL do MBO: – *Fading*; (b) *Fading* TL da resposta do MBO:Dy.



A Figura 34 apresenta o *fading* do sinal TL das amostras de MBO:Dy,Li em função do tempo entre a irradiação e a leitura. Este *fading* também foi realizado entre os tempos de 0 a 160 minutos, seguindo a mesma metodologia descrita anteriormente para o MBO:Dy. Na figura 34 (a) as medidas foram realizadas sem *pre-heat* e na Figura 34 (b) foram realizadas com um *pre-heat* de 80 °C/10s. Nesta é possível observar que existe uma mudança significativa nas curvas de intensidade TL quando empregado o *pre-heat* nas amostras antes das medidas. A Figura 34 (c) sumariza a relação perda do sinal TL em função do tempo após irradiação, desvanecimento.

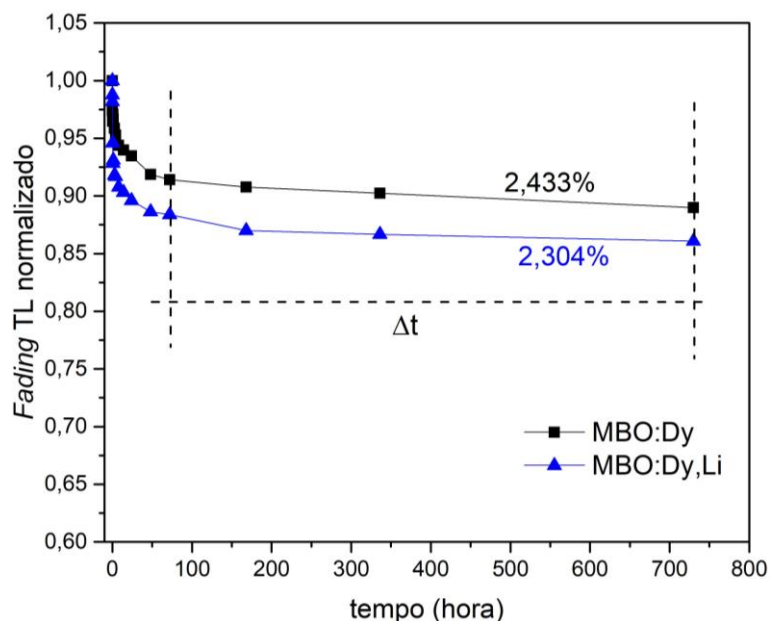
Desta forma, tem-se que as amostras de MBO:Dy,Li, apresentam um desvanecimento da resposta TL sem *pre-heat* > 80% com o tempo 160 min entre o tempo de irradiação e leitura. No entanto, ao realizar o *pre-heat* de 80 °C/10seg as mesmas pastilhas apresentaram um desvanecimento < 5%. Sendo, portanto, indicado a realização do *pre-heat* antes da leitura TL.

Figura 34 – (a) curvas de intensidade TL do MBO:Dy,Li sem *pre-heat* – *Fading*; (b) curvas de intensidade TL do MBO:Dy,Li com *pre-heat* – *Fading*; (c) *Fading* TL da resposta do MBO:Dy,Li.



Ainda nesta análise, a Figura 35 apresenta o *fading* da resposta TL das amostras de MBO:Dy e MBO:Dy,Li em função do tempo entre a irradiação e a leitura. Contudo, para estas leituras o tempo entre as irradiações e leituras foi de 0 a 730 horas (1 mês).

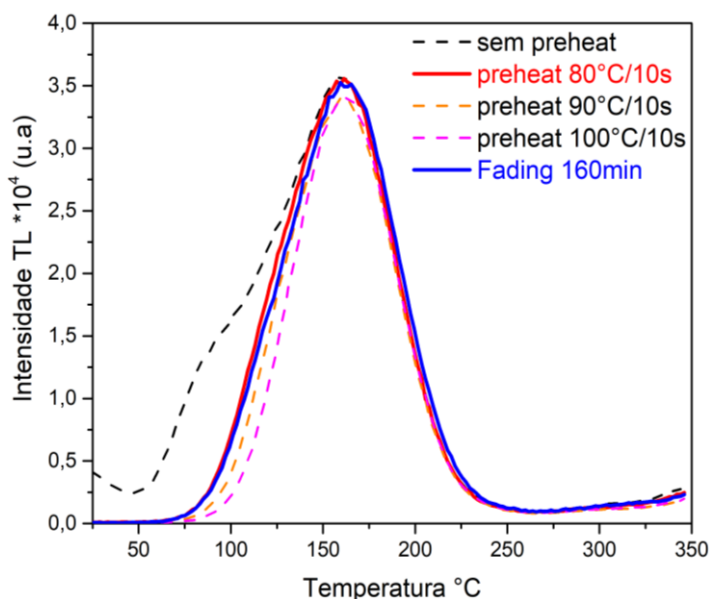
Figura 35 – *Fading* TL da resposta do MBO:Dy e MBO:Dy,Li.



Tem-se que o MBO:Dy apresentou um desvanecimento de aproximadamente 2,433%, quando levando em consideração o Δt (Figura 35), onde há uma estabilidade da resposta TL em relação a resposta após a irradiação e leitura. Para o MBO:Dy,Li apresentou um desvanecimento de aproximadamente 2,304%, quando, também, levando em consideração o Δt descrito no gráfico acima. Os dosímetros tiveram suas respostas TL corrigidas pelos respectivos fatores de sensibilidade (FS). Os materiais apresentam-se bastante promissores quanto as respectivas respostas de *fading* TL.

A Figura 36 apresenta, nesse contexto, uma análise conjunta das curvas de intensidade TL quanto ao estudo do *fading* e o estudo do *pre-heat* do MBO:Dy,Li. Uma vez que o MBO:Dy não apresentou variação quanto à resposta TL com ou sem *pre-heat*. Neste gráfico infere-se que o *fading* na resposta TL da amostra após 160 min e a resposta TL da amostra tratada termicamente a 80 °C/10s apresentam qualitativamente a mesma curva de intensidade TL, as curvas em azul e vermelho estão sobrepostas. É indiferente no processo de leitura do material esperar aproximadamente 2 horas e 30 minutos ou fazer um preaquecimento de 80 °C/10s para obter a resposta TL. Estes estudos foram realizados no equipamento TL/OSL LexsygSmart e os materiais foram irradiados com uma dose de 85 mGy.

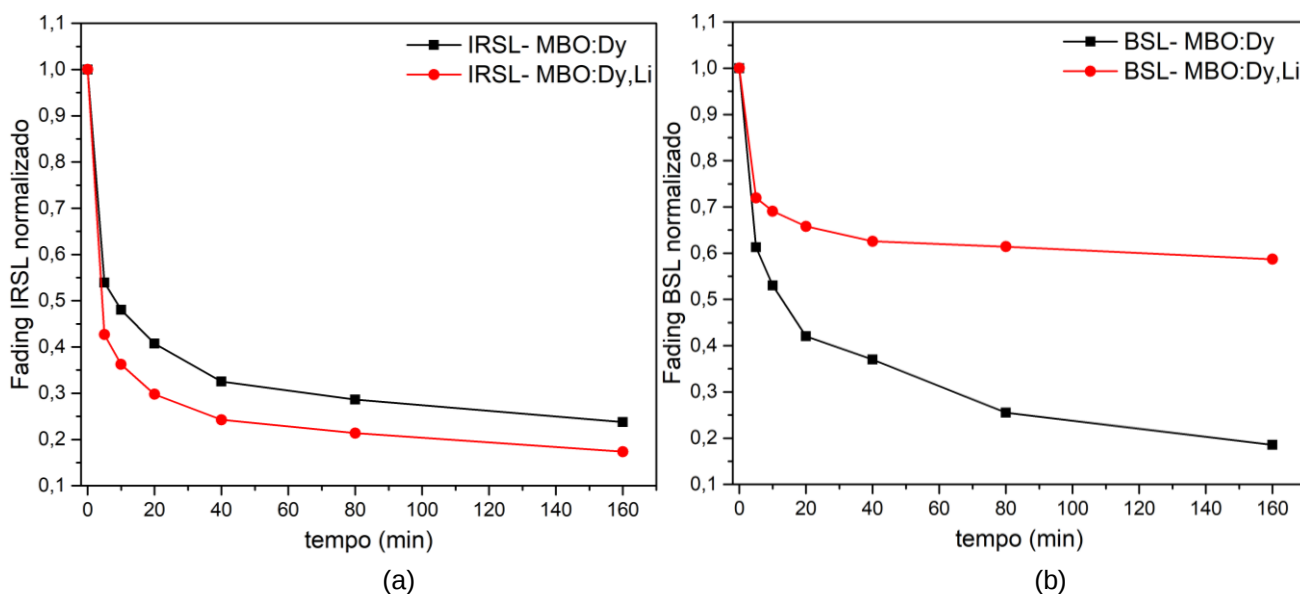
Figura 36 – Análise conjunta das curvas de intensidade TL quanto ao fading e ao *pre-heat* do MBO:Dy,Li.



A Figura 37 apresenta as medidas de *fading* para a leitura OSL das amostras de MBO:Dy e MBO:Dy,Li em função do tempo entre a irradiação e a leitura. Estas medidas de *fading* foram realizadas entre os tempos de 0 a 160 minutos, em que todas as amostras foram irradiadas e lidas dentro do equipamento, igualmente à metodologia empregada no *fading* TL. A Figura 37 (a) apresenta o *fading* IRSL das amostras de MBO:Dy e MBO:Dy,Li; na Figura 37 (b) é apresentado o *fading* BSL das mesmas amostras.

O *fading* OSL para o MBO:Dy e MBO:Dy,Li estimulados com infravermelho (IRSL) (Figura 37 (a)), após 5 min da irradiação apresenta uma perda de cerca de 50% do sinal inicial e após os 160 min resta < 30% do sinal OSL inicial das amostras. Na Figura 37 (b), o *fading* da amostra MBO:Dy,Li para o estímulo no azul (BSL) apresenta uma perda ~ 30% do sinal inicial, contudo, aparenta estabilizar sua leitura após 160 min. Nas mesmas condições o *fading* BSL do MBO:Dy apresenta uma perda do sinal inicial de mais 80% após 160 min. Sendo assim, os compostos nessas condições de medidas não são adequados para dosímetros OSL, pois uma das principais características que um dosímetro deve possuir é baixo *fading* ou em se tratando de um dosímetro ideal não o apresentar.

Figura 37 – Fading OSL do MBO:Dy_{2%} e MBO:Dy_{2%},Li_{10%}.



Diante dos resultados OSL expostos, seguiremos apenas com a resposta TL do MBO.

4.3.3 Reprodutibilidade

A reprodutibilidade e a homogeneidade da resposta do sinal luminescente, por sua vez, são obtidas por análises estatísticas (média e desvio padrão) de um conjunto de medições sob as mesmas condições de irradiação, leitura e tratamento térmico (SOARES, 2002). Quanto menor o desvio padrão, maior a precisão da medição e a reprodutibilidade de cada dosímetro, em relação a ele mesmo e ao seu lote. Neste trabalho, a repetibilidade é dada pelo coeficiente de variação percentual da leitura dos dosímetros ($CV\%$) e a homogeneidade é dada pelo ($CV_{H\%}$), Equações (2) e (3). Os critérios de seleção da IEC 62387-2020, indicam níveis de aceitação para reprodutibilidade dos dosímetros que apresentem resposta luminescentes com $CV\%$ menores ou iguais a 10%. Para a homogeneidade devem ser aceitos apenas dosímetros que apresentam resposta TL com $CV_{H\%}$ menores ou iguais a 15%.

$$CV\% = \left(\frac{s}{\bar{x}} \right) \times 100 \quad (2)$$

$$CV_{H\%} = \left(\frac{S_l}{\bar{X}_l} \right) \times 100 \quad (3)$$

onde:

- $CV_{\%}$ e $CV_{H\%}$ são o coeficiente de variação da reprodutibilidade da pastilha e da homogeneidade do lote, respectivamente;
- S e S_l são os respectivos desvios padrões das leituras individuais e do lote de dosímetros, respectivamente;
- $\bar{X}$ e $\bar{X}_l$ são as médias das leituras dos dosímetros e do lote dos dosímetros, respectivamente.

Foi produzido 1 lote de cada um dos materiais (MBO:Dy_{2%} e MBO:Dy_{2%}Li_{10%}) com 14 dosímetros cada, os quais foram irradiados na fonte de ¹³⁷Cs com dose de 10 mGy (taxa de dose 27,4 mGy/h) e realizado o estudo da reprodutibilidade dessas amostras. Nesta etapa do trabalho utilizou-se a leitora Harshaw TLD™ Modelo 3500 com os parâmetros de taxa de aquecimento de 5 °C/s e intervalo leitura de 50 °C a 350 °C. Após os ciclos de irradiação e leitura foi separada uma amostra de cada material como sendo a de referência a qual apresentava a menor variação em relação e ela mesma; e em seguida, realizou-se todo estudo da reprodutibilidade das amostras entre si e entre a amostra de referência.

Tem-se que a determinação do fator de sensibilidade (F_s) para cada dosímetro é importante para a redução na dispersão das respostas do material. Esse fator é definido pela razão entre a leitura de referência (média da leitura do grupo dos dosímetros utilizados - $\bar{X}$) e a média das leituras de cada dosímetro (X_i), Equação 4.

$$F_s = \left(\frac{\bar{X}}{X_i} \right) \quad (4)$$

O F_s de cada dosímetro é uma constante usada para correção das respectivas respostas a fim de se obter um valor o mais próximo possível do valor real (PAGONIS *et al.*, 2006).

As Tabela 7 e 8 apresentam os dados da reprodutibilidade dos compostos MBO:Dy e MBO:Dy,Li, respectivamente.

Tabela 7 – Reprodutibilidade das amostras de MBO:Dy

Pastilha	Média	Desvio Padrão	CV (%)
P1	2,00E+04	9,09E+01	0,45
P2	2,13E+04	6,41E+02	3,00
P3	1,69E+04	1,66E+02	0,98
P4	1,57E+04	5,27E+02	3,36
P5	2,00E+04	3,15E+02	1,58
P6	2,40E+04	1,18E+03	4,91
P7	2,19E+04	1,25E+02	0,57
P8	1,58E+04	2,09E+02	1,33
P9	1,77E+04	1,59E+02	0,90
P10	1,51E+04	3,69E+02	2,44
P11	2,11E+04	6,16E+02	2,93
P12	2,04E+04	2,11E+02	1,03
P13	1,61E+04	2,41E+02	1,50
P14	1,78E+04	2,30E+02	1,29

Tabela 8 – Reprodutibilidade das amostras de MBO:Dy,Li

Pastilha	Média	Desvio Padrão	CV (%)
P1	7,94E+04	1,24E+03	1,56
P2	8,60E+04	1,36E+03	1,58
P3	9,12E+04	9,61E+02	1,05
P4	5,99E+04	1,73E+03	2,89
P5	9,50E+04	3,48E+02	0,37
P6	8,60E+04	1,12E+03	1,30
P7	8,96E+04	1,93E+03	2,15
P8	8,67E+04	1,18E+03	1,36
P9	8,52E+04	1,76E+03	2,07
P10	8,91E+04	1,21E+03	1,35
P11	9,89E+04	2,35E+03	2,38
P12	1,07E+05	1,90E+03	1,77
P13	9,35E+04	3,86E+02	0,41
P14	9,34E+04	7,60E+02	0,81

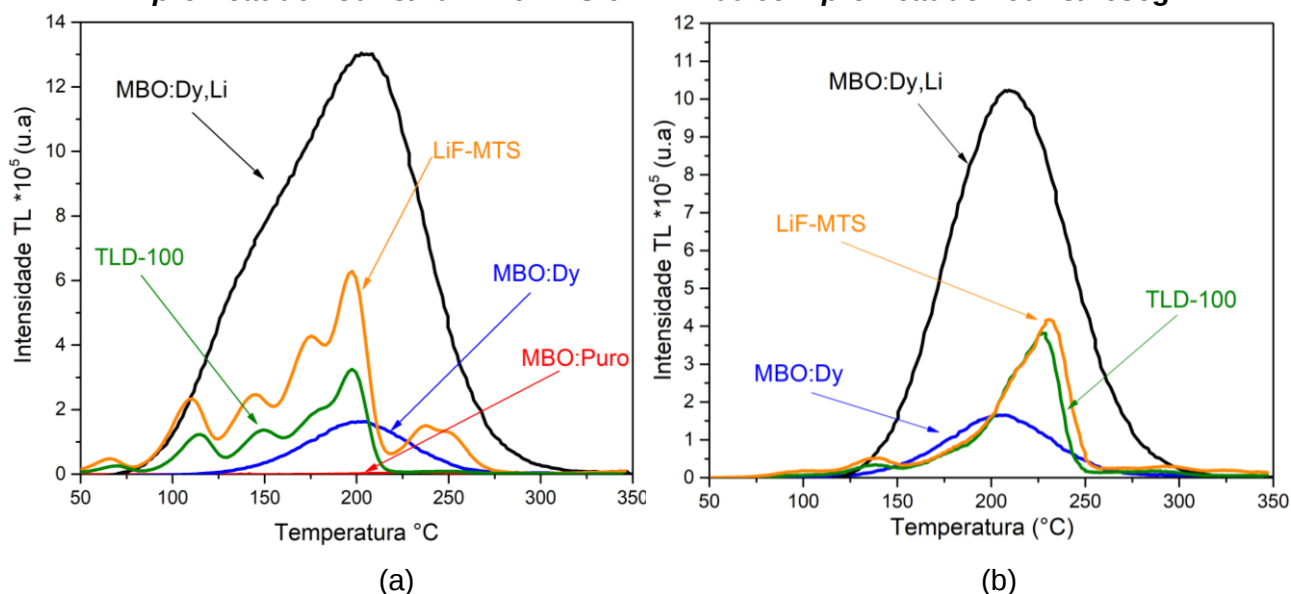
Foram utilizadas para esse estudo as pastilhas que apresentaram um coeficiente de variação $CV\% < 5\%$. Em ambos os lotes foram produzidas 20 pastilhas, entretanto, algumas delas apresentaram um $CV\%$ maior que 5% sendo retiradas do conjunto de medidas e empregadas para o estudo de espectro de emissão TL. Os $CV_H\%$ dos lotes são 14,6% para o MBO:Dy e de 11,6% para o MBO:Dy,Li; ainda sim dentro do limite especificado pela IEC 62387-2020.

4.3.4 Curva de Resposta x Dose

Nesta etapa da sensibilidade das respostas TL do MBO:Puro, MBO:Dy_{2%}, MBO:Dy_{2%},Li_{10%} em comparação com os materiais comerciais TLD100 (Harshaw Bicron) e MTS-N (IFJ - Instytut Fizyki Jądrowej), Figura 38. Na Figura 38 (a) tem-se as respostas TL dos materiais sem um *pre-heat* e na Figura 38 (b) as respostas TL dos MBO:Dy,Li em que os dosímetros foram tratados termicamente a 130 °C/10min em um forno externo, os dosímetros TLD-100 e MTS-N foram tratados termicamente a 160 °C/10seg, na própria leitora TLD 3500 Harshaw. A temperatura em que ocorrem os picos TL do MBO:Dy e do MBO:Dy,Li pode variar consideravelmente quando comparados com os compostos produzidos por outros autores ou quanto ao método de preparo ou a forma de leitura, por exemplo, material em pó ou pastilha e geometria da medida como observado na literatura (McKEEVER *et al.*, 1995; KARALI, *et al.*, 1999 e 2002, CAMPOS 2009). Nas curvas TL apresentadas neste trabalho não existe variação significativa quanto temperatura máxima das respectivas curvas.

Tem-se que o formato da curva TL do MBO:Dy,Li da amostra descrita na Figura 38 (b) após o *pre-heat* de 130 °C/10min é semelhante ao observado nas curvas TL do MBO:Dy, isso corrobora com o observado pelos autores PROKIC e BØTTER-JESEN em 1993, os quais apontam que a sensibilidade do MBO:Dy é de 6 a 15 vezes maior que LiF:Mg,Ti; entretanto, não há estudos comparativo da sensibilidade relativa do MBO:Dy,Li com o TLD-100. Para as curvas TL empregou-se uma dose de 100 mGy (taxa de dose de 1,179 kGy/h) de uma fonte externa de ⁶⁰Co.

Figura 38 – Curvas de intensidade TL do MBO:Puro, MBO:Dy^{2%}, MBO:Dy^{2%},Li^{10%}, TLD-100 e MTS-N irradiados com 100 mGy de ⁶⁰Co. a) amostras sem *pre-heat*; b) MBO com *pre-heat* de 130 °C/10min e MTS e TLD-100 com *pre-heat* de 160 °C/16seg.



Quantitativamente, a resposta é descrita por meio da razão entre a intensidade do sinal TL ou da área do pico TL ($\text{TL} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{Gy}^{-1}$) (MAHESH *et al.*, 1989; BOS, 2001). É bastante comum que na literatura a sensibilidade dos dosímetros seja descrita em termos de sensibilidade relativa ao TLD-100 e este como sendo igual a 1. Isto posto, ao comparar a resposta TL do MBO:Dy e MBO:Dy,Li tem-se a sensibilidade de 5,2 vezes e 6,1 vezes maiores, respectivamente quando comparada com o dosímetro comercial TLD-100 (LiF:Mg,Ti), nas mesmas condições de leitura e no mesmo equipamento.

Esta sensibilidade pode variar, por sua vez, a depender de parâmetros da leitora TL utilizada na análise, de filtros ópticos e da eficiência de detecção de luz da fotomultiplicadora, e, principalmente, da capacidade de emitir luz dos compostos estudados (BOS, 2001).

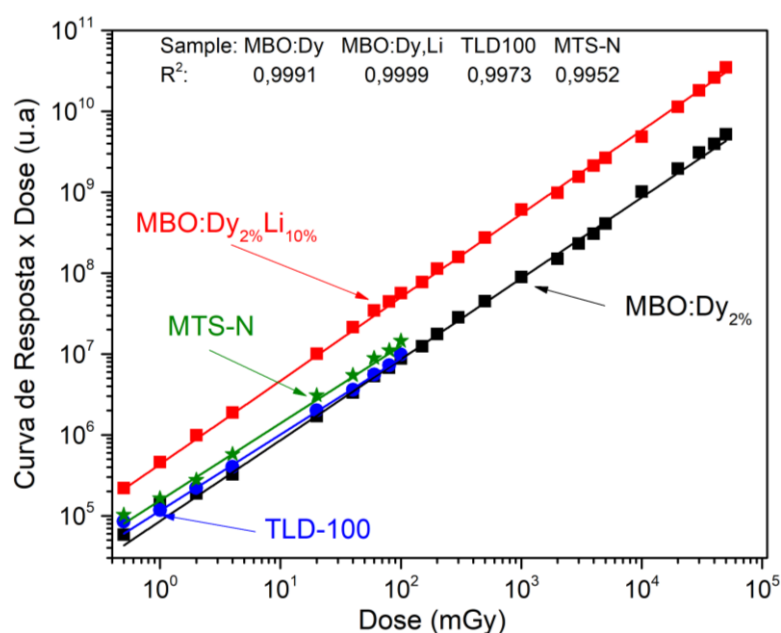
A curva de Resposta *versus* Dose é outro parâmetro de relevância a ser analisado nos materiais para suas aplicações em dosimetria das radiações. Algumas destas curvas apresentam três regiões: linear, supralinear e de saturação. Na região linear, a intensidade luminescente é proporcional à dose de radiação, ou seja, as armadilhas responsáveis pelo fenômeno são preenchidas linearmente em função da

dose, e essa é a região de maior interesse para a utilização de dosímetros. Nas regiões supralinear e sublinear há perda de proporcionalidade entre a intensidade do sinal e a dose absorvida, porém os dosímetros que apresentam esse comportamento ainda podem ser utilizados no intervalo de linearidade da sua resposta.

A comparação da curva de Resposta x Dose (R x D) em função da irradiação dos materiais TL em relação a uma ampla faixa de doses é de grande relevância uma vez que a maioria dos materiais Termoluminescentes não apresentam essa possibilidade. A Figura 39 apresenta a curva de R x D dos compostos produzidos e descritos neste trabalho juntamente com os comerciais (TLD-100 e MTS-N).

Para esta etapa foram utilizados 3 dosímetros de cada material com doses que variam em um intervalo de 0,5 mGy a 50 Gy de radiação gama do ^{137}Cs e ^{60}Co . Para os dosímetros TLD-100 e MTS-N foi aplicado um intervalo de dose de 0,5 mGy a 100 mGy, pois acima dessas doses existe uma supralinearidade (saturação) da resposta em função da dose, fato observado e relatado por Doull e colaboradores (2014).

Figura 39 – Curva de Resposta x Dose MBO:Dy_{2%}, MBO:Dy_{2%},Li_{10%}, TLD-100 e MTS-N.



Portanto, em termos práticos de execução e operacionalidade trabalhou-se com doses acima de 100 mGy apenas com os dosímetros de MBO:Dy e MBO:Dy,Li. Os dosímetros foram irradiados em uma fonte externa de ^{137}Cs e ^{60}Co e as curvas foram obtidas no equipamento Harshaw TLDTM Modelo 3500 no modo rampa com uma taxa de aquecimento de 5 °C/seg e um intervalo de leitura de 50 a 350 °C. As amostras de MBO:Dy,Li foram tratadas termicamente a 130 °C/10min antes das leituras TL, pois desta forma eliminava-se o pico TL a baixa temperatura ~120 °C, restando apenas o pico dosimétrico.

5. CONCLUSÃO

Acerca do método de produção, foi possível concluir que o composto produzido com ureia (combustível) e submetido a resfriamento lento (~12h) após a combustão apresenta melhor resposta TL em relação ao mesmo composto produzido com glicina e/ou resfriamento rápido. Em relação às análises térmicas, ATD/TG, e de difração de Raio X, DRX, infere-se que a temperatura adequada para formação de fase do MBO após a combustão é de 900 °C. Contudo, formaram-se mais 2 fases observadas no DRX do MBO, totalizando 3 fases, as quais estão presentes nas amostras sinterizadas a 900 °C/2h e 900 °C/4h. Deste modo, a resposta Termoluminescente do composto foi determinante para escolha das amostras sinterizadas a 900 °C/4h, pois esta apresentou maior sensibilidade em comparação com as outras amostras sinterizadas a 900 °C. O tempo de sinterização de 4 horas pode ser crucial na diminuição da área da superfície, favorecendo a porosidade e, por conseguinte, havendo um aumento da energia livre dentro da estrutura do material, o que aproximaria as moléculas e aumentaria a probabilidade de aprisionamento de cargas.

A resposta TL do MBO dopado com 2% de Dy apresenta maior sensibilidade, e intensidade TL em comparação com as outras concentrações de Dy. Desta, a curva de intensidade TL apresenta um único pico, o qual pode ser utilizado para dosimetria das radiações. Com a incorporação de Li como codopante na matriz do composto MBO:Dy_{2%}, tem-se que a melhor concentração de Li no material é de 10% formando, assim, o MBO:Dy_{2%}Li_{10%}. Este por sua vez possui uma sensibilidade cerca de 6 vezes maior em comparação ao TLD-100, e o MBO:Dy_{2%}, possui uma sensibilidade cerca de 5 vezes maior que o TLD-100 para radiação gama (¹³⁷Cs ou ⁶⁰Co). Estes valores foram obtidos pela equação da inclinação da reta, entretanto, com inserção do Li no composto, houve um alargamento da curva TL sendo necessária a realização de *pre-heat* de 80 °C/10s no próprio equipamento de leitura ou 130 °C/10min no forno tipo mufla externo ao equipamento, desta forma podendo relacionar a curva TL do material com a dose de radiação inicialmente depositada no material. Estes resultados mostram que o MBO:Dy_{2%} e MBO:Dy_{2%}Li_{10%} não apresentam dependência energética.

Os compostos MBO:Dy_{2%} e MBO:Dy_{2%}Li_{10%} apresentam um *fading*, desvanecimento, < 6% e < 5%, respectivamente, após 2h e 30min da irradiação. Após

a estabilização das armadilhas associadas ao pico dosimétrico, ~2h e 30min, e 30 dias entre a irradiação e a leitura os materiais apresentaram um *fading* TL de aproximadamente 2,433% e 2,304%, respectivamente.

A curva de Resposta x Dose de ambos os compostos apresentou linearidade para um intervalo de dose de 0,5 mGy a 50 Gy de radiação gama, não havendo para este intervalo supralinearidade nem sub linearidade na resposta TL em função da dose de radiação absorvida pelo composto. Outro valor extraído desta curva TL é a dose mínima mensurável ou limite inferior de detecção, D_0 , que foi definido como a soma da média das leituras dos dosímetros não irradiados e o valor de 3 desvios padrões, multiplicados pelo fator de correção, à saber: $D_0 = (\bar{B} + 3\sigma_{\bar{B}})f_c$, em que $\bar{B}$ é a média dos dosímetros não irradiados, o $\sigma_{\bar{B}}$ é o desvio padrão das medidas dos dosímetros não irradiados e f_c é o fator de correção. Portanto, os valores destes limites inferiores de detecção para o MBO:Dy_{2%} e MBO:Dy_{2%}Li_{10%}, são 0,31 mGy e 0,08 mGy, respectivamente. Podendo este último ser utilizado para dosimetria pessoal o qual de acordo com a norma da CASEC/CNEN e da IEC 62387 no item que tratam do limite inferior de detecção como sendo de 0,1 mSv.

Os principais LEDs dos equipamentos OSL comerciais operam com estimulação no azul (BSL) e no infravermelho (IRSL). Em paralelo, o espectro de emissão do MBO ocorre em ~ 480 nm (menos intenso) e outro em ~575 nm (mais intenso), logo, a leitura realizada por estímulo BSL não é eficaz devido aos filtros que são utilizados para impedir a passagem da luz azul para fotomultiplicadora. Desta forma, não há possibilidade de emissão OSL na faixa do azul para MBO quando utilizado o equipamento no modo contínuo (CW); entretanto, se houver luminescência proveniente da emissão em decorrência da banda centrada ~575 nm não é OSL e sim outro fenômeno. Para o estímulo na faixa do infravermelho (IRSL) o MBO emite de fato OSL. Contudo, o *fading* para esse estímulo em ambos materiais é > 70% após 2h e 30 min, que torna, nestes parâmetros, o MBO inadequado para dosimetria pessoal OSL (BSL e IRSL).

6. REFERÊNCIAS

ASHCROFT, N. W. MERMIN, N. D. **Solid State physics**. EUA: CENGAGE 2011.

AZORIN, J. Preparation methods of thermoluminescent materials for dosimetric applications. **Applied Radiation and Isotopes** v. 83, p. 187–191, 2014.

BALDACCHINI, G., DAVIDSON, A. T., KALINOV, V.S., KOZAKIEWICZ, A. G., MONTEREALI, R. M., MICHELATTI, E., VOITOVICH, A. P. Thermoluminescence of pure LiF Crystal and color centers. **Journal of Luminescence**. v. 122. p. 371–373. 2007

BOS A.J.J. High sensitivity thermoluminescence dosimetry. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**. v. 184. p. 3 – 28. 2001.

BOS A.J.J., Dorenbos P., Bessière A., Lecointre A., Bedu M., Bettinelli M., Piccinelli F. Study of TL glow curves of YPO₄ double doped with lanthanide ions. **Radiation Measurements**. v. 46 p. 1410-1416. 2011.

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

BULUR, E.; An alternative technique for optically stimulated luminescence (OSL) experiment. **Radiation Measurement**. v. 26, p. 701-709. 1996.

BULUR, E. A simple transformation for converting CW-OSL curves to LM-OSL curves. **Radiation Measurement**. v. 32, p. 141–145. 2000.

CALLISTER, W. D. **Ciências e Engenharia de Materiais. Departament of Metallurgical Engineering**, EUA: The University of Utah. 2007.

CAMPOS L. L. Termoluminescência de materiais e suas aplicações em dosimetria das radiações. **Cerâmica**. v. 44. p. 1–21. 1998.

CAMPOS LL. Dosimetric evaluation of thermoluminescent LiF:Mg,Ti and CaSO₄:Dy dosimeters and LiF microdosimeters for application in in vivo dosimetry of clinical electron beams. **International Nuclear Atlantic Conference** – INAC. 2009

CHEN, R.; MCKEEVER, S. W. S. Theory of thermoluminescence and related phenomena. New Jersey: **World Scientific. Dosim.** v. 65. p.199. 1997.

CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics**. Wiley, 1997.

CHUNG, M. P. **Handbook on Borates: Chemistry, Production, and Applications**. Nova Science Pub Inc; UK ed. Edition, 2010.

CRUZ A. R., SOUZA D. N., SOUZA L.F., VASCONSCELOS D. F. Análise da potencialidade de uso de compostos à base de MgSO₄ e MgB₄O₇ em monitoração de radiação beta. **SCIENTIA PLENA**. v. 8. n. 3. 2012.

DORENBOS P., BOS A. J. J. Lanthanide level location and related thermoluminescence phenomena. **Radiation Measurement**. v. 43, p. 139-145, 2008.

DOULL, B.A.; OLIVEIRA, L.C.; WANG, D.Y.; MILLIKEN, E.D.; YUKIHARA, E.G. Thermoluminescent properties of lithium borate, magnesium borate and calcium sulfate developed for temperature sensing. **Journal of Luminescence**, v.146, p. 408–417, 2014.

FUMO, D.A.; MORELLI, M.R.; SEGADÃES, A.M. Combustion synthesis of calcium aluminates. **Materials Research Bulletin**, v. 31, n.10, p. 1243-1255, 1996.

FURETTA, C., PROKIC, M., SALAMON R. A., KITIS G. C. Dosimetric characterisation of a new production of MgB₄O₇:Dy,Na thermoluminescent material. **Applied Radiation and Isotopes** v. 52. p. 243–250, 2000.

FURETTA, C. **Handbook of thermoluminescence**. New Jersey: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2003.

GALMARINI, S. Ceramics: Sintering and Microstructure. Work Practices. **Ceramics Process: TP3 Sintering**, p. 1-15, 2011.

HOROWITZ, Y. S. Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry. **Beersheva.**, v. 1, 1984.

KARALI T., TOWNSEND P. D., PROKIC, M., ROWLANDS A. P. Comparison of tl spectra of co-doped dosimetric materials. **Radiation Protection Dosimetry.** v. 84 (1-4) p. 281-284, 1999.

KARALI T., ROWLANDS A. P., PROKIC, M., TOWNSEND P. D., HALMAGEAN E. Thermoluminescent Spectra of Rare Earth Doped MgB_4O_7 Dosemeters. **Radiation Protection Dosimetry.** v. 100 (1-4) p. 333-336, 2002.

KAWASHIMA, Y.S.; GUGLIOTTIA, C.F.; YEE, M.; TATUMIB, S.H.; MITTANI, J.C.R. Thermoluminescence features of $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tb}$ phosphor. **Radiation Physics and Chemistry.** V. 95, p. 91–93. 2014.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics.** John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore. Seventh Edition. 1996.

LOCHAB, S.P., PANDEY, A., SAHARE, P.D., CHAUHAN, R.S., SALAH, NUMAN, RANJAN, RANJU. Nanocrystalline $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ for high dose measurement of gamma radiation. **Physica Status Solidi.** v. 204, p. 2416-2425. 2007.

MAHESH, K.; WENG, P. S.; FURETTA, C. **Thermoluminescence in Solids and its Applications.** England: Nuclear Technology Publishing, 1989.

McKEEVER SWS. **Thermoluminescence of solids.** Cambridge University Press. 1985.

McKEEVER, S. W. S. **Thermoluminescence of Solids.** Cambridge University Press. 1988

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. **Nuclear instruments & methods in physics research**. v. 184, p. 29-54, 2001.

MENESES, C. T., FLORES, W. H., GARCIA, F.; SASAKI, J. M. A Simple route to the synthesis of high-quality NiO nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 9, p. 501-505. 2007

MERZHANOV, A.G.; BOROVINSKAYA, I.P. Self-propagated high-temperature synthesis of refractory inorganic compounds. **Doklady Akademii Nauk SSSR**, v. 204, p. 366, 1972.

MERZHANOV, A. G. Reviews - Fundamentals, achievements, and perspectives for development of solid-flame combustion. **Russian Chemical Bulletin**, v.46, p.1-27, 1997.

MILLER, S.D., ENDRES, G.W.R.; Laser-induced, optically stimulated M-centre luminescence in LiF. **Radiation Protection Dosimetry**. v. 33, p. 59-62. 1990.

MINAMI, T. Fire Synthesis: preparation of alumina products. **Resonance**, v. 5, p. 50-57, 2000.

MOORE, J. J.; FENG, H. J. Combustion synthesis of advanced materials: Part I, Reaction parameters. **Progress in Materials Science**, v. 39, p. 243-73, 1995.

MUKASYAN, A.S.; EPSTEIN, P.; DINKA, P. Solution combustion synthesis of nanomaterials. **Proceedings of the Combustion Institute** v.31, p. 1789–1795, 2007.

MUTLUER, T.; TIMUCIN, M. Phase equilibria in the system MgO-B₂O₃. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 58, p. 196-197, 1975.

NÓBREGA, B. P. A. G.; **Estudo por espectroscopia rpe do efeito das altas doses de radiação gama no sinal termoluminescente do LiF:Mg,Cu,P.** 2017 Mestrado (Dissertação) - Departamento de Energia nuclear, Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco. 2017.

OLIVEIRA, T. M.; **Estudo das Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas do Tetraborato de Magnésio (MgB_4O_7) e do Defeito Antissítio em Compostos $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Si}, \text{Ti}$) Utilizando Cálculos de Primeiros Princípios.** 2017. Tese (Doutorado) – Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, Sergipe. 2017.

PAGONIS, V.; CHEN, R.; LAWLESS, J.L. Nonmonotonic dose dependence of OSL intensity due to competition during irradiation and readout. **Radiation Measurement.** v. 41, (7-8), p. 903-909, 2006.

PIESCH, E., BURGKHARDT, B., VILGIS, M.; Photoluminescence Dosimetry: progress and present state of the art. **Radiation Protection Dosimetry.** v. 33, p. 215-226. 1990

PIESCH, E., BURGKHARDT, B., VILGIS, M. Progress in phosphate glass dosimetry: experiences and monitoring with a modern dosimetry system. **Radiation Protection Dosimetry.** v. 47, p. 409-413. 1993.

PORWAL, N. K.; SESHAGIRI, T. K.; NTARAJAN, V. DHOBAL, A. R.; PAGE, A. G. EPR and TSL studies on MgB_4O_7 doped with Tm: role of BO2-3 in TSL glow peak at 470 K. **Radiation Protection Dosimetry.** v. 40, p. 69-75, 2005.

POTIENS, A.J.J. **Caracterização do Fósforo Termoluminescente $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ para aplicação na detecção de nêutrons térmicos.** 1992. Instituto de pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) São Paulo, 1992.

PROKIC, M. Development of highly sensitive $\text{CaSO}_4\text{:Dy/Tm}$ and $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy/Tm}$ sintered thermoluminescent dosimeters. **Nuclear instruments & methods in physics research.** v. 175, p. 83–86, 1980

PROKIC, M. Magnesium Borate in TL dosimetry. **Radiation Protection Dosimetry**. v. 17, p. 393–396, 1986.

PROKIC, M.; BOTTER, J. Comparison of main thermoluminescent properties of some TL dosimeters. **Radiation Protection Dosimetry**. v. 47, p. 185-199, 1993.

PROKIC, M. Individual monitoring based on magnesium borate. Radiat. **Radiation Protection Dosimetry**. v. 125 (1-4), p. 247–250, 2007.

REGULLA, D.F.; Lithium fluoride dosimetry based on radiophotoluminescence. **Health Phys.** v. 22, p. 419-421. 1972.

SOARES, C. G. National and international standards and calibration of thermoluminescence dosimetry systems. **Radiation Protection Dosimetry**. v. 101, p. 167-172, 2002.

SOUZA, L. F.; SOUZA, D. N. Produção de dosímetros termoluminescentes à base de MgB_4O_7 : Dy e MgB_4O_7 :Tm. **Eclética Química**. v. 38, p. 101-108, 2013.

SOUZA, L. F.; VIDAL, R. M.; SOUZA, S. O.; SOUZA, D. N. Thermoluminescent dosimetric comparison for two diferente MgB_4O_7 :Dy production routes. **Radiation Physics and Chemistry**. v. 104, p. 100-103, 2014.

SOUZA, L. F.; **Produção e caracterização de compostos à base de MgB_4O_7 para aplicação em dosimetria**. 2016. Tese (Doutorado) – Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, Sergipe. 2016.

SUMMERS, G.P., Thermoluminescence in single crystal $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. **Radiation Protection Dosimetry**. v. 8, p. 69-80. 1984.

TANNER, P.A., WU, P.Z., JUN, L., YULONG, L., QIANG, S.; Luminescence of uranium-doped strontium tetraborate (SrB_4O_7). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v. 58, p. 1143–1146. 1997.

TURNER, J. E. **Atoms, Radiation and Radiation Protection**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, 3rd. Edition, 2007.

VAN VLACK, L. H., **Princípios de Ciências dos Materiais**. Décima terceira edição. Editora Edgar Blücher Ltda. 1970.

YUKIHARA, E. G. **Desvendando a cor e a termoluminescência do topázio: um estudo dos defeitos e processos termicamente e opticamente estimulados no cristal natural**. 2001. Tese (Doutorado) – Instituto de Física. Universidade de São Paulo – São Paulo – São Paulo. 2001

YUKIHARA, E.G.; McKEEVER, S.W.S. **Optically Stimulated Luminescence: Fundamentals and Applications**. Oklahoma: John Wiley & Sons Ltd, 2011.

YUKIHARA, E.G.; MILLIKEN, D.; OLIVEIRA, L.C.; ORANTE-BARRÓN, V.R.; JACOBSON, L.G.; BLAIR, M.W. Systematic Development of New Thermoluminescence and Optically Stimulated Luminescence Materials. **Journal of Luminescence**. v. 133, p. 203–210, 2013.

YUKIHARA, E.G.; MILLIKEN, E.D.; DOULL, B.A. Thermally stimulated and recombination processes in MgB_4O_7 investigated by systematic lanthanide doping. **Journal of Luminescence**. v. 154, p. 256-259, 2014.

YUKIHARA E.G., DOULL, B.A.; GUSTAFSON, T.; OLIVEIRA, L.C.; KURT, K.; MILLIKEN, E. D. Optically stimulated luminescence of $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ for gamma and neutron dosimetry. **Journal of Luminescence**. v. 183, p. 525–532, 2017.

YUKIHARA E.G., MCKEEVER S. W. S., ANDERSEN C. E., BOS A.J.J., BAILIFF I.K., YOSHIMURA E. M., SAWAKUCHI G. O., BOSSIN L., CHRISTENSEN J. B. Luminescence Dosimetry. **Nature Reviews Methods Primers** 2, v. 26. 2022.

ZHIWU, P., QIANG, S.; The valence change from RE^{3+} to RE^{2+} ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Yb}$) in $\text{SrB}_4\text{O}_7\text{:RE}$ prepared in air and the spectral properties of RE^{2+} . **Journal of Alloys and Compounds**. v. 198, p. 51–53. 1993.

APÊNDICE A – LUMINESCÊNCIA

LUMINESCÊNCIA E MODELO DE BANDA

A luminescência é o termo utilizado para descrever o fenômeno de emissão de radiação eletromagnética, por substâncias ou cristais, previamente irradiados em função de certos estímulos. Alguns destes materiais têm a capacidade de armazenar parte dessa energia da radiação incidente. A luminescência pode ser classificada de acordo com o tipo de estímulo utilizado, fonte de excitação, e com o tempo existente entre a excitação e a emissão luz. Por exemplo: a luminescência que ocorre simultaneamente à excitação é denominada fluorescência; quando a luminescência ocorre lentamente, mesmo após a remoção da fonte de excitação, é denominado de fosforescência.

O comprimento de onda da luz emitida, como luminescência, é uma característica própria do material e não da radiação incidente. Para diferentes tipos de estímulos, a luminescência recebe diferentes nomes (McKEEVER, 1985; CHEN e McKEEVER 1997):

- Termoluminescência: excitação por temperatura;
- Fotoluminescência: excitação por luz visível e/ou ultravioleta;
- Quimiluminescência: quebra de ligações químicas;
- Triboluminescência: excitação mecânica;
- Catodoluminescência: excitação por elétrons.

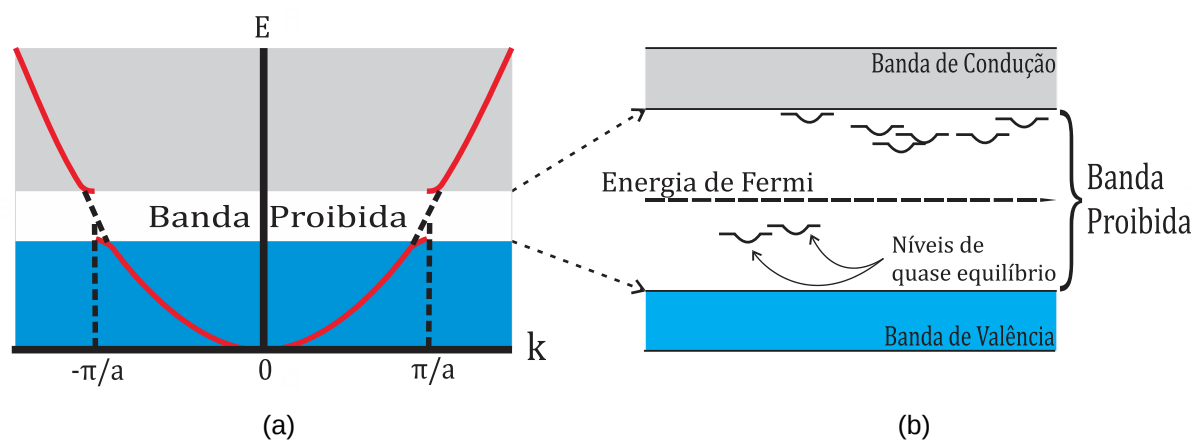
Em sólidos cristalinos, os quais apresentam uma estrutura periódica e ordenada de seus átomos, os elétrons são agrupados em níveis de energia, separados por uma região ou banda de energia para os quais não é permitida a presença destes. Ao provocar uma quebra/mudança na periodicidade dos cristais é possível que os elétrons ocupem níveis de energia antes proibidos para eles. Chamamos essa mudança na periodicidade de defeitos ou impurezas. A introdução desses defeitos forma níveis permitidos e localizados em diferentes regiões que se estendem por todo cristal (YUKIHARA, 2001). Para existir luminescência, várias

transições de elétrons podem ocorrer entre os distintos estados de energias, defeitos, localizados no cristal; essas transições são melhores descritas pelo modelo de bandas de energia.

A existência dessas bandas de energia é comprovada a partir da solução da equação de Schrödinger para elétrons sujeitos a um poço de potencial periódico, revelando que há determinados níveis de energia que não são permitidos à presença destes elétrons, compondo a chamada banda proibida. Para o modelo de elétrons livres, os valores permitidos da energia estão distribuídos continuamente na condição de zero (0 K) Kelvin. Para tal modelo, existe um nível de energia definido como energia ou nível de Fermi (E_f), de modo que, os níveis de energia abaixo do E_f são completamente cheios (presença de cargas), enquanto os níveis acima do E_f são completamente vazios (ausência de cargas). A estrutura de bandas em um cristal pode ser descrita pelo modelo de elétron quase livre para o qual os elétrons são tratados como perturbados apenas fracamente pelo potencial periódico dos núcleos iônicos (KITTEL, 1996).

A lei de Bragg determina características da propagação de ondas em cristais. Estas propagações eletrônicas, reflexão de Bragg, ocorrem em cristais e causa lacunas de energia. Com isso surgem regiões, descontinuidades do sistema, de energia para as quais não existem soluções para equação de Schrödinger - Banda Proibida (Figura A1). Estas lacunas de energia determinam se um sólido é isolante ou semiconductor. Fisicamente, em um sistema simples, ocorre a origem de lacunas de energias em um sólido linear com parâmetro de rede (a) qualquer. Para este sistema existem porções inferiores de energias na estrutura de bandas – Banda de valência - que indicam qualitativamente a presença de elétrons aproximadamente livres; tendo, portanto, uma lacuna de energia em $k = \pm \pi/a$, figura A1(a). Esta equação satisfaz as condições da lei de Bragg, em que, k surge da função da onda refletida em um átomo da rede linear, o qual interfere construtivamente com a diferença de fase de 2π da onda refletida por um átomo vizinho mais próximo (KITTEL, 1996). A Figura A1(b) apresenta o esquema conjuntamente das bandas de valência e condução e dos níveis de quase equilíbrio, estes surgem e/ou são criados como defeitos (imperfeições) na periodicidade dos cristais.

Figura A1 - (a) Sistema de energia para um elétron numa rede cúbica com parâmetros de redes igual a a . (b) Esquema do modelo de bandas de energia.



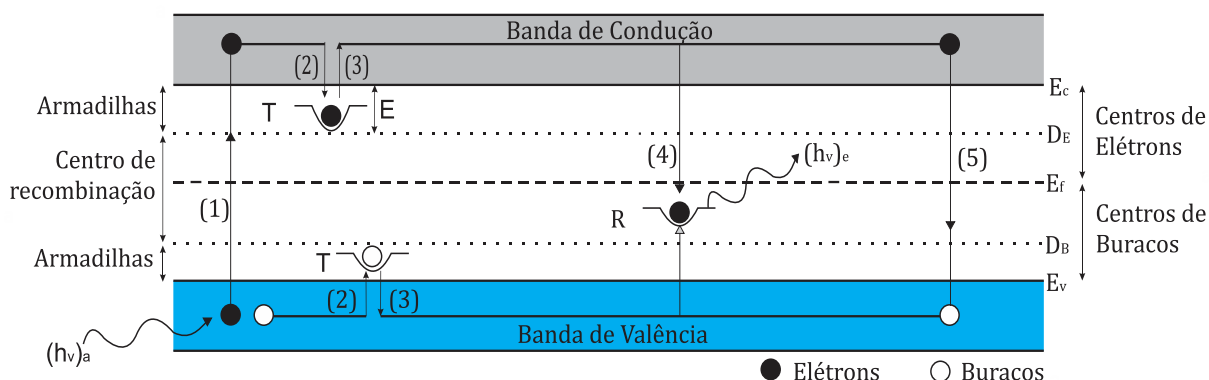
Fonte: Adaptado de McKEEVER (1985) e KITTEL (1996)

O mecanismo de luminescência pode ser explicado por este modelo de bandas de energia. Um cristal quando exposto à radiação ionizante tem um percentual de elétrons (cargas) arrancados da banda de valência, promovidos, do cristal recebendo energia suficiente para subir de nível de uma banda (valência) para outra banda de condução, formando, portanto, pares elétrons-buracos. Ao tentar retornar para seu estado fundamental os elétrons ficam presos em armadilhas, estas por sua vez podem existir em função de uma alteração na periodicidade da estrutura cristalina como: defeitos, impurezas ou desvios na composição química; as quais criam níveis de energia, armadilhas, dentro de uma banda proibida para estes elétrons, chamados de níveis metastáveis (KITTEL, 1996).

A Figura A2 apresenta o deslocamento dessas cargas entre as bandas e os estados metaestáveis. O elétron ao ganhar energia da radiação ionizante deslocando-se da BV para BC (transição 1); a ausência destes elétrons ocasiona buracos, vacâncias, na BV. Os pares elétrons-buracos podem transitar livremente através das respectivas bandas até se recombinarem (transição 5) ou serem capturados em estados metaestáveis de energia, localizados na banda proibida, denominados armadilhas (T) (transição 2). Em função do tipo de estímulo, por exemplo calor ou luz, no cristal e conforme o tipo de armadilha, os elétrons-buracos ao absorverem essa energia (E), recebem energia suficiente para escaparem das armadilhas. Consequentemente, os elétrons retornam para banda de condução e os buracos para

a banda de valência (transição 3) transitando livremente no cristal até a recombinação com os buracos havendo emissão de luz (transição 4) (McKEEVER, 1985; CAMPOS, 1998).

Figura A2 – Transições eletrônicas envolvidas no processo de absorção de energia em um sólido cristalino e emissão de luz



Fonte: Adaptado de McKEEVER (1985)

TERMOLUMINESCÊNCIA (TL)

A TL é a emissão de luz visível por um cristal, previamente exposto à radiação ionizante, durante o seu aquecimento. Esse fenômeno não deve ser confundido com a incandescência: luz visível emitida por um material devido ao seu aquecimento. Para ocorrer o fenômeno de emissão TL o material deve possuir algumas características: (a) ser semiconductor ou isolante (metais não possuem propriedades luminescentes); (b) emitir luminescência durante o aquecimento, podendo ser na faixa do espectro visível ou não (McKEEVER, 1985).

As impurezas incorporadas nos materiais dão origem aos níveis de energia localizados dentro do intervalo proibido da banda de energia e que são cruciais para o processo de TL. Randall e Wilkins em 1945 propuseram uma forma matemática, modelo teórico, que descrevesse este fenômeno. O modelo proposto usa apenas dois subníveis de energia, um atuando como armadilha (T) para os elétrons e o outro como centro de recombinação (R) (McKEEVER, 1985; BOS, 2001).

A ocupação destas bandas de energia $N(E)$ ou densidade de níveis de energia, é dada em função da densidade de estados disponíveis $Z(E)$, e em função da distribuição de Fermi-Dirac $f(E)$, (ASHCROFT & MERNIN, 2011):

$$N(E) = Z(E)f(E) \quad (1)$$

para a equação acima temos que: $f(E) = \frac{1}{e^{[(E-E_f)/kT]} + 1}$, onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, E é energia e E_f é o nível de Fermi. Como apresentado, anteriormente, no zero absoluto os níveis que se encontram abaixo do nível de Fermi estão completamente preenchidos, ao contrário dos que se encontram acima do nível de Fermi (ASHCROFT & MERNIN, 2011).

Modelo de Randall e Wilkins

O sistema mais simples que pode descrever o fenômeno TL é composto por dois níveis localizados de energia: um do tipo armadilha (T) para elétrons e outro do tipo de recombinação (R) para elétrons (Figura A3). A recaptura destes elétrons em seus respectivos centros luminescentes é o principal requisito para a ocorrência do fenômeno. Matematicamente a probabilidade de captura e liberação de elétrons das armadilhas é proporcional ao termo $(N - n) \sigma_n v_e$, e para os centros de recombinações temos o termo $m \sigma_m v_e$; para os respectivos centros σ_n e σ_m são as seções de choque de capturas eletrônicas pelas armadilhas e centros de recombinações; e v_e é descrito como sendo a velocidade térmica dos elétrons na banda de condução Figura A3(a) (YUKIHARA, 2001).

Com estas definições pode-se descrever a equação da taxa de variação nas variáveis n , m e n_c . Lembrando que para este modelo simples a conservação de cargas impõe a seguinte relação: $n + n_c = m$. Por conseguinte, temos que a taxa de variação do número de elétrons que escapam ($-np$) em relação aos elétrons que são recapturados $[n_c(N - n)\sigma_n v_e]$ (McKEEVER, 1988; YUKIRAHARA, 2001; FURETTA, 2003):

$$\frac{dn}{dt} = -np + n_c (N - n)A_n \quad (2)$$

Segundo este modelo, ainda é necessário a atuação da energia de ativação (E) para que os elétrons presos nas armadilhas retornem à banda de condução, Figura A3(b). Esta energia por sua vez está associada à profundidade das armadilhas, de modo que quanto mais profunda for a armadilha, mais energia o sistema terá que receber para liberar os elétrons. Conhecendo isto, eleva-se a temperatura do material acima da temperatura de equilíbrio T_0 , aumentando a velocidade com que os elétrons retornam ao seu estado de equilíbrio. Neste processo termodinâmico aumenta-se a probabilidade de liberação dos elétrons. A equação de *Arrhenius* descreve essa probabilidade de desarmadilhamento (p), por unidade de tempo, de que um elétron escape de T (CHEN e McKEEVER, 1997), ou seja:

$$p = s \cdot \exp \left\{ -\frac{E}{kT} \right\} \quad (3)$$

onde: s é uma constante característica da armadilha, conhecida como fator de frequência [s^{-1}]; E é a profundidade dos centros de captura ou energia de ativação [eV]; k é a constante de Boltzmann ($k = 8,617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$) e T a temperatura absoluta [K]. Em um sistema onde $E \gg kT_0$ (T_0 é a temperatura do material) o elétron permanece aprisionado por um período de tempo que é proporcional à $1/p$ (CHEN e McKEEVER, 1997).

O retorno do elétron ao estado fundamental, recombinando com o buraco, pode vir acompanhado de um *quantum* de luz. Neste caso tem-se a termoluminescência como representado na Figura A3(c). A intensidade TL, $I(t)$, é dada em fótons por segundos, durante o aquecimento em qualquer tempo t . Logo, essa luminescência é proporcional à recombinação de elétrons-buracos por unidade de volume (cm^{-3}). Essa intensidade pode ser escrita como:

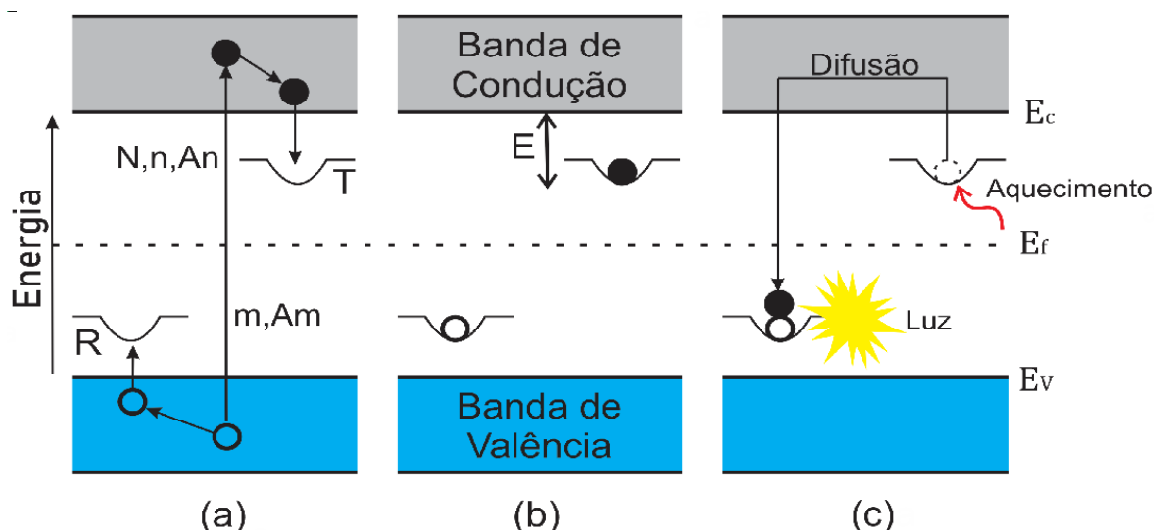
$$I(t) = -\frac{dm}{dt} \quad (4)$$

O sinal negativo da equação acima indica a diminuição do número de buracos em decorrência do processo de recombinação. Considerando que cada recombinação elétron-buraco gera um fóton e todos os fótons emitidos são coletados, temos:

$$I(t) = - \frac{dm}{dt} = n_c m A_{m,n} \quad (5)$$

em que a constante A_n ou $(\sigma_n v_e)$ (equação 2) é a probabilidade de recaptura do elétron e $A_{m,n}$ ou $(\sigma_{m,n} v_e)$ a probabilidade de recombinação de elétrons-buracos, ambas em unidade de volume por unidade de tempo [cm³/s].

Figura A3 - Modelo simplificado das transições permitidas (excitação térmica, recaptura e recombinação) para modelos simples de termoluminescência.



(a) Processo de excitação do elétron e armadilhas T ou R, respectivamente. (b) Fase em que elétrons e buracos ficam presos até receber o estímulo térmico. (c) Instante em que os elétrons recebem energia térmica e se difundem até a banda de condução e poderá ocorrer a recombinação com o buraco preso na armadilha R, emitindo luz.

Fonte: Adaptado de McKEEVER (1985)

O modelo de Randall e Wilkins considera que a recaptura durante o estágio de aquecimento é desprezível, isto é, $m A_m \gg (N - n) A_n$. A equação a seguir, descreve a intensidade TL sem rearmadilhamento:

$$I(t) = - \frac{dn}{dt} = ns. \exp \left\{ -\frac{E}{kT} \right\} \quad (6)$$

Tal modelo é denominado **modelo cinético de primeira ordem**. Isto porque a taxa de esvaziamento nesse modelo varia com a primeira potência do número de elétrons aprisionados (n). Resolvendo a Equação (6), integrando no intervalo de tempo t_0 a t (onde $n = n_0$ e $t = t_0$) e assumindo uma forma de aquecimento linear para uma variação de temperatura em função do tempo ($T = T_0 + \beta t$, onde $\beta = \frac{dT}{dt} [K. s^{-1}]$) obtém-se:

$$\frac{dn}{n} = - s. \exp \left\{ -\frac{E}{kT} \right\} dt \quad (7)$$

substituindo $dt = \frac{dT}{\beta}$ e integrando os dois termos da equação (7), temos:

$$n(T) = n_0 \exp \left[\left(-\frac{s}{\beta} \right) \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{E}{kT'} \right) dT' \right] \quad (8)$$

(n_0 em unidade de cm^{-3}) é a concentração de armadilhas preenchidas a uma temperatura de aquecimento T_0 (K). Logo:

$$I_{TL}(T) = s. n_0. \exp \left[-\frac{E}{kT} \right] \exp \left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{E}{k\theta} \right) d\theta \right] \quad (9)$$

em que $I(T)$ é a intensidade TL em função da temperatura de aquecimento no qual o material foi submetido.

Como aludido, o modelo de *Randall-Wilkins* considera somente uma armadilha e um centro de recombinação (dois níveis), permitindo, assim, observar apenas uma curva emissão TL (McKEEVER, 1985). Segundo BOS (2001), pode-se considerar esse modelo preciso, sendo de ótima aproximação para descrever o mecanismo TL de materiais como, por exemplo: LiF:Mg,Ti e LiF:Mg,Cu,P.

O modelo matemático para as curvas de cinética de segunda ordem ou de n ordens é mais complexo pois estes consideram vários níveis de energia e várias

possibilidades de transição e recombinações. Neste trabalho não detalharemos maiores aprofundamentos acerca deste tema, que podem ser encontrados nos trabalhos descritos abaixo:

(i) O modelo proposto por Garlick e Gibson em 1948 considera a probabilidade do rearmadilhamento de um portador de carga livre, a característica mais marcante de uma curva de emissão TL com cinética de segunda ordem é que ela apresenta maior simetria em relação às curvas de cinética de primeira ordem, devido à dependência da posição dos picos em relação à ocupação das armadilhas (McKEEVER, 2001).

(ii) Posteriormente, May e Partridge em 1964 propõem que em casos que ocorrem muitos picos TL ou muitas bandas de emissão TL o sistema de rearmadilhamento perde o significado, isso ocorre para modelos de cinética de primeira e segunda ordem se encacharem (YUKIHARA, 2001; BOS, 2001).

(iii) Recentemente, Mandowski 2006 e 2008, considera que o papel de armadilhas e centros de recombinação ocorrem em um sistema de interação de clusters. Dentro do cluster, por sua vez, ocorre um processo de transição semilocalizados de cargas em que uma porcentagem dessas cargas deixa seus íons iniciais ocupando centros metaestáveis na vizinhança de outros íons (NÓBREGA, 2017).

Curvas de Intensidade TL

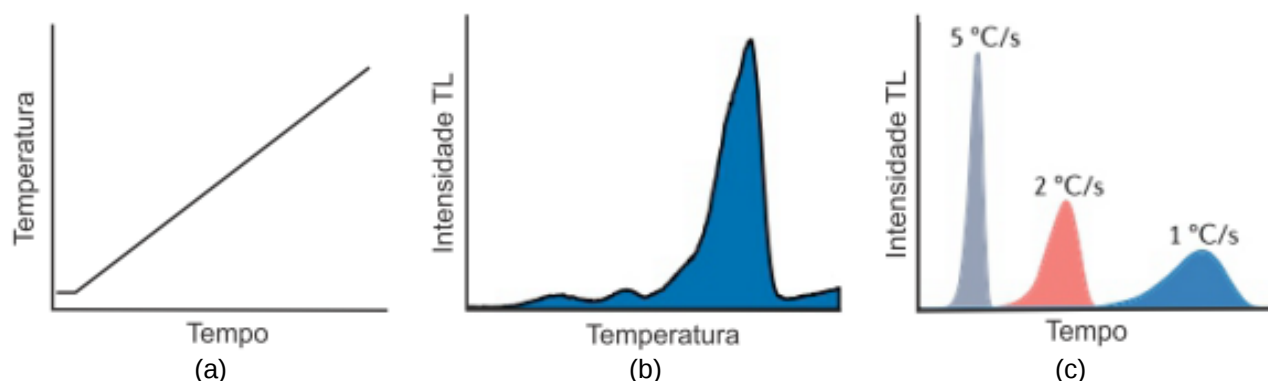
A curva de intensidade TL, ou *glow curve* (McKEEVER, 1985) é a intensidade luminosa emitida por um cristal registrada em função do tempo e/ou do perfil de aquecimento (Figura A4(a)), sendo caracterizada por picos de emissão TL Figura A4(b). Logo, pode-se dizer que a emissão TL não se refere apenas à excitação térmica, mas um certo estímulo térmico discretizado em uma amostra que foi excitada de maneira diferente produzindo luminescência. Portanto, a concentração de cargas criadas pela radiação ionizante é esgotada pela leitura e o sinal é apagado; isso significa que um material TL não pode emitir luz novamente, quando simplesmente é rea aquecido outra vez.

Cada pico TL está relacionado com determinado tipo e/ou profundidade das armadilhas de elétrons ou de buracos. Estas armadilhas podem ser identificadas, normalmente, pela temperatura em que acontece o máximo da sua emissão. Desta forma, com o aumento da temperatura no material TL, previamente irradiado, faz-se crescer a probabilidade de recombinação de cargas, de forma que a intensidade TL atinge uma região de emissão máxima (pico de emissão) e em seguida decresce, devido à redução de cargas capturadas (HOROWITZ, 1984). A capacidade de armazenamento de cargas em um material TL é uma das propriedades que o torna, em princípio, adequado para aplicações das radiações (BOS, 2001).

A formação gráfica de uma curva de intensidade TL está relacionada fisicamente com a capacidade de armazenamento de elétrons e/ou buraco em níveis metaestáveis, bem como a probabilidade de escape destes de suas respectivas armadilhas. A temperatura em que ocorre o máximo de intensidade de luz no processo de leitura TL ($T_{máx}$) pode ser determinada pela combinação entre energia de ativação (E) com o fator de frequência (s), conforme mostrado na Equação 3. Quanto ao formato da curva de intensidade TL, e a quantidade de picos depende de outros fatores como a natureza e profundidade das armadilhas e dos centros de recombinação existentes no cristal; a população ou capacidade dos portadores de carga armadilhados e a taxa de aquecimento durante a leitura TL (McKEEVER, 1985).

A escolha da taxa de aquecimento depende da aplicação do material. Para minimizar o atraso da temperatura entre o termopar e a temperatura do detector, baixas taxas de aquecimento são normalmente usados em aplicações de pesquisa (0,1 – 5 °C/s). Em aplicações comerciais de dosimetria, ou quando o atraso de temperatura não é importante, pode se utilizar maiores taxas de aquecimento para leitura mais rápida e aumento produtividade (5 – 25 °C/s) (YUKIHARA *et al.*, 2022). A Figura A4(c) ilustra o efeito da taxa de aquecimento na leitura TL, existe um único pico TL com uma função do tempo para o aquecimento linear e várias taxas de aquecimento. Portanto, quanto mais rápida a taxa de aquecimento, maior a intensidade de TL e menor tempo de resposta. Em um sistema ideal, a área sob as curvas TL — o TL total — deve permanecer constante.

Figura A4 - Esquemas de leitura e luminescência resultante em várias condições.



(a) Ilustração da estimulação típica TL, (b) Curva TL e (c) Curvas TL para um único pico TL no modelo de primeira ordem medido em várias taxas de aquecimento.

Fonte: Adaptado de YUKIHARA *et al.*, (2022)

Em processos de transições concorrentes ou se a eficiência da luminescência depender da temperatura, isso pode não acontecer. Uma forma de minimizar esse efeito é realizar um tratamento térmico aplicado após irradiação e antes da leitura de TL, que se destina a eliminar componentes de baixa estabilidade térmica, os quais aparecem como picos TL na parte de baixa temperatura da curva TL. Outra forma de minimizar esses processos é o tratamento térmico final, que se destina a reinicializar/zerar o material.

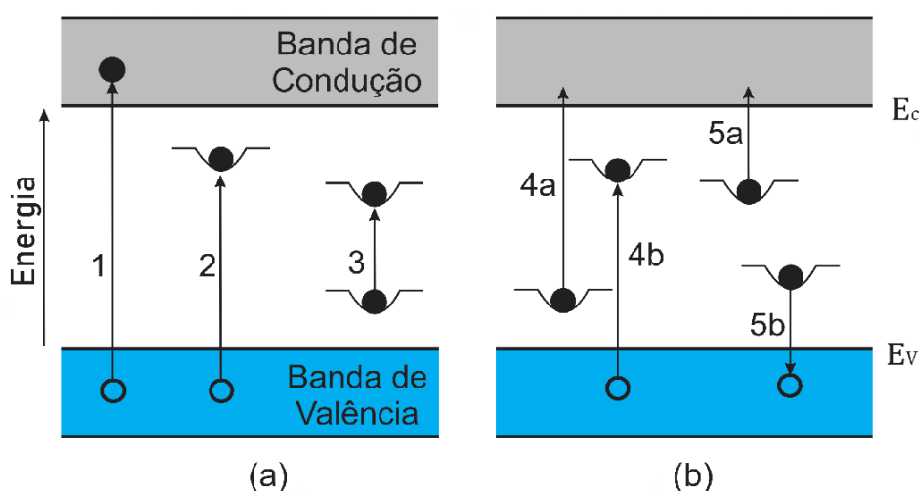
LUMINESCÊNCIA OPTICAMENTE ESTIMULADA (OSL)

Os princípios do fenômeno *OSL* são semelhantes aos do fenômeno TL, pois a emissão de luz do material luminescente ocorre após a absorção da radiação, que excita os elétrons da rede cristalina do material. Após a excitação, os elétrons podem ocupar níveis metaestáveis de energia, entre as bandas de valência e de condução (BOTTER-JENSEN *et al.*, 2003). A absorção de energia externa (luz) pelas cargas aprisionadas em armadilhas metaestáveis resulta no relaxamento do sistema e, portanto, volta à sua condição de equilíbrio. Contudo, durante este processo o sistema pode recombinar cargas eletrônicas e, se a recombinação gerar luz, tem-se o fenômeno da *OSL*.

A Figura A5 apresenta uma visão esquemática das várias transições de absorção óptica possíveis. As Transições de elétrons sem energia para estados superiores não são consideradas. As Transições ópticas banda a banda (Transição 1) são pouco importantes para isolantes ou materiais com bandas mais largas que podem ser usados em dosimetria, por exemplo: Al_2O_3 , SiO_2 ; contudo, são mais importantes para semicondutores ou materiais com bandas mais estreitas, a exemplo do ZnSe . Na Transição 2 ocorre aprisionamento por excitação, estes processos geralmente ocorrem na faixa do ultravioleta e não são tão importantes para dosimetria (BØTTER-JENSEN *et al.*, 2003).

A Transição 3 ocorre entre sistemas semilocalizados na região metaestável entre as bandas valência e condução. Estas transições são importantes em certos processos OSL envolvidos na dosimetria de materiais naturais; por exemplo, o feldspato que absorve um fóton na faixa do infravermelho (IF aproximadamente 840nm) causando transições de estado fundamental para um estado excitado. Este tipo de transição pode ajudar nas explicações de deslocamento de pico e/ou surgimento de outros picos de menor intensidade luminescente (BØTTER-JENSEN *et al.*, 2003).

Figura A5 - Representação em banda das possíveis transições de absorção óptica



(a) Transição (1) ionização (excitação através da banda de energia, Transição (2) formação por excitação e Transição (3) intracentral ou transições internas; (b) Transição (4a e 4b) ionização por defeito e Transições (5a, 5b) ionização de armadilha.

Fonte: Adaptado de BØTTER-JENSEN *et al.*, 2003.

Outro processo que pode ser atribuído à Transição 3 é a Fotoluminescência (PL), neste há luminescência emitida após a absorção da luz por uma transição interna. Uma vez que estes não envolvem transporte de carga de um local de defeito para outro, e tais transições não afetam a sinal OSL subsequente, a menos que o estado excitado seja termicamente instável, como é observado, por exemplo, no MCP-N irradiado com altas doses de radiação (NÓBREGA, 2017). No entanto, eles podem fornecer informações úteis sobre a luminescência em sistema semilocalizados e as simetrias dos emissores de terras raras. Além disso, o PL também pode ser usado como um método de dosimetria se o defeito em que a transição interna ocorrer for em si um defeito induzido por altas doses de radiação ionizante. Exemplos aqui incluem a absorção de PL induzida por radiação nos vidros (PIESCH *et al.*, 1990; 1993) e LiF (REGULLA, 1972; MILLER e ENDRES, 1990). No caso do LiF é observada a formação de dois centros F que consequentemente formam um centro F₂ induzidos por irradiação para dosimetria de altas doses de radiação ionizante (NÓBREGA, 2017).

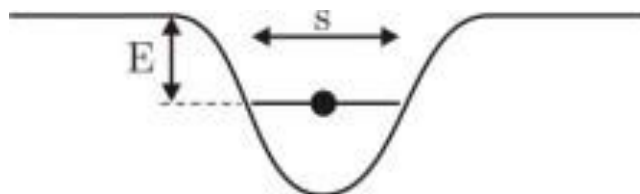
Assim como a Transição 3, o processo observado nas Transições 4 do tipo defeitos causados pela radiação ionizante também formam centros cores (F) como por exemplo: Al₂O₃:C. Contudo, neste processo ocorre absorção de um fóton em ~6,05 eV induzindo uma transição eletrônica do nível 1A, estado fundamental, para o estado excitado 2P formando assim os centros F (SUMMERS, 1984).

As Transições 5a e 5b resultam da localização de cargas armadilhadas pós irradiação e antes da liberação, opticamente estimulada, destas cargas armadilhadas através da absorção da luz. A recombinação subsequente nesta transição resulta na emissão OSL. Transições desse tipo também dão origem à efeitos de fototransferência ocasionando, por exemplo: TL ou TL residual e/ou OSL fototransferidos (BØTTER-JENSEN *et al.*, 2003).

Outro fator a ser considerado é a energia que a armadilha tem em relação com a sua profundidade, ou melhor, com os níveis de energia dos elétrons, que são determinados pela distância que as armadilhas se encontram até a banda de condução. Pois quanto mais próxima, menor é a energia necessária para desarmadilhar o elétron. Existem dois parâmetros que caracterizam cada armadilha: a energia necessária para liberar o elétron, que é a energia de ativação (E); e o fator

de frequência (s), que está relacionado com o número de vezes que o elétron interage com a rede cristalina (varia entre 10^{12} e 10^{14} s^{-1}) (YUKIHARA e McKEEVER, 2011), conforme observado na Figura A6.

Figura A6 - Armadilha de elétron com energia (E) e fator de frequência (s).



Fonte: SILVA (2005).

Modelo de estimulações e curvas OSL

A técnica de OSL possui alguns modos de estimulação da amostra e coleta da correspondente luz emitida. A otimização da leitura não envolve apenas a escolha do comprimento de onda de estimulação, mas também a determinação da melhor modulação e duração da intensidade de estimulação. Algumas abordagens são propostas no aproveitamento desses controles (YUKIHARA e McKEEVER, 2011).

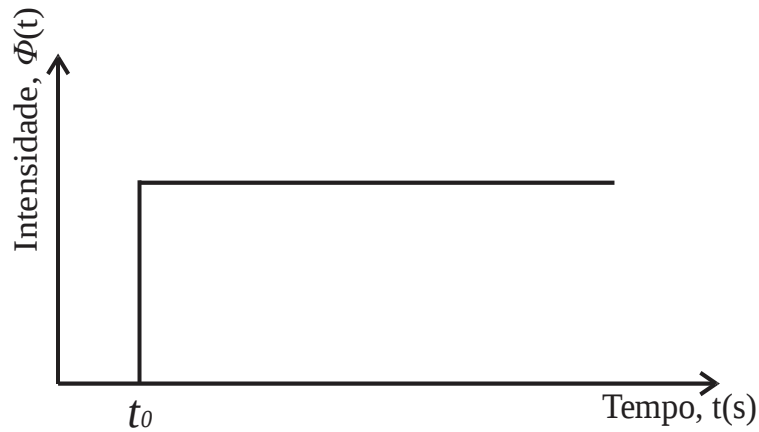
No caso desses estímulos ópticos, há uma probabilidade de escape das cargas das respectivas armadilhas (p) que é igual ao produto do fluxo de fótons (ϕ) (fótons por unidade de área) e da secção de choque de fotoionização (σ), que é a probabilidade de um fóton de energia ($h\nu$) interagir com uma determinada armadilha, como mostra a Equação 10 (YUKIHARA e McKEEVER, 2011).

$$p = \sigma\phi \quad (10)$$

A abordagem mais simples de leitura OSL consiste em estimular o material com luz de intensidade constante, uma modalidade conhecida como OSL de onda contínua (CW-OSL). Para este, a discriminação entre a OSL e a luz de estimulação é baseada

apenas na separação do comprimento de onda ($\lambda_{OSL} \neq \lambda_{estim}$). Portanto, para o modo CW-OSL, são mantidos fixos a intensidade e o comprimento de onda da fonte de estímulo luminoso. Assim, a amostra previamente irradiada é estimulada com a fonte de luz de forma constante e a leitura é realizada simultaneamente. A Figura A7 mostra a ilustração gráfica entre a intensidade do fluxo de fótons ($\Phi(t)$) e o tempo de estímulo.

Figura A7 - Ilustração gráfica do modelo CW-OSL



Fonte: Adaptado de BØTTER-JENSEN *et al.*, 2003.

Pode-se usar o modelo de primeira ordem para as curvas OSL obtidas usando o método CW-OSL, este processo de recombinação é dado pela equação: $I_{OSL}(t) \propto \frac{dn}{dt} = n_0 p e^{-pt}$, e com p dado pela equação 10 (YUKIHARA e McKEEVER, 2011) (Figura A8). Tem-se, portanto, um modelo em que a taxa de decaimento da curva OSL depende apenas de σ e ϕ , mas não em n_0 , isso significa que o formato da curva OSL não muda com a dose. Por outro lado, a área total sob a curva OSL depende apenas de n_0 , e não apenas de σ ou ϕ ; como descrito na equação abaixo.

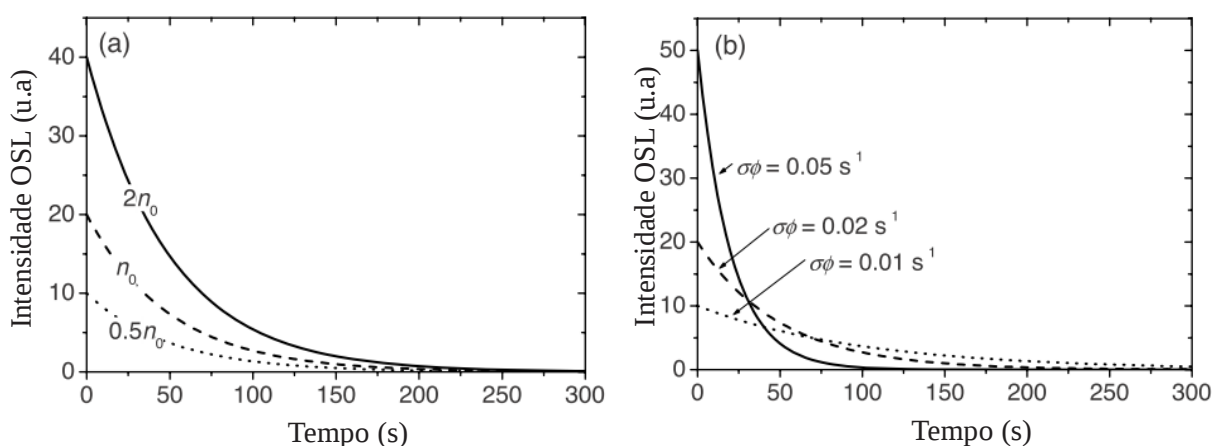
$$\int_0^{\infty} I_{OSL}(t) dt \propto \int_0^{\infty} n_0 \sigma \phi e^{-\sigma \phi t} dt = n_0 \quad (11)$$

Isso significa que a área total sob a curva OSL, ou o número total de fótons emitidos, não é afetado por alterações na intensidade da estimulação, desde que ela seja maior que a concentração de armadilhas p (Figura A8(b) áreas sob as curvas OSL). As observações descritas nessas equações e na figura A8 têm implicações

práticas para dosimetria. Primeiramente, um detector OSL ideal quando estimulado com intensidade constante estará sempre relacionado à curva OSL; a integração desta curva no instante inicial de $t = 0$ a qualquer período fixo de tempo poderá determinar a dose anteriormente absorvida pelo dosímetro.

A intensidade inicial das curvas OSL, Figura A8(b), não dependem da intensidade da estimulação ϕ , desde que esta seja muito maior que a concentração de n_0 de armadilhas, portanto, são afetados por flutuações na fonte de estimulação. Nesse caso, a estabilidade da fonte de estimulação é essencial para obter resultados produtivos. A área total do sinal OSL, no entanto, é independente da intensidade da estimulação. Portanto, se o sinal OSL for escolhido como a área total, integral de 0 a ∞ (Equação 11), sob a curva OSL; com isto, os resultados dependerão menos de flutuações na intensidade da luz de estimulação. A curva OSL de um material real raramente é descrita por um único decaimento exponencial. Existem muitos fatores que contribuem para desvios desse comportamento ideal, incluindo: (i) contribuição de mais de um centro ou centros de captura, dando origem a uma distribuição dos valores de σ (λ); (ii) afastamento da cinética de primeira ordem causada, por exemplo, por novo aprisionamento dos portadores de carga após estimulação e (iii) iluminação não uniforme do material (YUKIHARA e McKEEVER, 2011).

Figura A8 - (a) Curvas OSL para $\sigma\phi = 0,02 \text{ s}^{-1}$ e vários valores de n_0 , (b) Curvas OSL com n_0 fixo e a variação dos valores de $\sigma\phi$, descrevendo o modelo de primeira ordem.



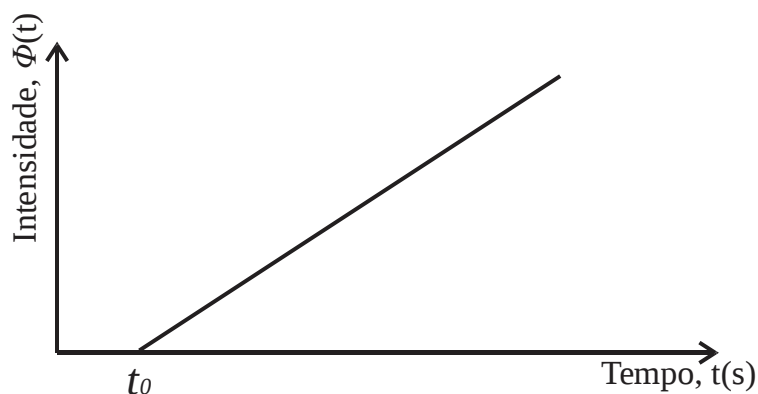
(a) Mostra a concentração inicial de cargas retidas n_0 é um parâmetro de escala. Como n_0 é determinado pela exposição anterior de radiação ionizante, a dose absorvida de radiação afeta a

intensidade OSL, mas não a forma da curva. (b) Mostra que com o aumento do poder de estimulação (isto é, o fluxo de fótons) faz com que o sinal OSL decaia mais rapidamente, mas a área total de OSL permanece constante.

Fonte: Adaptado de YUKIHARA e McKEEVER, 2011.

Bulur (1996) propõe realizar medidas OSL usando estimulação com intensidade que aumenta linearmente com o tempo, em vez de permanecer constante, essa abordagem OSL mais adiante fica conhecida como modulação linear (LM-OSL). A intensidade do OSL em função do tempo, técnica LM-OSL, mostra um aumento linear inicial à medida que a intensidade aumenta, seguida por uma diminuição devido ao esgotamento da concentração de carga retida. Portanto, os gráficos de intensidade LM-OSL são curvas em forma de picos, em vez de decaimentos exponenciais, proporcionando curvas OSLs mais parecidas com uma curva TL, função do modo de estímulo – modo rampa (Figura A9).

Figura A9 - Ilustração gráfica do modelo LM-OSL



Fonte: Adaptado de BØTTER-JENSEN et al., 2003.

Considere, por exemplo, que em um processo OSL de primeira ordem no qual os fótons são estimulados a uma taxa que é aumentada linearmente de zero até um valor máximo ($\phi_{\text{máx}}$) durante um período T. Nesse caso, temos:

A equação $\frac{dn}{dt} = -np$ deve ser substituída por:

$$\frac{dn}{dt} = -n\sigma \frac{\phi_{m\acute{a}x}}{T} t \quad (12)$$

na qual equao ser suprimida a dependncia de tempo e comprimento de onda das variveis para simplificar a notaco. Portanto, a soluo para esta equao 12 leva  seguinte expresso para a intensidade do sinal OSL o com estimulo LM-OSL:

$$I_{LM-OSL}(t) \propto n_0 \sigma \frac{\phi_{m\acute{a}x}}{T} t \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sigma \frac{\phi_{m\acute{a}x}}{T} t^2 \right\} \quad (13)$$

Esta funo  observada na Figura A9 em comparao com uma curva CW-OSL equivalente. A curva LM-OSL atinge um mximo em um instante $t_{m\acute{a}x}$, dado por:

$$t_{m\acute{a}x} = \sqrt{T / \sigma \phi_{m\acute{a}x}} \quad (14)$$

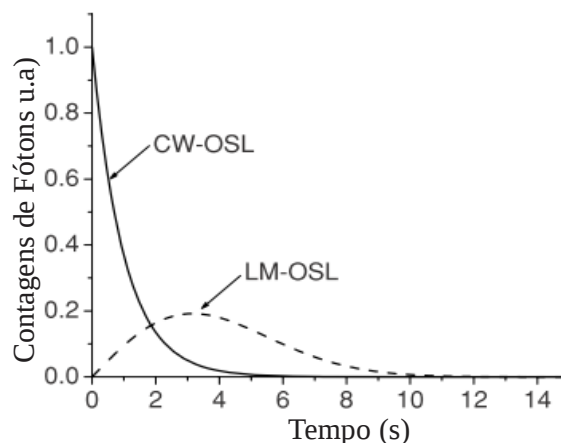
que est relacionado  seo transversal da fotoionizao σ . A intensidade mxima do LM-OSL  proporcional a:

$$I_{m\acute{a}x} \propto n_0 \sqrt{\sigma \phi_{m\acute{a}x} / T} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \right\} = \frac{n_0}{t_{m\acute{a}x}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \right\} \quad (15)$$

A Figura A10 ainda mostra que a curva LM-OSL tem uma intensidade reduzida quando comparada  uma curva CW-OSL equivalente, sendo essa uma das desvantagens dessa abordagem (BULUR, 1996). Contudo, as reas sob as curvas so as mesmas.

Em contraponto, uma vantagem da tcnica LM-OSL, em comparao com a CW-OSL,  a fcil visualizao das curvas OSL contendo mais de um componente, isso devido  diferentes centros de armadilhas, cada um caracterizado por uma fotoionizao diferente.

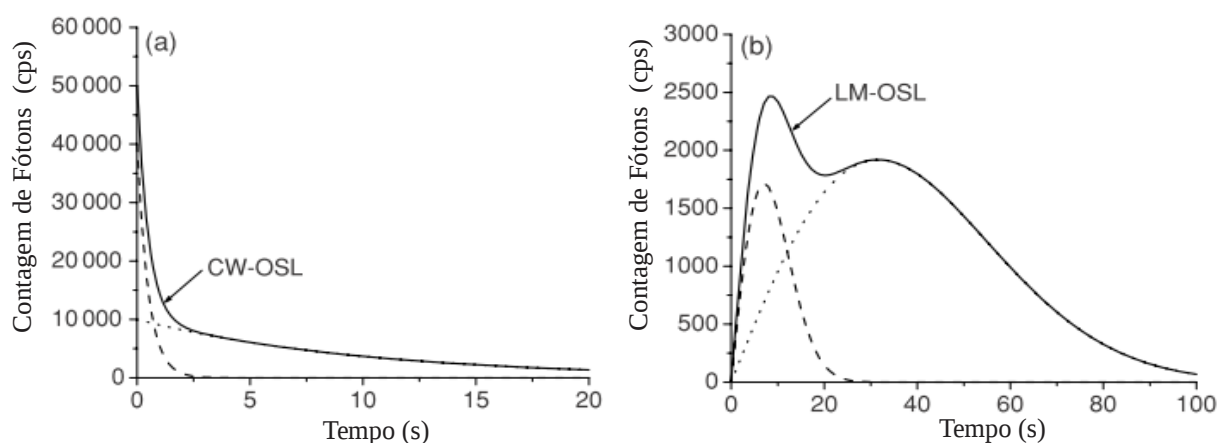
Figura A10 - Diferença Entre as curvas CW-OSL e LM-OSL



Fonte: Adaptado de YUKIHARA e McKEEVER, 2011.

A Figura A11 mostra as curvas CW-OSL e LM-OSL para um sistema com dois tipos de centro de armadilhas. Na curva CW-OSL, as duas componentes aparecem como decaimentos exponenciais sobrepostos (Figura A11(a)); enquanto que as curvas LM-OSL aparecem como picos sobrepostos (Figura A11(b)) e são mais facilmente distinguidas.

Figura A11 - Curvas CW-OSL e LM-OSL para um sistema com dois centros de armadilhamento.



Fonte: Adaptado de YUKIHARA e McKEEVER, 2011.

Bulur, 2000 mostrou que é possível converter curvas CW-OSL em curvas LM-OSL usando uma simples transformação matemática. Adotando a transformação de variável:

$$u = \sqrt{2tT} \text{ ou } t = \frac{u^2}{2T} \quad (16)$$

em que a intensidade OSL em função de u e é dada por:

$$I_u \propto \left| \frac{dn}{du} \right| = \left| \frac{dn}{dt} \right| \left| \frac{dt}{du} \right| = n_0 \sigma \frac{\phi}{T} u \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sigma \frac{\phi}{T} u^2 \right\} \quad (17)$$

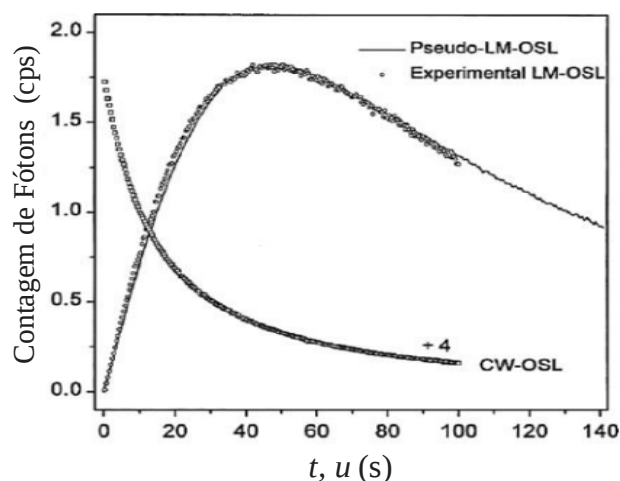
ao usarmos a Equação (12) com $dn/dt = -np$ e substituindo t por $(u^2/2T)$, tem-se uma equação que é idêntica à Equação (13), com $\phi_{\max} = \phi$ e u em vez de t . Portanto, as curvas LM-OSL podem ser calculadas a partir dos dados da curva CW-OSL aplicando a substituição variável dada pela Equação (16) e multiplicando cada ponto de dados medido por u/T . As curvas obtidas a partir destas substituições são chamadas "Curvas pseudo-LM-OSL". O valor de T é arbitrário, mas Bulur (2000) propõe o uso de $T = 2T_{CW}$, em que T_{CW} é o tempo total de medição da curva CW-OSL (YUKIHARA e McKEEVER, 2011).

Um exemplo da equivalência entre uma curva experimental LM-OSL e a PSEUDO-LM-OSL é mostrada na Figura A12. Nesta, apresentam-se as curvas CW-OSL, LM-OSL para uma amostra de feldspato e a respectiva transformação da curva LM-OSL em sua PSEUDO. As curvas experimentais e PESUDO-LM ajustam-se razoavelmente bem, demonstrando a viabilidade dessa abordagem.

O trabalho de Bulur (2000) também mostrou que a transformação é aplicável a outros modelos OSL (por exemplo, de segunda ordem e cinética de ordem geral), o qual não será discutido neste trabalho, mas pode ser encontrado nos trabalhos de: (Agersnap Larsen *et al.*, 2000; Kuhns, Agersnap Larsen e McKeever, 2000; Bulur, Bøtter-Jensen e Murray, 2000, 2001; Bulur *et al.* 2002; Jacobs, Wintle e Duller, 2006; Li e Li, 2006a, 2006b; Packman *et al.*, 2007; Kitis, Polymeris e Kiyak, 2007; Kiyak, Polymeris e Kitis, 2007; Demuro *et al.*, 2008; Polymeris *et al.*, 2009) utilizando o

quartzo. (Bulur, Bøtter-Jensen e Murray, 2001; Whitley e McKeever, 2001, 2002) utilizando o $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$. (Bulur, Bøtter-Jensen e Murray, 2001; Bulur e Yeltik, 2010b) utilizando o BeO. (Bulur, Bøtter-Jensen e Murray, 2001) utilizando o NaCl.

Figura A12 - Curvas CW-OSL e LM-OSL experimental do Na-feldspato, e a PSEUDO-LM-OSL.



As curvas CW-OSL e LM-OSL foram obtidas usando estimulação por IV. Foi utilizado o modo rampa $t=100\text{s}$, tanto nos experimentos quanto o cálculo de transformação da LM-OSL em sua PSEUDO. (Eq. 2,78 de BULUR, 2000).

Fonte: Adaptado de YUKIHARA e McKEEVER, 2011.

A técnica OSL apresenta algumas vantagens em relação à técnica convencional TL (BØTTER-JENSEN *et al.*, 2003; YUKIHARA e McKEEVER, 2011), por exemplo:

- Estímulo óptico, nesta condição a medida é realizada próxima da temperatura ambiente o que se evita efeitos como, por exemplo, o do “*quenching*” térmico o qual reduz a sensibilidade luminescente do dosímetro quando alcançadas altas temperaturas, isto propicia:

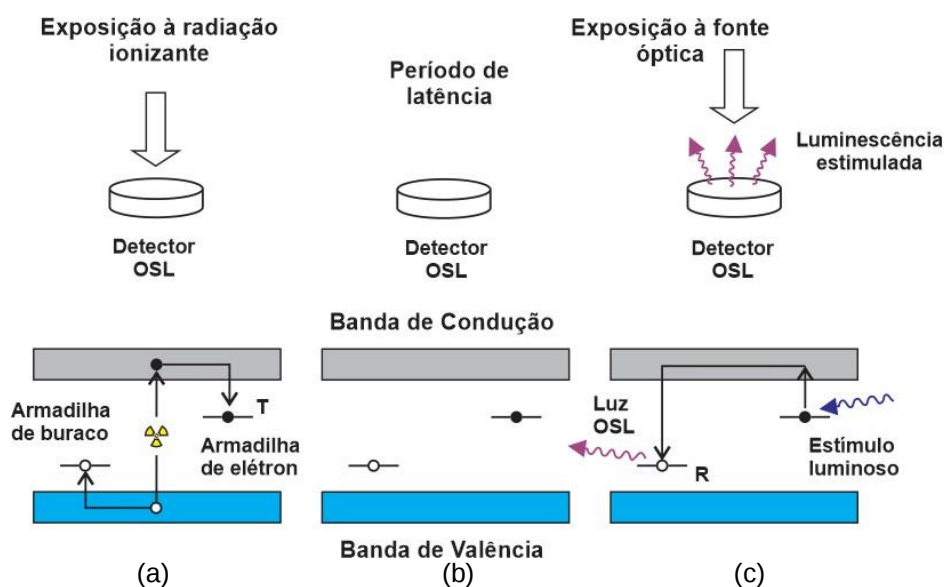
(i) A redução da luminescência pela diminuição da concentração de cargas nos centros de recombinação;

(ii) A probabilidade de transições não radiativas (fônons - movimento vibratório) é significativa em temperaturas altas devido à rede cristalina não oscilar na mesma frequência; isto, porém, reduz a eficiência luminescente do material.

- A natureza física da reposta *OSL* possibilitam o uso de dosímetros impregnados em matrizes de plástico, como por exemplo, politetrafluoroetileno (PTFE);
- Outro fator importante é a possibilidade de múltiplas leituras do sinal *OSL*, o que permite a re-estimativa de dose subsequentemente normalizadas.

A Figura A13 sumariza as fases de irradiação e estimulação *OSL*.

Figura A13 - Fases de (a) Irradiação, (b) latência e (c) estimulação *OSL*.



Fonte: adaptado de YUKIHARA; MCKEEVER (2011).