



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS
ENERGÉTICAS E NUCLEARES

ALCILENE CRISTINA DA SILVA

**ESTUDO DA RESPOSTA LUMINESCENTE DO
TETRABORATO DE MAGNÉSIO DOPADO COM TERRAS
RARAS E CODOPADO COM LÍCIO**

Recife

2024

ALCILENE CRISTINA DA SILVA

**ESTUDO DA RESPOSTA LUMINESCENTE DO
TETRABORATO DE MAGNÉSIO DOPADO COM TERRAS E
CODOPADO COM LÍTIU**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares do Centro de Tecnologias e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Energéticas e Nucleares. Área de concentração: Dosimetria e Instrumentação Nuclear.

Orientadora: Profa. Dra. Viviane Khoury Asfora

Recife

2024

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Silva, Alcilene Cristina da.

Estudo da resposta luminescente do tetraborato de magnésio dopado com terras e codopado com lítio / Alcilene Cristina da Silva. - Recife, 2024.

85f.: il.

Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociência, Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas, 2024.

Orientação: Profa. Dra. Viviane Khoury Asfora.

1. Tetraborato de magnésio; 2. Síntese por combustão; 3. Luminescência opticamente estimulada; 4. Termoluminescência. I. Asfora, Profa. Dra. Viviane Khoury. II. Título.

UFPE-Biblioteca Central

ALCILENE CRISTINA DA SILVA

**ESTUDO DA RESPOSTA LUMINESCENTE DO TETRABORATO DE MAGNÉSIO
DOPADO COM TERRAS RARAS E CODOPADO COM LÍTIO**

Dissertação Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares do Centro de Tecnologia e Geociência da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociência - CTG, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologias Energéticas e Nucleares. Área de Concentração: Dosimetria e Instrumentação Nuclear.

Aprovado em: 02/08/2024

BANCA EXAMINADORA

Dr. Vinicius Saito Monteiro de Barros (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Dr. Pedro Luiz Guzzo (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Dra. Raquel Aline Pessoa Oliveira (Examinadora Externa)
UNIVASF

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à professora Viviane Khoury Asfora pela confiança a mim depositada para a proposta do tema desta dissertação, pela sua colaboração e por ter disponibilizado tempo, empenho e dedicação na orientação ao longo da evolução do projeto.

À professora Helen Khoury pelas sugestões e por fornecer a estrutura de trabalho, viabilizando e contribuindo para a realização das produções, medidas e conseqüentemente publicações.

Aos professores Pedro Guzzo (UFPE) e Raquel Oliveira (UNIVASF) por possibilitarem a conclusão de etapas importantes para o progresso deste trabalho. Ao professor Vinicius Saito pelos conselhos, críticas construtivas e sugestões que contribuíram significativamente na elaboração deste trabalho.

Aos funcionários do Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes (LMRI) do Departamento de Energia Nuclear (DEN) em especial Egita por recepcionar sempre com um sorriso no rosto; Ana Dayse, André e Itayana por oferecerem parte do seu tempo às irradiações das amostras; Caio por dar suporte a nós alunos sempre que possível e minha amiga Dayana Mirella por sempre estar ao meu lado dando apoio, tirando dúvidas e aconselhando com sua experiência, as melhores formas de tornar cada etapa de produção possível.

Fico feliz por ter compartilhado momentos ao lado de Fânia Danitza, Alexander Baroni, Wladimir Filho, Ivysson Lima, Guilherme Ryan, Gabriela Tereza, Bruno Soares, Ivan Santana, Maria Thalita Medeiros, Charles Nilton, Rhanya Mendes, Maria Eduarda Souza e Manuela Santos. Grata por toda a ajuda recebida de Isabela Nascimento, Pedro Lucas, Bianca Andrade e Jaaziel Adryan na correria do dia a dia; à Arícia Ravane, Lucas Amorim e Boisguillebert Andrade por ter repassado um pouco das suas experiências com as etapas práticas da pesquisa. À Maysa Castro pela atenção a mim dada. Agradeço a Lilian Torres que mesmo distante tem me apoiado e me ouvido. Maryanna Regina por ser minha dupla e deixar os dias mais leves. Obrigada a todos que estavam presentes nos momentos de descontração gerados pelas partidas de dominó no intervalo do almoço e pelo entretenimento vivido fora do expediente também.

Não posso deixar de agradecer a Deus por ter me mantido firme todo esse tempo. À minha mãe Vânia e ao meu esposo Willams que tornaram meus dias mais fáceis, tiveram paciência e não mediram esforços para me verem bem.

Ao auxílio financeiro fornecido através da bolsa de mestrado agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de Pernambuco (FACEPE).

RESUMO

Novas abordagens na produção de materiais luminescentes têm possibilitado a fabricação de dosímetros destinados à medição de radiações ionizantes, destacando-se os boratos. O tetraborato de magnésio (MgB_4O_7) é um material promissor na dosimetria devido ao seu número atômico efetivo próximo ao tecido humano, a facilidade de produção e resposta luminescente dependendo da dopagem utilizada. O MgB_4O_7 vem sendo investigado com diferentes dopantes do tipo terras raras e que podem apresentar resposta tanto pela técnica da termoluminescência (TL) e como pela luminescência opticamente estimulada (OSL). O objetivo deste estudo foi produzir pelo método de combustão em solução compostos à base de MgB_4O_7 , utilizando como dopante as terras raras: Ce, Tm, Tb, Eu, Pr, Ho, Y e Sm nas concentrações de 0,1 e 2 mol %. Os resultados mostraram que o $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Tm}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Tb}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}$ destacaram-se pelas suas respostas luminescentes em relação aos demais. Observou-se que o $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Tm}$ apresentou intensidade luminescente superior ao $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Tb}$ através da técnica TL; enquanto o $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}$ destacou-se na técnica OSL, utilizando estimulação na faixa de emissão do azul. Com intuito de melhorar a resposta luminescente, esses compostos foram codopados com Li, utilizando uma concentração fixa de 10 mol %. Para o composto $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Tm,Li}$ variou-se a concentração do Tm de 0,5 a 2,5%, sendo o $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:2\%Tm,10\%Li}$ que apresentou maior resposta TL, três vezes mais intenso do que a resposta do TLD-100. Este composto apresentou um desvanecimento cerca de 50% em 30 dias, uma linearidade na faixa de 0,1 a 500 mGy e com um limite inferior de detecção de 0,08 mGy. O $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ foi produzido variando a concentração do Ce de 0,1 a 1%. O $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:0,5\%,10\%Li}$, foi o que apresentou a melhor resposta luminescente (OSL) utilizando estimulação na região de comprimento de onda do azul. Seu desvanecimento foi de aproximadamente 40% em 30 dias e apresentou linearidade na faixa de 96 a 480 mGy. Os resultados permitiram concluir que o MgB_4O_7 é um candidato promissor para a dosimetria das radiações ionizantes, mostrando viabilidade como detector luminescente nas técnicas TL e OSL. No entanto, algumas otimizações são necessárias para que possa ser aplicado como dosímetro pessoal.

Palavras-chave: tetraborato de magnésio, síntese por combustão, luminescência opticamente estimulada, termoluminescência.

ABSTRACT

New approaches to the production of luminescent materials have made it possible to manufacture dosimeters for measuring ionizing radiation. Magnesium tetraborate (MgB_4O_7) is a promising material for dosimetry due to its effective atomic number close to that of human tissue, ease of production and luminescent response depending on the doping used. MgB_4O_7 has been investigated with different rare-earth dopants and can show a response using for both the thermoluminescence (TL) and optically stimulated luminescence (OSL). The aim of this study was to produce MgB_4O_7 -based compounds using the rare earth dopants Ce, Tm, Tb, Eu, Pr, Ho, Y and Sm at concentrations of 0.1 and 2 mol%. The results showed that $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Tm}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Tb}$ and $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}$ have high out for their luminescent responses in relation to the others dopants. It was observed that $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Tm}$ showed a higher luminescent intensity than $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Tb}$ using the TL technique; while $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce}$ can be used with blue stimulated luminescence (BSL). In order to improve the luminescent response, these compounds were co-doped with Li, using a fixed concentration of 10 mol%. For the compound $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Tm,Li}$, the Tm concentration was varied from 0.5 to 2.5%, where $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:2\%Tm,10\%Li}$ exhibited a higher TL response, three times intense than the response of TLD-100. This compound showed fading of approximately 50% in 30 days, linearity in the range of 0.1 to 500 mGy and a lower detection limit of 0.08 mGy. For $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$, was produced by varying the Ce concentration from 0.1 to 1%. $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:0.5\%,10\%Li}$, was the one that showed the best luminescent response (OSL) using stimulation in the blue wavelength region. Fading was approximately 40% in 30 days and showed linearity in the range of 96 to 480 mGy. The results concluded that MgB_4O_7 is a promising candidate for dosimetry of ionizing radiation, demonstrating viability as a luminescent detector in TL and OSL techniques. However, some optimizations are required before it can be used as a personal dosimeter.

Keywords: magnesium tetraborate, combustion synthesis, optically stimulated luminescence, thermoluminescence.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - (a) Célula unitária convencional do MgB_4O_7 , (b) representação esquemática do tetraborato de magnésio, (c) coordenação dos átomos de boro do tipo tetragonal e (d) trigonal. 15
- Figura 2 - Diagrama esquemático mostrando os defeitos tipo Frenkel e tipo Schottky em um sólido iônico. 17
- Figura 3 - Diagrama de Dieke com níveis de energia dos íons terras-raras. 21
- Figura 4 - Esquema do modelo de bandas de energias: (a) processo de ionização; (b) e (e) elétron e buraco armadilhados, respectivamente; (c) e (f) liberação do elétron e buraco; (d) e (g) recombinação indireta; (h) recombinação direta. Elétrons e buracos são representados por círculos cheios e vazios, respectivamente 23
- Figura 5 - Mecanismo proposto associado à emissão TL do MgB_4O_7 com Sm^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} ou Tm^{3+} (a) durante a irradiação e (b) após a estimulação 23
- Figura 6 - Mecanismo proposto associado à emissão TL do MgB_4O_7 com Ce^{3+} (a) durante a irradiação e (b) após a estimulação 24
- Figura 7 - Curvas TL do $MgB_4O_7:Dy$ irradiado com 1 kGy (γ), obtidas na leitora TL Harshaw 3500 com taxa de aquecimento de $1^\circ C/s$. 27
- Figura 8 - (a) Curvas TL do $MgB_4O_7:Dy$ comparando leitura imediata e após 25 dias e após 50 dias (b) Curvas TL do $MgB_4O_7:Dy$ sem e com pré-aquecimento de $100^\circ C$, $120^\circ C$, $140^\circ C$ e $154^\circ C$ por 10 min realizadas na leitora Harshaw, com taxa de aquecimento de $1^\circ C/s$ e irradiadas com 1kGy (γ). 28
- Figura 9 - Curvas TL do $MgB_4O_7:Dy$ irradiado com 5 e 40 Gy (β), medidas realizadas na leitora Harshaw 3500 com taxa de aquecimento de $10^\circ C/s$ 1 hora após a irradiação. 29
- Figura 10 - Curvas TL do $MgB_4O_7:Dy$, $MgB_4O_7:Nd$ e $MgB_4O_7:Nd,Dy$ realizadas na leitora Harshaw 2500, com taxa de aquecimento de $10^\circ C/s$. 30
- Figura 11 - Curvas TL do $MgB_4O_7:1\%Dy$ irradiado na faixa de 1 a 5 kGy (γ) e obtidas na leitora Type TL1009 com taxa de aquecimento de $5^\circ C/s$. 31

Figura 12 -	Curva TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:1\%\text{Tm}$ irradiado com 6 kGy obtida com taxa de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C/s}$.	31
Figura 13 -	(a) Curvas TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm}$ e (b) $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm,Ag}$ (sinterizados por 3h em diferentes temperaturas), realizadas na leitora Harshaw 4000 com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C/s}$ e irradiados com 1 Gy (γ).	32
Figura 14 -	Curvas TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,25\%\text{Tm},0,1\%\text{Dy}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,5\%\text{Tm},0,1\%\text{Dy}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:1,0\%\text{Tm},0,1\%\text{Dy}$ irradiados com 0,1 Gy (γ), medidas realizadas na leitora Harshaw 4000 com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C/s}$.	33
Figura 15 -	Curvas TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:1\%\text{Ce}$ irradiado com diferentes doses (β) (\circ): 2.25 Gy, (Δ): 4.5Gy, (\blacktriangledown): 9 Gy, (\diamond): 18 Gy, (\blacksquare): 36 Gy, obtidas na Hashaw 3500 com taxa de aquecimento de $1\text{ }^\circ\text{C/s}$.	34
Figura 16 -	Curvas de decaimento OSL do MgB_4O_7 , $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,3\%\text{Ce}^{3+}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:14\%\text{Na}^+$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,3\%\text{Ce}^{3+},7\%\text{Na}^+$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,3\%\text{Ce}^{3+},14\%\text{Na}^+$ com estimulação no comprimento de onda na faixa do azul (470 nm) com pré-aquecimento de $130\text{ }^\circ\text{C}$ por 100 segundos, após irradiação de 0,2 Gy (β), obtidas na leitora Riso com filtro Hoya U-340.	35
Figura 17 -	(a) Curvas de decaimento OSL com estimulação no comprimento de onda na faixa do azul (470 nm) e filtro de detecção Hoya U-340 e (b) curvas TL com filtro de detecção Schott BG-39 do MgB_4O_7 , $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,1\%\text{Ce}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:3\%\text{Gd}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,1\%\text{Ce},3\%\text{Gd}$ obtidas na Riso após irradiação de 0,5 Gy (β).	36
Figura 18 -	Curvas TL do MgB_4O_7 dopado com diferentes lantanídeos na concentração de 0,1% e codopado com 1% de Li, obtidas na leitora Riso com taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C/s}$.	37
Figura 19 -	Curvas TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Li}$ irradiado com diferentes doses (β) obtidas na Riso com taxa de aquecimento $1\text{ }^\circ\text{C/s}$.	38
Figura 20 -	Curvas TL $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Na}$ irradiado com diferentes doses (γ) e taxa de aquecimento $5\text{ }^\circ\text{C/s}$.	39
Figura 21 -	Curvas TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Gd}$ e diferentes codopantes (Ag, Li e Na) irradiados com 1 Gy (β) e lidas com taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C/s}$.	40

Figura 22 -	Curvas de decaimento OSL do $MgB_4O_7:Dy,Li$ e $MgB_4O_7:Ce,Li$ irradiados com 1 Gy (β).	41
Figura 23 -	(a) Curvas TL realizadas com taxa de aquecimento de 10 °C/s e (b) curvas de decaimento OSL na região do azul (~ 470 nm) do $MgB_4O_7:Ce,Li$ produzido através dos métodos SGP e MP com amostras lavadas e não lavadas, irradiadas com 0,9 Gy (β).	42
Figura 24 -	Processo de produção do MgB_4O_7 , (a) béquer contendo 80 mL da solução dos reagentes e dopante(s) antes da combustão, (b) material cominuído após combustão e (c) pastilhas produzidas após a sinterização.	47
Figura 25 -	Difratogramas do MgB_4O_7 dopado com diferentes terras raras nas concentrações de (a) 0,1% (b) 2%	49
Figura 26 -	Célula unitária ortorrômbica do MgB_4O_7	50
Figura 27 -	Curva de eficiência das fotomultiplicadoras modelo H7360-0x (Hamamatsu Photonics)	51
Figura 28 -	Curva de transmitância dos pacotes de filtros ópticos da Lexsyg Smart	52
Figura 29 -	(a) Espectro de emissão TL do $MgB_4O_7:2\%Tm$ irradiado com 20 kGy (γ) exibindo às bandas de emissão em torno de 295 nm, 360 nm, 455 nm, 475 nm, 650 nm, 667 nm e 800 nm; (b) Espectro de emissão TL do $MgB_4O_7:2\%Tm$ exibindo às bandas de emissão 454 nm, 460 nm, 468 nm, 475 nm e 576 nm.	55
Figura 30 -	(a) curvas TL do $MgB_4O_7:0,1\%Tm$ e $MgB_4O_7:2\%Tm$ irradiado com 0,48 Gy (β) medidas realizadas na leitora Lexsyg Smart com taxa de aquecimento de 2 °C/s; (b) curvas TL do MgB_4O_7 , $MgB_4O_7:0,5\%Dy$ e $MgB_4O_7:0,5\%Tm$ irradiadas com 1 Gy (γ) medidas realizadas na leitora Harshaw 4000 com taxa de aquecimento de 10 °C/s.	57
Figura 31 -	Espectro de emissão TL do $MgB_4O_7:Tb$ (a) irradiado com 20 kGy (γ) e (b) 23 kGy (γ) mostrando bandas de emissão em torno de 490 nm, 545 nm, 590 nm e 620 nm; (c) curvas TL do $MgB_4O_7:0,1\%Tb$ e $MgB_4O_7:2\%Tb$ medidas realizadas na Lexsyg Smart com taxa de aquecimento de 2°C/s irradiadas com 0,48 Gy (β), (d) curvas TL do $MgB_4O_7:1\%Tb$ medidas realizadas na leitora Daybreak 1100 com taxa de aquecimento de 5°C/s irradiadas de 1 a 10 Gy no ^{60}Co .	59

- Figura 32 - Espectro de emissão TL do (a) $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,1\%\text{Ce}$ irradiado com 20 kGy (γ) com bandas de emissões em torno de 340-360 nm e 600 nm; (b) $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,3\%\text{Ce},10\%\text{Li}$ com bandas de emissão em torno de 340 – 360 nm e 600 nm; (c) $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,3\%\text{Ce},10\%\text{Li}$ com bandas de emissão em torno de 340 – 360 nm (d) curvas TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,1\%\text{Ce}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Ce}$ irradiadas com 0,48 Gy (β), medidas TL realizadas com taxa de aquecimento de 2 °C/s; (e) curvas TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}$ irradiadas com 5 kGy (γ) medidas TL realizadas com taxa de aquecimento de 5 °C/s. 60
- Figura 33 - Espectro de emissão TL do (a) $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Ho}$; (b) $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Pr}$; (c) $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Y}$; (d) $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Sm}$; (e) $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Eu}$ irradiados com 20 kGy (γ). 62
- Figura 34 - Espectro de emissão TL do (a) $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Ho}$; (b) $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Pr}$; (c) $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Y}$; (d) $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Sm}$; (e) $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Eu}$ irradiados com 20 kGy (γ). 62
- Figura 35 - Espectro de emissão TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Eu}$ irradiados com 20 kGy (γ). 63
- Figura 36 - (a) Curvas TL e (b) áreas TL; (c) curvas de decaimento BSL, (d) áreas BSL; (e) curvas de decaimento IRSL, (f) áreas IRSL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,5\%\text{Tm}10\%\text{Li}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Tm}10\%\text{Li}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:2,5\%\text{Tm}10\%\text{Li}$ após irradiação de 96 mGy (β) e lido com taxa de aquecimento de 2 °C/s. 65
- Figura 37 - Comparativo do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{TmLi}$ entre (a) TLD-100, (b) BeO e (c) $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ irradiadas com 0,048 Gy (β) as medidas OSL com filtro BSL 380 nm e com 0,48 Gy (β) para as medidas TL. 66
- Figura 38 - (a) Curvas TL, (b) áreas TL, (c) curvas de decaimento BSL, (d) áreas BSL (e) curvas de decaimento IRSL e (f) áreas IRSL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,1\%\text{Ce}10\%\text{Li}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,3\%\text{Ce}10\%\text{Li}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,5\%\text{Ce}10\%\text{Li}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:1\%\text{Ce}10\%\text{Li}$ irradiadas com 0,48 Gy (β). 68
- Figura 39 - Curva de decaimento BSL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,5\%\text{Ce}10\%\text{Li}$ em comparação com o BeO irradiado com 0,05 Gy (β). 69
- Figura 40 - Desvanecimento do $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Tm},10\%\text{Li}$ exibido em (a) curvas TL (b) área TL 0 h, 24 h, 149 h, 27 dias após a irradiação de 0,48 Gy (β). 70

Figura 41 -	Comparação entre a TL e a TL residual após (a) IRSL e (b) BSL irradiadas com 0,48 Gy (β) das amostras de $MgB_4O_7:2\%Tm10\%Li$.	71
Figura 42 -	Comparativo entre o <i>Fading</i> 24 h e o <i>Pre heat</i> de 100 °C/30s do $MgB_4O_7:2\%Tm10\%Li$ irradiadas com 0,48 Gy (β), medidas realizadas na Lexsyg Smart com taxa de aquecimento de 2 °C/s.	72
Figura 43 -	(a) Curvas TL e (b) área TL do $MgB_4O_7:2\%Tm10\%Li$ realizadas após <i>fading</i> e pré-aquecimento.	73
Figura 44 -	Repetibilidade do $MgB_4O_7:2\%Tm10\%Li$ a partir do estudo de repetibilidade do lote.	74
Figura 45 -	Curvas TL do $MgB_4O_7:2\%Tm10\%Li$ (a) irradiadas com doses na faixa de 2,5 – 500 mGy na fonte de ^{60}Co ; (b) irradiadas com doses na faixa de 0,1 – 2,5 mGy na fonte de ^{137}Cs ; (c) curva resposta-dose no ^{60}Co ; (d) curva resposta-dose no ^{137}Cs ; medidas realizadas na leitora Lexsyg Smart, com taxa de aquecimento de 2 °C/s.	75
Figura 46 -	<i>Fading</i> BSL do $MgB_4O_7:0,5\%Ce10\%Li$ irradiadas com 0,48 Gy (β) e (a) lidas após 0 h, 36 h, 6 dias, 16 dias e 27 dias; (b) lidas após 0,5 h, 1 h e 2 h.	77
Figura 47	Repetibilidade do $MgB_4O_7:0,5\%Ce10\%Li$ a partir do estudo de repetibilidade do lote.	77
Figura 48	Curva resposta-dose do $MgB_4O_7:0,5\%Ce10\%Li$ após irradiação no $^{90}Sr/^{90}Y$ (β) (a) curvas de decaimento BSL e (b) área BSL, com filtro BSL 330 nm.	78

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	ESTRUTURA CRISTALINA DO MgB_4O_7	16
2.2	RESPOSTA LUMINESCENTE DO MgB_4O_7	21
2.2.1	MgB_4O_7 dopado com terras raras	25
2.2.2	MgB_4O_7 codopado.....	35
2.3	MÉTODOS DE SÍNTESE DO MgB_4O_7	42
3	METODOLOGIA	44
3.1	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO.....	44
3.1.1	Síntese do $MgB_4O_7:X$ e $MgB_4O_7:X,Li$	44
3.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	47
3.3	ESPECTRO DE EMISSÃO TL	49
3.4	MEDIDAS LUMINESCENTES	50
3.5	PROPRIEDADES DOSIMÉTRICAS.....	51
3.5.1	Reprodutibilidade e Repetibilidade	52
3.5.2	<i>Fading</i> e Pré-aquecimento.....	52
3.5.3	Curva resposta-dose	52
3.5.4	Limite Inferior de Detecção	53
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1	RESPOSTA LUMINESCENTE DO $MgB_4O_7:X$ (X: Tm,Tb e Ce).....	54
4.2	RESPOSTA LUMINESCENTE DO $MgB_4O_7:X$ (X: Ho, Pr, Y, Sm e Eu)	60
4.3	RESPOSTA LUMINESCENTE DO $MgB_4O_7:X,Li$	62
4.3.1	Resposta Luminescente $MgB_4O_7:Tm,Li$	63
4.3.2	Resposta Luminescente $MgB_4O_7:Ce,Li$	66
4.4	PROPRIEDADES DOSIMÉTRICAS.....	68
4.4.1	Resposta dosimétrica do $MgB_4O_7:Tm,Li$	68
4.4.2	Resposta dosimétrica do $MgB_4O_7:Ce,Li$	75
5.	CONCLUSÃO	78
	REFERÊNCIAS	80

1 INTRODUÇÃO

A radiação ionizante é amplamente utilizada em diversas áreas, desde a indústria até a medicina, exigindo, portanto, controle e segurança devido aos potenciais efeitos biológicos adversos no tecido humano (OKUNO; YOSHIMURA, 2010). Nesse contexto, a dosimetria das radiações desempenha um papel crucial, assegurando que os procedimentos de irradiação permaneçam de acordo com os níveis aceitáveis tanto para os indivíduos quanto para o ambiente. Para isso, materiais com propriedades luminescentes são empregados na dosimetria individual e ambiental, bem como na dosimetria retrospectiva utilizada para datação e da dosimetria de feixes clínicos, tanto para fins terapêuticos e diagnósticos, assim como na monitoração dos trabalhadores de usinas nucleares e pesquisadores.

O dosímetro é essencial para monitorar a dose de radiação recebida por indivíduos que trabalham em ambientes com radiação. Os dosímetros podem ser feitos de diferentes materiais, como cristais, filmes fotográficos ou dispositivos eletrônicos, e funcionam registrando a quantidade de radiação absorvida ao longo do tempo. Nos últimos anos, a pesquisa sobre novos materiais e metodologias para procedimentos dosimétricos tem avançado significativamente. No Brasil, diversos grupos de pesquisa têm desempenhado um papel crucial no desenvolvimento de materiais dosimétricos e nas metodologias associadas ao seu uso (SOUZA et al., 2019b).

Entre os materiais de interesse, os boratos, se destacam na dosimetria por sua equivalência tecidual, que é próxima à do tecido humano ($Z_{\text{eff}} = 7,4$) (SOUZA et al., 2019b). Além disso apresenta a facilidade de produção e a possibilidade de dopagem com terras raras, permitindo a utilização tanto como dosímetro OSL quanto como TL, a depender do dopante. Geralmente, a observação dos efeitos luminescentes no MgB_4O_7 está associada a defeitos criados pela introdução de dopantes na rede cristalina (YUKIHARA; MILLIKEN; DOULL, 2014). Ainda a substituição do Boro-11 pelo Boro-10 possibilita a dosimetria de nêutrons (PROKIC, 2007; YUKIHARA et al., 2017).

O MgB_4O_7 dopado com Dy e Tm foi utilizado como dosímetro TL desde 1980 (PROKIC, 1980. Segundo Prokic (2000), o dosímetro apresentou 15 vezes mais sensibilidade que o LiF:Mg,Ti e comportamento linear em uma ampla faixa de dose absorvida (de μGy - kGy) (GONZALEZ et al., 2021). Desde então, vários trabalhos apresentam a resposta luminescente do MgB_4O_7 usando terras raras como dopantes, e o Li como codopante aumenta significativamente a resposta luminescente do material. O $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$, por exemplo, foi considerado um

composto promissor para a dosimetria de luminescência opticamente estimulada (OSL) (YUKIHARA et al., 2017; SOUZA et al., 2017; GUSTAFSON et al., 2019).

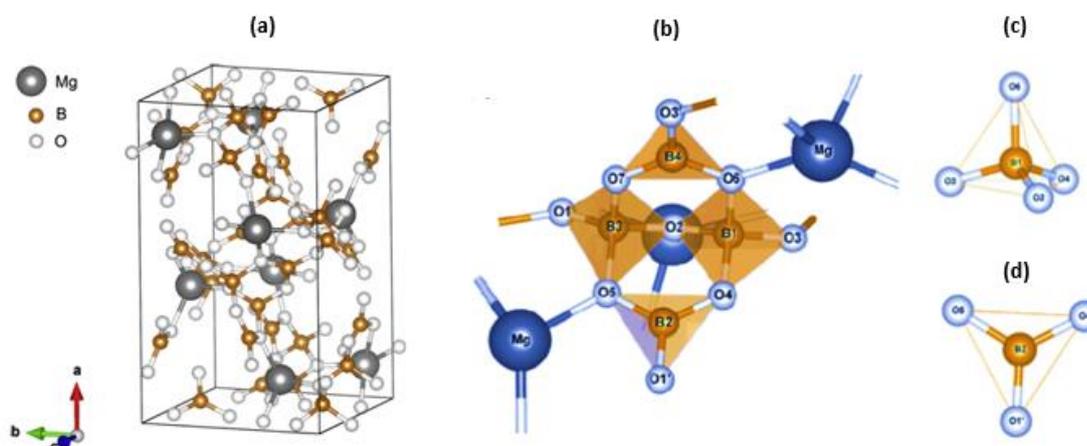
Outros codopantes também foram inseridos na matriz do MgB_4O_7 , como a presença de duas terras raras, ou Na e Ag, por exemplo (YUKIHARA; MILLIKEN; DOULL, 2014; YUKIHARA et al., 2017; SOUZA et al., 2017; OZDEMIR et al., 2021; GONZALEZ et al., 2023). Já a escolha apropriada dos dopantes e suas concentrações pode conferir ao tetraborato de magnésio propriedades de termoluminescência (TL) ou luminescência opticamente estimulada (OSL, do inglês, *Optically Stimulated Luminescence*). Essas propriedades ampliam o potencial de uso deste material na dosimetria de radiações ionizantes, oferecendo uma ferramenta versátil e eficaz para a medição e controle da exposição das radiações ionizantes.

Portanto, o objetivo geral deste trabalho foi investigar sistematicamente a resposta luminescente do tetraborato de magnésio dopado com terras raras, identificando as melhores concentrações e combinações de dopantes. Para isso a matriz do tetraborato de magnésio foi dopada com Ce, Eu, Tm, Tb, Sm, Pr, Ho e Y. Em seguida, os compostos que apresentaram maior intensidade luminescente foram codopados com Li para melhorar a sua sensibilidade. Os compostos foram produzidos pelo método da combustão. E os objetivos específicos foram (i) verificar a fase cristalina dos compostos produzidos, utilizando a técnica de difração de raios X (DRX); (ii) obter o espectro de emissão TL dos compostos produzidos; (iii) estudar a resposta TL e OSL dos diferentes tipos de dopantes mantendo o Li como codopante e variando a concentração das terras raras; e por fim, (iv) caracterizar os compostos com melhor potencial para TL e OSL.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O borato de magnésio, também conhecido como tetraborato de magnésio (MgB_4O_7) é um composto formado por oxigênio (O), boro (B) e magnésio (Mg). Trata-se de um sal com estrutura cristalina ortorrômbica, pertencente ao grupo espacial (D_{2h}) (LIMA, 2017; SANTOS 2018). A Figura 1 mostra a célula do unitária do composto, contendo 96 átomos que consistem na repetição dos blocos de $(\text{B}_4\text{O}_9)^{6-}$, cada um conectado a três íons de Mg^{2+} . Nesses blocos estão presentes sítios de boro que apresentam coordenações não equivalentes, com os íons de boro ocupando diferentes posições cristalográficas: B1, B2, B3 e B4. B1 e B3 formam um grupo com geometria trigonal plana e configuração sp^2 , enquanto os íons B2 e B4 apresentam geometria tetraédrica e configuração sp^3 . Esses blocos podem se condensar, através de átomos de oxigênio, resultando em cadeias tridimensionais de grupos aniônicos de maior rigidez (BLEICHER; SASAKI, 2000; OMANWAR et al., 2022).

Figura 1 - (a) Célula unitária convencional do MgB_4O_7 , (b) representação esquemática do tetraborato de magnésio, (c) coordenação dos átomos de boro do tipo tetragonal e (d) trigonal.



Fonte: Adaptado de Oliveira, Lima, Brik (2016).

O tetraborato de magnésio (MgB_4O_7) tem sido objeto de estudo desde a década de 1980, abrangendo tanto sua forma cristalina quanto vítrea. É um composto de grande interesse na área de dosimetria de radiações devido às suas propriedades luminescentes, que o tornam eficaz na detecção e medição de radiações ionizantes. É amplamente empregado na fabricação de dosímetros termoluminescentes (TL) e luminescentes opticamente estimulados (OSL), especialmente devido sua alta sensibilidade à radiação (incluindo de fótons, beta e nêutrons) e baixo número atômico efetivo ($Z_{\text{eff}} = 8,4$), são características essenciais para aplicações precisas

em dosimetria (PROKIC, 1980; YUKIHARA; MILLIKEN; DOULL, 2014). Várias técnicas de produção foram testadas para sinterização do MgB_4O_7 , como os métodos de combustão, estado sólido, evaporação de solvente, Pechini, Sol-gel proteico e síntese em meio ácido. Além disso, diferentes dopagens foram utilizadas envolvendo elementos terras raras (principalmente Dy, Tm, Tb, Gd, Nd e Ce) e metais (como Li, Na e Ca), visando aumentar a sensibilidade luminescente do material (KAWASHIMA et al. 2014; ANNALAKSHIMI et al., 2014; SOUZA et al., 2015; LIMA, 2017; ALTUNAL et al., 2022).

A seguir será apresentada uma revisão de literatura sobre a estrutura cristalina do tetraborato de magnésio, assim como os métodos de síntese e as propriedades luminescentes.

2.1 ESTRUTURA CRISTALINA DO MgB_4O_7

Para compreender melhor o fenômeno da luminescência em materiais expostos à radiação, é essencial entender a estrutura cristalina, onde todo o processo ocorre. As propriedades dos sólidos cristalinos estão relacionadas à sua estrutura cristalina, ou seja, a forma como átomos, íons ou moléculas se organizam no espaço. O termo rede cristalina é utilizado nesse contexto para descrever o arranjo tridimensional de pontos que correspondem às posições dos átomos. Essa estrutura é subdividida em unidades repetitivas menores, chamadas de células unitárias (CALLISTER, 2002). A célula unitária do tetraborato de magnésio (MgB_4O_7), apresentada anteriormente, ilustra como a geometria e a disposição dos átomos no seu interior definem a estrutura cristalina.

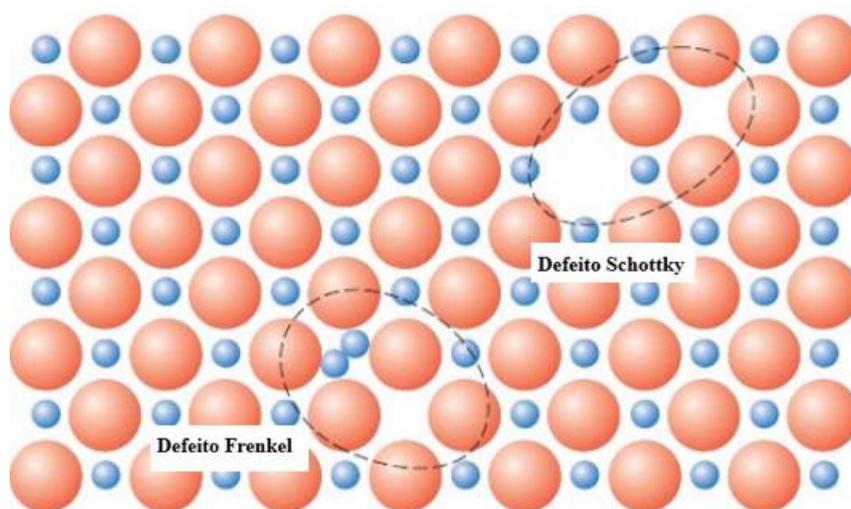
Os defeitos presentes nos cristais podem ser definidos como uma quebra na periodicidade da rede cristalina. Esses defeitos estruturais podem ser classificados, de acordo com sua complexidade crescente, como: defeitos pontuais que envolvem uma ou a duas posições atômicas; defeitos lineares também chamados de unidimensionais; defeitos planares, que ocorrem em superfícies ou planos dentro da estrutura cristalina; e defeitos volumétricos, que ocupam um volume significativo dentro da estrutura cristalina (MOFFATT; PEARSALL; WULFF, 1964; CALLISTER, 2002).

Os defeitos em cristais podem ser classificados em defeitos intrínsecos e extrínsecos. Os defeitos intrínsecos ocorrem quando resultam de deslocamentos dos próprios átomos que compõem a rede cristalina, sem influência de impurezas externas. Eles incluem vacâncias de rede, que são posições vazias na rede cristalina onde um átomo deveria estar presente, e intersticiais quando um átomo do cristal ocupa um sítio intersticial que normalmente estaria vago,

causando interferência na rede). Os defeitos extrínsecos envolvem átomos diferentes que compõem a rede cristalina. Esses átomos podem ser substitucionais, quando um átomo da rede é substituído por um átomo de impureza ou dopante, podendo alterar as propriedades do material. As impurezas elas podem ser adicionadas de forma não intencional, por exemplo, a partir de reagentes usados na produção do composto, ou de forma proposital, como nos casos dos dopantes, que ocupam posições destinadas aos átomos do cristal.

Em cristais iônicos, os defeitos pontuais apresentam maior grau de complexidade pela necessidade de manter a neutralidade de cargas da rede cristalina. Se, em um cristal iônico, um cátion se move para um interstício, cria-se uma vacância catiônica no local onde o íon se encontrava. Este par vacância-intersticial é designado por defeito do tipo Frenkel. Outro tipo de defeito bastante comum nos cristais iônicos são tipo Schottky, formados pela ausência de dois íons de cargas contrárias, originando-se assim duas vacâncias formadas pelo par cátion-ânion na rede, são mostrados na Figura 2 (CALLISTER, 2002). Esses defeitos na estrutura cristalina são cruciais para determinar como o composto pode se comportar, pois influenciam significativamente as propriedades térmicas, mecânicas, elétricas e ópticas.

Figura 2 - Diagrama esquemático mostrando os defeitos tipo Frenkel e tipo Schottky em um sólido iônico.



Fonte: Adaptado de Callister (2002).

Um cristal, sem imperfeições na estrutura cristalina, não apresenta efeito TL ou OSL. Geralmente, a observação dos efeitos luminescentes no MgB_4O_7 está associada a defeitos criados pela introdução de dopantes na rede (YUKIHARA; MILLIKEN; DOULL, 2014). Esses defeitos, muitas vezes causados por dopantes inseridos na rede cristalina, podem agir como armadilhas capturando elétrons ou buracos (ausência de elétrons) localizados nos níveis de energia possíveis

na banda proibida, e podem aprisionar as cargas que originam às emissões luminescentes ou ainda como centros de recombinações (YUKIHARA; McKEEVER, 2011).

Os dopantes terras raras, são frequentemente considerados como elementos que criam defeitos pontuais, introduzindo assim distorções e/ou descontinuidades na estrutura cristalina do material. As terras raras pertencem a um grupo de 17 elementos químicos: Sc, Y, e mais 15 lantanídeos, são eles: Ce, Dy, Er, Eu, Ho, Yb, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Tm, La, Lu. A classificação desses elementos segue as diretrizes da Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (RÓCIO; SILVA; CARVALHO, 2012). Os lantanídeos possuem característica notável de serem pouco influenciados pelo ambiente externo, ou seja, suas transições ópticas independem do tipo de hospedeiro cristalino. Isso é devido ao seu subnível 4f incompleto, protegido pelos orbitais $5s^2$ e $5p^6$. Isso implica que os elementos da série dos lantanídeos são caracterizados pelo preenchimento progressivo da subnível 4f. Esses elementos são eletricamente neutros e apresentam configuração eletrônica [Xe], onde [Xe] representa a configuração eletrônica do gás nobre Xenônio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$). Portanto, a configuração eletrônica dos lantanídeos é [Xe] $4f^n 6s^2$ e [Xe] $4f^n 5d^1 6s^2$, onde n varia de 1 a 14, correspondendo o preenchimento sequencial dos orbitais 4f ao longo da série (DORENBOS, 2000; KANO, 2007).

Como resultado, os elétrons de valência dos lantanídeos estão relativamente próximos do núcleo, eles estão fortemente ligados e não estão facilmente disponíveis para as reações químicas. Essa característica é consequência da blindagem imperfeita que o elétron do subnível 4f exercem sobre outros elétrons na mesma camada, resultando em um decréscimo no raio iônico ao longo da primeira linha do subnível f (BLASSE, 1988; LEE, 1991). A contração lantanídea ocorre porque, apesar do aumento sucessivo da carga nuclear ser balanceada por um aumento na carga eletrônica, as características direcionais dos orbitais 4f fazem com que ocorra apenas uma blindagem por parte dos elétrons 4f da carga nuclear. Isto causa um aumento na atração sobre a nuvem eletrônica, e conseqüentemente, na contração do raio iônico dos elementos conforme aumenta o número atômico (MARTINS; ISOLANI, 2005; ATKINS; JONES, 2006; ALVES 2021). Os íons terras raras trivalentes, devido à sua configuração eletrônica, manifestam propriedades intrínsecas semelhantes, contudo, exibem respostas luminescentes diferentes e características físicas distintas. Por exemplo, o desemparelhamento de elétrons na camada 4f conduz a variações nas propriedades magnéticas, enquanto suas propriedades ópticas divergem mesmo sob condições experimentais idênticas (MARTINS; ISOLANI, 2005). A Tabela 1 ilustra a configuração eletrônica e os raios iônicos dos elementos terras raras:

Tabela 1 - Elementos terras raras, configurações eletrônicas e raios iônicos

Elementos	Sigla	Z	Configuração	Estado	Raio Iônico
			Eletrônica dos íons 3 ⁺	Fundamental	(Å)
Lantânio	La	57	[Xe] 4f ⁰	¹ S ₀	1,03
Cério	Ce	58	[Xe] 4f ¹	² F _{5/2}	1,03
Praseodímio	Pr	59	[Xe] 4f ²	³ H ₄	1,01
Neodímio	Nd	60	[Xe] 4f ³	⁴ I _{9/2}	0,99
Promécio	Pm	61	[Xe] 4f ⁴	⁵ I ₄	0,98
Samário	Sm	62	[Xe] 4f ⁵	⁶ H _{5/2}	0,96
Európio	Eu	63	[Xe] 4f ⁶	⁷ F ₀	0,95
Gadolínio	Gd	64	[Xe] 4f ⁷	⁸ S _{7/2}	0,94
Térbio	Tb	65	[Xe] 4f ⁸	⁷ F ₆	0,92
Disprósio	Dy	66	[Xe] 4f ⁹	⁶ H _{15/2}	0,91
Hólmio	Ho	67	[Xe] 4f ¹⁰	⁵ I ₈	0,89
Érbio	Er	68	[Xe] 4f ¹¹	⁴ I _{15/2}	0,88
Túlio	Tm	69	[Xe] 4f ¹²	³ H ₆	0,87
Íterbio	Yb	70	[Xe] 4f ¹³	² F _{7/2}	0,86
Lutécio	Lu	71	[Xe] 4f ¹⁴	¹ S ₀	0,86
Escândio	Sc	21	[Ar] 3d ⁰	¹ S ₀	0,86
Ítrio	Y	39	[Kr] 4d ⁰	¹ S ₀	0,89

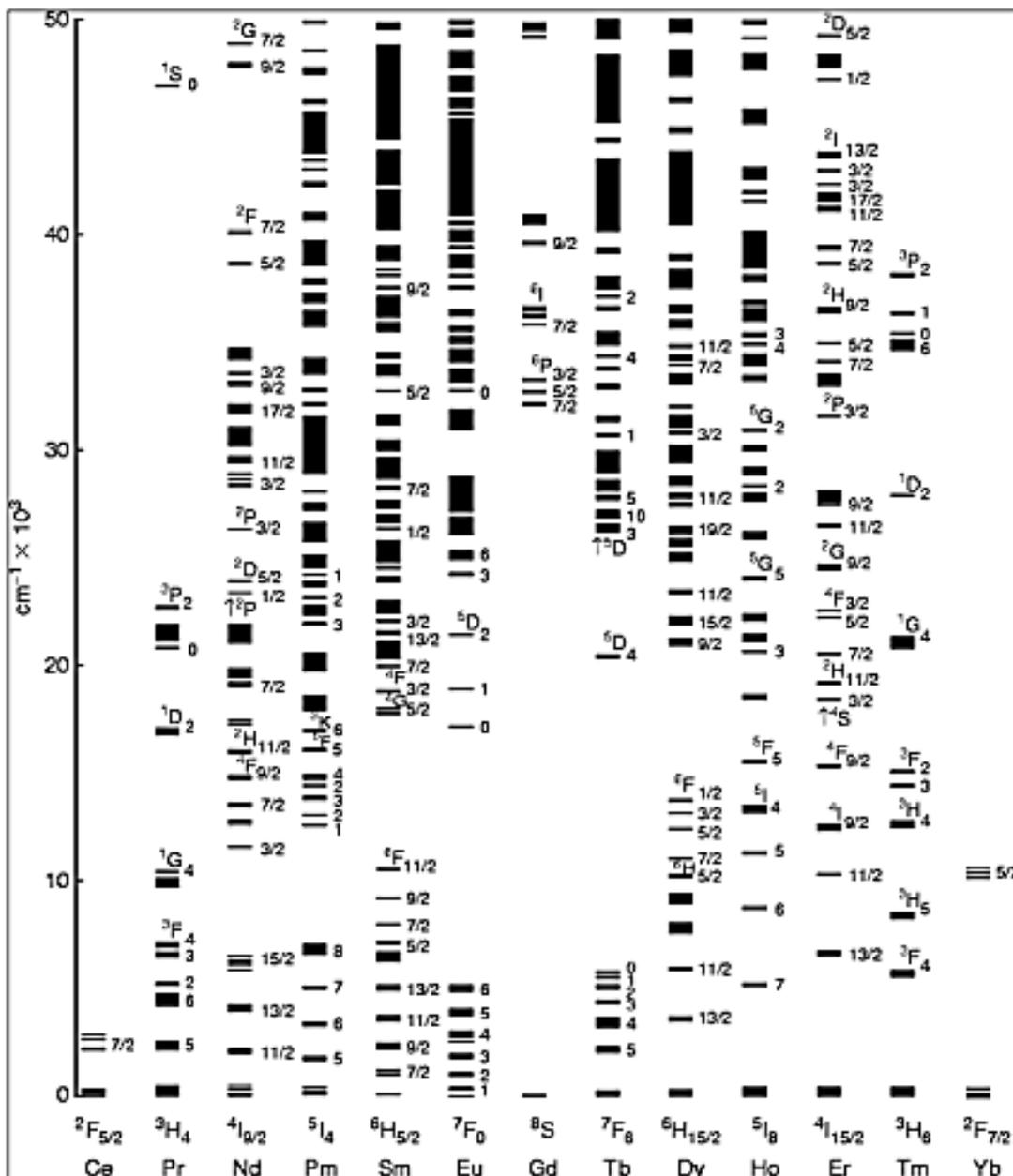
Fonte: Adaptado de Rócio, Silva, Carvalho (2012).

As propriedades espectroscópicas dos íons lantanídeos estão ligadas às transições eletrônicas que resultam na absorção de radiação em comprimentos de onda específicos. Estes íons podem ser categorizados como emissores de luminescência mais intensa (fortes) ou menos intensa (fracas), dependendo da energia dos comprimentos de onda correspondentes às suas faixas de emissão. Tais faixas podem variar de acordo com a matriz escolhida e as condições experimentais. Os emissores classificados como fortes exibem luminescência facilmente observável na região do visível do espectro eletromagnético. Geralmente, o primeiro estado excitado desses íons não é ocupado por elétrons. No entanto, os íons Sm³⁺ e Eu³⁺ apresentam exceções a essa regra, com seus primeiros estados excitados localizados próximos ao estado fundamental e ocupados por elétrons mesmo em temperatura ambiente (BROWN et al., 2005; ALVES, 2021; MEDEIROS, 2022):

- a) Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} - são emissores de alta eficiência tendo fluorescência na região do visível (Tb^{3+} : 545 nm, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$; Dy^{3+} : 573 nm, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$; Eu^{3+} : 614 nm, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$; Sm^{3+} : 643 nm, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$).
- b) Er^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} - são emissores de baixa eficiência, com emissões próximas da região do infravermelho. A fraca luminescência desses íons é atribuída ao fato de que eles têm níveis eletrônicos muito próximos uns dos outros fazendo com que as transições não radiativas sejam favorecidas.
- c) La^{3+} , Gd^{3+} e Lu^{3+} - não exibem fluorescência porque seu primeiro nível excitado está muito acima dos níveis de tripleto de qualquer matriz ou ligante usado comumente.

A Figura 3 apresenta o diagrama Dieke que fornece informações básicas sobre as configurações dos níveis de energia dos íons de algumas terras raras incorporados em cristais de LaCl_3 , delineando as bandas de emissão derivadas das transições eletrônicas da subcamada 4f. Essa representação esquemática inclui os estados fundamentais e excitados dos íons. No eixo horizontal, são representados os diferentes íons terras raras (Ln^{3+}), enquanto no eixo vertical, a energia dos níveis eletrônicos, geralmente expressa em unidades de cm^{-1} . Quando os níveis de energia estão próximos, existe uma possibilidade de transições não radiativas, resultando em luminescência fraca, de baixa intensidade (DIEKE, 1972; KANO 2007).

Figura 3 - Diagrama de Dieke com níveis de energia dos íons terras raras.



Fonte: Adaptado de Dieke (1972).

2.2 RESPOSTA LUMINESCENTE DO MgB_4O_7

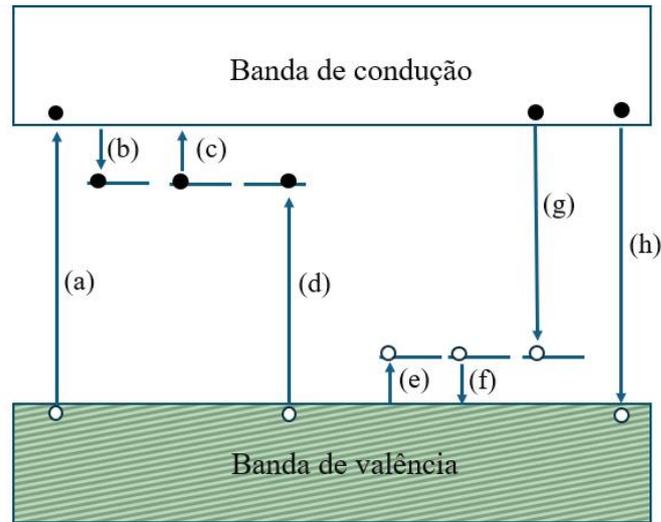
A luminescência é o fenômeno em que certos materiais emitem luz após serem expostos à radiação ionizante, sendo caracterizada pelo intervalo de tempo entre a irradiação e a emissão subsequente de luz. Quando a emissão ocorre quase simultaneamente à excitação ($t < 10^{-8}$ s) e desaparece rapidamente, o fenômeno é denominado fluorescência. Já quando a emissão de luz ocorre após a excitação ($t > 10^{-8}$ s) e persiste por um período relativamente longo, é chamada de

fosforescência. Nesse caso, o material deve passar por um estado intermediário de energia (estado metaestável), e a emissão precisa ser induzida pelo fornecimento de energia, como, por exemplo, através de calor (termoluminescência) ou fótons de comprimentos de onda específicos (luminescência opticamente estimulada). E quantidade de luz emitida é medida em função do tempo ou da temperatura de aquecimento do material (McKEEVER, 1983).

O fenômeno da luminescência pode ser explicado utilizando o modelo de bandas de energia. Quando os elétrons recebem energia, proveniente da incidência da radiação ionizante, eles passam do estado fundamental para o estado excitado. O processo de excitação de materiais cristalinos faz com que elétrons e buracos (ausência de carga) migrem pela banda de condução e banda de valência, respectivamente, podendo ser capturados em estados metaestáveis de energia. Esses estados ocorrerem devido à presença de imperfeições ou defeitos na estrutura cristalina do material. Quando aplicado o estímulo externo, como luz ou calor, os elétrons e buracos aprisionados nos estados metaestáveis podem ganhar energia suficiente para serem liberados podendo migrar pelo material até se recombinarem e emitirem luz (YUKIHARA; McKEEVER, 2011).

Como pode ser observado na Figura 4, após o cristal ser submetido à radiação ionizante, os elétrons da banda de valência (BV) ganham energia para moverem-se livremente pela banda de condução (BC) (a); a ausência de elétrons na banda de valência é observada (buracos). Enquanto os elétrons se movem livremente pela BC, os buracos se movem na BV até encontrarem centros de defeitos, onde podem ser aprisionados, itens (b) e (e), respectivamente. Uma excitação térmica ou óptica pode liberar os elétrons (c) ou os buracos (f) de suas armadilhas, permitindo que migrem novamente pelo cristal. Uma vez livres, os elétrons podem se recombinar com buracos aprisionados ou com buracos na banda de valência, representados pelos movimentos (g) e (h), respectivamente. Da mesma forma, os buracos podem se recombinar com elétrons armadilhados (d). Se os mecanismos de recombinação forem acompanhados de emissão de luz, ocorre então o efeito da luminescência (McKEEVER, 1983).

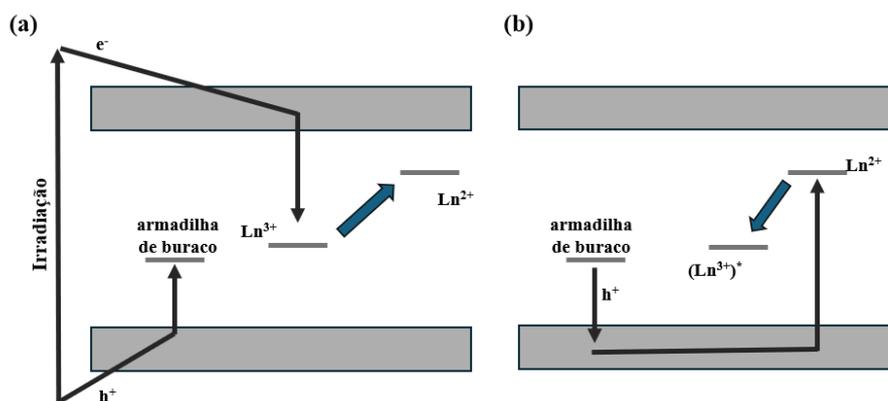
Figura 4 - Esquema do modelo de bandas de energias: (a) processo de ionização; (b) e (e) elétron e buraco armadilhados respectivamente; (c) e (f) liberação do elétron e buraco; (d) e (g) recombinação indireta; (h) recombinação direta. Elétrons e buracos são representados por círculos cheios e vazios, respectivamente.



Fonte: Adaptado de Mckeever (1983)

A Figura 5 mostra que durante (a) a irradiação, a matriz cristalina do MgB_4O_7 dopada com lantanídeos (Sm^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} ou Tm^{3+}) absorve energia. Esta absorção de energia resulta na excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando pares de elétrons livres e buracos. Os elétrons livres são capturados pelos íons de lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) presentes na matriz. Esta captura de elétrons transforma os íons Ln^{3+} em seus estados divalentes (Ln^{2+}). Simultaneamente, os buracos gerados são capturados por armadilhas de buracos existentes na matriz; (b) durante a estimulação térmica os elétrons liberados das armadilhas e movem-se novamente pelo cristal. Os elétrons liberados recombina-se com os buracos capturados previamente. Esta recombinação de elétrons e buracos resulta na excitação dos íons Ln^{2+} de volta aos seus estados trivalentes excitados (Ln^{3+})*. Os íons Ln^{3+} * no estado excitado retornam ao seu estado fundamental (Ln^{3+}) através da emissão de fótons. De acordo com esse mecanismo, os íons Ln^{3+} funcionam como armadilhas para elétrons, pois durante a fase de irradiação, ele captura elétrons livres e, durante a fase de estimulação térmica, contribui para a emissão de luz característica ao retornar ao seu estado fundamental.

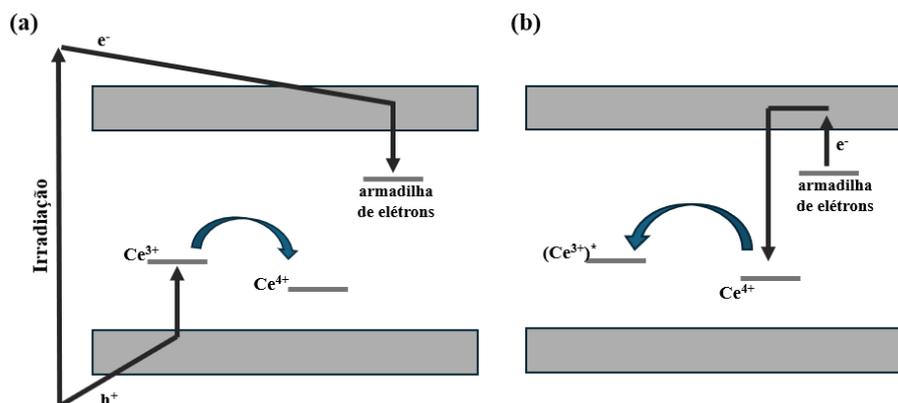
Figura 5 - Mecanismo proposto associado à emissão TL do MgB_4O_7 com Sm^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} ou Tm^{3+} (a) durante a irradiação e (b) após a estimulação.



Fonte: Adaptado de Yukihiro, Milliken, Doull. (2014)

A Figura 6 mostra a esquematização do que acontece quando íons de Ce^{3+} são inseridos em um composto como dopante e favorece o processo de luminescência. Elétrons e buracos são excitados durante a irradiação (a). Os elétrons são capturados por armadilhas de elétrons. A captura de um buraco faz com que os íons de Ce^{3+} passem para o estado Ce^{4+} . Após a estimulação térmica (b) o elétron recebe energia suficiente para ser desarmadilhado, indo em direção a banda de condução, podendo se recombinar com o buraco. Nesta configuração o elétron pode se recombinar com o íon Ce^{4+} . Essa recombinação, faz com que o íon de Ce^{4+} fique em um estado excitado $(\text{Ce}^{3+})^*$. Ao voltar para o estado fundamental, o íon em estado excitado libera uma emissão característica de Ce^{3+} . Portanto, íons Ce^{3+} atuam como centros de recombinação durante a fase de aquecimento da medida TL (YUKIHARA; MILLIKEN; DOULL, 2014).

Figura 6 - Mecanismo proposto associado à emissão TL do MgB_4O_7 com Ce^{3+} (a) durante a irradiação e (b) após a estimulação.



Fonte: Adaptado de Yukihiro, Milliken, Doull. (2014).

2.2.1 MgB₄O₇ dopado com terras raras

Os boratos têm sido bastante estudados como dosímetros TL e OSL. Esses materiais apresentam uma boa resposta luminescente quando dopados com elementos terras raras e metais que atuam como ativadores de luminescência (CHOPRA et al., 2014). Existe um grande interesse nos boratos para aplicação como dosímetro TL e OSL, devido ao seu número atômico efetivo próximo ao do tecido humano e à possibilidade de dosimetria de nêutrons. Entre os boratos, destaca-se o tetraborato de magnésio (MgB₄O₇), objeto de estudo desse trabalho. Desde 1980 vários trabalhos, apresentaram resultados da sua resposta luminescente, especialmente após a introdução de dopantes, como os elementos terras raras (PROKIC, 1980; BARBINA et al., 1981; ABTAHI; HAUGAN; KELLY, 1987; CAMPOS; FERNANDES FILHO, 1990).

Prokic (1980) apresentou resultados luminescentes do MgB₄O₇ dopado com Dy e Tm, e codopado com outro elemento não divulgado, protegido por patente, juntamente com os detalhes do processo de sinterização. A autora ressaltou que a sensibilidade desses materiais foi aproximadamente sete vezes maior que o TLD-100 (LiF: Mg,Ti), apresentando pico em torno de 210 °C, com um *fading*¹ inferior a 10% nos primeiros 60 dias após a irradiação e sem sensibilidade à luz. Esses materiais foram produzidos em larga escala para aplicação na dosimetria pessoal.

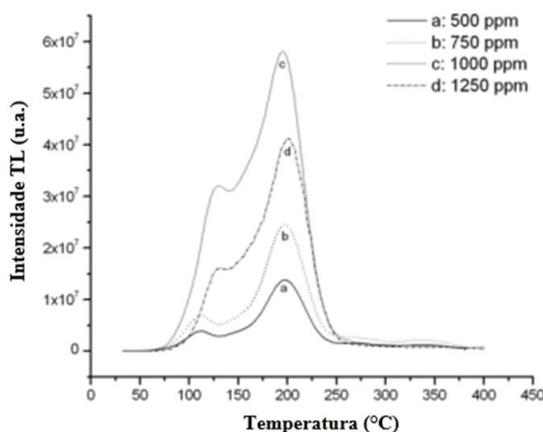
Driscoll, Mundy, Elliot (1981) realizaram um estudo experimental utilizando pastilhas de MgB₄O₇:Dy fornecidas pelo Instituto Boris Kidric. Os resultados mostraram um pico TL em torno de 200 °C; linearidade na faixa de 0,1 mGy a 10 Gy; e, sensibilidade 5 a 12 vezes superior quando comparado com o TLD-700 (LiF: Mg,Ti) que é capaz de detectar também a presença de nêutrons. As medidas foram obtidas na leitora Pitman 654, com taxa de aquecimento de 10 °C/s. Os autores concluíram que, devido à sua alta sensibilidade TL e equivalência tecidual, o MgB₄O₇ mostrou potencial para dosimetria e monitoramento ambiental. No entanto, a variação na sensibilidade dentro do lote e a necessidade de ajustes específicos de pré-aquecimento são inconvenientes para aplicações de rotina. Além disso, foi observada uma desvantagem significativa devido ao desvanecimento quando exposto a luz, com perda de 19% em 2 horas e 90% após 100 horas de exposição. Entretanto, quando protegidos da luz, não houve redução significativa na resposta TL após o armazenamento de até 100 horas. Os autores relatam que para

¹ *Fading* ou desvanecimento do sinal é a perda do sinal com o tempo após a irradiação. Picos de baixa temperatura são normalmente submetidos a um rápido decaimento térmico (desvanecimento) (FURETTA, 2003).

minimizar os efeitos do desvanecimento, foram utilizados pré-aquecimentos após a irradiação (DRISCOLL; MUNDY; ELLIOT, 1981).

A Figura 7 apresenta as curvas TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ produzido pelo método de combustão, com diferentes concentrações de Dy (LOCHAB et al., 2007). Neste processo utilizaram como reagentes $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, H_3BO_3 , $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, introduzidos em um forno tipo mufla pré-aquecido a 550°C . As medidas TL foram realizadas utilizando a leitora Harshaw 3500, com taxa de aquecimento de 1°C/s , após irradiação de 1 kGy (γ). Observa-se na Figura 7, que à medida que aumenta a concentração de dopante, a intensidade TL também aumenta, alcançando um valor máximo de 1000 ppm . Acima dessa concentração o sinal TL diminui, como pode ser visto na concentração de 1250 ppm . Provavelmente esse efeito se deve a saturação da presença do dopante na rede cristalina. Inicialmente, o aumento da concentração do dopante (Dy) resulta em mais centros de luminescência disponíveis, o que aumenta a intensidade TL. No entanto, ao ultrapassar certo limite, os dopantes adicionados podem começar a atuar como centros de recombinação não radiativa ou causar a formação de aglomerados que não contribuem para a luminescência. Isso resulta na diminuição da intensidade TL em concentrações mais altas de dopante (FURETTA, 2003; YAZAN et al., 2021; MEDEIROS, 2022), como observado em 1250 ppm .

Figura 7 - Curvas TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ irradiado com 1 kGy (γ), obtidas na leitora TL Harshaw 3500 com taxa de aquecimento de 1°C/s .

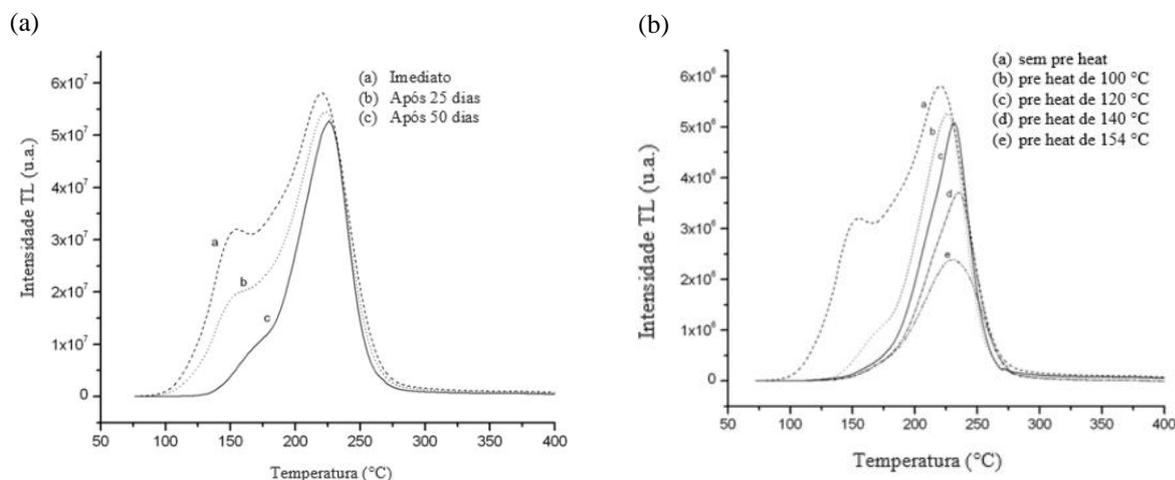


Fonte: Adaptado de Lochab et al. (2007).

Lochab et al. (2007) também apresentaram resultados da linearidade na faixa de doses de $0,1$ a 10 Gy . Os autores observaram que, mesmo com o aumento da dose, a resposta permaneceu linear até 5 kGy , tornando-se supralinear entre 5 e 10 kGy e, sublinear, resultando em saturação acima de 15 kGy . Em relação ao desvanecimento a Figura 8 (a) exibe as curvas TL referente ao

fading do material. Os autores armazenaram as amostras, após a irradiação, por alguns dias sem nenhuma proteção contra a luz ambiente e constataram que a intensidade luminosa do pico em torno de 220 °C permaneceu estável, e que o desvanecimento após 50 dias para o pico TL em torno de 220 °C foi de aproximadamente 7%. Os autores também observaram que o pico de temperatura mais baixa praticamente desapareceu após 1 mês. Um estudo adicional do efeito do pré-aquecimento nas amostras também foi feito. Na Figura 8 (b) é apresentada as curvas TL em função de diferentes temperaturas (100 °C, 120 °C, 140 °C e 154 °C) de pré-aquecimento (*pre heat*). Os aquecimentos foram realizados sempre com o tempo fixo de 10 minutos e, após a irradiação de 1 kGy (γ). Segundo os autores, a melhor condição de leitura, onde o pico de baixa temperatura foi eliminado, foi encontrada a 120 °C/10 min, com redução na resposta TL para o pico de 220 °C de aproximadamente 4% (LOCHAB et al., 2007).

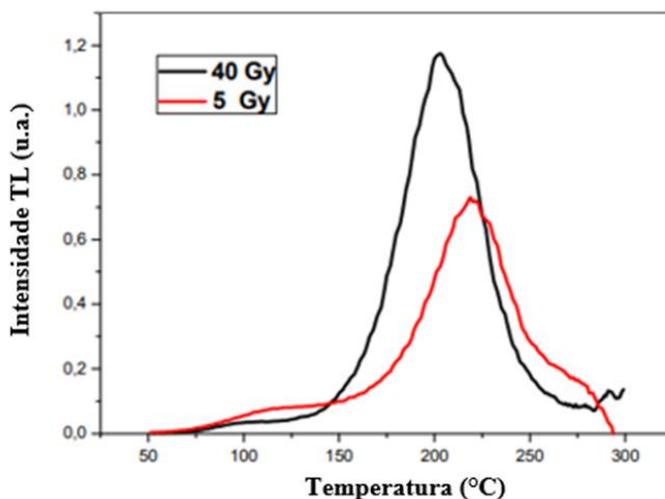
Figura 8 - (a) Curvas TL do MgB₄O₇:Dy comparando leitura imediata e após 25 dias e após 50 dias (b) Curvas TL do MgB₄O₇:Dy sem e com pré-aquecimento de 100 °C, 120 °C, 140 °C e 154 °C por 10 min realizadas na leitora Harshaw, com taxa de aquecimento de 1°C/s e irradiados com 1kGy (γ).



Fonte: Adaptado de Lochab et al. (2007).

Cruz et al. (2012) produziram MgB₄O₇:Dy em meio ácido, através da utilização dos reagentes MgO, H₃BO₃, água destilada, Dy₂O₃ e HNO₃. A Figura 9 mostra as curvas TL do MgB₄O₇:Dy após serem irradiadas com 5 e 40 Gy. As medidas foram realizadas utilizando a leitora Harshaw 3500, com taxa de aquecimento de 10 °C/s. As autoras observaram um deslocamento do pico TL do MgB₄O₇:Dy de 200 °C para 225 °C após irradiação com 40 Gy. Apesar do material e das condições de leitura tenham permanecido as mesmas, as autoras atribuíram essa alteração as fontes de incertezas, como condições ambientais, o próprio equipamento TL, fluxo de gás N₂ e desgaste do dosímetro TL durante o manuseio.

Figura 9 - Curvas TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ irradiado com 5 e 40 Gy (β), medidas realizadas na leitora Harshaw 3500 com taxa de aquecimento de 10°C/s 1 hora após a irradiação.

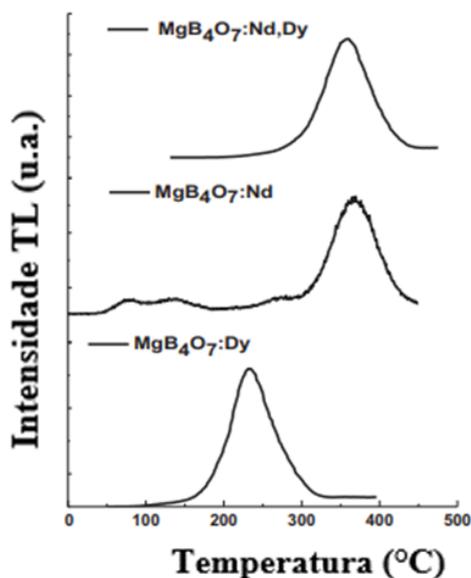


Fonte: Adaptado de Cruz et al. (2012).

Souza et al. (2015) apresentaram resultados TL do MgB_4O_7 dopado com Dy, com Nd e codopado com os dois elementos. As autoras produziram os três compostos ($\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd,Dy}$) pelo método de estado sólido utilizando como agentes precursores MgO , H_3BO_3 , Nd_2O_3 e Dy_2O_3 em proporções estequiométricas, que foram uniformemente homogêneos. As misturas foram sinterizadas em forno mufla a 900°C por 6 horas, seguidas de resfriamento lento até temperatura ambiente (25°C). As leituras foram realizadas com uma taxa de aquecimento de 10°C/s na leitora Harshaw. A Figura 10 apresenta a curva TL dos três compostos, onde é possível observar que a presença do Nd contribuiu para o deslocamento do pico TL para temperaturas mais elevadas acima de 350°C , enquanto o MgB_4O_7 dopado apenas com Dy exibe um pico TL em temperatura mais baixa, em torno de 220°C (SOUZA et al., 2015).

Ainda, as autoras relataram que o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd,Dy}$ é aproximadamente 3,8 vezes mais sensível que $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ e cerca de 28 vezes mais sensível do que o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}$. O Dy como codopante, pode atuar como compensador de carga, melhorando a incorporação de Nd na rede cristalina do MgB_4O_7 , o que resulta em um aumento da sensibilidade TL. Quanto a linearidade, as autoras relataram que os compostos se comportaram de forma linear na faixa de 2 a 20 Gy para $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ e na faixa de dose de 0,2 a 80 Gy para ^{60}Co (SOUZA et al., 2015).

Figura 10 – Curvas TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Nd,Dy}$ realizadas na leitora Harshaw com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C/s}$.

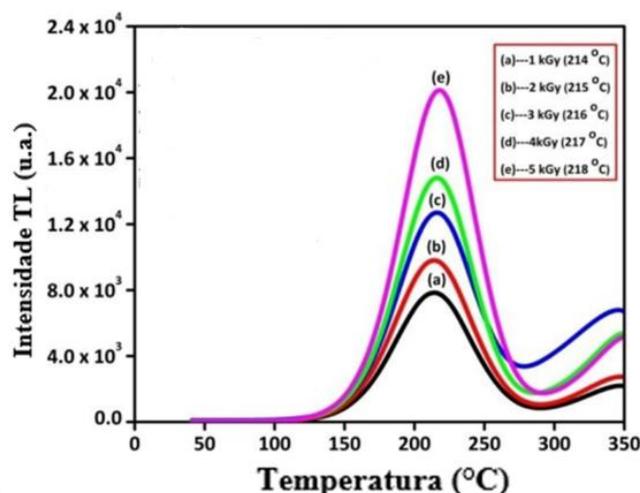


Fonte: Adaptado de Souza et al. (2015).

Oza et al. (2022) produziram o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ pelo método de estado sólido utilizando como agentes precursores o MgCO_3 , H_3BO_3 e Dy_2O_3 , em proporção estequiométrica, que foram misturados uniformemente, e submetidos a um processo de aquecimento em três etapas distintas. Inicialmente, amostra foi aquecida $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, seguida por uma segunda etapa a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas e, por fim, uma terceira etapa a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas. Os autores avaliaram a variação da concentração do dopante Dy em 0,1; 0,3; 0,5 e 1,0% na matriz do MgB_4O_7 e observaram que o aumento da concentração resultou em um aumento da intensidade TL. Os autores concluíram que a melhor concentração seria de 1% de Dy, produzindo assim amostras pelo método de estado sólido.

A Figura 11 apresenta as curvas TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:1\%\text{Dy}$ das amostras irradiadas com doses de 1 a 5 kGy. Observa-se um pico TL em torno de $220\text{ }^\circ\text{C}$, e possivelmente outro pico em temperatura mais elevada a aproximadamente $350\text{ }^\circ\text{C}$. Os autores ainda relataram uma linearidade na faixa de 1 a 4 kGy (γ). Todas as medidas TL foram realizadas em uma leitora Type TL1009 com taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C/s}$ (OZA et al., 2022).

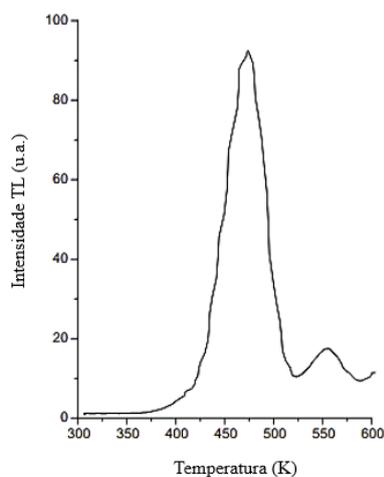
Figura 11 - Curvas TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:1\%\text{Dy}$ irradiado na faixa de 1 a 5 kGy (γ) e obtidas na leitora Type TL1009 com taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C/s}$.



Fonte: Adaptado de OZA et al. (2022).

O método de produção do $\text{MgB}_4\text{O}_7:1\%\text{Tm}$ não foi detalhado no estudo realizado por Porwal et al. (2005), mas os reagentes utilizados foram MgCO_3 , H_3BO_3 e Tm_2O_3 em proporção estequiométrica. Esses reagentes foram triturados por 30 min e submetidos a um aquecimento a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas. Após esse processo, o material foi triturado novamente, até se tornar um pó fino e, em seguida, submetido a uma segunda etapa de aquecimento em forno a $477\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. A Figura 12 apresenta a curva TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:1\%\text{Tm}$, onde pode ser observada a presença de dois picos distintos, em torno de $197\text{ }^\circ\text{C}$ (470 K) e $277\text{ }^\circ\text{C}$ (550 K). Os dados foram adquiridos com taxa de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C/s}$. Além disso, segundo os autores o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm}$ apresentou linearidade na faixa de 50 Gy e 6 kGy (γ) (PORWAL et al., 2005).

Figura 12 - Curva TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:1\%\text{Tm}$ irradiado com 6 kGy obtida com taxa de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C/s}$.

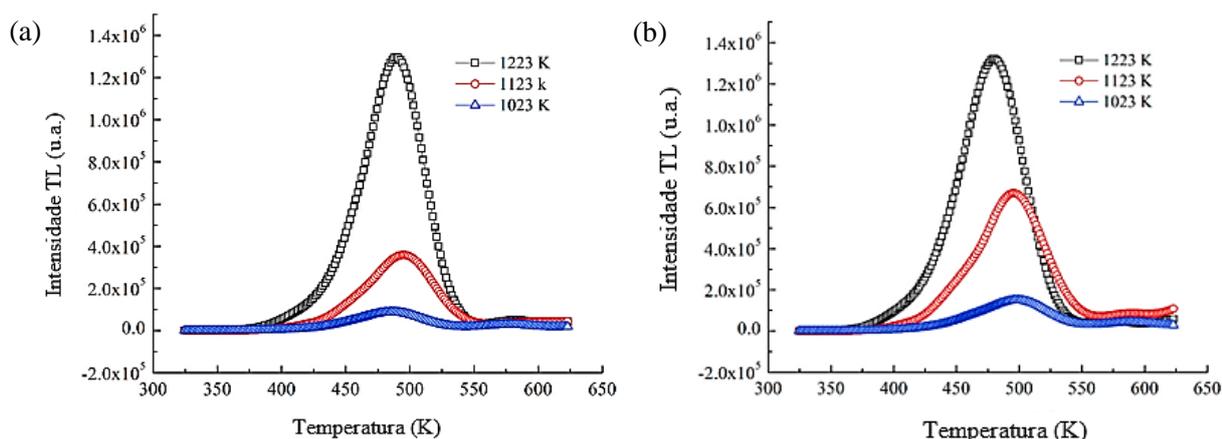


Fonte: Adaptado de Porwal, (2005).

Gonzalez et al. (2021a) produziram os compostos através do método de produção por combustão, utilizando $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, H_3BO_3 , $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, TmCl_2 e AgNO_3 , em solução aquosa. Após a secagem, o composto foi levado ao forno pré-aquecido a $650\text{ }^\circ\text{C}$. Com o pó obtido, foram preparadas pastilhas e, em seguida sinterizadas nas temperaturas de $750\text{ }^\circ\text{C}$, $850\text{ }^\circ\text{C}$ e $950\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas cada. Os autores concluíram que, à medida que a temperatura de sinterização aumenta, a intensidade TL também aumenta, evidenciando que o tratamento térmico em alta temperatura favorece o fenômeno de emissão de luz termicamente estimulada de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm,Ag}$.

Os autores também compararam o $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,5\% \text{Tm},0,1\% \text{Ag}$ com o TLD-100 e verificaram que o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm,Ag}$ apresentou 3,2 vezes mais sensibilidade que o TLD-100, quando irradiado a 1 Gy (γ). As Figuras 13 (a) e (b) mostram as curvas TL, após irradiação de 1 Gy (γ), do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm,Ag}$, respectivamente, onde se observa um pico TL mais intenso por volta de 490 K ($217\text{ }^\circ\text{C}$) e outro de baixa intensidade em torno de 581 K ($308\text{ }^\circ\text{C}$). Os dados foram obtidos através da leitora Harshaw 4000, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C/s}$ (GONZALEZ et al., 2021a).

Figura 13 - (a) Curvas TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm}$ e (b) $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm,Ag}$ (sinterizados por 3h em diferentes temperaturas), realizadas na leitora Harshaw 4000 com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C/s}$ e irradiados com 1 Gy (γ).



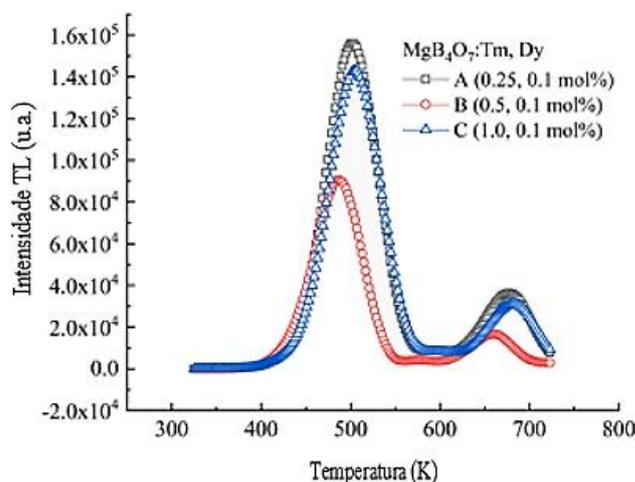
Fonte: Gonzalez et al. (2021a).

Gonzalez et al. (2021b) produziram o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm,Dy}$ pelo método de combustão, utilizando $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, H_3BO_3 e $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$, variando a concentração de Tm de 0,25, 0,5 e 1 mol %, enquanto o codopante Dy foi mantido em concentração fixa de 0,1 mol %. Após a secagem da solução, esta foi colocada em um forno pré-aquecido a $650\text{ }^\circ\text{C}$ para iniciar o processo de combustão. Em seguida, as amostras, já em forma de pastilhas, foram

sinterizadas 950 °C por 3 horas. A Figura 14 mostra as curvas TL dos compostos $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm},\text{Dy}$ nas diferentes concentrações de Tm e 0,1% de Dy e irradiadas com 0,1 Gy (γ). Para concentração de 0,25 % de Tm (amostra A), o pico TL mais intenso ocorreu em aproximadamente 503 K (~230 °C), com um segundo pico menos intenso, em torno de 677 K (~400 °C). Para 0,5% de Tm (amostra B) a curva TL mostrou um pico dosimétrico menos intenso do que na amostra anterior, próximo a 487 K (~215 °C), com um segundo pico em torno de 661 K (388 °C). Por fim, para 1% de Tm (amostra C), a curva TL mostrou um pico dosimétrico intenso próximo a 505 K (230°C) e um segundo menos intenso em torno de 681 K (~408 °C) (GONZALEZ et al., 2021b).

Os autores também relataram que dependendo da dopagem simultânea de Tm e Dy na matriz do MgB_4O_7 , a sensibilidade luminescente mostrada foi entre 7,9 e 9,4 vezes maior que a do TLD-100 comercial. Todas as medidas foram realizadas na leitora Harshaw 4000, com taxa de aquecimento de 10 °C/s (GONZALEZ et al., 2021b).

Figura 14 - Curvas TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,25\%\text{Tm},0,1\%\text{Dy}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,5\%\text{Tm},0,1\%\text{Dy}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:1,0\%\text{Tm},0,1\%\text{Dy}$ irradiados com 0,1 Gy (γ), medidas realizadas na leitora Harshaw 4000 com taxa de aquecimento de 10 °C/s.

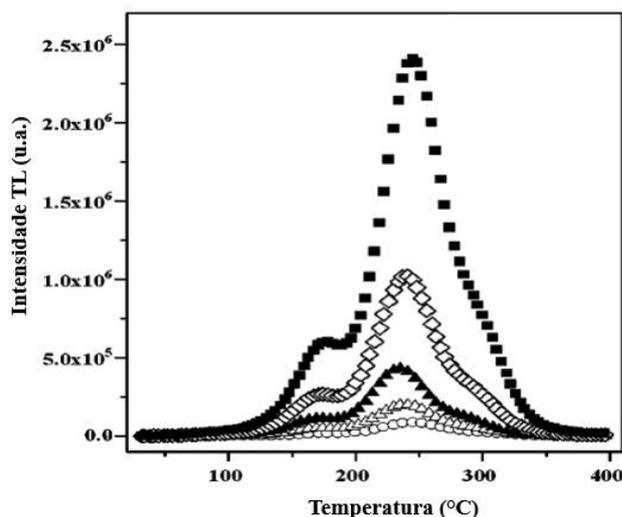


Fonte: Adaptado de Gonzalez et al. (2021b).

Dogan e Yazici (2009) produziram $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}$ utilizando MgCO_3 , H_3BO_3 e o dopante Ce em proporções estequiométricas. A mistura foi aquecida a 300 °C por 4 horas, seguida de aquecimento a 900 °C por 10 horas, com resfriamento rápido até 500 °C. As amostras foram então retiradas do forno e secas em um dessecador, trituradas e em seguida sinterizadas a 400 °C por 4 horas. A Figura 15 apresenta as curvas TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:1\% \text{Ce}$ irradiadas com doses entre 2,25 Gy e 36 Gy (β), evidenciando um pico de maior intensidade em aproximadamente 240 °C. Os autores observaram que não houve efeitos de superlinearidade ou saturação. As medidas foram obtidas utilizando uma leitora Harshaw 3500 com uma taxa de aquecimento de 1 °C/s.

Ainda os autores também relataram que o *fading* do sinal TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:1\%\text{Ce}$ foi cerca de 5% para o pico em torno de 170 °C o qual apresentou deslocamento para temperaturas mais altas com o aumento do tempo decorrido desde a irradiação. Enquanto não houve desvanecimento relevante no pico TL principal, em torno de 240 °C. Como resultado através do método de deconvolução da curva TL, os autores concluíram que a curva TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}$ foi descrita por uma combinação linear de pelo menos três picos TL sobrepostos correspondendo a temperaturas em torno de 170 °C, 240 °C e 275 °C, respectivamente (DOGAN e YAZICI, 2009).

Figura 15 - Curvas TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:1\%\text{Ce}$ irradiado com diferentes doses (β) (\circ): 2.25 Gy, (Δ): 4.5Gy, (\blacktriangledown): 9 Gy, (\diamond): 18 Gy, (\blacksquare): 36 Gy, obtidas na leitora Hashaw 3500 com taxa de aquecimento de 1 °C/s.



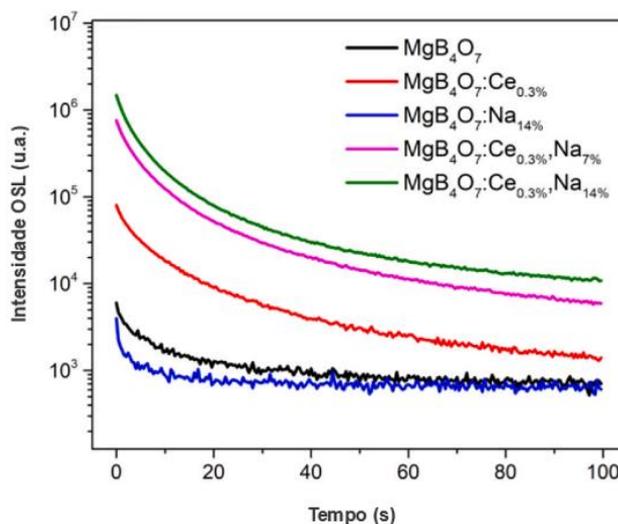
Fonte: Adaptado de Dogan e Yazici, (2009).

Ozdemir et al. (2021) prepararam MgB_4O_7 dopado com Ce e Na pelo método de combustão em solução, utilizando como reagentes $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, H_3BO_3 , $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Na}(\text{NO}_3)$. A concentração de Ce foi mantida fixa em 0,3%, enquanto a concentração de Na variou de 0,1 a 14%. Os reagentes foram misturados em proporções estequiométricas, exceto pelo H_3BO_3 , que foi usado com um excesso de 25%, em um béquer com 150 ml de água deionizada. A mistura foi agitada em uma placa magnética a 200 °C por 2 horas. A temperatura foi então aumentada gradualmente até 500 °C, até que a água evaporasse completamente. Em seguida, o pó resultante foi sinterizado a 900 °C por 2 horas. As amostras sinterizadas foram retiradas do forno seguidas de resfriamento lento até temperatura ambiente. Os autores observaram picos TL em aproximadamente 70 °C e 230 °C. Além disso, as amostras foram analisadas utilizando a estimulação com comprimento de onda na faixa do azul (470 nm). A partir da medida da TL

residual, foi observado que ambos os picos TL apresentaram sensibilidade à OSL (OZDEMIR et al., 2021).

A Figura 16 mostra as curvas de decaimento OSL para o MgB_4O_7 , $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,3\%\text{Ce}^{3+}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:14\%\text{Na}^+$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,3\%\text{Ce}^{3+},7\%\text{Na}^+$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,3\%\text{Ce}^{3+},14\%\text{Na}^+$, após pré-aquecimento a $130\text{ }^\circ\text{C}$ por 100 segundos e irradiadas com $0,2\text{ Gy}$ (β). Os autores observaram que o composto $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,3\%\text{Ce}^{3+},14\%\text{Na}^+$ apresentou a maior intensidade luminescente em comparação com os demais, sendo candidato a estudos dosimétricas devido às localizações relativamente mais profundas das armadilhas de carga associadas. Ozdemir et al. (2021) relataram a linearidade OSL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,3\%\text{Ce}^{3+},14\%\text{Na}^+$ foi até 1 kGy , revelando uma resposta quase linear na faixa de dose de 1 a 100 Gy , com uma inclinação de $1,02$. O $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,3\%\text{Ce}^{3+},14\%\text{Na}^+$ apresentou boa reprodutibilidade em até 10 ciclos experimentais, com um desvio de 3% OSL (OZDEMIR et al., 2021).

Figura 16 - Curvas de decaimento OSL do MgB_4O_7 , $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,3\%\text{Ce}^{3+}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:14\%\text{Na}^+$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,3\%\text{Ce}^{3+},7\%\text{Na}^+$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,3\%\text{Ce}^{3+},14\%\text{Na}^+$ com estimulação no comprimento de onda na faixa do azul (470 nm) com pré-aquecimento de $130\text{ }^\circ\text{C}$ por 100 segundos, após irradiação de $0,2\text{ Gy}$ (β), obtidas na leitora Riso com filtro Hoya U-340.

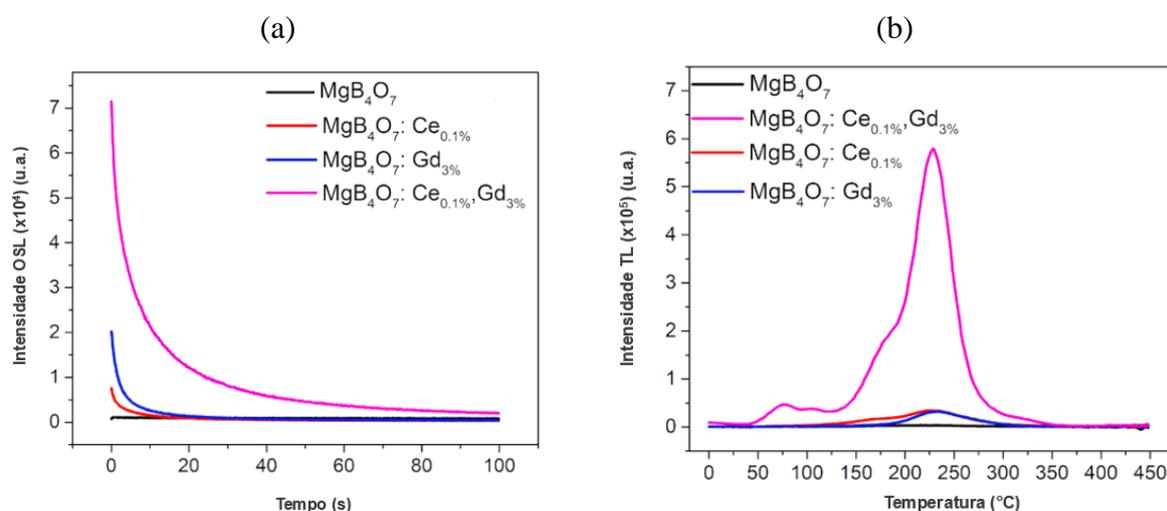


Fonte: Adaptado de Ozdemir et al. (2021).

Altunal et al. (2022) prepararam MgB_4O_7 dopado com Ce e Gd, e codopado com os dois elementos através do método de estado sólido, utilizado MgO e H_3BO_3 como reagentes e os dopantes CeO_2 e Gd_2O_3 . Os autores estudaram a variação da concentração dos dopantes, de $0,05$ a $0,5\%$ para o Ce e $0,05$ a 10% para o Gd. Após a moagem em um almofariz de ágata para obter uma mistura homogênea, a mistura foi sinterizada a $850\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas. Um pré-aquecimento a

450 °C por 20 minutos foi realizado para preparar as amostras para as medidas de luminescência e eliminar elétrons instáveis. A Figura 17 (a) apresenta as curvas de decaimento OSL, estimuladas com comprimento de onda na faixa do azul (470 nm), para o MgB_4O_7 , $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,1\%\text{Ce}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:3\%\text{Gd}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,1\%\text{Ce},3\%\text{Gd}$ após irradiação de 0,5 Gy (β). As concentrações de dopantes analisadas já foram otimizadas. Os autores também observaram que o MgB_4O_7 não dopado não apresentou resposta OSL. A Figura 17 (b) apresenta as curvas TL das mesmas amostras, mas observa-se que o $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,1\%\text{Ce},3\%\text{Gd}$ apresentou maior intensidade, assim como observado na curva de decaimento OSL. Os autores também relataram dois picos de baixa temperatura em torno de 80 °C e 110 °C, um pico em 180 °C, um pico mais intenso em torno de 230 °C e a 320 °C (ALTUNAL et al., 2022).

Figura 17 – (a) Curvas de decaimento OSL com estimulação no comprimento de onda na faixa do azul (470 nm) e filtro de detecção Hoya U-340 e (b) curvas TL com filtro de detecção Schott BG-39 do MgB_4O_7 , $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,1\%\text{Ce}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:3\%\text{Gd}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,1\%\text{Ce},3\%\text{Gd}$, obtidas na Riso após irradiação de 0,5 Gy (β).



Fonte: Adaptado de Altunal et al. (2022).

2.2.2 MgB_4O_7 codopado

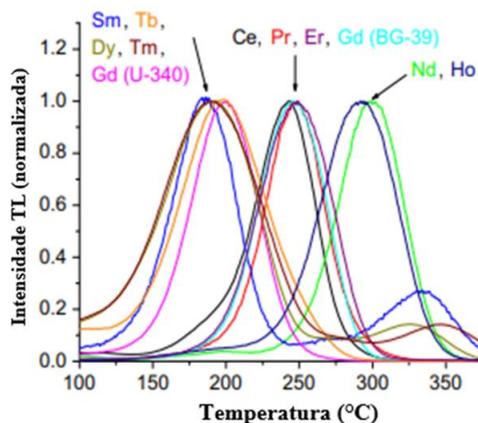
Estudos têm mostrado que a adição do lítio, em conjunto com um elemento terra rara, resulta em um aumento significativo na intensidade luminosa quando comparado ao MgB_4O_7 dopado apenas com a terra rara (PROKIC, 2000). O aumento devido a codopagem do Li pode ser atribuído tanto à melhor incorporação de íons ativadores quanto à melhoria nos processos de transferência de energia. Esse efeito também é observado utilizando a codopagem de alguns metais, como Ag, Na e K, que interagem com diferentes terras raras, como Tm, Dy, Mn, Tb, Gd,

Yb, Ce, Eu, Sm, Pr, Ho e Nd (PROKIC, 2000; DOULL et al., 2014; ANNALAKSHMI et al., 2013; YUKIHARA; MILLIKEN; DOULL, 2014).

Compostos dopados com diferentes lantanídeos e codopados com Li foram produzidos por Yuki-hara, Milliken, Doull, (2014) pelo método de combustão em solução, utilizando $Mg(NO_3)_2$, H_3BO_3 em excesso (35%), CH_4N_2O , $LiNO_3$ e $Ln(NO_3)_3$. O ácido bórico se decompõe durante o aquecimento, liberando B_2O_3 , que se integra à estrutura cristalina do MgB_4O_7 . Se houver uma quantidade insuficiente de ácido bórico, o equilíbrio estequiométrico entre magnésio e boro pode não ser atingido, o que comprometeria a formação da fase cristalina desejada. O excesso de H_3BO_3 foi utilizado para garantir a formação da fase cristalina correta, assegura que haverá boro suficiente para reagir completamente com o magnésio (YUKIHARA; MILLIKEN; DOULL, 2014; DOULL et al. 2014).

O processo de produção seguiu as etapas descritas por Doull et al. (2014) onde a mistura foi aquecida em uma placa quente a $300\text{ }^\circ\text{C}$ até a evaporação da água; em seguida, a temperatura foi elevada para $450 - 500\text{ }^\circ\text{C}$ até ocorrer a combustão, e a sinterização foi realizada a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, com resfriamento lento. A Figura 18 apresenta as curvas TL do MgB_4O_7 dopado com lantanídeos, na concentração de 0,1 %, e codopados com 1% de Li. Neste trabalho, Yuki-hara, Milliken, Doull, (2014) agruparam em três grupos de acordo com a temperatura do pico TL observado. O primeiro grupo inclui Sm, Tb, Dy, Tm e Gd (filtro U-340), com pico TL em torno de $190\text{ }^\circ\text{C}$. O segundo grupo inclui Ce, Pr, Er e Gd (filtro U-39), com pico TL em torno de $250\text{ }^\circ\text{C}$. E o terceiro grupo inclui Nd e Ho, com pico TL em torno de $300\text{ }^\circ\text{C}$. Os autores também testaram a dopagem de Yb e Eu, mas concluíram que esses elementos não apresentaram resposta TL (YUKIHARA; MILLIKEN; DOULL, 2014).

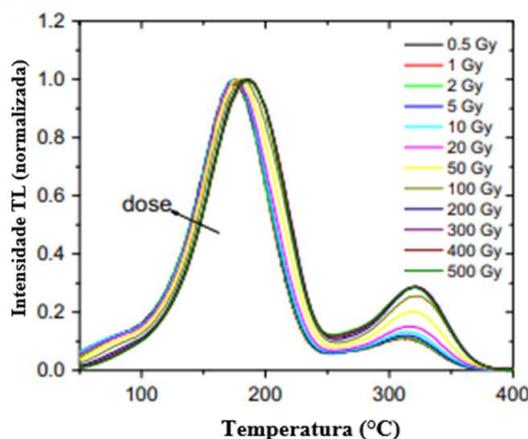
Figura 18 - Curvas TL do MgB_4O_7 dopado com diferentes lantanídeos na concentração de 0,1% e codopado com 1% de Li, obtidas na leitora Riso com taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C/s}$.



Adaptado de Yuki-hara, Milliken, Doull. (2014).

A Figura 19 apresenta as curvas TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Li}$ produzidos pelo método de combustão por Doull et al. (2014), onde é possível observar um pico de maior intensidade em torno de $190\text{ }^\circ\text{C}$ e outro de menor intensidade em temperatura mais elevada, de $300\text{ }^\circ\text{C}$, comportamento semelhante ao encontrado por Oza et al. (2022). Segundo os autores o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Li}$ apresentou 3 vezes mais sensibilidade que o LiF:Mg,Ti , quando irradiado com $0,5\text{ Gy}$. Os autores realizaram também uma análise do desvanecimento do sinal luminescente (*fading*) usando três amostras sob diferentes condições: (i) leitura imediata após a irradiação das amostras com cerca de 100 Gy ; (ii) exposição à luz ambiente com uma intensidade de cerca de $0,4\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ por 3 horas; (iii) leitura das amostras após 24 horas e uma semana sem exposição à luz. Os resultados revelaram uma diminuição na intensidade TL de quase 40% após 3 horas de exposição à luz ambiente, enquanto não houve desvanecimento do sinal nas amostras protegidas da luz após o tempo entre a irradiação e leitura de 24 horas. O que levou os autores a concluir que as amostras deveriam ser protegidas da luz até o momento da leitura TL.

Figura 19 - Curvas TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Li}$ irradiado com diferentes doses (β) obtidas na Riso com taxa de aquecimento $1\text{ }^\circ\text{C/s}$.

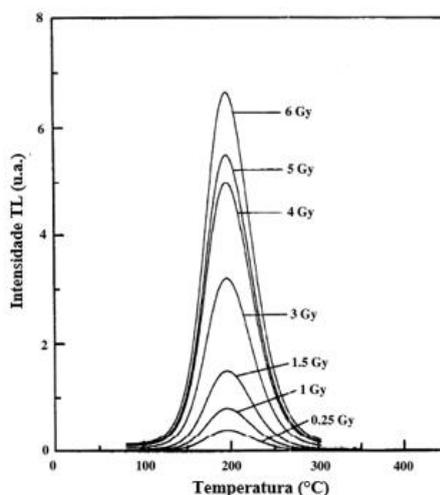


Adaptado de Doull et al. (2014).

Furetta et al. (2000) apresentaram um estudo do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Na}$ com novo procedimento de preparação no Instituto de Ciências Nucleares de Vinca, porém sem detalhes quanto ao método de síntese, resultando em melhorias significativas em algumas características dosimétricas relevantes, desvanecimento do sinal e temperatura do pico TL deslocando de $160\text{ }^\circ\text{C}$ para $190\text{ }^\circ\text{C}$. A análise por difração de raios X mostrou a presença de duas fases: o MgB_4O_7 (70%) e $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_4$ (30%). Os autores observaram que, à medida que o percentual de $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_4$ aumenta na amostra, o pico TL muda para temperaturas mais altas, o que impacta na estabilidade do pico TL. A Figura 20 mostra as curvas TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Na}$ onde pode ser observado um pico TL em torno de

190 °C que aumenta sua intensidade com a dose para valores de 0,25 Gy a 6 Gy e que o pico TL parece permanecer constante para todas as doses administradas, mesmo comportamento foi relatado alguns anos depois por Prokic (2007) com o composto $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Ca,Na}$.

Figura 20 - Curvas TL $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Na}$ irradiado com diferentes doses (γ) e taxa de aquecimento 5 °C/s.



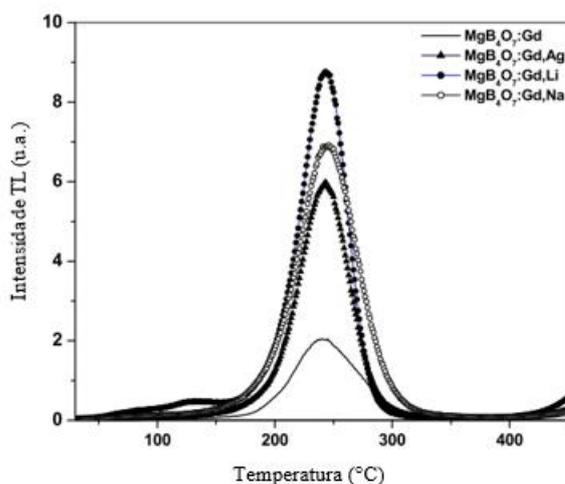
Fonte: Adaptado de Furetta et al. (2000).

Prokic (2007) realizou estudos que resultaram em melhorias nos procedimentos de preparação substituindo $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Na}$ por $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Ca,Na}$ com pico TL em aproximadamente 205 °C. O $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Ca,Na}$ foi utilizado como dosímetro pessoal por cerca de 5 mil trabalhadores ao longo de 27 anos, sendo produzido internamente pelo Instituto de Ciências Nucleares, Vinca. Comparado com o LiF:Mg,Ti , o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Ca,Na}$ mostrou sensibilidade TL 6 e 15 vezes maior quando medido com os leitores Harshaw 2000 e Rados, respectivamente. A dose mínima mensurável foi estimada em 6 mGy para a Harshaw 2000 TL, 10 μGy para cartões TLD medidos na leitora automática TLD 2271 e 2 μGy para o leitor TL Alnor Dosacus. Também foi relatado o desvanecimento, que foi analisado por até 6 meses de armazenamento no escuro, sem apresentar diminuição do sinal TL (PROKIC, 2007).

Annalakshimi et al. (2013) sintetizaram o MgB_4O_7 dopado com Gd e codopado com Ag, Li e Na pelo método do estado sólido. Uma mistura de MgO e H_3BO_3 , juntamente com a quantidade necessária de dopante, foi submetida a um tratamento térmico a 900 °C por cerca de 5 horas. A Figura 21 apresenta as curvas TL do MgB_4O_7 dopado Gd e codopado com Ag, Li e Na, após a irradiação de 1 Gy (β), apresentou um pico de maior intensidade em torno de 240 °C, sendo o Li o codopante que se destacou mais em termos de intensidade TL (ANNALAKSHIMI et al., 2013). Os autores também observaram que ao cobrir as amostras de

MgB₄O₇:0,2%Gd,0,3%Li com papel preto resultou em uma perda de 3% do sinal após 5 horas da irradiação, enquanto as amostras mantidas expostas à luz ambiente, perderam 63% do sinal no mesmo período. Já as amostras deixadas expostas à luz solar perderam todo o sinal TL nesse mesmo intervalo de tempo.

Figura 21 - Curvas TL do MgB₄O₇:Gd e diferentes codopantes (Ag, Li e Na) irradiadas com 1 Gy (β) e lidas com taxa de aquecimento de 5°C/s.



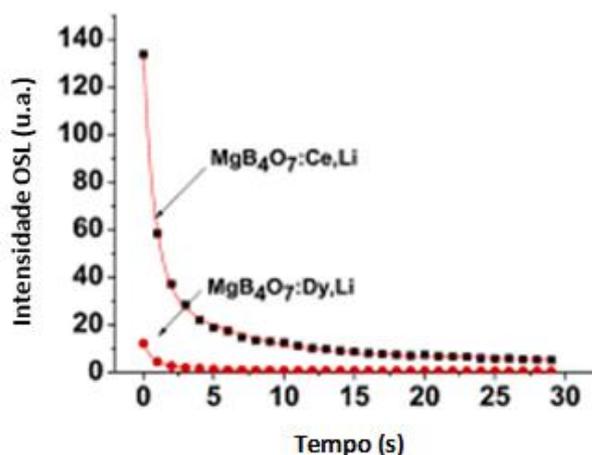
Adaptado de Annalakshmi et al., (2013).

A codopagem com Li também foi estudada para a técnica OSL por alguns autores (PROKIC, 2007; SHI; GAO; ZHOU, 2008; YUKIHARA; MILLIKEN; DOULL, 2014; SOUZA et al., 2017; YUKIHARA et al., 2017). Da mesma forma como na técnica TL, foi observado aumento do sinal OSL, corroborando com a suposição de que o Li atua como um compensador de carga, auxiliando na substituição de Mg²⁺ pelos íons terra rara. Na literatura, há uma quantidade significativa de pesquisas sobre OSL com o Ce³⁺ emergindo como um dopante particularmente promissor para o desenvolvimento de materiais opticamente estimulados. O Ce³⁺ apresenta algumas características relevantes, como tempo de luminescência curto (na faixa de 10⁻⁷–10⁻⁸ s), o mais breve entre os lantanídeos. Quando associado à matriz do MgB₄O₇, induz uma emissão UV na faixa de 340 a 360 nm (KANO, 2007; YUKIHARA; MILLIKEN; DOULL, 2014; SHRESTHA et al., 2020).

Souza et al. (2017) produziram os compostos MgB₄O₇:Dy,Li e MgB₄O₇:Ce,Li pelo método de estado sólido, utilizando como reagentes MgO, H₃BO₃, Ce₂(CO₃)₃, Dy₂O₃ e LiCO₃, que em seguida foram misturados e submetidos a um forno mufla, e mantidos a uma temperatura de 900 °C por 7 horas, seguido de um resfriamento lento. A Figura 22 apresenta as curvas de decaimento OSL do MgB₄O₇:Dy,Li e do MgB₄O₇:Ce,Li, após irradiação de 1 Gy (β). Os

resultados indicaram que o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce,Li}$ foi aproximadamente 10 vezes mais intenso que o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Li}$. Quando estimulado com comprimento de onda na faixa do azul. A curva de decaimento OSL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Li}$ mostrou uma perda de 80% da intensidade após 3 dias, alcançando perda completa do sinal em 40 dias. Em contraste, o sinal OSL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce,Li}$ manteve-se estável ao longo do período de 40 dias, sugerindo que as armadilhas responsáveis pelo sinal OSL são estáveis tornando o material adequado para aplicações de monitoramento pessoal (SOUZA et al., 2017).

Figura 22 – Curvas de decaimento OSL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Li}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce,Li}$ irradiados com 1 Gy (β).



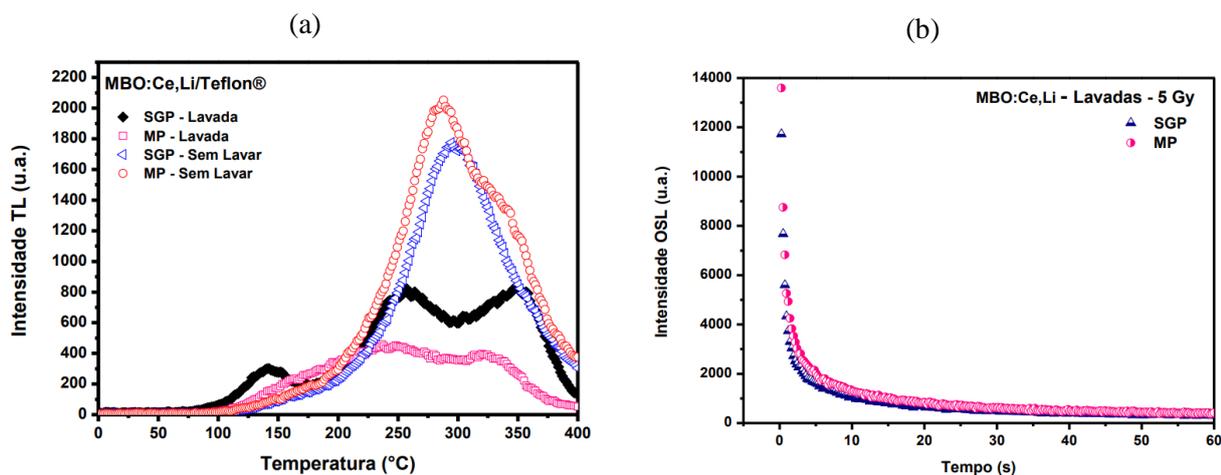
Adaptado de Souza et al., (2017).

Yukihara et al. (2017) estudaram o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce,Li}$ mostraram que variando as concentrações do dopante e do codopante, a melhor concentração encontrada foi de 0,3% de Ce e 10% de Li. Os compostos foram produzidos utilizando o método de combustão em solução descrito por Doull et al. (2014), com excesso de 30% de H_3BO_3 . Quando comparado ao dosímetro comercial $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, medido nas mesmas condições (Hoya U-340), a intensidade OSL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce,Li}$ foi de aproximadamente 50% da intensidade de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$. Vale notar que as condições de medições para o $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ não eram ideais, uma vez que sua faixa principal de emissão está centrada em torno de 420 nm (YUKIHARA et al., 2017).

O MgB_4O_7 também foi produzido por outros dois métodos poucos utilizados, conhecidos como sol-gel proteico (SGP) e o método de Pechini (MP). Esses métodos utilizam reagentes precursores ricos em matéria orgânica. Lima (2017), mostrou que esses métodos de preparação acarretavam um aumento na incidência de resíduos de carbono retidos na estrutura cristalina do material durante o processo de sinterização das amostras deixando-as mais escurecidas. Por isso as amostras passaram por processo de lavagem utilizando o peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

Na Figura 23 (a), as curvas TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce},\text{Li}$ produzidas pelo método sol-gel proteico (SGP), apresentaram picos distintos em 145 °C, 250 °C e 334 °C para amostras lavadas, enquanto a amostra não lavada apresentou pico em torno de 315 °C. Em contraste, a amostra produzida pelo método de Pechini (MP) exibe picos sobrepostos em torno de 145 °C, 232 °C e 318 °C, e um pico em torno de 302 °C para a amostra não lavada. Todas as amostras foram irradiadas com 0,9 Gy (β). Foi observado que aquelas que não haviam passado pelo procedimento de lavagem com H_2O_2 apresentaram intensidade TL mais elevada que as demais. A autora concluiu que o procedimento de lavagem com H_2O_2 influencia o sinal TL, pois destrói a estrutura cristalina da amostra, sendo necessária uma nova calcinação em sua temperatura de formação do cristal, o que poderia provocar mudanças na disposição de defeitos do material e diminuir, a quantidade de armadilhas das amostras lavadas. A Figura 23 (b), apresenta as curvas de decaimento OSL utilizando comprimento de onda de estimulação na região do azul (~ 470 nm). Observa-se que as amostras produzidas pelo método de Pechini (MP) apresentaram intensidade OSL ligeiramente maior do que as produzidas pelo método sol-gel proteico (SGP), após irradiação de 5 Gy (β). A autora também mostrou que, com o aumento das doses, em ambos os casos de produção, houve um aumento na intensidade do sinal nos primeiros segundos de estimulação (LIMA, 2017).

Figura 23 – (a) Curvas TL realizadas com taxa de aquecimento de 10 °C/s e (b) curvas de decaimento OSL na região do azul (~ 470 nm) do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce},\text{Li}$ produzido através dos métodos SGP e MP com amostras lavadas e não lavadas, irradiadas com 0,9 Gy (β).



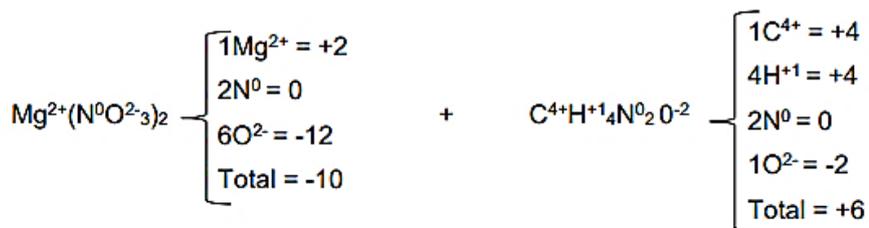
Fonte: Lima (2017).

2.3 MÉTODOS DE SÍNTESE DO MgB_4O_7

Como mostrado na seção anterior, a resposta luminescente pode variar de acordo com o método de produção do MgB_4O_7 e dependendo do tipo de dopante/codopante. No que se refere aos possíveis métodos de produção dos materiais luminescentes com a matriz do MgB_4O_7 , são encontradas diversas maneiras na literatura como método por combustão, estado sólido, evaporação de solvente, método sol-gel proteico (SGP) e método de Pechini (MP). Estudo sistemático da preparação de materiais pelo método combustão foi iniciado a partir da década de 1970 (MERZHANOV; BOROVIANSKAYA, 1972). Esse método utiliza metais na forma de nitrato como oxidante e um combustível como redutor, tais como a ureia (CH_4N_2O), hidrazina (N_2H_4), tetraformato de triazina (TFTA, $C_4H_{16}N_6O_2$) e carbohidrazina ($CO(N_2H_3)_2$). Estes combustíveis diferem no seu poder redutor, o que afeta as características do produto da reação (FUMO; MORELLI; SEGADÃES, 1996).

O combustível tem basicamente duas funções: (a) fornecer o carbono e o hidrogênio que formarão CO e OH na combustão, liberando calor; (b) formam complexos com os íons metálicos que facilitam a mistura homogênea dos cátions na solução (PATIL; ARUNA; MIMANI, 2002). Em destaque, o combustível utilizado para esta abordagem é a ureia, por ter ampla disponibilidade comercial, ser barata e ser o combustível que gera a mais alta temperatura no meio reacional (FUMO; MORELLI; SEGADÃES, 1996). Espera-se que o combustível ideal deverá ter alta solubilidade no solvente e baixas temperaturas de decomposição (abaixo de 400 °C), não produzir massa residual, ser compatível com nitratos metálicos (reação não explosiva) e ser de fácil produção (VARMA et al., 2016).

A determinação da proporção ideal entre a quantidade de material oxidante e combustível para alcançar a máxima liberação de energia em uma reação é um processo empírico que se baseia no equilíbrio das valências dos materiais oxidantes (O) e combustíveis (C). Em geral, a reação exotérmica atinge seu desempenho máximo quando a relação entre O/C é aproximadamente igual a 1 (MINAMI, 2000; MUKASYAN; EPSTEIN; DINKA, 2007). Para determinar as quantidades requeridas de material oxidante e combustível na reação de combustão entre nitrato de magnésio e ureia, calcula-se as valências dos reagentes envolvidos:



A razão entre o número de mols de nitrato de magnésio para o número de mols de ureia é igual a $\frac{10}{6} \cong 1,66$. E assim, são necessários 1,66 mols de ureia para cada mol de nitrato de magnésio para obter uma relação de máxima energia liberada na combustão.

A segunda metodologia mais empregada para a produção do tetraborato de magnésio é a síntese por estado sólido. Nesta produção, os reagentes podem variar entre sulfato, carbonato e óxido de magnésio, as temperaturas de sinterização podem atingir até 1200 °C, com tempos de sinterização de até 24 horas (RAO et al., 2009; SAHARE; SINGH; KUMAR, 2015; OZA et al., 2022; ALTUNAL et al., 2022; BOSSIN et al., 2023). Outros métodos menos populares incluem a solução dos reagentes em meio ácido, o método sol-gel proteico (SGP) e o método de Pechini (MP). No primeiro método a evaporação do solvente, consiste em misturar agentes precursores em um meio ácido, geralmente utilizando HNO₃ e água destilada. Após essa etapa, o material passa por um processo de secagem, geralmente prolongado e a baixa temperatura (100 °C por 24 horas), seguido pela sinterização a 800 °C por 1 hora. Esse método foi utilizado por Kawashima et al. (2014) na produção do composto MgB₄O₇:Tb. O método sol-gel proteico (SGP), é uma variação do sol-gel convencional em que os solventes alcoólicos são substituídos por precursores orgânicos. Neste método, inicialmente, a água de coco foi utilizada como precursor proteico (MACEDO; SASAKI, 2002), sendo posteriormente substituída pela gelatina comestível (MENESES et al., 2007). O terceiro método mencionado é o método Pechini (MP), que envolve a formação de cadeias poliméricas contendo íons metálicos uniformemente dispersos, por meio de processos de quelação e poliesterificação (PECHINI, 1967). Esse método segue etapas de secagem, pré-sinterização e sinterização (Lima et al., 2017).

Dentre os métodos apresentados o de combustão em solução se destaca pela facilidade no manuseio dos reagentes, uma vez que não requer a manipulação de substâncias nocivas, como o HNO₃, e pelo tempo reduzido de preparação dos materiais em comparação com o método de estado sólido, que frequentemente envolve múltiplas etapas de sinterização das amostras para a produção do MgB₄O₇.

3 METODOLOGIA

O presente estudo foi desenvolvido no Grupo de Dosimetria e Instrumentação Nuclear (GDOIN) da Universidade Federal de Pernambuco. Desde 2008, o grupo tem contribuído com publicações sobre a utilização do método da combustão na síntese de materiais aplicáveis à dosimetria (BARROS, 2008; VASCONCELOS, 2015; SILVA, 2017 e MEDEIROS, 2022). Na preparação do MgB_4O_7 foram inicialmente selecionados os dopantes do tipo terras raras disponíveis em laboratório, e sinterizados pelo método de combustão. Posteriormente, o material produzido, em forma de pó, foi submetido à análise da difração de raios X para verificação da fase cristalina formada. Outra parte das amostras foi compactada em pastilhas e irradiada com uma fonte de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, emissor β , para avaliação termoluminescente (TL) e luminescente opticamente estimulada (OSL) e irradiada na fonte do ^{60}Co , emissor γ , para análise do espectro de emissão TL. Os compostos que apresentaram maior intensidade luminescente foram codopados com Li e, em seguida, novamente submetidos à análise TL e OSL visando uma avaliação das propriedades dosimétricas.

3.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Nesta primeira etapa, foi sintetizado o MgB_4O_7 dopado com íons terras raras. As amostras foram irradiadas com fontes de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ com dose de 0,5 Gy para as análises TL e OSL, e na fonte de ^{60}Co com dose de 20 kGy para as medidas de espectro de emissão TL. Em seguida as amostras foram submetidas às leituras TL e OSL com excitação na faixa do infravermelho (~850 nm) e azul (~458 nm). Com base nos resultados obtidos, foram selecionados dois dopantes que apresentaram maior intensidade TL e OSL para serem codopados com o Li.

3.1.1 Síntese do $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:X}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:X,Li}$

Para síntese do MgB_4O_7 com diferentes dopantes terras raras, o método de preparo empregado foi combustão em solução (BARROS, 2008; NÓBREGA, 2024), e os reagentes utilizados estão descritos na Tabela 2. O tetraborato de magnésio foi produzido, em diferentes lotes, sendo dopado, separadamente, com Ce, Tm, Eu, Sm, Ho, Y e Pr nas concentrações nominais de 0,1 mol % e 2 mol %. As concentrações de 0,1 mol % e 2 mol % foram selecionadas com o intuito de realizar comparações a partir de dados publicados na literatura. Todas as

amostras produzidas foram irradiadas e medidas por TL e OSL, os parâmetros de irradiação e leitura são descritos na seção 3.4.

Tabela 2 – Reagente e dopantes utilizados na produção do MgB_4O_7 .

Reagente	Fórmula	Pureza (%)	Fabricante
Ácido Bórico	H_3BO_3	98,5	Química Moderna
Nitrato de Magnésio	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	98,0	Dinâmica
Ureia	CH_4N_2O	99,5	Neon
Nitrato de Cério	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,0	Sigma Aldric
Nitrato de Lítio	$Li(NO_3)$	99,0	Sigma Aldric
Nitrato de Túlio	$Tm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,9	Sigma Aldric
Nitrato de Európio	$Eu(NO_3)_3 \cdot H_2O$	99,9	Sigma Aldric
Nitrato de Térbio	$Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,9	Acros Organics
Nitrato de Samário	$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,9	Sigma Aldric
Nitrato de Praseodímio	$Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,9	Sigma Aldric
Nitrato de Hólmio	$Ho(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	99,9	Sigma Aldric
Nitrato de Ítrio	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,8	Sigma Aldric

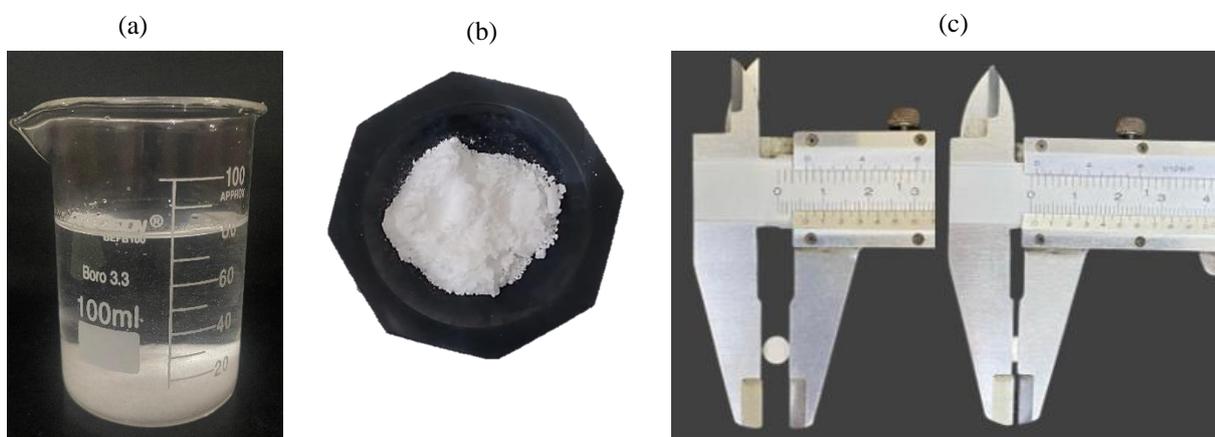
Fonte: A autora (2024).

Os reagentes e os dopantes foram adicionados a um béquer e misturados com água destilada até atingir 80 mL, conforme ilustrado na Figura 24 (a). A mistura foi colocada sobre uma chapa aquecida (Fisatom, modelo 753A) a 300 °C, sob agitação constante, e aquecida até que seu volume fosse reduzido em cerca de $\frac{1}{4}$ do seu volume inicial, formando um gel em pouco mais de 1 hora. Em seguida, o material foi transferido para o forno, tipo mufla, EDG 3P-S, pré-aquecido 450 °C, onde permaneceu por 30 minutos para iniciar o processo de combustão. Posteriormente, o forno foi desligado e mantido fechado até o material esfriar completamente (resfriamento lento). No dia seguinte, o béquer foi retirado do forno à temperatura ambiente, Figura 24 (b), o material foi cominuído com o auxílio de um almofariz e pistilo de ágata e colocado em um cadinho navícula de alumina com capacidade de 20 mL. Posteriormente, foi transferido para o forno FE -1700 (FLYEVEER), em temperatura ambiente até atingir 900 °C por 4 horas, iniciando assim o processo de sinterização (MUTLUER; TIMUCIN,1975; DOULL et al., 2014; NÓBREGA, 2024).

Após a sinterização, os grãos foram classificados entre 75 - 150 μm foi selecionada para preparar as pastilhas utilizadas nas medidas TL/OSL. Para isso, 40 mg de amostra foi

homogeneizada com 10 mg de Teflon[®] como aglutinante, utilizando o agitador mini Beadbeater da Bioespec por 5 minutos. As pastilhas foram produzidas conforme descrito em trabalhos anteriores do grupo (CARVALHO JÚNIOR, 2012; SILVA, 2017; MEDEIROS, 2022), sendo confeccionadas com um pastilhador em aço inoxidável e prensadas a 1 kgf (aproximadamente 1 N) durante 1 minuto. Ao final foram produzidas pastilhas de 6 mm de diâmetro e 1 mm de espessura e massa de 50 ± 1 mg, Figura 24 (c). A quantidade de pastilhas produzidas variou de acordo com os testes/medidas realizadas, mas em geral foram produzidas 10 pastilhas para cada composto dopado e 26 pastilhas para os compostos codopados. Após prensadas as pastilhas foram tratadas termicamente no forno FE-1700 a 400 °C por 30 minutos para eliminar qualquer resquício de sinal residual. O pó mais fino, com granulometria inferior a 75 μ m, foi destinado à análise de difração de raios X.

Figura 24 - Processo de produção do MgB_4O_7 , (a) béquer contendo 80 mL da solução dos reagentes e dopante(s) antes da combustão, (b) material cominuído após combustão e (c) pastilhas produzidas após a sinterização.



Fonte: A autora (2024).

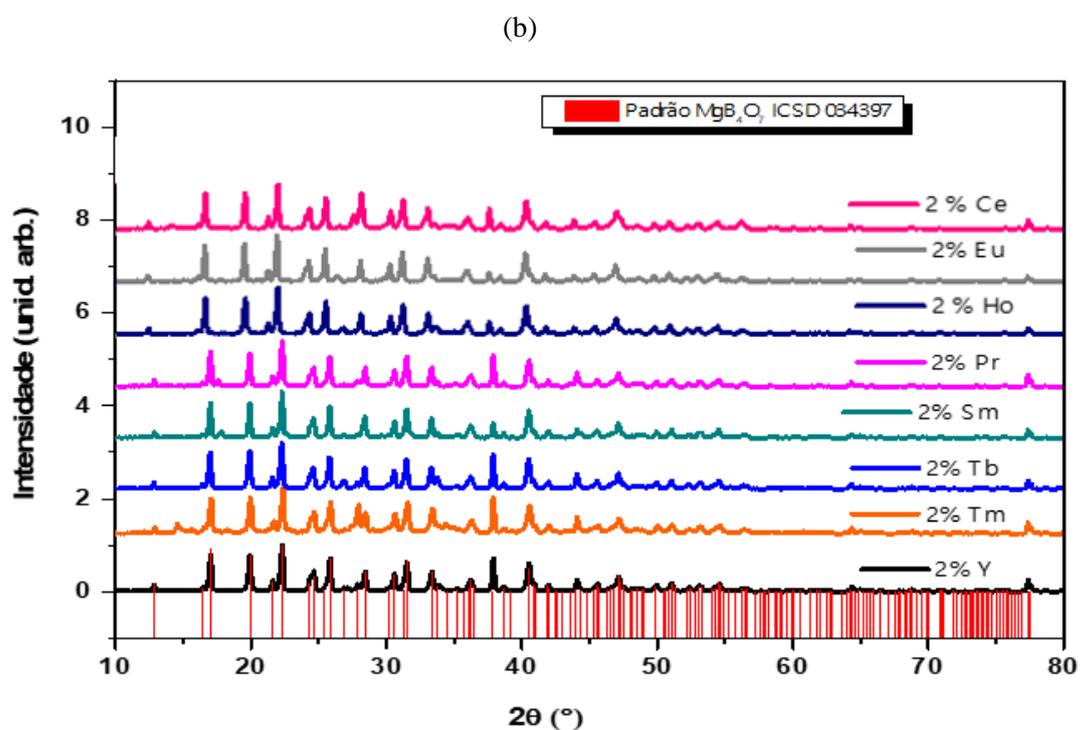
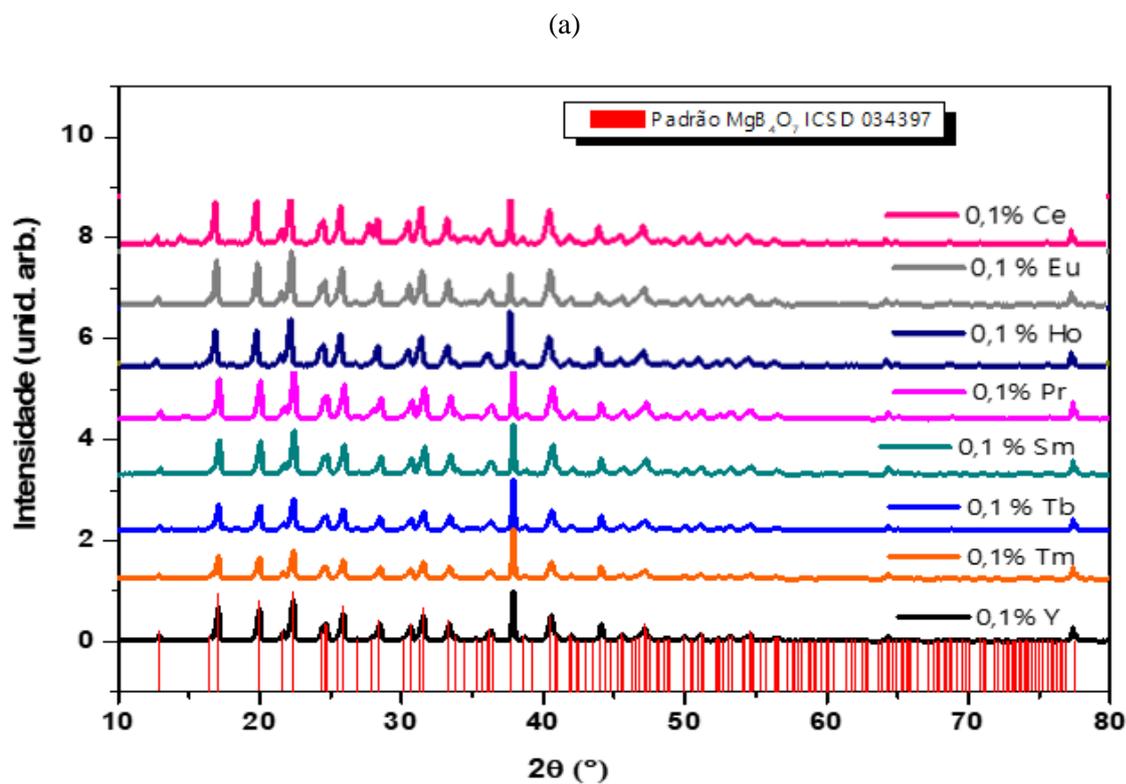
Após a análise das repostas TL e OSL dos materiais dopados com terras raras, aqueles que apresentaram as maiores intensidades luminescentes foram codopados com Li, na concentração nominal de 10 mol %, variando apenas a concentração dos dopantes terra rara. O procedimento de síntese foi o mesmo que o $MgB_4O_7:X$, a diferença foi a introdução de mais um dopante. Além disso, a concentração do codopante Li foi escolhida com base em estudos anteriores conduzidos pelo grupo e fundamentados na literatura existente onde variou-se a concentração nominal de Li em 5 – 10 mol % e verificou-se que a concentração com maior intensidade luminescente foi a de 10 mol %. Vale ressaltar que as concentrações de dopantes e codopante utilizadas na síntese do MgB_4O_7 são valores nominais, já que a concentração real

incorporada na rede não é conhecida devido as perdas durante o processo de preparação (YUKIHARA et al., 2017; NÓBREGA, 2024).

3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As amostras em pó com granulometria $< 75 \mu\text{m}$ foram submetidas a análise por difração de raios X (DRX) com o objetivo de identificar as fases cristalinas presentes. As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (LaMDeM) da Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF). Utilizou-se o difratômetro de raios X Rigaku Miniflex (Rigaku Corporation, Tokyo, Japan), com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$), tubo operando a voltagem de 40 kV e corrente de 15 mA em uma varredura contínua de 10° a 80° compasso de $0,02^\circ$, velocidade de $20^\circ/\text{min}$ e temperatura ambiente. Os difratogramas foram indexados com padrões do banco de dados cristalográficos PDF2 (PowderDiffraction File) e o software X'Pert HighScore Plus.

As Figuras 25 (a) e (b) mostram os difratogramas das amostras de MgB_4O_7 produzidas com diferentes dopantes nas concentrações de 0,1 mol % e 2 mol %, respectivamente. Os picos de difração do MgB_4O_7 foram indexados pelo padrão de referência ICSD 034397. Foi possível avaliar que todas as amostras produzidas apresentaram estruturas cristalinas idênticas e picos bem definidos o que garante êxito na preparação das amostras, apresentando apenas o plano cristalográfico do MgB_4O_7 , mesmo que de acordo com o diagrama de fases do MgB_4O_7 nas temperaturas de 900 a 1000 °C podem existir a presença de duas fases distintas: a do MB_2 ($\text{MgO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ou MgB_4O_7) e a M_2B ($2\text{MgO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ou $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$) (MUTLUER; TIMUCIN, 1975). Pode-se ver que não houve mudanças de fase durante a variação de diferentes dopantes. Além disso, para as amostras preparadas com 2 mol % de dopante houve variações de intensidade do pico localizado em aproximadamente $37,96 \text{ } 2\theta$ ($^\circ$) entre as diferentes amostras. Isso pode ter ocorrido devido a pequenas distorções de alguns dos dopantes na estrutura cristalina do MgB_4O_7 .

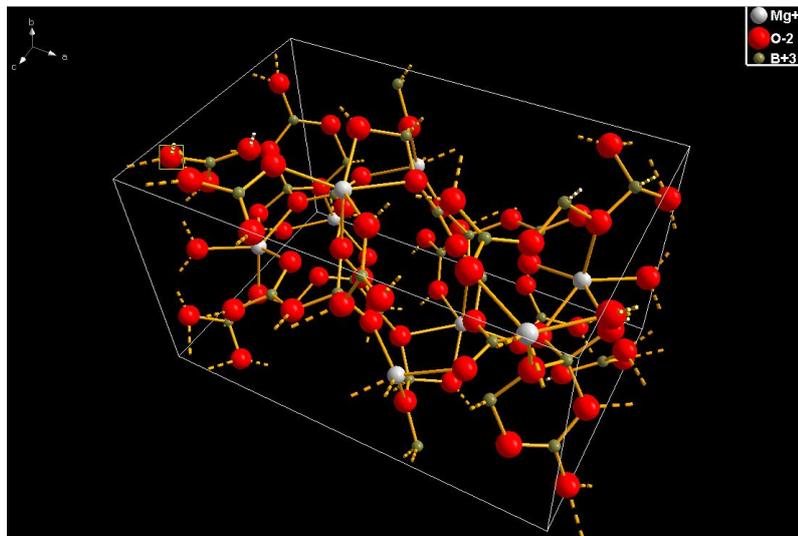
Figura 25 – Difratogramas do MgB_4O_7 dopado com diferentes terras raras nas concentrações de (a) 0,1% (b) 2%.

Fonte: A Autora (2024).

A partir dos dados dos padrões de DRX das amostras aqui produzidas foi possível obter os arranjos atômicos da célula ortorrômbica do MgB_4O_7 padrão (ICSD 034397) representada e

avaliada utilizando o software Diamond 4.6.3 (Crystal Impact, H.Putz&K.BrandenburgGbR). Os parâmetros cristalográficos do MgB_4O_7 são: $a = 13,7300 \text{ \AA}$, $b = 7,9700 \text{ \AA}$, $c = 8,6200 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ e $\gamma = 90^\circ$, densidade $2,53 \text{ g/cm}^3$, volume $943,27 \times 10^6 \text{ pm}^3$, Figura 26.

Figura 26 – Célula unitária ortorrômbica do MgB_4O_7 .



Fonte: A autora (2024).

3.3 ESPECTRO DE EMISSÃO TL

Para análise do espectro de emissão TL, foi utilizada uma pastilha de cada $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{X}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{X,Li}$. No entanto, apenas os resultados do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{X}$ são exibidos, pois não houve alteração no espectro em relação as bandas de emissão das amostras codopadas, exceto na intensidade luminosa. As amostras foram irradiadas com 20 kGy no irradiador Gammacell 220-Nordion do Laboratório GamaLab (DEN/UFPE) com fonte de ^{60}Co . Para a irradiação, cada pastilha foi colocada em pequenos envelopes de papel alumínio fixados em uma placa de PMMA e cobertos com plástico preto para proteger qualquer desvanecimento do sinal causado pela exposição à luz ambiente. Após a irradiação, os envelopes foram transferidos para um recipiente de isopor com gelo, com o objetivo de preservar as informações dos picos de baixa temperatura, que são instáveis à temperatura ambiente (*fading*), até o momento da leitura (FURETTA, 2003).

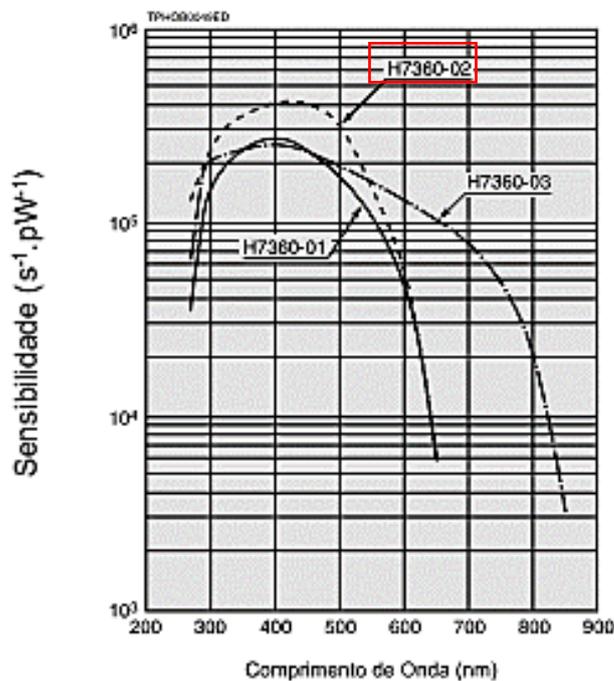
Para realizar as medidas, foi utilizado um equipamento *homemade* de leitura de espectro de emissão TL, desenvolvido no Grupo de Dosimetria e Instrumentação Nuclear – GDOIN/DEN UFPE. Este equipamento inclui um espectrômetro da Ocean Optics QE Pro, com sensibilidade que varia da região do ultravioleta visível (UV) ao infravermelho (IR). Além disso, o

equipamento possui um resfriador termoelétrico, permitindo medições precisas em níveis de luz baixos. O espectrômetro opera com uma rampa de aquecimento a uma taxa de 5 °C/s.

3.4 MEDIDAS LUMINESCENTES

Para análise da curva TL e da curva de decaimento OSL foi empregado uma leitora TL/OSL fabricada pela Freiberg Instruments, modelo Lexsyg Smart. Como mostra a Figura 27, este equipamento possui uma fotomultiplicadora bialcalina da Hamamatsu, modelo H7360-02. Cujas sensibilidades variam de 280 a 620 nm, abrangendo assim a maior parte do espectro de luz visível de 400 a 700 nm, do UV-A de 320 a 400 nm e UV-B de 280 a 320 nm e, máxima eficiência em torno de 420 nm.

Figura 27 – Curva de eficiência das fotomultiplicadoras modelo H7360-0x (Hamamatsu Photonics).

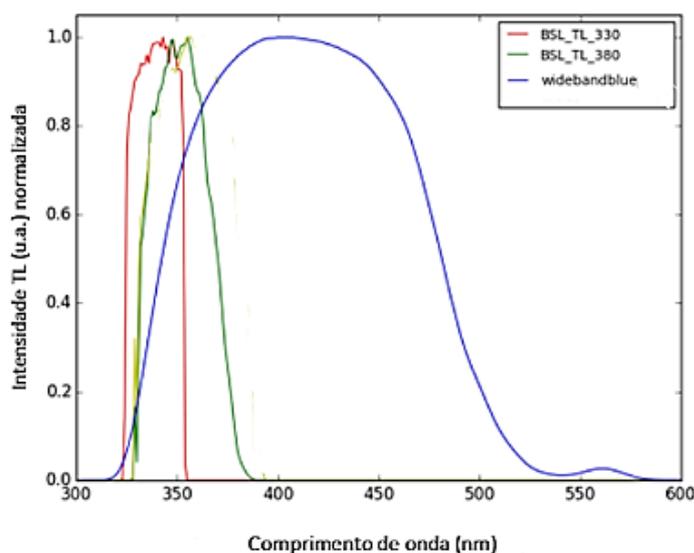


Fonte: Hamamatsu H7360 datasheet.

A leitora Lexsyg Smart possui uma fonte interna de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (β), com taxa de kerma no ar de 48,04 mGy/s (maio de 2023). Os dois tipos de LEDs de estimulação disponíveis para a estimulação das amostras são o infravermelho ou IRSL (*Infra-Red Stimulated Luminescence*), que utiliza LEDs com comprimento de onda de 850 ± 20 nm; e o azul ou BSL (*Blue Stimulated Luminescence*), com comprimento de onda dos LEDs é de 458 ± 5 nm.

Para as medidas TL as amostras foram aquecidas de 25 °C até 350 °C com taxa de aquecimento de 2 °C/s, e o intervalo de tempo por canal de detecção de 1 s. Para as medidas OSL, as amostras foram estimuladas no modo contínuo (CW) para BSL e IRSL e o tempo de leitura e estimulação foi 120 s. Para medidas BSL foram utilizados LEDs com densidade de potência de 80 mW/cm², pico de emissão em 458 nm. Para medidas IRSL, foram utilizados LEDs com densidade de potência de 250 mW/cm², pico de emissão em 850 nm. As medidas OSL tiveram intervalo de tempo por canal de detecção de 0,1 s. A Figura 28 apresenta a faixa passante (em unidade de comprimento de onda) dos conjuntos de filtros de detecção BSL-TL 380 e BSL-TL 330, associados às medidas BSL, e o Wide Band Blue (WBB), associado às medidas TL e IRSL. Esses filtros são posicionados entre a amostra e o sistema de detecção, com o objetivo de reduzir o sinal de entrada à faixa do comprimento de onda visível pelo detector.

Figura 28 - Curva de transmitância dos pacotes de filtros ópticos da Lexsyg Smart.



Fonte: Informação do fabricante Lexsyg Smart. Correspondência pessoal.

3.5 PROPRIEDADES DOSIMÉTRICAS

Os compostos MgB₄O₇:X,Li passaram pelas seguintes etapas de análise: (i) avaliação da aptidão do material para leituras sucessivas, por meio do estudo da reprodutibilidade do sinal luminescente; (ii) estudo do *fading*, ou seja, estudo da perda de sinal TL/OSL ao longo do tempo, que deve ser mínima para garantir a informação dosimétrica permaneça estável; (iii) determinação da curva de resposta-dose, a qual deve ser diretamente proporcional à dose recebida; e limite inferior de detecção. Essas etapas são fundamentais para que os materiais TL

e OSL atendam a essas propriedades dosimétricas (PRADHAN, 1981; FURETTA, 2003; KORTOV, 2007). Há uma série de dosímetros comerciais usados no campo da dosimetria, cada um com diferentes combinações de características, diferentes vantagens e desvantagens em relação aos outros. Mas ainda assim não foi possível alcançar um dosímetro perfeito em termos de produção e utilização (PEKPAK; YILMAZ; ÖZBAYOGLU, 2010).

3.5.1 Reprodutibilidade e Repetibilidade

As medidas de testes de repetibilidade e reprodutibilidade foram realizadas utilizando lote de 26 pastilhas, seguindo os procedimentos a seguir: (i) tratamento térmico a 400 °C por 30 min, para o zeramento do sinal TL; (ii) irradiação das amostras com 0,48 Gy na fonte de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$; (iii) leitura TL e OSL. Cada ciclo foi repetido três vezes para todas as amostras do conjunto, e então calculados o valor médio e os respectivos desvios-padrão. Para que os dosímetros sejam considerados reprodutíveis, é necessário que apresentem um coeficiente de variação inferior a 7,5% (FURETTA, 2003).

3.5.2 *Fading* e Pré-aquecimento

O estudo do *fading* (desvanecimento do sinal) foi realizado utilizando três pastilhas irradiadas com 0,48 Gy na fonte de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. As pastilhas foram armazenadas por um período que variou de horas até aproximadamente 1 mês, em um ambiente protegido da luz, antes da leitura. E com o objetivo de eliminar os picos de baixa temperatura sem precisar aguardar determinado período de tempo, foi então estudado o pré-aquecimento. O pré-aquecimento ideal foi selecionado a partir da análise da curva TL de amostras irradiadas e lidas na leitora Lexsyg Smart com 0,48 Gy na fonte de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. As medidas TL foram realizadas com taxa de aquecimento de 2 °C/s. As amostras foram submetidas a pré-aquecimento de 100 °C, 110 °C e 120 °C, com tempos que variaram de 10 a 50 segundos.

3.5.3 Curva resposta-dose

As amostras foram irradiadas entre 2,5 a 500 mGy no irradiador de ^{60}Co com uma taxa de kerma no ar 8,821 Gy/h no irradiador Gammacell 220- Nordion localizado no Gammalab - DEN/UFPE. Para faixa de irradiação entre 0,1 a 2,5 mGy foi utilizada a fonte do ^{137}Cs , com uma

taxa de kerma no ar de 26,1 mGy/h. E para a faixa de irradiação entre 100 a 500 mGy foi utilizada a fonte $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, que foi calibrada em valores aparente do que seria recebido se irradiado com raios gama de ^{60}Co , apresentando taxa de kerma no ar de 48,04 mGy/s e está localizada internamente da leitora Lexsyg Smart. Para as irradiações no ^{60}Co e ^{137}Cs , foi utilizado um suporte de acrílico com aproximadamente 5 mm de espessura para garantir as condições de equilíbrio eletrônico. Após a irradiação, as leituras foram realizadas conforme os parâmetros mencionados anteriormente.

3.5.4 Limite Inferior de Detecção

O limite inferior de detecção foi definido como sendo a soma entre a média das três medidas das três pastilhas não irradiadas e utilizadas como background (BG) e do valor de três vezes o desvio padrão da média. Em seguida, inserido na equação da curva resposta-dose.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

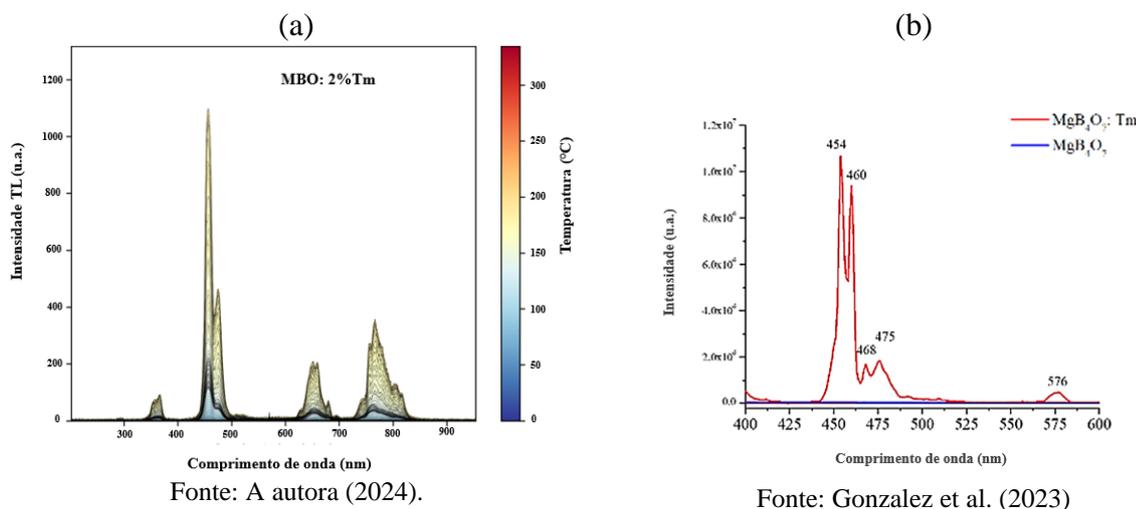
Foram analisados os espectros de emissão TL, as curvas TL e as curvas de decaimento OSL do MgB_4O_7 dopado com diferentes terras raras nas concentrações de 0,1 mol % e 2 mol %. Os resultados foram agrupados em quatro subseções de acordo com a resposta luminescente observada. A primeira subseção discute os resultados do MgB_4O_7 dopado com Tm, Tb e Ce, pois apresentaram maior intensidade luminescente quando comparado com os outros dopantes. A segunda subseção apresenta os resultados das amostras de MgB_4O_7 dopado com Ho, Pr, Y, Sm e Eu, que não apresentaram resposta luminescente nas condições experimentais deste estudo. A terceira subseção aborda as respostas luminescentes mais relevantes para TL e OSL dos compostos codopados com Li, conduzindo à quarta subseção que é a caracterização dosimétrica.

4.1 RESPOSTA LUMINESCENTE DO $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{X}$ (X: Tm, Tb e Ce)

- Resposta TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm}$

Na Figura 29 (a), observa-se o espectro de emissão TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm}$ com bandas em torno de 295 nm, 360 nm, 455 nm, 475 nm, 650 nm, 667 nm e 800 nm, correspondendo às transições $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (295 nm), $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (360 nm), $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (455 nm), $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (475 nm), $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (650 nm), $^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (667 nm) e $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (800 nm), respectivamente. A banda mais intensa do espectro é a transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (455 nm), seguida por $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (475 nm) e $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (800 nm) semelhantes àquelas descritas na literatura (KARALI et al., 1998; PORWAL et al., 2005; CAI et al., 2014; EKDAL et al., 2015; ZHANG; RIESEN, 2017) para materiais dopados com Tm^{3+} . A Figura 29 (b) mostra as bandas de emissão mais intensas do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm}$ em torno de 450 nm e 460 nm, correspondendo a transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ também condizentes com as bandas de emissão mais intensas localizadas neste trabalho (GONZALEZ et al., 2023).

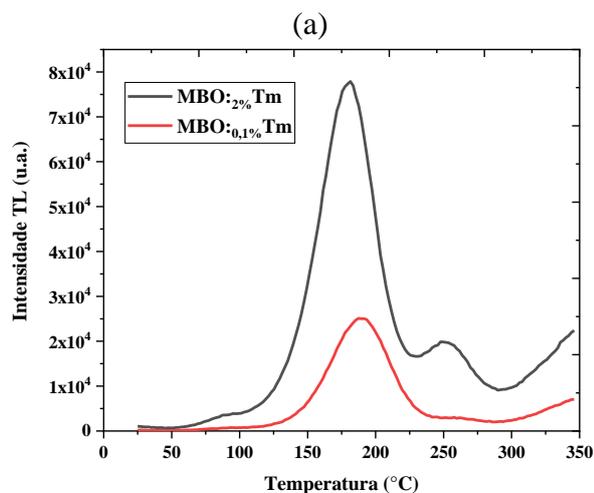
Figura 29 – (a) Espectro de emissão TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Tm}$ irradiado com 20 kGy (γ) exibindo às bandas de emissão em torno de 295 nm, 360 nm, 455 nm, 475 nm, 650 nm, 667 nm e 800 nm; (b) Espectro de emissão TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Tm}$ exibindo às bandas de emissão 454 nm, 460 nm, 468 nm, 475 nm e 576 nm.



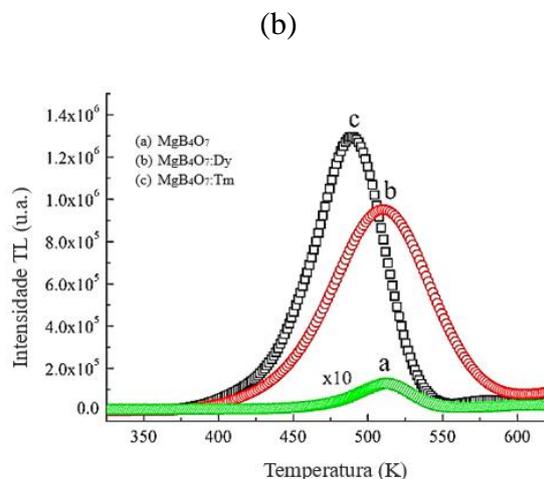
A Figura 30 (a) apresenta a curva TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm}$, exibindo um pico de maior intensidade em torno de 175 °C após irradiação de 0,48 Gy (β). Nota-se que, com o aumento da concentração do dopante Tm, de 0,1% para 2%, intensificam outros picos em aproximadamente 75 °C e 250 °C. O aumento da intensidade luminescente com o aumento da concentração do dopante Tm pode estar relacionado na intensificação na disponibilidade de centros de armadilhamento. Isso pode, inicialmente, resultar em um aumento da eficiência luminescente, pois há mais armadilhas disponíveis para capturar elétrons/buracos gerados pela exposição à radiação ionizante.

Na Figura 30 (b), Gonzalez et al. (2023) utilizaram a concentração de 0,5% de dopante de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ e o MgB_4O_7 . Observa-se que o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm}$ apresenta um pico TL em torno de 490 K (~ 217 °C) mais intenso e mais estreito que o da amostra dopada com Dy. As medidas foram obtidas na leitora Harshaw 4000 com taxa de aquecimento de 10 °C/s. É importante ressaltar que embora a mesma rota de síntese por combustão tenha sido empregada, as etapas de sinterização e as condições de leitura TL foram diferentes deste trabalho. Como por exemplo, a taxa de aquecimento utilizada para realizações das medidas TL, que com o aumento da taxa de aquecimento, o pico TL se desloca para temperaturas mais elevadas (CHEN e McKEEVER, 1997).

Figura 30 – (a) curvas TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,1\%\text{Tm}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Tm}$ irradiado com 0,48 Gy (β) medidas realizadas na leitora Lexsyg Smart com taxa de aquecimento de 2°C/s ; (b) curvas TL do MgB_4O_7 , $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,5\%\text{Dy}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,5\%\text{Tm}$ irradiadas com 1 Gy (γ) medidas realizadas na leitora Harshaw 4000 com taxa de aquecimento de 10°C/s .



Fonte: A autora (2024).



Fonte: Gonzalez et al. (2023)

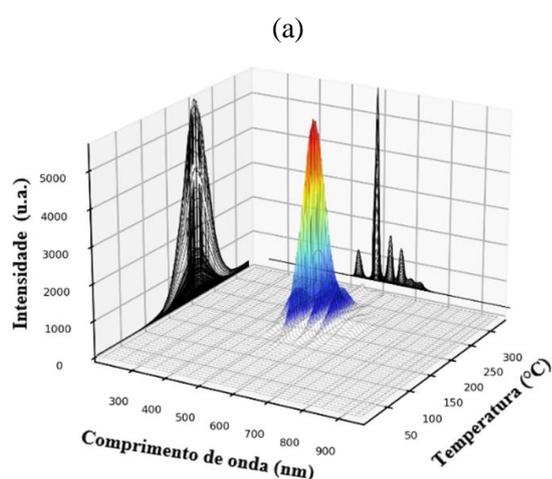
- Resposta TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tb}$

A Figura 31 (a) apresenta as curvas do espectro de emissão TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tb}$, onde é possível observar as bandas de emissão entre 450 e 700 nm. A Figura 31 (b) apresenta uma curva de emissão TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tb}$, apresentada por Kawashima et al. (2014). As bandas de emissão encontradas em ambos os estudos estão em torno de 490 nm, 545 nm, 590 nm e 620 nm, que refletem transições do estado excitado para o estado fundamental, às transições dos níveis $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$, respectivamente. Ainda há algumas bandas não resolvidas que podem ser atribuídas a $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (650 nm), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (670 nm), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (680 nm) de Tb^{3+} (OZA et al., 2022; KAWASHIMA et al., 2014).

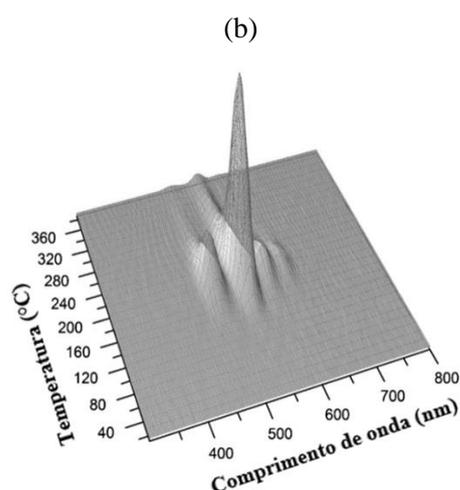
A partir do espectro de emissão TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tb}$ pode-se observar que a região de emissão mais intensa seria a partir de 500 nm. Entretanto essa não é a região de máxima eficiência da fotomultiplicadora do sistema de medição utilizado nesse trabalho. Apesar disso, na Figura 31 (c) é possível observar a curva com pico TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,1\%\text{Tb}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Tb}$ em torno de 190°C . Resultado semelhante é encontrado por Kawashima et al. (2014), na Figura 31 (d), onde é possível observar um pico em torno de 210°C do $\text{MgB}_4\text{O}_7:1\%\text{Tb}$, obtido com uma taxa de aquecimento de 5°C/s e variação da dose de 1 a 10 Gy (γ). Em ambas as situações, observou-se um aumento da intensidade luminescente: (i) ao aumentar a concentração do dopante, o que

pode gerar um maior número de armadilhas disponíveis para capturar elétrons/buracos gerados pela irradiação; e (ii) com o aumento da dose de irradiação, gerando então mais elétrons/buracos que são capturados pelas armadilhas.

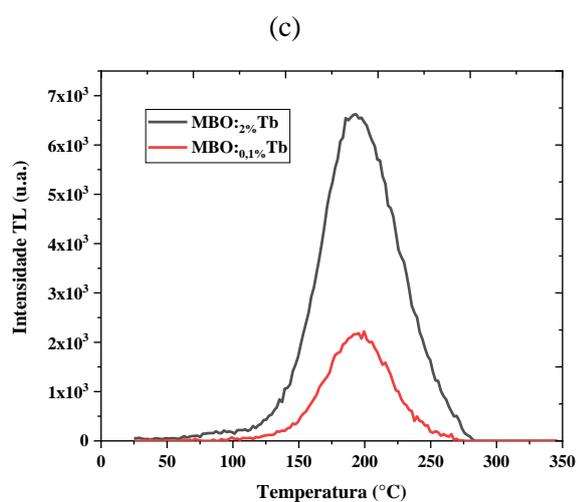
Figura 31 - Espectro de emissão TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tb}$ (a) irradiado com 20 kGy (γ) e (b) 23 kGy (γ) mostrando bandas de emissão em torno de 490 nm, 545 nm, 590 nm e 620 nm; (c) curvas TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,1\%\text{Tb}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Tb}$ medidas realizadas na Lexsyg Smart com taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{s}$ irradiadas com 0,48 Gy (β), (d) curvas TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:1\%\text{Tb}$ medidas realizadas na leitora Daybreak 1100 com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{s}$ irradiadas de 1 a 10 Gy no ^{60}Co .



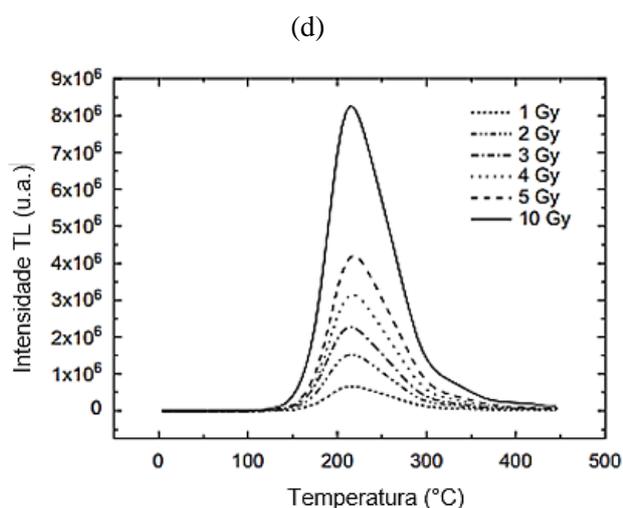
Fonte: A Autora (2024).



Fonte: Adaptado de Kawashima et al. (2014).



Fonte: A Autora (2024)



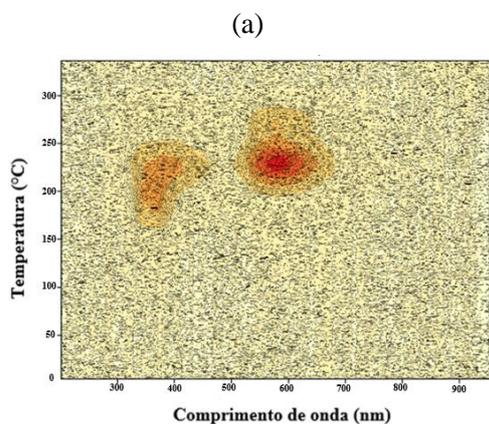
Fonte: Adaptado de Kawashima et al. (2014)

- Resposta TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}$

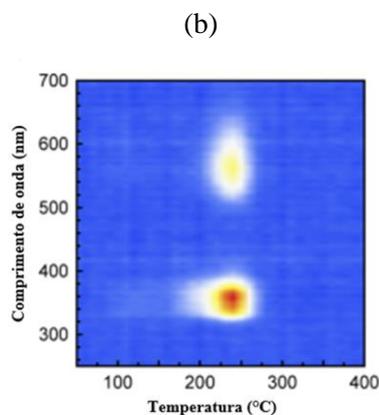
As Figuras 32 (a) e (b) apresentam as curvas de emissão TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}$ obtidas neste trabalho e por Yukihiro, Milliken, Doull, (2014), são semelhantes. Segundo a literatura, as bandas de emissão em torno de 340 – 360 nm, são atribuídas à transição $5d \rightarrow 4f$ de íons Ce^{3+} (YUKIHARA; MILLIKEN; DOULL, 2014; OZA et al., 2022). Nos dois estudos é possível observar outra banda de emissão em torno de 600 nm, sugerindo a presença de impureza de Mn, introduzida involuntariamente durante o processo de síntese. Isso ocorre porque o reagente nitrato de magnésio utilizado neste trabalho contém cerca de 5 ppm de Mn, enquanto Yukihiro, Milliken, Doull, (2014) mencionaram a presença de 2 ppm (ANNALAKSHMI et al., 2013; YUKIHARA; MILLIKEN; DOULL, 2014; GUSTAFSON et al., 2019). Segundo Yukihiro, Milliken, Doull, (2014), ao produzir o mesmo material utilizando nitrato de magnésio de alta pureza (99,999%), foi observada apenas a presença das bandas de emissão relacionadas ao Ce, como mostrado na Figura 32 (c). O Mn^{2+} atua como um centro competidor de recombinação e emissão, uma vez que a emissão está fora da transmissão do filtro óptico utilizado na leitora TL/OSL. Assim, o uso do nitrato de magnésio de alta pureza remove esse centro de recombinação concorrente e aumenta a intensidade tanto do TL quanto do OSL no material, mas sem alteração na estrutura do pico do TL ou nas curvas de decaimento do OSL (YUKIHARA; MILLIKEN; DOULL, 2014; GUSTAFSON et al., 2019).

A Figura 32 (d) apresenta a curva TL, realizada a uma taxa de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C/s}$, das amostras produzidas neste estudo pela rota de combustão, mostrando um pico TL em torno de $220\text{ }^\circ\text{C}$. Observa-se que a concentração de 0,1% apresentou um pico mais intenso do que a concentração de 2%. Em contrapartida, Oza et al. (2022) observaram o oposto ao produzir o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}$ pelo método de estado sólido, variando a concentração do Ce em 0,1%, 0,3%, 0,5% e 1%. A Figura 32 (e) apresenta a curva TL, onde observa-se um pico TL em torno de $135\text{ }^\circ\text{C}$ para uma dose de 5 kGy (^{60}Co). As condições de leitura incluíram taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C/s}$, utilizando o equipamento de leitura TL1009 da Nucleonix Systems, com faixa de aquecimento até $250\text{ }^\circ\text{C}$. Diferentes métodos de produção podem impactar significativamente a resposta luminescente do composto, gerando defeitos intrínsecos e consequentemente gerando uma curva TL diferente da reportada de estudo para outro. Esse é um dos principais desafios da compreensão da estrutura e dos processos luminescentes que afetam o desempenho dosimétrico do MgB_4O_7 (SOUZA et al. 2019a).

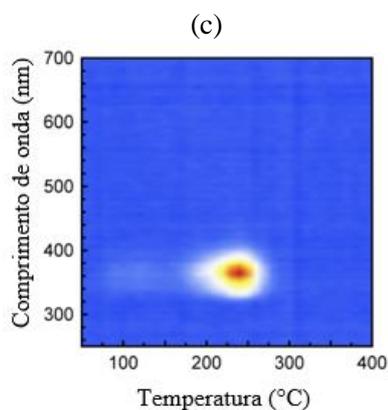
Figura 32 – Espectro de emissão TL do (a) $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,1\% \text{Ce}$ irradiado com 20 kGy (γ) com bandas de emissões em torno de 340-360 nm e 600 nm; (b) $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,3\% \text{Ce}, 10\% \text{Li}$ com bandas de emissão em torno de 340 – 360 nm e 600 nm; (c) $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,3\% \text{Ce}, 10\% \text{Li}$ com bandas de emissão em torno de 340 – 360 nm (d) curvas TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,1\% \text{Ce}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\% \text{Ce}$ irradiadas com 0,48 Gy (β), medidas TL realizadas com taxa de aquecimento de 2°C/s ; (e) curvas TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}$ irradiadas com 5 kGy (γ) medidas TL realizadas com taxa de aquecimento de 5°C/s .



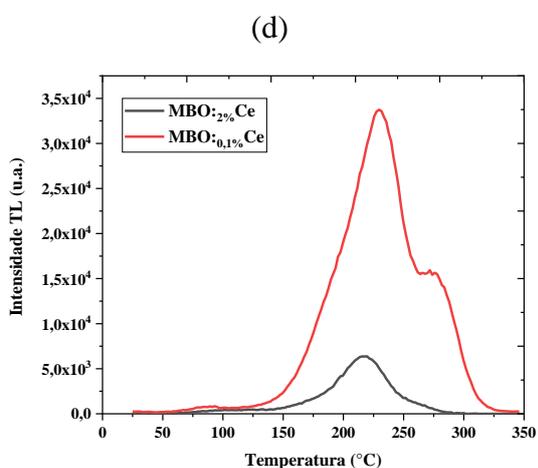
Fonte: A Autora (2024).



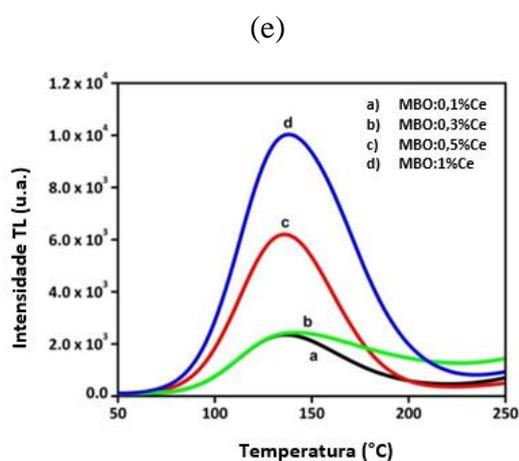
Fonte: Adaptado de Yukihiro, Milliken, Doull. (2014).



Fonte: Adaptado de Yukihiro, Milliken, Doull. (2014).



Fonte: A Autora (2024).

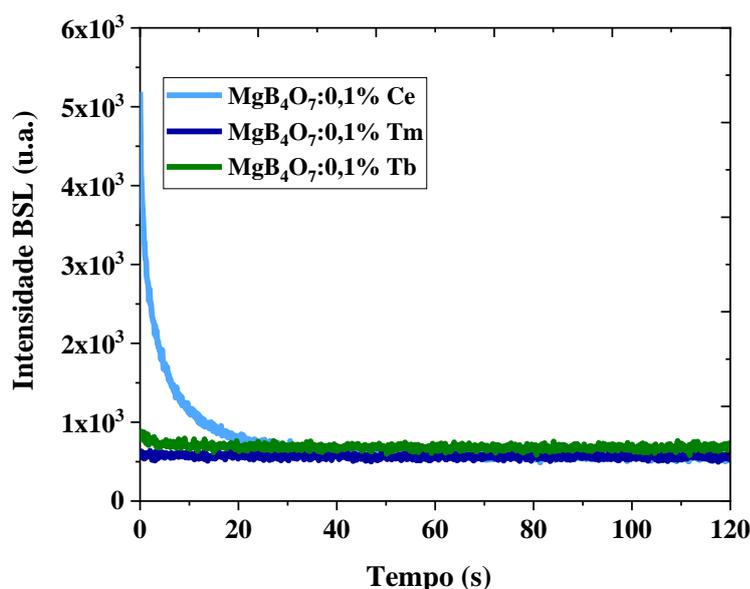


Adaptado de Oza et al. (2022).

- Resposta OSL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{X}$ (X: Tm, Tb e Ce)

A Figura 33 apresenta as curvas de decaimento OSL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tb}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}$ estimuladas com comprimento de onda na faixa do azul utilizando o pacote de filtro de detecção BSL 330 nm. As amostras foram irradiadas na mesma condição e estimuladas com comprimento de onda na região do infravermelho, entretanto nenhum dos dopantes apresentaram resposta para as condições de irradiação e leitura utilizadas neste trabalho.

Figura 33 – Curvas de decaimento OSL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tb}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}$ na concentração de 0,1% obtida com filtro BSL 330 nm.



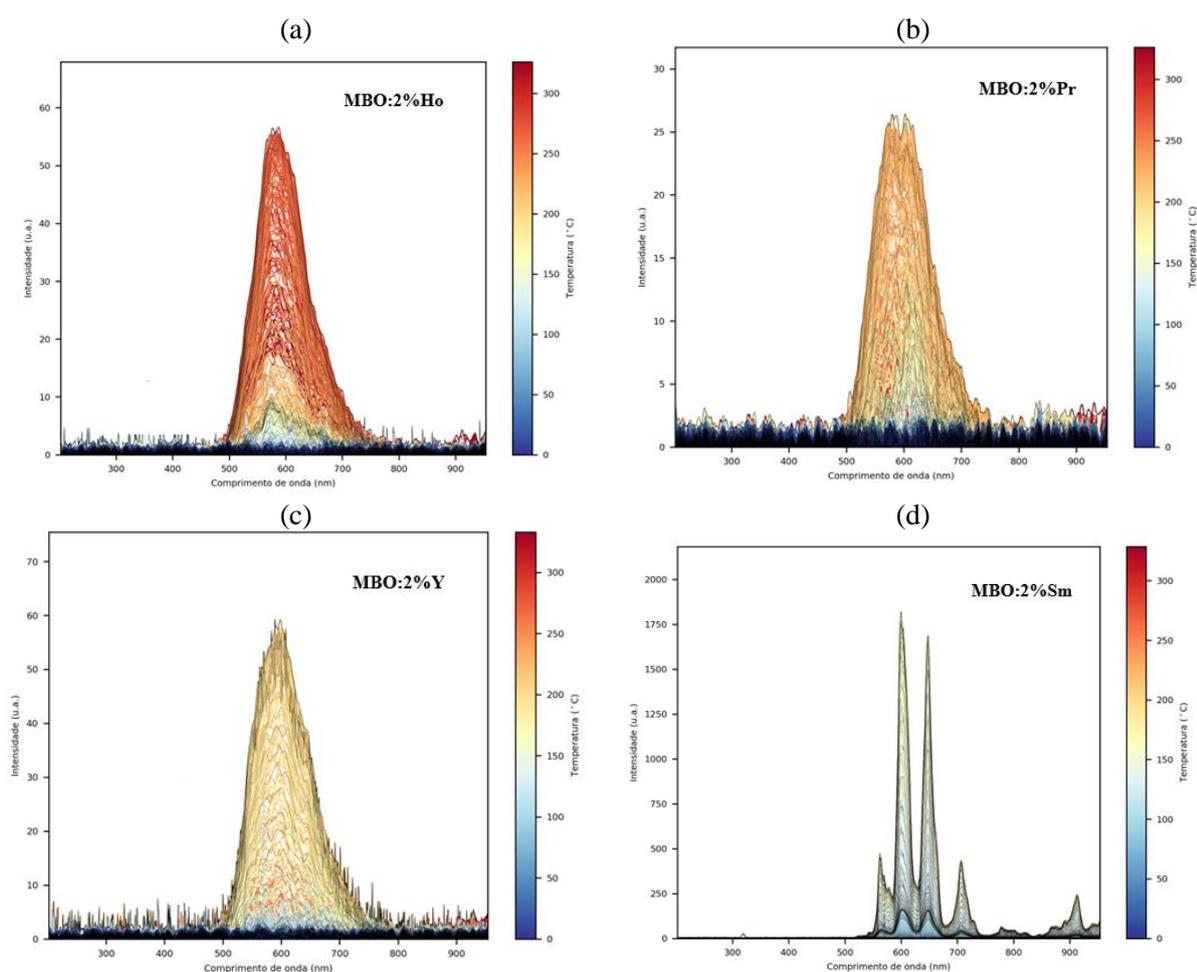
Fonte: A autora (2024).

4.2 RESPOSTA LUMINESCENTE DO $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{X}$ (X: Ho, Pr, Y, Sm e Eu)

As Figuras 34 (a), (b) e (c) mostram os espectros de emissão TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ho}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Pr}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Y}$, apresentando banda de emissão em torno de 600 nm. Esses materiais não apresentaram resposta TL, quando irradiados e medidos nas condições relatadas anteriormente. Yukihiro, Milliken, Doull, (2014) apresentaram resultados semelhantes e, associaram a emissão de 600 nm ao Mn similar ao que foi descrito para o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}$. A Figura 34 (d) apresenta a curva de emissão TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Sm}$ em torno de 560 nm, 600 nm e 645 nm relacionadas às transições $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ (YUKIHARA; MILLIKEN;

DOULL, 2014). Apesar de observar essas transições na curva de emissão TL, esse material não apresentou resposta TL. Isso ocorre porque as bandas de emissões do Sm estão fora da região de detecção da leitora cuja faixa varia de 280 a 620 nm e tem eficiência máxima em torno de 400 nm. Yuki-hara, Milliken, Doull, (2014) observaram que, com a adição do codopante Li, o material apresentou sinal TL. Diante disso, a inserção do Li como codopante na matriz desempenha um papel crucial na intensificação da resposta luminescente do material em estudo (PROKIC, 2000; ANNALAKISHMI et al., 2013; YUKIHARA; MILLIKEN; DOULL, 2014).

Figura 34 - Espectro de emissão TL do (a) $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Ho}$; (b) $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Pr}$; (c) $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Y}$; (d) $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Sm}$; (e) $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Eu}$ irradiados com 20 kGy (γ).

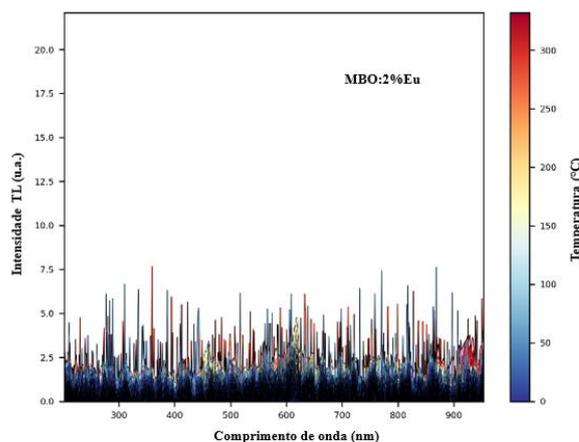


Fonte: A Autora (2024).

Na Figura 35 observa-se o espectro de emissão TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Eu}$, no qual não foram observadas bandas de emissão, semelhantes aos trabalhos de Yuki-hara, Milliken, Doull, (2014) e Lima (2017). Em relação as curvas de decaimento OSL, nas estimulações com comprimento de onda na faixa do azul e do infravermelho não apresentaram sinal OSL para $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ho}$,

MgB₄O₇:Pr, MgB₄O₇:Y, MgB₄O₇:Sm e MgB₄O₇:Eu nas condições de irradiação e leitura realizadas neste trabalho.

Figura 35 - Espectro de emissão TL do MgB₄O₇:2%Eu irradiados com 20 kGy (γ).



Fonte: A Autora (2024).

4.3 RESPOSTA LUMINESCENTE DO MgB₄O₇:X,Li

O acréscimo do Li como codopante na matriz do MgB₄O₇ intensifica a resposta luminescente, entretanto, se utilizado apenas como dopante não se observa intensidade luminescente (PROKIC, 2000). O espectro de emissão TL do MgB₄O₇:Li apresenta a emissão em torno de 600 nm, que já foi discutida anteriormente e está associada a incorporação do Mn²⁺ que está presente no reagente nitrato de magnésio. Sua presença como codopante não altera as bandas de emissão do composto quando comparado sem a presença do codopante, provavelmente devido ao seu papel como compensador de carga, mas aumenta a intensidade luminescente do dopante na rede cristalina do MgB₄O₇ (EKDAL et al., 2015), mas o espectro de emissão permanece principalmente o do primeiro ativador (PROKIC, 1980). Os dopantes estudados nesse trabalho que apresentaram maior resposta luminescente, TL e OSL, respectivamente, foram o Tm e Ce. Com o intuito de aumentar essa resposta luminescente, foram produzidas amostras de MgB₄O₇ dopados com Tm e Ce e codopados com Li. A seguir são apresentados esses resultados.

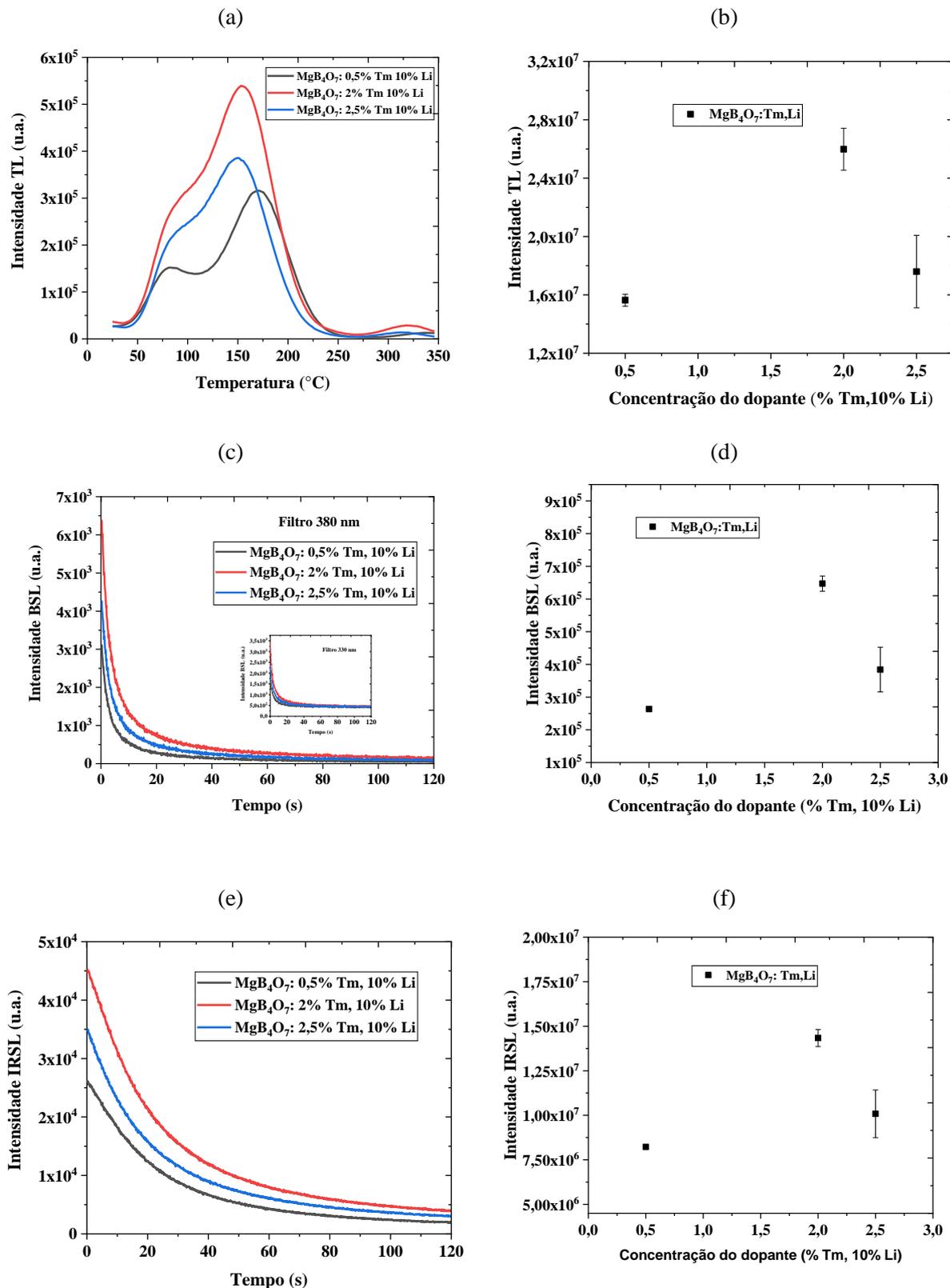
4.3.1 Resposta Luminescente MgB₄O₇:Tm,Li

As Figuras 36 (a) e (b) apresentam, respectivamente, as curvas TL e as áreas TL da média e o desvio padrão de três amostras do MgB₄O₇:Tm,Li. Observa-se a presença de pelo menos três picos: dois menos intensos, em torno de 75 °C e 325 °C e o mais intenso em torno de 180 °C. Nota-se que a concentração que apresentou a maior intensidade TL foi MgB₄O₇:2%Tm,10%Li, com uma intensidade luminescente aproximadamente 1,5 vezes maior do que MgB₄O₇:0,5%Tm,10%Li e MgB₄O₇:2,5%Tm,10%Li. As medidas foram obtidas após irradiação de 96 mGy (β) e a leitura TL com taxa de aquecimento de 2 °C/s.

As Figuras 36 (c) e (d) e 36 (e) e (f) mostram as respostas luminescentes em relação as curvas de decaimento e as áreas da média e o desvio padrão de três amostras do MgB₄O₇:Tm,Li. As Figuras 36 (c) e (d) apresentam as curvas de decaimento e área OSL, através da estimulação na região de comprimento de onda do azul, utilizando o filtro, BSL 380 nm. Observou que a intensidade BSL do MgB₄O₇:2%Tm,10%Li foi 2,6 e 1,7 vezes maior do que MgB₄O₇:0,5%Tm,10%Li e MgB₄O₇:2,5%Tm,10%Li. As Figuras 36 (e) e (f) mostram as curvas de decaimento OSL estimuladas com comprimento de onda do infravermelho. Observou-se um comportamento semelhante ao que foi encontrado anteriormente, onde a concentração de 2%Tm,10%Li foi a que apresentou maior intensidade luminescente. O MgB₄O₇:2%Tm,10%Li foi 1,7 e 1,4 vezes maior que MgB₄O₇:0,5%Tm,10%Li e MgB₄O₇:2,5%Tm,10%Li, respectivamente.

Foi observado também que com aumento da concentração do dopante Tm em um certo ponto houve um declínio da intensidade luminescente, podendo estar relacionado a intensificação no processo de competição entre as armadilhas ou centros de recombinações que dão origem às emissões TL dos compostos e assim esses processos competitivos podem aumentar a probabilidade das transições não radiativas decrescendo assim a eficiência luminescente dos compostos (McKEEVER, 1983). Sendo então a concentração de 2%Tm,10%Li selecionada para prosseguir com a etapa de caracterização dosimétrica.

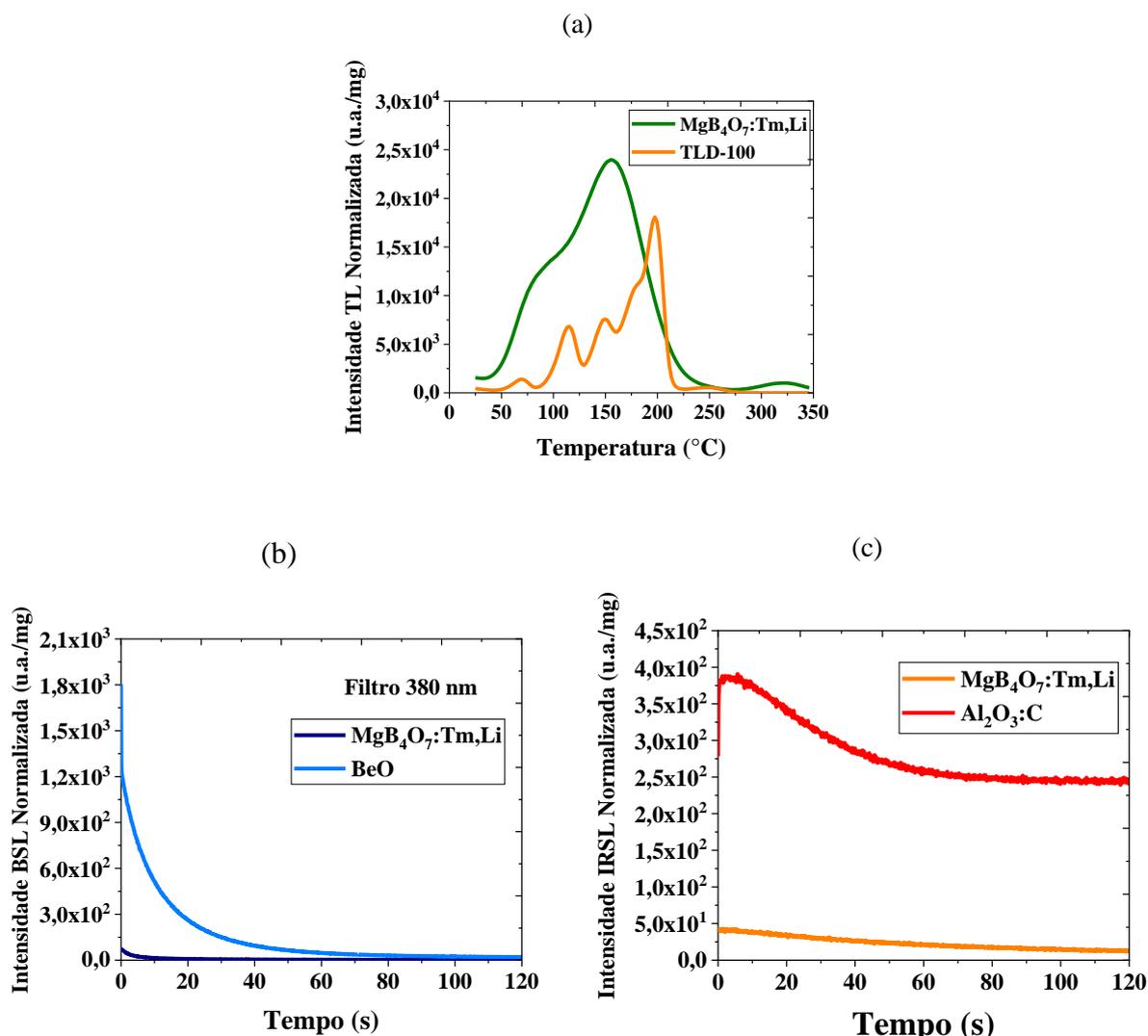
Figura 36 – (a) Curvas TL e (b) áreas TL; (c) curvas de decaimento BSL, (d) áreas BSL; (e) curvas de decaimento IRSL, (f) áreas IRSL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,5\% \text{Tm}10\% \text{Li}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\% \text{Tm}10\% \text{Li}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:2,5\% \text{Tm}10\% \text{Li}$ após irradiação de 96 mGy (β) e lido com taxa de aquecimento de 2 °C/s.



Fonte: A autora (2024).

A Figura 37 apresenta uma comparação das (a) curvas TL, (b) curvas de decaimento BSL e (c) curvas de decaimento IRSL com os dosímetros comerciais: TLD-100, BeO e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, respectivamente. Todas as curvas apresentadas correspondem a resposta líquida. Tanto para os dosímetros comerciais quanto para o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm,Li}$, as curvas TL foram corrigidas pela massa individual de cada pastilha. O $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Tm},10\%\text{Li}$ apresentou sensibilidade 3,3 vezes maior que o TLD-100, comportamento semelhante ao encontrado na literatura (DOULL et al., 2014; GONZALEZ et al., 2021a). Em relação às medidas OSL, o material sinterizado neste estudo apresentou resposta IRSL e BSL aproximadamente 15 e 20 vezes menor, respectivamente, em comparação com à média líquida da integral de 120 s corrigida pela massa dos dosímetros $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ e BeO.

Figura 37 – Comparativo do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{TmLi}$ entre (a) TLD-100, (b) BeO e (c) $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ irradiadas com 0,048 Gy (β) as medidas OSL com filtro BSL 380 nm e com 0,48 Gy (β) para as medidas TL.



Fonte: A autora (2024).

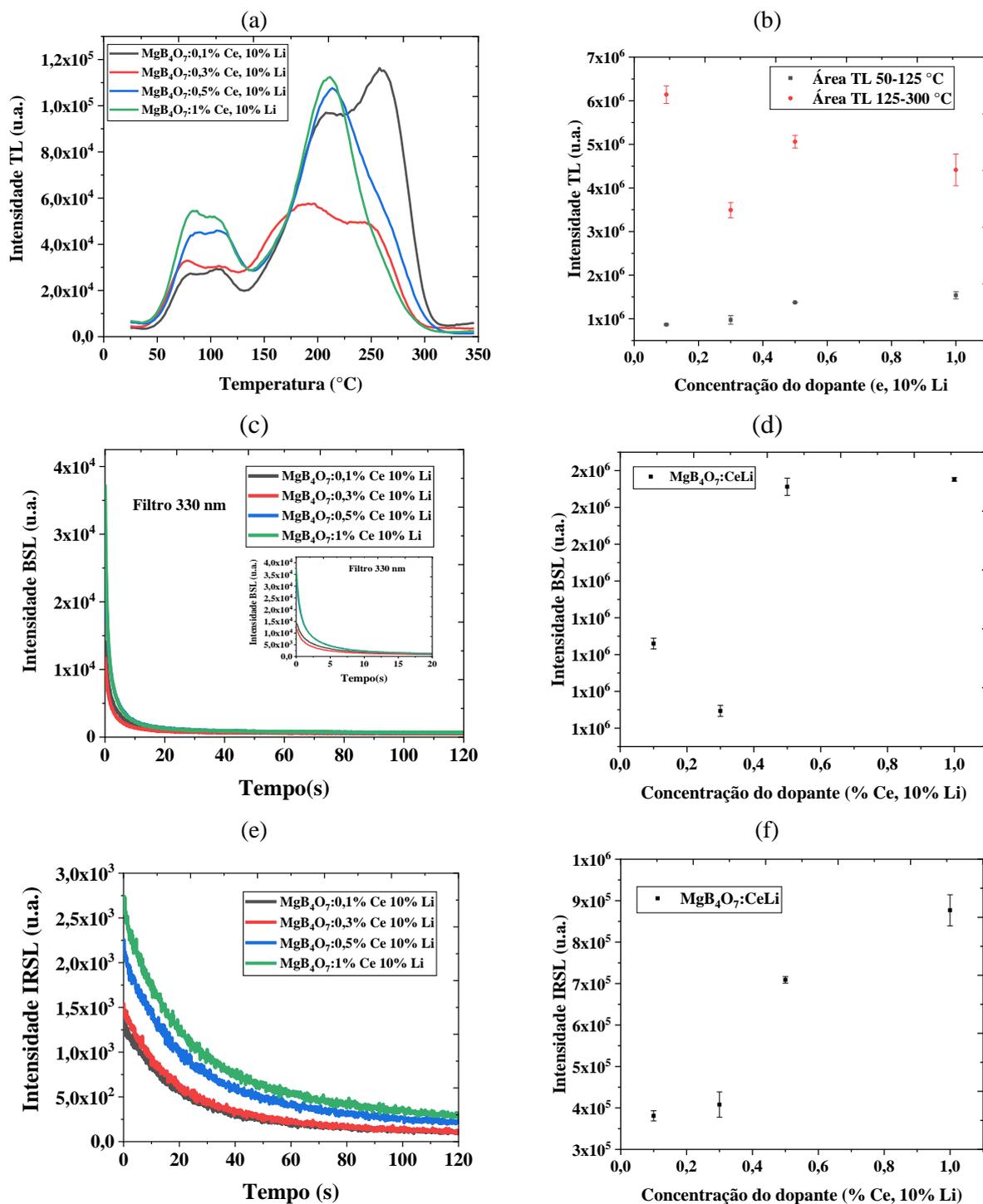
4.3.2 Resposta Luminescente $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce},\text{Li}$

A Figura 38 apresenta as respostas TL e OSL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce},\text{Li}$ para diferentes concentrações do dopante Ce. A concentração do dopante Ce variou de 0,1 mol % a 1 mol % enquanto a concentração de Li permaneceu constante em 10%. A Figura 38 (a) mostra as curvas TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,1\%\text{Ce},10\%\text{Li}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,3\%\text{Ce},10\%\text{Li}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,5\%\text{Ce},10\%\text{Li}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:1\%\text{Ce},10\%\text{Li}$. A Figura 38 (b) apresenta a área TL das duas regiões: (i) 50-125 °C e (ii) 125-300 °C. A resposta TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce},\text{Li}$ foi menor que a do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm},\text{Li}$ (mostrado em 4.3.1).

As Figura 38 (c) e (d) mostram, respectivamente, as curvas de decaimento OSL com estimulação por luz azul (BSL) e as áreas correspondentes à integração total ao longo de 120 s. Observa-se que os compostos $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,5\%\text{Ce},10\%\text{Li}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:1\%\text{Ce},10\%\text{Li}$ apresentaram características semelhantes para as medidas BSL, o que justifica a continuidade dos estudos com a concentração de 0,5 % Ce e 10% Li, uma vez que o aumento para 1% Ce não foi obtido em ganho significativo. Comparativamente, o $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,5\%\text{Ce},10\%\text{Li}$ exibiu uma intensidade 1,3 e 1,6 vezes maior do que as amostras o $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,1\%\text{Ce},10\%\text{Li}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,3\%\text{Ce},10\%\text{Li}$, respectivamente. Importante destacar que a melhor condição de leitura para as medidas BSL foi alcançada com o filtro BSL 330 nm.

As Figuras 38 (e) e (f) mostram, respectivamente, as curvas de decaimento e área IRSL destacando-se o $\text{MgB}_4\text{O}_7:1\%\text{Ce},10\%\text{Li}$, porém não superou a intensidade luminescente da estimulação na faixa do azul. Diante dos resultados obtidos, os estudos subsequentes de caracterização dosimétrica foram realizados para o composto $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,5\%\text{Ce},10\%\text{Li}$, utilizando estimulação na região de comprimento de onda do azul.

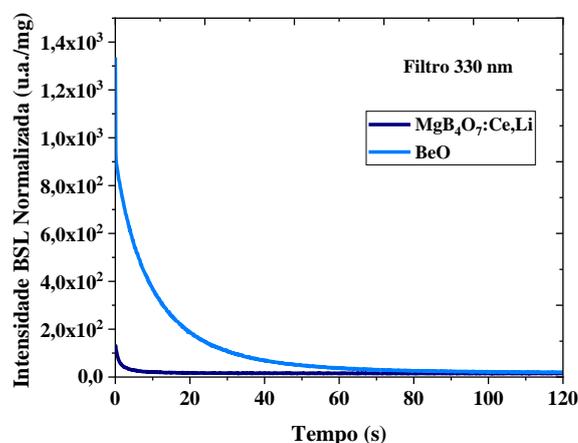
Figura 38 - (a) Curvas TL, (b) áreas TL, (c) curvas de decaimento BSL, (d) áreas BSL (e) curvas de decaimento IRSL e (f) áreas IRSL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,1\% \text{Ce}10\% \text{Li}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,3\% \text{Ce}10\% \text{Li}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,5\% \text{Ce}10\% \text{Li}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:1\% \text{Ce}10\% \text{Li}$ irradiadas com 0,48 Gy (β).



Fonte: A autora (2024).

A Figura 39 apresenta a comparação das curvas de decaimento BSL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,5\%\text{Ce},10\%\text{Li}$ e do BeO . As curvas foram obtidas a partir das respostas líquidas e corrigidas de acordo com a massa individual de cada composto. Observa-se que o dosímetro comercial mostrou ser aproximadamente 6 vezes mais intenso que o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce},\text{Li}$.

Figura 39 – Curva de decaimento BSL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,5\%\text{Ce},10\%\text{Li}$ em comparação com o BeO irradiado com 0,05 Gy (β).



Fonte: A autora (2024).

4.4 PROPRIEDADES DOSIMÉTRICAS

Após as análises luminescentes do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{X},\text{Li}$, foram feitos alguns estudos dosimétricos, como *fading*, *pre heat*, repetibilidade e curva de resposta-dose que são estudos fundamentais para caracterizar os compostos $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm},\text{Li}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce},\text{Li}$ para as técnicas TL e OSL, respectivamente, conforme apresentados a seguir.

4.4.1 Resposta dosimétrica do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm},\text{Li}$

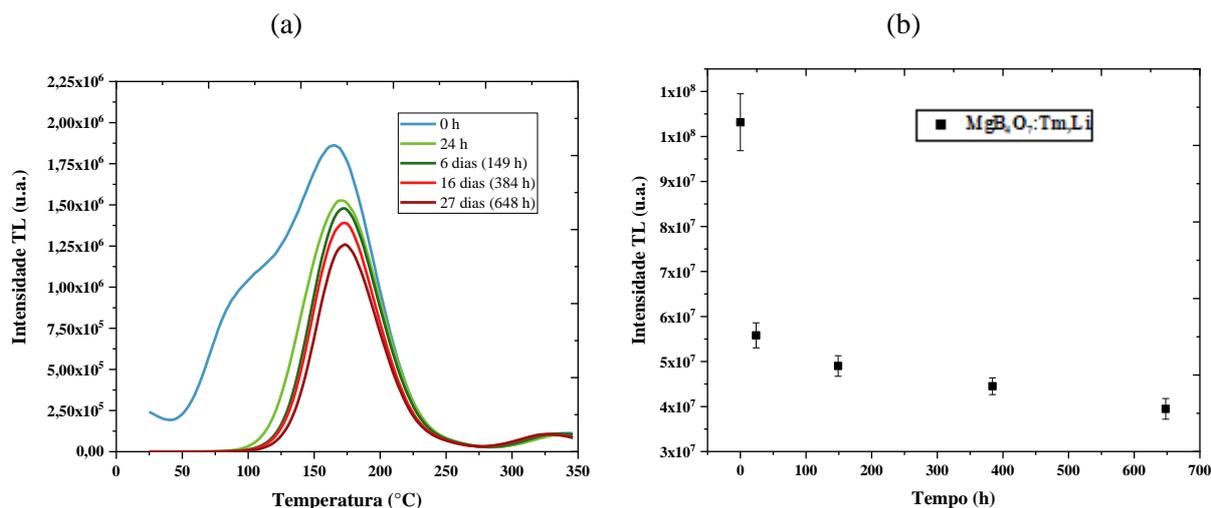
Nesta seção serão discutidos os resultados obtidos durante a caracterização do composto $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm},\text{Li}$, a fim de avaliar as propriedades para dosimetria TL.

- *Fading*

Para estudo do *fading* do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm,Li}$, a Figura 40 (a), apresenta as curvas TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Tm},10\%\text{Li}$ em função do tempo de armazenamento, previamente irradiadas com 0,48 Gy (β). As amostras foram armazenadas na ausência de luz, em um recipiente escuro e dentro de uma gaveta a temperatura ambiente. Nenhum pré-aquecimento foi realizado nesta etapa. Os tempos analisados foram 24 horas, 149 horas (~6 dias), 384 horas (16 dias) e 648 horas (27 dias), além da medida de referência, denominada como 0 hora ou leitura de imediata após a irradiação. Notou-se que, com o passar do tempo, o pico que inicia em aproximadamente 50 °C é eliminado devido a liberação dos elétrons das armadilhas rasas pela temperatura ambiente.

A Figura 40 (b) representa a média da área abaixo da curva TL (50 – 250 °C) das três amostras de $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Tm},10\%\text{Li}$, e os seus respectivos desvios padrão. Cada ponto representa a média e desvio padrão de três amostras irradiadas com 0,48 Gy (β). Observou-se que a intensidade da luminescência diminuiu cerca de 55% nas primeiras 24 horas; 49% entre 6 e 16 dias; e 43% após 27 dias. Essa perda significativa implica dizer que o sinal TL lido não corresponde a dose de radiação absorvida.

Figura 40 - Desvanecimento do $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Tm},10\%\text{Li}$ exibido em (a) curvas TL (b) área TL 0 h, 24 h, 149 h, 27 dias após a irradiação de 0,48 Gy (β).

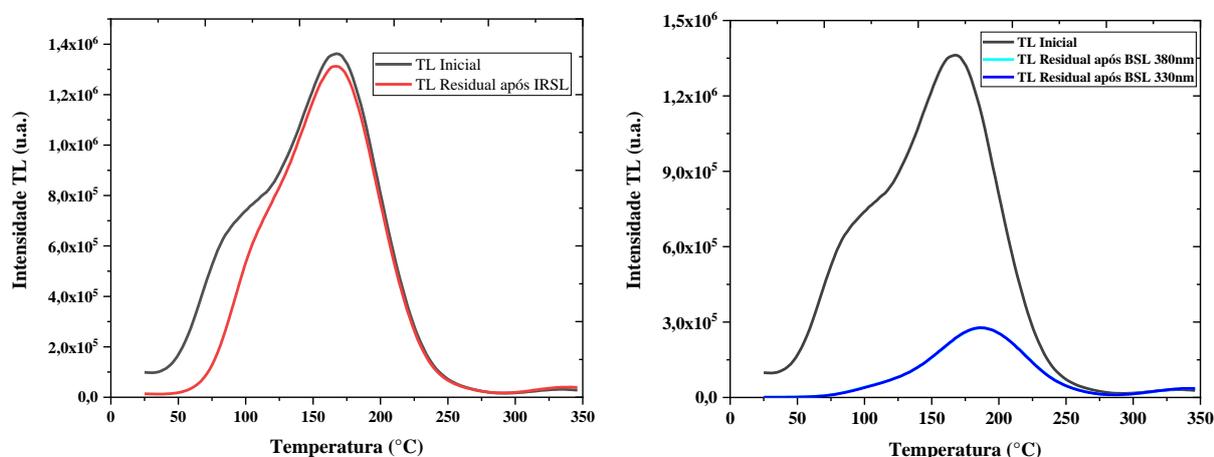


Fonte: A autora (2024).

O *fading* BSL, em 24 horas após a irradiação foi de 76%. Para IRSL, também em 24 horas após a irradiação, a amostra já havia perdido aproximadamente 96% da resposta OSL. Portanto, não foram realizadas outras etapas de caracterização dosimétrica do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm,Li}$, uma vez

que a existência de *fading* tão elevado o inviabiliza para aplicação como dosímetro. A Figura 41 (a) mostra as curvas TL e TL Residual após leitura IRSL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm,Li}$. É possível observar que os picos de baixa temperatura diminuem mais rapidamente após a estimulação com o comprimento de onda na faixa do infravermelho (IR). Provavelmente os centros de recombinação estão relacionados aos picos TL de baixa temperatura e a resposta IRSL são originados do mesmo centro de recombinação. Na Figura 41 (b) mostra as curvas TL e TL Residual após leitura BSL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm,Li}$. Observou-se uma redução do pico TL em temperaturas mais baixas, referentes as armadilhas rasas além de uma redução no pico TL em temperaturas mais altas, resultando que armadilhas mais profundas também são responsáveis pela emissão BSL. Em ambas as estimulações as medidas de TL residual serviram para corroborar com o que foi mostrado no desvanecimento do composto $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm,Li}$.

Figura 41 - Comparação entre a TL e a TL residual após (a) IRSL e (b) BSL irradiadas com 0,48 Gy (β) das amostras de $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Tm}10\%\text{Li}$.



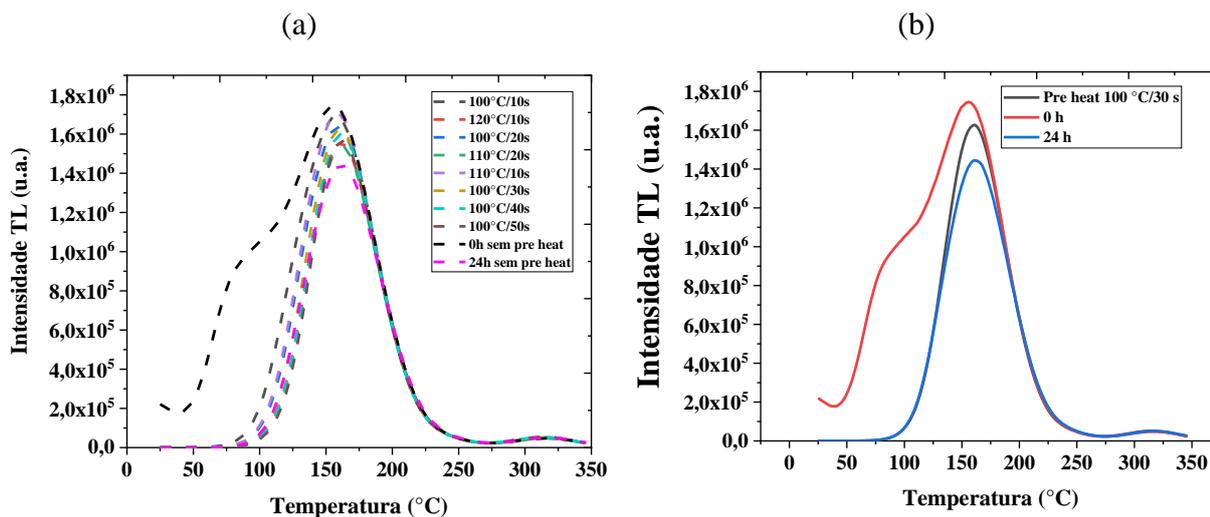
Fonte: A Autora (2024).

Outro breve estudo que corroborou com a correlação entre os centros de recombinação TL e OSL do composto $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm,Li}$ foi a análise da sensibilidade à luz. Os resultados mostraram que as amostras expostas a luz ambiente por 2 horas e sem nenhuma proteção teve a resposta TL reduzida em aproximadamente 75%. Enquanto a amostra que estava revestida com um plástico preto e exposta a luz apresentou uma redução de 32%. Todas elas comparadas com as medidas realizadas imediatamente após a irradiação. Contribuindo então com a necessidade de proteger o composto $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm,Li}$ da luz.

- Estudo do pré-aquecimento

Como o intuito de eliminar parte do sinal luminescente que está associado às armadilhas rasas, que conseqüentemente, apresentam *fading*, foi realizado o estudo do pré-aquecimento, ou em inglês, *pre heat*. A Figura 42 (a) apresenta as curvas TL obtida imediatamente após a irradiação de 0,48 Gy (β) sem pré-aquecimento, a curva TL obtida 24 horas após a irradiação de 0,48 Gy (β) e as curvas TL com diferentes temperaturas/tempo de pré-aquecimento do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm,Li}$. A curva TL sem pré-aquecimento foi analisada e observou-se o pico dosimétrico ($\sim 180^\circ\text{C}$) e a área correspondente entre 100°C e 250°C . Esses dados foram utilizados como referência para selecionar o melhor parâmetro de pré-aquecimento, testando as seguintes condições: $100^\circ\text{C}/10\text{ s}$, $100^\circ\text{C}/20\text{ s}$, $110^\circ\text{C}/10\text{ s}$, $100^\circ\text{C}/30\text{ s}$; $100^\circ\text{C}/40\text{ s}$; $100^\circ\text{C}/50\text{ s}$; $110^\circ\text{C}/20\text{ s}$ e $120^\circ\text{C}/10\text{ s}$. A Figura 42 (b) apresenta as curvas TL após pré-aquecimento de 100°C por 30 s, parâmetro selecionado para caracterização do material. Esta condição foi considerada ideal, pois, ao se sobrepor à curva da medida de 24 horas ambas se igualam no início e no final da curva TL.

Figura 42 - Comparativo entre o *Fading* 24 h e o *Pre heat* de $100^\circ\text{C}/30\text{s}$ do $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Tm}10\%\text{Li}$ irradiadas com 0,48 Gy (β), medidas realizadas na Lexsyg Smart com taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{s}$.



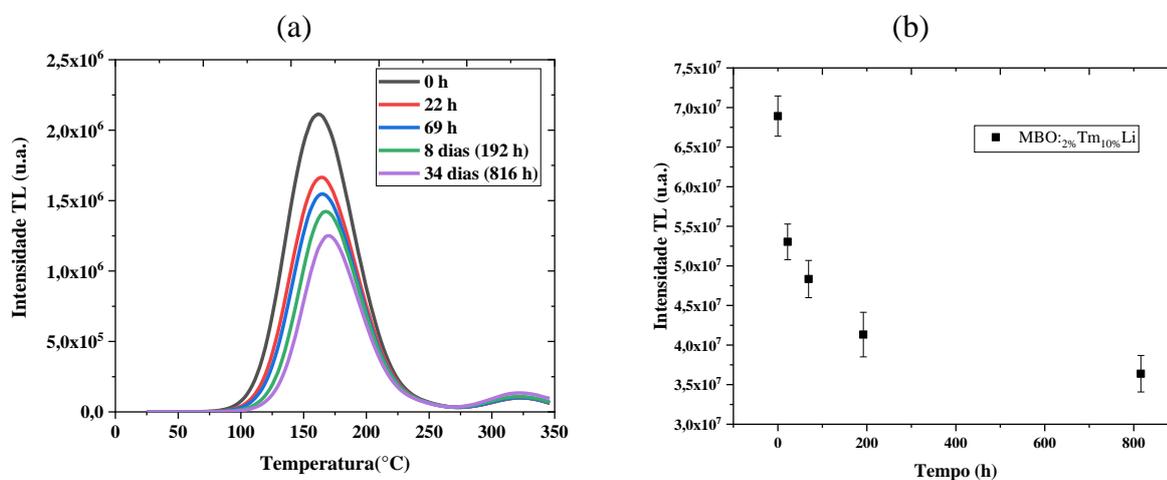
Fonte: A autora (2024).

A Figura 43 (a) apresenta as curvas TL obtidas após determinado período de tempo e obtidas mediante pré-aquecimento e irradiadas com 0,48 Gy (β). A Figura 43 (b) mostra a média da área abaixo da curva TL ($100 - 250^\circ\text{C}$) das amostras analisadas, e os seus respectivos desvios padrão. Mesmo assim, observou-se que o *fading* continua presente. Notou-se que a intensidade

da luminescência diminuiu cerca de 23% nas primeiras 22 horas; 40% após 69 horas e 8 dias; e 47% após 34 dias. Ou seja, após 34 dias, foi observada uma perda de quase 50%. Isso é considerado um problema que restringe o uso do material como dosímetro. Por esse motivo, as próximas medidas apresentadas foram controladas o tempo entre irradiação e leitura.

Outra abordagem seria introduzir mais um dopante, como o Nd, com o objetivo de deslocar o pico dosimétrico para temperaturas mais elevadas, como observado por Souza et al. (2015). Ao dopar a matriz do MgB_4O_7 apenas com Dy, o pico de maior intensidade foi observado em aproximadamente 220 °C. No entanto, ao inserir Nd, o pico deslocou-se para temperaturas mais elevadas, em torno de 360 °C. Ou como relatado por Gonzalez et al. (2023), que conduziram estudos com $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy},\text{Tm}$ que além de aumentar a resposta luminescente na comparação dos compostos na presença de apenas um dopante, mas também melhorou a estabilidade do sinal. Foi observado que a perda da resposta TL em amostras irradiadas e lidas após 15 dias foi insignificante, com uma diminuição de apenas 7% em 30 dias e 14% em 60 dias.

Figura 43 – (a) Curvas TL e (b) área TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Tm}10\%\text{Li}$ realizadas após *fading* e pré-aquecimento.



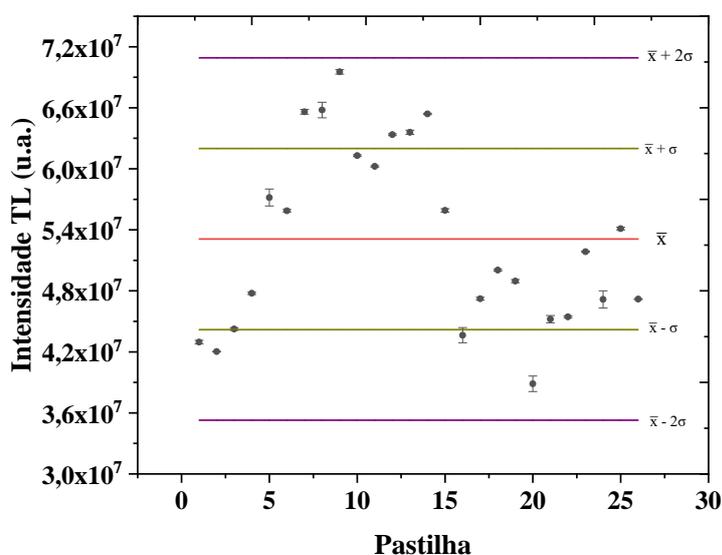
Fonte: A autora (2024).

- Repetibilidade

Repetibilidade refere-se à condição de medição em um conjunto de condições, que incluem o mesmo procedimento de medição, os mesmos operadores, o mesmo sistema de medição, as mesmas condições de operação e o mesmo local, assim como medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares durante um curto período de tempo. A reprodutibilidade, por sua vez, envolve condições modificadas, como diferentes métodos de medição, observadores,

condições de utilização e período de tempo distintos (VIM, 2012). A Figura 44 mostra a distribuição do lote de 26 pastilhas de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm},\text{Li}$ após os ciclos de repetibilidade. Os dados apresentados foram obtidos a partir da leitura bruta subtraídos do BG, foram calculados o valor médio líquido e o desvio padrão amostral para cada pastilha. O coeficiente de variação foi obtido dividindo-se o desvio padrão pela média líquida das medidas de cada pastilha e multiplicado o resultado por 100. O lote das pastilhas foi agrupado com base na intensidade luminosa, que estava dentro do intervalo de $\bar{x} \pm 10\%$, com 95 % de confiabilidade, onde \bar{x} representa a média geral, $\bar{x} \pm 1$ desvio padrão ($\bar{x} \pm \sigma$) e $\bar{x} \pm 2$ vezes o desvio padrão ($\bar{x} \pm 2\sigma$). Sendo assim, cada amostra apresentou coeficiente de variação (CV) menor que 2%, inferior ao valor recomendado de 7,5% (FURETTA, 2003).

Figura 44 - Repetibilidade do $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Tm}10\%\text{Li}$ a partir do estudo de repetibilidade do lote.



Fonte: A autora (2024).

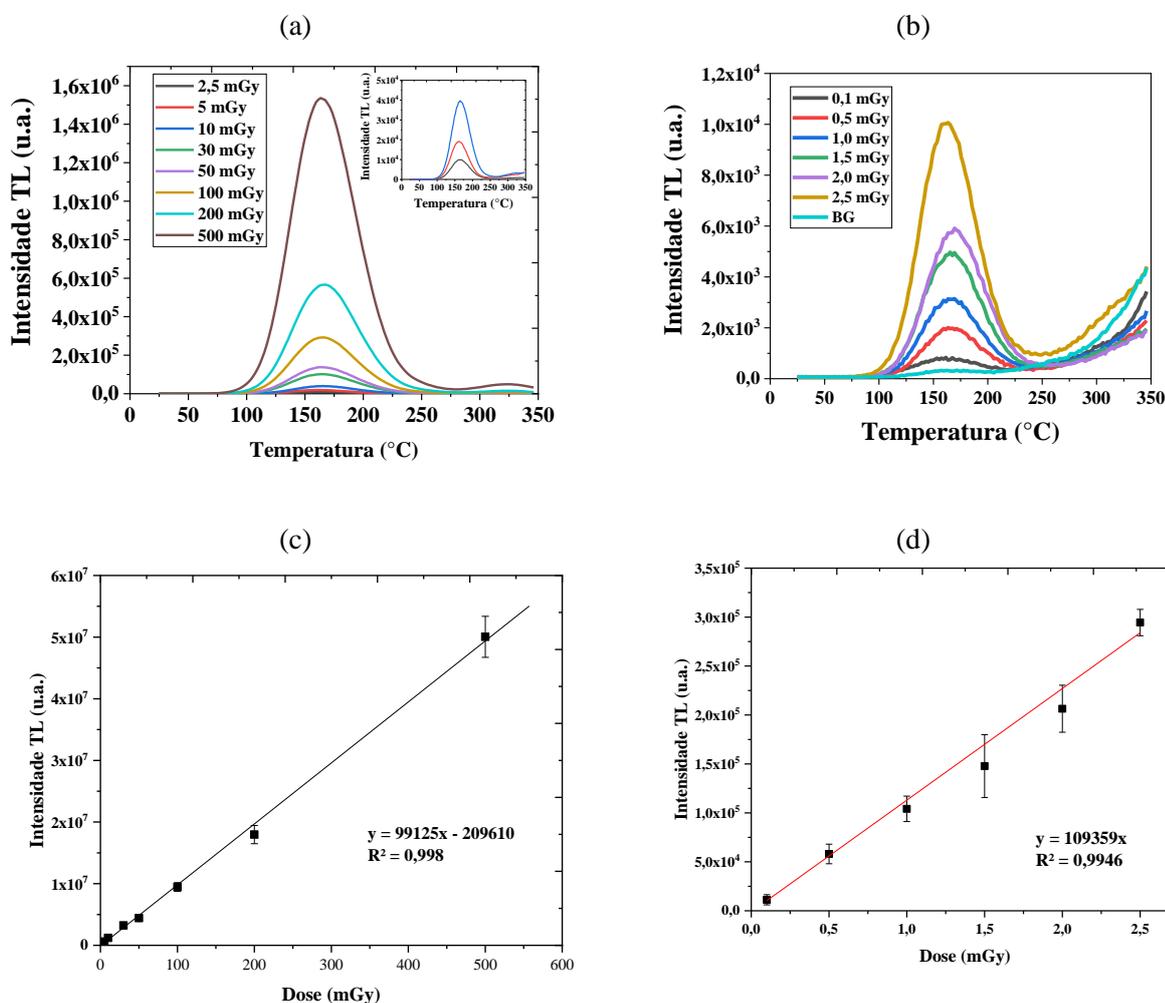
A reprodutibilidade mostrou variação de 1,3 a 14,3%, com uma pastilha removida do lote por ter ultrapassado o nível da confiança estabelecido. Se o lote fosse subdividido seria possível verificar três grupos: com variação de até 5%; variação acima de 5% e até 10% e com variação acima de 10% e até 15%. Para reduzir a dispersão das respostas TL, pode-se determinar o fator de sensibilidade (F_s), também conhecido como ECC, para cada dosímetro, definido pela razão entre a leitura de referência e a média das leituras de cada dosímetro. O F_s de cada dosímetro, também chamado de fator de calibração, é uma constante multiplicativa usada para corrigir a resposta TL, visando obter um valor o mais próximo possível do valor real de dose (PAGONIS; KITIS; FURETTA, 2006).

- Curva resposta-dose

A Figura 45 (a) mostra as curvas de emissão TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm},\text{Li}$ para a faixa entre 2,5 e 500 mGy irradiadas na fonte de ^{60}Co e na Figura 45 (b) exibe as doses na faixa de 0,1 mGy a 2,5 mGy que foram irradiadas no ^{137}Cs . Fontes diferentes foram empregadas devido a taxa de dose de cada irradiador presente no laboratório. Em ambas as exposições o material produzido neste trabalho apresentou uma boa linearidade nas curvas de resposta-dose para os pontos avaliados no ^{60}Co com R^2 de 0,998, Figura 45 (c). E R^2 de 0,9946 para ^{137}Cs , na Figura 45 (d).

Quanto ao limite inferior de detecção, tanto corrigindo pela massa e pelo ECC das pastilhas utilizadas para obter a curva resposta-dose através da fonte ^{137}Cs , foi de aproximadamente 0,08 mGy (80 μGy).

Figura 45 - Curvas TL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Tm}10\%\text{Li}$ (a) irradiadas com doses na faixa de 2,5 – 500 mGy na fonte de ^{60}Co ; (b) irradiadas com doses na faixa de 0,1 – 2,5 mGy na fonte de ^{137}Cs ; (c) curva resposta-dose no ^{60}Co ; (d) curva resposta-dose no ^{137}Cs ; medidas realizadas na leitora Lexsyg Smart, com taxa de aquecimento de 2 $^\circ\text{C}/\text{s}$.



Fonte: A autora (2024).

4.4.2 Resposta dosimétrica do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce,Li}$

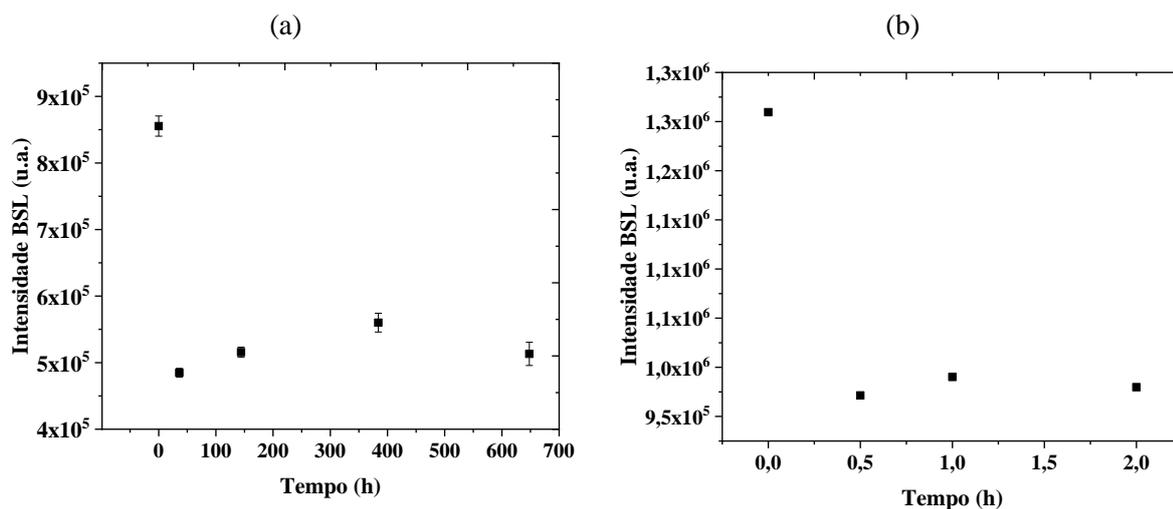
Nesta seção serão discutidos os resultados obtidos durante a caracterização do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce,Li}$, a fim de avaliar as propriedades desse composto com o objetivo de viabilizá-lo para futuras aplicações em dosimetria OSL.

- *Fading*

A Figura 46 (a) apresenta o estudo do desvanecimento através da média da área de 20 s abaixo das curvas de decaimento OSL das amostras de $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,5\%\text{Ce},10\%\text{Li}$ após diferentes intervalos de tempo irradiado com 0,48 Gy (β), foram analisados os seguintes períodos: 36 horas, 144 horas (6 dias), 384 horas (16 dias) e 648 horas (27 dias). A medida obtida imediatamente após a irradiação foi considerada como referência (0 hora). Os resultados mostraram uma perda na intensidade BSL de 43%, 40%, 35% e 40%, respectivamente, semelhante ao observado por Ozdemir et al. (2021). Em seus estudos com o $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,3\%\text{Ce},14\%\text{Na}$, os autores registraram uma perda de aproximadamente 47% da resposta OSL em até 4 semanas, mesmo aplicando pré-aquecimento a 130 °C por 100 s. Ambas as amostras foram produzidas pelo método de combustão em solução. Na Figura 46 (b) é possível observar a área da curva de decaimento BSL das amostras de $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,5\%\text{Ce},10\%\text{Li}$ em intervalos de tempo menores até 2 horas após a irradiação. Os resultados mostram uma perda de aproximadamente 25% nas primeiras 0,5 horas. As amostras foram armazenadas em recipiente escuro, dentro de uma gaveta à temperatura ambiente, sem presença de luz.

Ainda há esclarecimentos pendente quanto aos diferentes comportamentos de desvanecimento relatados na literatura e se eles resultam das diferentes rotas de síntese (BOSSIN et al., 2023). Por exemplo, Yukihiro et al. (2017) observaram um sinal BSL que decaiu de 10% a 15% nas primeiras 72 horas após a irradiação, estabilizando posteriormente. Souza et al. (2017) relataram menos de 1% de desvanecimento do sinal BSL após 40 dias de armazenamento no escuro. Acredita-se que a razão para o aumento que aparece na medida a partir da primeira semana seja a transferência de elétrons de armadilhas TL mais profundas para armadilhas OSL localizadas em temperaturas relativamente mais baixas (ALTUNAL et al., 2022).

Figura 46 - *Fading* BSL do $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,5\%\text{Ce}10\%\text{Li}$ irradiadas com 0,48 Gy (β) e (a) lidas após 0 h, 36 h, 6 dias, 16 dias e 27 dias; (b) lidas após 0,5 h, 1 h e 2 h.

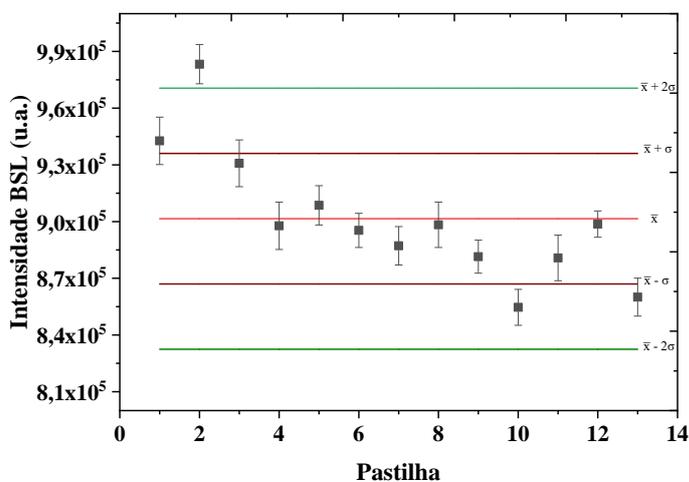


Fonte: A autora (2024).

- Repetibilidade

A Figura 47 mostra a distribuição do lote de 13 pastilhas das amostras de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce},\text{Li}$ irradiadas com 0,48 Gy. Foi descartada uma única pastilha pois ficou fora do limite estabelecido de $\pm 95\%$. Todas as demais apresentaram coeficiente de variação (CV) menor que 2%, inferior ao valor recomendado de 7,5% (FURETTA, 2003).

Figura 47 – Repetibilidade do $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,5\%\text{Ce}10\%\text{Li}$ a partir do estudo de repetibilidade do lote.

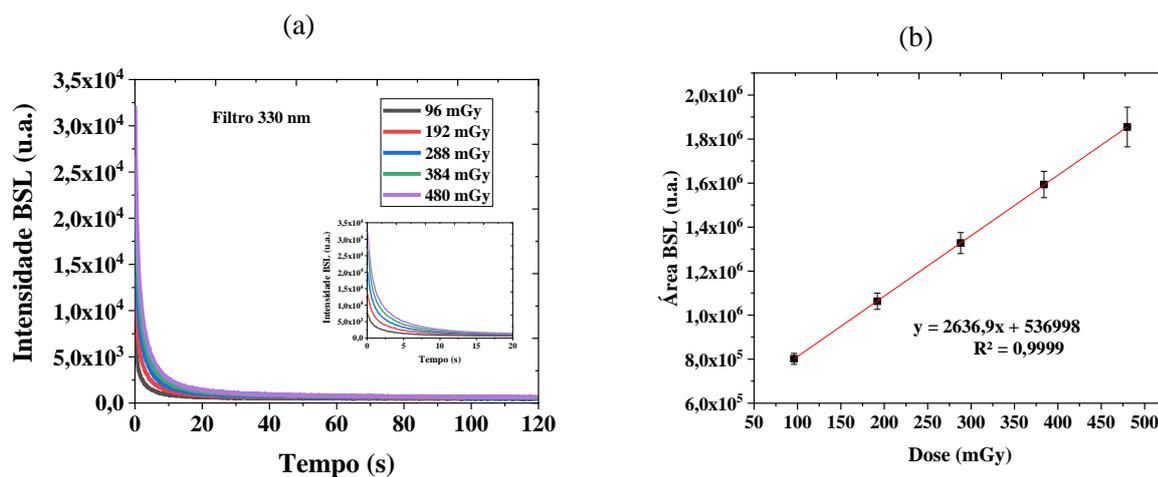


Fonte: A autora (2024).

- Curva resposta-dose

Quanto a linearidade do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce},\text{Li}$ por razões práticas, as irradiações foram feitas com a fonte de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (β), inserida internamente na leitora automática Lexsyg Smart, com fonte calibrada em valores aparente do que seria recebido se irradiado com raios gama de ^{60}Co , onde mostrou-se linear na faixa de 96 mGy a 480 mGy, com $R^2 = 0,9999$, como mostra a Figura 48. O $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,5\%\text{Ce},10\%\text{Li}$ indicou uma excelente correlação entre a dose de radiação e a resposta luminescente.

Figura 48 - Curva resposta-dose do $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,5\%\text{Ce}10\%\text{Li}$ após irradiação no $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (β) (a) curvas de decaimento BSL e (b) área BSL, com filtro BSL 330 nm.



5 CONCLUSÃO

Com base nos dados apresentados, pode-se concluir que o tetraborato de magnésio foi produzido com sucesso pelo método de combustão em solução, confirmado através da análise por difração de raios X (DRX). A investigação da resposta luminescente envolveu a análise de vários dopantes terras raras, como Ce, Tm, Eu, Tb, Sm, Ho, Y e Pr, em diferentes concentrações, permitindo classificar os dopantes em três grupos.

O primeiro grupo com o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Eu}$ que não apresentou resposta luminescente e nem mesmo no espectro de emissão TL. Os compostos $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Y}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ho}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Pr}$ apresentaram espectro de emissão TL em torno de 600 nm, possivelmente devido à presença de Mn^{2+} como impureza no nitrato de magnésio, um dos reagentes utilizados na preparação dos compostos. O segundo grupo com o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Sm}$, que embora observado espectro de emissão TL, as bandas de emissão ocorrem em uma região que não é corresponde a eficiência da fotomultiplicadora (PMT). O terceiro grupo constituído pelos compostos $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tb}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}$, que apresentam resposta luminescente mais intensa próxima da faixa de eficiência da PMT. Destacando-se o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm}$ que apresentou uma melhor resposta para TL e o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}$ para OSL.

A codopagem do Li aumentou ainda mais a intensidade luminescente dos compostos $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce}$, embora a presença do Li não tenha introduzido emissões nos espectros TL, provavelmente devido ao seu papel como compensador de carga. A inclusão do Li no MgB_4O_7 , previamente dopado apenas com 2 mol % de Tm, resultou em um aumento 24 vezes em sua resposta TL. Ao adicionar Li ao MgB_4O_7 dopado com 0,1 mol % de Ce, a intensidade OSL aumentou em 1,4 vezes. A concentração de Tm variou de 0,5 a 2,5 mol %, mantendo fixa a concentração de Li em 10 mol %, observou-se que o composto $\text{MgB}_4\text{O}_7:2\%\text{Tm},10\%\text{Li}$ apresentou uma intensidade TL três vezes maior do que o $\text{LiF}:\text{Mg},\text{Ti}$. Entretanto se observou um desvanecimento TL de aproximadamente 50% em 1 mês após a irradiação, até mesmo para as leituras realizadas com pré-aquecimento. Ainda, foi observada linearidade na faixa de exposição de 0,1 a 500 mGy nas amostras de $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm},\text{Li}$ medidas com e sem pré-aquecimento após a irradiação. Limite inferior de detecção foi de 0,08 mGy.

Foram realizadas análises TL e OSL com diferentes concentrações de Ce variando de 0,1 a 1 mol % e concentração fixa de Li em 10 mol %. A concentração de 0,5 mol % de Ce foi escolhida como a melhor resposta OSL com estimulação no azul. O desvanecimento do sinal BSL foi de 40% após 27 dias. O desvanecimento indicou também uma perda de cerca de 25% da

intensidade BSL nos primeiros 30 minutos. Comparando com dosímetros comerciais, o $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce},\text{Li}$ não demonstrou ser mais intenso que o TLD-100 ou MTS-N na técnica TL, representando apenas cerca de 17% e 33% da área desses dosímetros, respectivamente. Em comparação com o BeO, o $\text{MgB}_4\text{O}_7:0,5\%\text{Ce},10\%\text{Li}$ apresentou cerca de 16% da intensidade do dosímetro comercial. A linearidade do $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce},\text{Li}$ foi verificada para faixa de 96 a 480 mGy, mostrando-se linear com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9999.

Este trabalho mostrou que o composto $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm},\text{Li}$ e $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce},\text{Li}$ possuem potencial para dosimetria das radiações ionizantes por meio das técnicas TL e OSL, respectivamente. No entanto, são necessários estudos adicionais para avaliar a estabilidade da resposta luminescente após ter sido irradiado (*fading*), a fim de considerar o MgB_4O_7 como um candidato viável para aplicações de dosimetria de pessoal. Como perspectiva, sugere-se a inclusão de mais um dopante, como por exemplo o neodímio (Nd), cuja presença na matriz do MgB_4O_7 poderia deslocar o pico dosimétrico para temperaturas mais elevadas, aumentando assim a estabilidade da resposta luminescente.

REFERÊNCIAS

ATKINS, P. W.; JONES, L., **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3.ed. Porto Alegre: Bookman. p. 965, 2006.

ABTAHI, A., HAUGAN, T., KELLY, P. Investigation of the dosimetric properties of MgB₄O₇:Dy under laser heating. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 21, p. 211–217, 1987.

ALTUNAL. V., ABUSAID, W., GUCKAN, V., OZDEMIR, A., YEGINGIL, Z. Luminescence characterization of Ce and Gd doped MgB₄O₇ phosphors. **Journal of luminescence**. 246. 118815, 2022.

ALVES, R.T. **Luminescência e transferência de energia em vidros dopados com íons terras raras Tr³⁺ (Tm, Ho, Tb, Sm, Dy)**. Tese (Doutorado em Física da Matéria Condensada) – Universidade Federal de Alagoas, 2021.

ANNALAKSHMI, O.; JOSE, M.T.; MADHUSOODANAN, U.; VENKATRAMAN, B.; AMARENDRA, G. Synthesis and thermoluminescence characterization of MgB₄O₇:Gd,Li. **Radiation Measurements**, v. 59, p. 15-22, 2013.

BARBINA, V.; CONTENTO. G.; FURETTA, C.; MALISAN, M.; PADOVANI. R. Preliminary results on dosimetric properties of MgB₄O₇:Dy. **Radiation Effects Letters**. v. 67, p. 55-62, 1981.

BARROS, V.S.M. **Síntese e caracterização da alumina para dosimetria termoluminescente**. Tese (Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) – Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2008.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à difração de raios-x em cristais**. Apostila. Universidade Federal do Ceará, 2000.

BLASSE, G. **Luminescence of Inorganic Solids: From Isolated Centres to Concentrated Systems**. Progress in Solid State Chemistry. v. 18, pp. 79-171, 1988.

BOSSIN, L.; PLOKHIKH, I.; CHRISTENSEN, J.B.; GAWRYLUK, D.J.; KITAGAWA, Y.; LEBLANS, P.; TANABE, S.; VANDENBROUCKE, D.; YUKIHARA, E.G. Addressing Current Challenges in OSL Dosimetry Using MgB₄O₇:Ce,Li: State of the Art, Limitations and Avenues of Research. **Materials**, 16, 3051, 2023

CAI, L., YING, L., ZHENG, J., FAN, B., CHEN, R., CHEN, C., Luminescent properties of Sr₂B₂O₅: Tm³⁺, Na⁺ blue phosphor, **Ceramics International**. 40 (5), 6913-6918, 2014.

CALLISTER, W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. John Wiley & Sons, Inc., 2002.

CAMPOS, L.L.; FILHO, O.O.F.; Thermoluminescent characterisation of MgB₄O₇:Dy sintered pellets. **Radiation Protection Dosimetry**, 33, 1-4, 111-113, 1990.

CARVALHO JÚNIOR, A.B. **Preparação e caracterização de quartzo particulado e discos quartzo-teflon para dosimetria termoluminescente das radiações ionizantes**. Tese

(Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2010.

CHOPRA, V.; SINGH, L.; LOCHAB, S.P.; ALEYNIKOV, V.E.; OINAM, A.S. TL dosimetry of nanocrystalline $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ exposed to 150 MeV proton, 4 MeV and 9 MeV electron beam. **Radiation Physics and Chemistry**. v. 102, p. 5-10, 2014.

CRUZ, A. R.; SOUZA, D. N.; SOUZA L. F.; VASCONSCÉLOS D. F., Análise da potencialidade de uso de compostos à base de MgSO_4 e MgB_4O_7 em monitoração de radiação beta, **Scientia Plena**, v. 8, nº 3(b), 2012.

DIEKE, G.H. **Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals**, Wiley Interscience, New York, 1972.

DORENBOS, P. The $4f_n \leftrightarrow 4f_{n-1}5d$ transitions of the trivalent lanthanides in halogenides and chalcogenides. **Journal of luminescence**. v. 91, n. 1-2, p. 91-106, 2000.

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.

DRISCOLL, C.M.H.; MUNDY, S.J.; ELLIOT, J.M. Sensitivity and Fading Characteristics of Thermoluminescent Magnesium Borate. **Applied Radiation and Isotopes**., v.1, n.2, pp. 135-137, 1981.

EKDAL, E.; GARCIA, J.G; KARABULUT Y.; CANIMOGLU A.; HARMANSAH C.; JORGE A.; KARALI, T; CAN N. Characterisation and luminescence studies of Tm and Na doped magnesium borate phosphors, **Applied Radiation and Isotopes**. 103, 93-99, 2015.

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. **Handbook of Thermoluminescence**. Londres: World Scientific Publishing, 2003.

FURETTA, C.; KITIS, G.; WENG, P.S.; CHU, T.C. Dosimetric Characterisation of a new properties of $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Na}$ thermoluminescent material. **Applied Radiation and Isotopes**, v.52, p.243-250, 2000.

GONZALEZ, P.R.; AVILA, O.; ESCOBAR-ALARCON, L.; MENDOZA-ANAYA. D., Effect of sintering temperature on sensitivity of $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Tm,Ag}$ obtained by the solution combustion method. **Applied Radiation and Isotopes**, 175, 109811, (2021a).

GONZALEZ, P.R.; AVILA, O.; ESCOBAR-ALARCON, L.; MENDOZA-ANAYA. D. Luminescence and kinetics parameters of high sensitivity MgB_4O_7 phosphor co-doped with Tm and Dy. **Applied Radiation and Isotopes**, 175, 109811, (2021b).

GONZALEZ, P.R.; MENDOZA-ANAYA. D.; AVILA, O.; ESCOBAR-ALARCON, L. Synthesis, characterization and thermoluminescence properties of MgB_4O_7 phosphor co-doped with Tm and Dy. **Applied Radiation and Isotopes**. v. 200. 110975, 2023.

GUSTAFSON, T.D.; MILLIKEN, E.D.; JACOBSON, L.G.; YUKIHARA, E.G. Progress and challenges towards the development of a new optically stimulated luminescence (OSL) material based on $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Ce},\text{Li}$ **Journal of Luminescence**. v. 212, p. 242–24, 2019.

KANO, T. **Principal phosphor materials and their optical properties**, in: S. Shionoya, W.M. Yen (Eds.), *Phosphor Handbook*, CRC, Boca Raton, p. 177–200, 2006.

KARALI, T.; ROWLANDS, A.P.; TOWNSEND, P.D.; PROKIC, M.; OLIVARES, J. Spectral comparison of Dy, Tm and Dy/Tm in CaSO_4 thermoluminescent dosimeters **Journal of Physics D: Applied Physics**. v. 31, p. 754-765, 1998.

KAWASHIMA, Y.S.; GUGLIOTTI, C.F.; YEE, M.; TATUMI, 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.

LEE, J.D. **Concise inorganic Chemistry**. CHAPMAN & HALL. v.4, 1991.

LIMA, H.R.B.R.; NASCIMENTO, D.S.; SUSSUCHI, E.M.; d'ERRICO, F.; SOUZA, S.O. Synthesis of MgB_4O_7 and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystals by sol-gel and Pechini methods. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. 81, p. 797-805, 2017.

LIMA, H.R.B.R.; **Síntese e caracterização de novos materiais luminescentes para detecção de radiação**. Tese doutorado. Universidade Federal De Sergipe, Sergipe, 2017.

LOCHAB, S.P.; PANDEY, A.; SAHARE, P.D.; CHAUHAN, R.S.; SALAH, N.; RANJAN, R. Nanocrystalline $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ for high dose measurement of gamma radiation. **Physica Status Solidi**, 204,7, 2416-2425, 2007.

MACEDO, M.A.; SASAKI, J.M. **Processo de fabricação de pós nanoparticulados**. Patente: Privilégio de Inovação. BR n. PI 0203876-5, 24 set., 2002 (Depósito).

MARTINS, T.S.; ISOLANI, P.C. Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas. **Química Nova**. v. 28, No. 1, 111-117, 2005.

McKEEVER, S.W.S., **Thermoluminescence of Solids**, Cambridge University Press, Cambridge, 1983.

MEDEIROS, M.T.S. **Luminescência opticamente estimulada do fluoreto de cálcio dopado com terras-raras e metais produzidos por meio da síntese de combustão em solução**. Tese (Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) – Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2022.

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. *Dokl. Akad. SSSR*, v. 204, p. 366, 1972. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 204: No. 2, 366-9.

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

MOFFATT, W. G.; PEARSALL, G. W.; WULFF, J. **The Structure and properties of materials.** JOHN WILEY & SONS, INC., New York London Sydney. v. 1, 1964.

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 Equilibrium in the System MgO-B₂O₃. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 58, p. 196–197, 1975.

NÓBREGA, B.P.A.G., **Caracterização das propriedades luminescentes do tetraborato de magnésio para aplicações em dosimetria das radiações.** Tese (Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) – Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2024.

OMANWAR, S. K., SONEKAR, R. P., BAJAJ, N. S. **Borate phosphor processing to applications**, CRC, Boca Raton, p. 1–17, 2022.

OKUNO E.; YOSHIMURA E. **Física das Radiações.** 1ªed. São Paulo: Oficina dos textos, 2010.

OLIVEIRA, T. M.; LIMA, A.F.; BRIK, M.G. Electronic structure and optical properties of magnesium tetraborate: An ab initio study. **Computational Materials Science**, v. 124, p. 1–7, 2016.

OZA, A., OJHA, V., DHALE, S., DHOBLE, S. Photoluminescence and thermoluminescence in Dy³⁺ -, Ce³⁺ -, and Tb³⁺ -activated MgB₄O₇ phosphor for dosimetry application. **Luminescence**, v. 37, n. 9, p. 1563–1574, 2022.

OZDEMIR, A.; GUCKAN, V.; ALTUNAL, V.; KURT, K.; YEGINGIL, Z. Thermoluminescence in MgB₄O₇ :Pr,Dy dosimetry powder synthesized by solution combustion synthesis method. **Journal of Luminescence**, v. 230, 117761, 2021.

PAGONIS, V.; KITIS, G.; FURETTA, C. **Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence.** USA: Springer Science & Business Media, 2006.

PATIL, K. C.; ARUNA, S.T.; MIMANI, T. Combustion synthesis: an update. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 6, p. 507–512, 2002.

PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. Estados Unidos da América, Patente N° 3.330.697. 1967.

PEKPAK, E.; YILMAZ, A.; ÖZBAYOĞLU, G. An Overview on Preparation and TL Characterization of Lithium Borates for Dosimetric Use. **The Open Mineral Processing Journal.** v. 3. p. 14-24, 2010.

PORWAL, N. K.; KADAM, R. M.; SESHAGIRI, T. K.; NATARAJAN, V.; DHOBAL, A. R.; PAGE, A. G. EPR and TSL studies on MgB_4O_7 doped with Tm: Role of BO_3^{2-} in TSL glow peak at 470 K. **Radiation Measurements**, v. 40, p. 69–75, 2005.

PRADHAN, A.S., **Radiation Protection Dosimetry**, v. 1, 153-167, 1981

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 and Methods**, v. 175, p. 83–86, 1980

PROKIC, M. Individual monitoring based on magnesium borate. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 125, p. 247–250, 2007.

PROKIC, M., Effect of lithium co-dopant on the thermoluminescence response of some phosphors. **Applied Radiation Isotopes**. 52(1):97-103, 2000

RAO, M.R.; RAO, B.S.; RAO, N.P.; SOMAIAH, K.; MURTHY, K.V.R. Thermoluminescence characteristics of MgB_4O_7 , $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Mn}$ and $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Cu}$ phosphors. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, v. 47, p. 456-458, 2009.

RÓCIO, M. A. R.; SILVA, M. M.; CARVALHO, P. S. L. **Terras-raras: situação atual e perspectivas**, BNDES Setorial, Rio de Janeiro, 2012.

SAHARE, P.D.; SINGH, M.; KUMAR, P. Synthesis and TL characteristics of $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Mn,Tb}$ phosphor. **Journal of Luminescence**, v. 160, p.158-164, 2015.

SANTOS, C.C. **Desenvolvimento de filmes poliméricos com $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ para aplicações dosimétricas**. Mestrado (Física em Física da Matéria Condensada) – Universidade Federal de Sergipe, 2018.

SHI, S.; GAO, J.; ZHOU, J. Effects of charge compensation on the luminescence behavior of Eu^{3+} activated CaWO_4 phosphor. **Optical Materials**. v. 30, p. 1616–1620, 2008.

SHRESTHA, N.; VANDENBROUCKE, D.; LEBLANS, P.; YUKIHARA, E. G. Feasibility studies on the use of $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ -based films in 2D optically stimulated luminescence dosimetry. **Physics Open**. v. 5, p. 100037, 2020.

SILVA, R.J.G.G. **Caracterização do $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ para dosimetria por luminescência opticamente estimulada**. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) – Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2017.

SOUZA, L.F.; SILVA, A.M.B.; ANTONIO, P.L.; CALDAS, L.V.E.; SOUZA, S.O.; d'ERRICO, F.; SOUZA, D.N. Dosimetric properties of $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy,Li}$ and $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Ce,Li}$ for optically stimulated luminescence applications. **Radiation Measurements**. v. 106, p. 196-199, 2017.

SOUZA, L.F.; ANTONIO, P.L.; CALDAS, L.V.E.; SOUZA, D.N. Neodymium as a magnesium tetraborate matrix dopant and its applicability in dosimetry and as a temperature sensor. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**. v. 784, p. 9-13, 2015.

SOUZA, L.F.; CALDAS, L.V.E.; JUNOT, D.O.; SILVA, A.M.B.; SOUZA, D.N., Thermal and structural properties of magnesium tetraborate produced by solid state synthesis and precipitation for use in thermoluminescent dosimetry. **Radiation Physics and Chemistry**. 164. 108382, 2019

SOUZA, S.O.; SOUZA, D.N.; BAFFA, O.; d'ERRICO, F. Novos materiais dosimétricos para aplicações em física médica. **Revista Brasileira de Física Médica**. v. 13, p. 24-33, 2019.

VARMA, A.; MUKASYAN, A. S.; ROGACHEV, A. S.; MANUKYAN, K. V. Solution combustion synthesis of nanoscale materials. **Chemical reviews**. v. 116, n. 23, p. 14493-14586, 2016.

VASCONCELOS, D.A.A. **Caracterização dosimétrica do fluoreto de cálcio dopado com túlio produzido por combustão**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica) – Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2015.

VIM 2012, **Vocabulário Internacional de Metrologia: Conceitos fundamentais e gerais e termos associados**. Duque de Caxias, RJ : INMETRO, 94 p, 2012.

YAZAN, H.; PORTAKAL-UÇAR Z.G.; AKÇA, S.; TOPAKSU M.; TOWNSEND P.D.; CAN N. Thermoluminescence of Ce and Nd co-doped CaF₂ phosphors after beta irradiation. **Journal of Luminescence**.234, 117949, 2021.

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

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

YUKIHARA, E.G.; MILLIKEN, E.D.; DOULL, B.A. Thermally stimulated and recombination processes in MgB₄O₇ investigated by systematic lanthanide doping. **Journal of Luminescence**. 154, 256-259, 2014.

ZHANG, J.; RIESEN, H.; 2017. Controlled Generation of Tm²⁺ Ions in Nanocrystalline BaFCl:Tm³⁺ by X-ray Irradiation. **Journal Physical Chemistry A**. 121 (4), 803-809, 2017