

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE FÍSICA

GIOVANNI SINICIATO CASIMIRO

**CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA, FÍSICA, E  
TERMOLUMINESCENTE DO SISTEMA VÍTREO  
LBA(Li<sub>2</sub>O·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) DOPADO COM Ag**

Uberlândia

2019

GIOVANNI SINICIATO CASIMIRO

**CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA, FÍSICA, E TERMOLUMINESCENTE DO SISTEMA VÍTREO LBA ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) DOPADO COM Ag**

Trabalho de Conclusão de Curso  
Submetido à Coordenação do Curso de  
Física Médica da Universidade Federal  
de Uberlândia, como requisito parcial  
para a obtenção do Grau de Graduado  
em física médica, sob a orientação do  
Prof. Dr. Ademir Cavalheiro

Uberlândia

2019

## Agradecimentos

Ao professor Ademir por aceitar ser meu orientador.

Aos Professores Noelio Dantas e Anielle Christina pelas orientações que foram passadas a mim durante esses anos e aos amigos do grupo LMNIS, Alessandra, Elisson, Marlon, Rosenildo, Wanderson e Renata pela amizade e conhecimento que me ofereceram.

Ao Prof. Antônio Ariza Júnior pela disposição em ajudar a irradiar as amostras no setor de radioterapia do Hospital das Clínicas da Universidade Federal de Uberlândia.

Ao Prof. Keizo por ter disponibilizado seu tempo e local para a caracterização das amostras referente a termoluminescência.

À coordenação e aos professores do curso de Física Médica da Universidade Federal de Uberlândia pelos ensinamentos passados e pela paciência.

Aos meus amigos Luís, Luiza, Eder, Felipe, Paula, Antônio, Cássio, Marcos, Vinícius, que me aguentaram por esses anos dividindo os mesmos espaços físicos, desde salas de aula e até a mesma moradia.

À minha mulher Caroline, à minha filha Alice, aos meus pais, irmãos e tios que sempre cobraram, através de redações, incentivaram, dando oportunidade de estudar em boas escolas, apoiaram, tiveram paciência e compreensão durante esses anos de minha graduação e acreditaram em mim.

# SUMÁRIO

## RESUMO

1. INTRODUÇÃO.....	6
I. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	7
II. 1. VIDRO.....	7
II.1.1. TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA.....	7
II.2. CRISTAIS.....	8
II.2.1. BANDAS DE ENERGIA EM CRISTAIS.....	9
II.3 ABSORÇÃO ÓPTICA.....	9
II.3.1 EFEITO PLASMÔNICO.....	10
II.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	11
II.5 ANÁLISES TÉRMICA DIFERENCIAL(DTA).....	12
II.6. LUMINESCÊNCIAS E TERMOLUMINESCÊNCIA.....	12
II. PPROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	17
III. 1 MATERIAS E MÉTODOS.....	17
III. 1. 1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MATRIZ VÍTREA <b>LBA</b> .....	17
III. 1. 2. MÉTODO DE FUSÃO.....	18
III. 2. PREPARO DAS AMOSTRAS.....	18
III. 2. 1. PRIMEIRA ETAPA: PESAGEM, SÍNTESE DA MATRIZ VÍTREA <b>LBA</b> .....	18
III. 2. 2. SEGUNDA ETAPA: PULVERIZAÇÃO DA MATRIZ VÍTREA <b>LBA</b> .....	18
III. 2. 3. TERCEIRA ETAPA: SÍNTESE DA MATRIZ VÍTREA <b>LBA</b> DOPADA COM Ag.....	18
III. 2. 4 QUARTA ETAPA: POLIMENTO OPTICO DA MATRIZ VÍTREA <b>LBA</b> DOPADA OU NÃO.....	19
III. 2.5 QUINTA ETAPA: PULVERIZAÇÃO DA MATRIZ VÍTREA <b>LBA</b> DOPADA.....	19
III. 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E EQUIPAMENTOS DE MEDIDAS.....	19
III. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	21
IV.1. PROPRIEDADES ÓPTICAS DA MATRIZ VÍTREA LBA DOPADA COM Ag.....	21
IV.2 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS.....	25
IV.2.1 ANÁLISES TÉRMICA DIFERENCIAL(DTA) MATRIZ VÍTREA LBA DOPADA COM Ag.....	25
IV.2.2. DIFRAÇÃO POR RAIOS-X MATRIZ VÍTREA LBA DOPADA COM Ag.....	26
IV.3. PROPRIEDADES TERMOLUMINESCENTES DA MATRIZ LBA DOPADA COM Ag.....	28
IV. CONCLUSÃO.....	29
V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	30

## RESUMO

O sistema vítreo **LBA** de composição nominal  $50\text{Li}_2\text{O} \cdot 45\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  (%mol), sem dopagem e dopado com  $x\text{Ag}$  (%wt), onde  $x = 0,01; 0,03; 0,05; 0,07; 0,09; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ , foi sintetizado pelo método de fusão e estudado, utilizando as técnicas de Absorção Óptica (AO), Análise Térmica Diferencial (DTA), Difração de raios-X (DRX) e Termoluminescência (TL). Os espectros de AO das amostras dopadas com Ag mostraram a formação de bandas de absorção plasmônica, que se deslocam de 427 nm até 419 nm com o aumento da concentração de Ag. Essas bandas são características de nanopartículas (NPs) de Ag, dando indício de que houve a formação de NPs junto com os Difractogramas de Raios-X (DRX) que apresentam a formação de picos em  $2\theta$  igual a  $38,4^\circ$ ,  $43,3^\circ$ ,  $64,6^\circ$  e  $77,7^\circ$ , característicos de nanoestruturas de prata e que essas apresentaram uma possível diminuição quanto ao seu tamanho com o aumento da concentração. As amostras não dopadas e dopadas com Ag receberam uma dose de 10 Gy de uma fonte de irradiação ionizante com uma energia de 6 MeV, e em seguida foi realizada as medidas TL que mostraram a formação de uma banda resolvida centrada em  $325^\circ\text{C}$  para as amostras com concentrações de 0,07; 0,09 e 0,1%, e esta temperatura é relativamente alta em relação a temperatura ambiente as amostras se mostram estáveis a temperatura ambiente, portanto estas amostras podem ser utilizadas para monitorar exposições à radiação ionizante.

### Palavras-chave

Nanopartículas de Ag, Absorção Óptica, Termoluminescência, Dosímetro Termoluminescente.

## ABSTRACT

The **LBA** vitreous system of nominal composition  $50\text{Li}_2\text{O} \cdot 45\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  (mol%), without doping and doped with  $x\text{Ag}$  (% wt), where,  $x = (0.01; 0.03; 0.05; 0.07; 0.09; 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 0.9)$ , synthesized by the melting method and study using optical absorption (AO), Thermal Differential Analysis (DTA), X-ray Diffraction (XRD) and Thermoluminescence (TL) techniques. The AO spectra of the Ag-doped dimensions show the formation of plasma absorption bands shifting from 427 nm to 419 nm with increasing Ag concentration. These bands are characteristic of Ag nanoparticles (NPs), indicating that NPs were formed along with X-ray diffractograms (XRDs) that show peak formation at  $2\Theta$  equal to  $38.4^\circ$ ,  $43.3^\circ$ ,  $64.6^\circ$  and  $77.7^\circ$ , characteristic of silver nanostructures and those which cause a decrease in the size of the concentration increase. As undoped and Ag-doped samples they received a 10 Gy dose from an ionizing irradiation source with an energy of 6 MeV, and then performed as TL measurements, which exhibited a band formation around  $325^\circ\text{C}$  for as 0.01; 0.07 and 0.09 (wt%) of Ag but with lower TL intensity compared to the matrix without doping. This temperature ( $325^\circ\text{C}$ ) is relatively high about the ambient temperature as sampling shows to be stable at ambient temperature, therefore, these samples can be used to monitor to detect ionizing radiation.

### Keywords

Ag nanoparticles, Optical Absorption, Thermoluminescence, Thermoluminescent Dosimeter

# 1. INTRODUÇÃO

A radiação ionizante se caracteriza pelo fato de que ao interagir com um meio material tem a capacidade de excitar e ionizar os seus átomos. (ATT-2007) E para a detecção destas radiações são utilizados detectores de radiações, os quais são dispositivos capazes de indicar a sua presença. Esses detectores apresentam vários processos de interação com a radiação, sendo que os processos mais utilizados são os de geração de cargas elétricas, geração de luz, criação de traços entre outros. Esses detectores podem ser de leitura direta que são conhecidos também como detectores passivos, que registram os eventos e podem ser processados posteriormente, como por exemplo dosímetros termoluminescentes (TAU-2003) que possuem como característica a termoluminescência, a qual é um fenômeno de emissão de luz após uma estimulação térmica que ocorre com certos materiais que foram previamente expostos a radiações ionizantes, como radiação alpha, beta, gama e raios-X (HOR-1984).

As propriedades de muitos materiais têm sido investigadas, visando aplicá-los como dosímetros, por exemplo, cristais de Fluoretos de Cálcio, Fluoreto de Lítio, Óxido de Berílio, Borato de Lítio, Borato de Magnésio, entre outros (AZO-1993). Porém, a produção desses cristais apresenta relativamente um alto custo e sua estabilidade térmica baixa, assim, reduzindo suas aplicabilidades. Uma alternativa são as vitrocerâmicas termoluminescentes na qual se tem a possibilidade de controlar a estequiometria que permite obter um material com as características desejáveis à dosimetria (CHE-1997). Uma outra alternativa são os vidros boratos, que já vêm sendo estudados (AYT-2010, ROJ-2005) devido ao fato de apresentarem um número atômico efetivo próximo ao do tecido humano, que é uma das características para ser um bom dosímetro (CAM-1998.) e também possuem uma produção relativamente mais fácil. Portanto, tornando-se materiais apropriados para a utilização em dosimetria.

Tem-se como objetivo desse trabalho realizar a síntese da matriz vítrea LBA dopada com Ag e realizar as caracterizações de Absorção Óptica (AO), Análise Térmica Diferencial (DTA), Difração de Raios-X e Termoluminescência (TL), para determinar suas potencialidades termoluminescentes.

## I. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo serão apresentados os fundamentos teóricos que darão base para as análises e discussões dos resultados obtidos.

### II. 1. VIDRO

Vidro não possui uma certa data da invenção do seu processo de fabricação. Segundo relatado por Plínio em sua obra *Naturalis história*, o vidro foi fabricado pelos fenícios na região da Síria a cerca de 7000 anos a.C. e que pode ser definido a partir da maneira operacional ,segundo Morey, "*Uma substancia inorgânica numa condição continua e análoga ao estado líquido daquela substância, a qual ,porém, como resultado de uma mudança reversível na viscosidade durante o resfriamento, atingiu um alto grau de viscosidade de modo a ser para todos os fins práticos rígidos*"( MAI-2003).

E, segundo Zarzycki, (ZAR-1991), "um vidro é um sólido obtido a partir do congelamento de um líquido sem cristalização", ou pode ser definido a partir de uma maneira estrutural, dizendo-se que "um vidro é um sólido não-cristalino". Porém, essa definição não é satisfatória, sendo que nem todos materiais não-cristalinos são vidros, tendo-se como exemplo o gel.

Os vidros são caracterizados não só pela ausência de cristalinidade, mas, sobretudo por não possuírem um ponto de fusão definido, passam progressivamente e reversivelmente para um estado cada vez mais fluido à medida que a temperatura aumenta. No decorrer desta mudança de estado, ocorre uma modificação em suas propriedades estruturais quando atinge uma certa temperatura denominada transição vítrea, tendo assim uma melhor definição para o vidro: "Um vidro é um sólido não-cristalino que apresenta o fenômeno de transição vítrea". (ZAR-1991). Esta definição é mais adequada, devido ao fato de enfatizar o fenômeno de transição vítrea que é a ausência de estabilidade interna no material não cristalino. (PAU- 1982)

#### II.1.1. TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA

Quando o líquido é resfriado, podem ocorrer dois processos, uma cristalização na temperatura de solidificação " $T_f$ " ou então esse líquido pode se tornar um líquido super-resfriado para temperaturas abaixo da " $T_f$ ," no qual se torna mais viscoso com a diminuição da temperatura e assim se tornando o vidro. (PAU-1982)

Para observar melhor essas mudanças, consideremos um diagrama do volume específico em função da temperatura “T”, como visto na figura II.1, onde se mostra como o volume de uma amostra vitrificável varia com a temperatura.

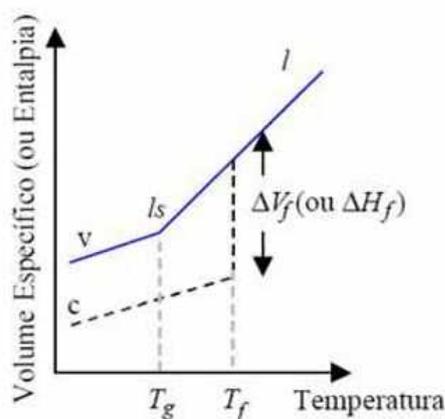


Figura II.1 Variação do volume “V” com a temperatura, no qual, “l” é a fase líquido; “ls” é líquido super-resfriado; “c” é cristal e “v” é estado de vidro. (ZAR-1991)

Como pode-se ser visto na Figura II.1 no processo de cristalização há uma mudança abrupta no volume, “ $\Delta V_f$ ”, em “ $T_f$ ”, enquanto que na formação do vidro tem-se uma mudança mais suave na inclinação da curva, no qual, a diminuição da temperatura continua provocando a contração do líquido super-resfriado, que a partir de uma determinada temperatura “ $T_g$ ”, a curva se torna cada vez mais paralela à curva de cristalização. Essa mudança na curva de esfriamento marca a passagem de um líquido super-resfriado para o vidro, sendo caracterizada por uma temperatura de transição vítrea ou transformação vítrea, “ $T_g$ ” que pode ser definida como a menor temperatura em que ainda é possível observar o movimento molecular estrutural, já que a viscosidade do líquido aumenta continuamente à medida que a temperatura diminui. (PAU-1982)

## II.2. CRISTAIS

Os estudos dos cristais e dos elétrons neles começou logo após a descoberta da difração de raios-X e de publicações de trabalhos sobre previsões das propriedades cristalinas. Um trabalho intitulado por “*Interference effects with Rontgen rays*” mostrou que os cristais são constituídos por uma estrutura periódica de átomos.

“Um cristal ideal é construído pela repetição infinita de uma mesma estrutura elementar’. Os cristais mais simples, tais como o cobre e a prata, possuem a sua unidade estrutural representada apenas por um único átomo, porém em muitos outros

cristais esta unidade é representada por um conjunto de átomos, como em cristais orgânicos ou cristas de algumas proteínas. (KIT-2006)

### II.2.1. BANDAS DE ENERGIA EM CRISTAIS

Os átomos apresentam estados quantizados de sua eletrosfera e, quando dois átomos se aproximam, ocorre uma junção entre os estados quânticos dos dois átomos resultando em dois novos estados. E esse efeito ocorre quando “N” átomos se ligam, esses níveis de energia se tornam bandas de energia de estados permitidos e essas bandas podem estar separadas por uma banda de energia proibida (energia de “gap”), e a largura dessa banda depende do tipo do elemento. Os elétrons se distribuem como se fosse em um átomo no qual preenchem as bandas de menores energia. A última banda que está preenchida é a banda de valência e a próxima banda é a banda de condução. A largura da banda de energia “gap” entre as bandas de valência e a banda de condução define se o material é um condutor, semicondutor ou isolante (SAW-2008). E *“Mesmo um cristal sendo de alta pureza ainda contém defeitos pontuais, como vacâncias na rede, átomos deslocados de seus locais de rede normais para posições intersticiais ou para locais de rede “errados”* (CRA-1972).

### II.3 ABSORÇÃO ÓPTICA

Para a obtenção dos espectros de absorção ópticas, são utilizados os espectrofotômetros que na maioria registram diretamente a grandeza absorbância em função dos números de ondas dos fótons incidentes na amostra. Segundo a Lei de Beer, o decréscimo da intensidade dos fótons ao atravessar uma amostra de espessura  $x$  é diretamente proporcional à intensidade dos fótons incidentes. Matematicamente pode ser representada pela equação, conhecida:

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha I \quad (01)$$

Integrando-se a equação 01, tem-se:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (02)$$

Onde  $I_0$  é a intensidade da radiação incidente,  $I$  é a intensidade da radiação que emerge do material, “ $x$ ” é a espessura do material absorvedor e  $\alpha$  é a constante definida como coeficiente óptico. E a grandeza absorbância é dada por (SMI-2002):

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (03)$$

### II.3.1 EFEITO PLASMÔNICO

A absorção óptica pelas nanopartículas metálicas (NPM) é descrita através da interação do campo eletromagnético com os elétrons, a qual provoca uma oscilação coerente dos elétrons na interface do metal com o meio dielétrico. Essas oscilações são chamadas de plasmons superficiais (ATK-2008).

Quando o tamanho das partículas se torna menor do que o caminho livre médio dos elétrons (que, por exemplo, equivale a 52 nm para a prata), as bandas de absorção óptica são ampliadas e a contribuição da oscilação plasmônica para essa absorção pelas partículas metálicas pode ser tratada separadamente. A equação de Mie para a constante de absorção pode ser descrita como:

$$K = \frac{9\pi N V n_0^3 c \lambda^2}{\sigma \left[ (\lambda_m^2 - \lambda^2) + \frac{\lambda^2 \lambda_m^4}{\lambda_a^2} \right]} \quad (04)$$

No qual “ $N$ ” é a concentração de partícula, “ $V$ ” o volume por partícula e o comprimento de onda para o máximo de absorção é dado por:

$$\lambda_m^2 = \lambda_c^2 (\varepsilon_0 + 2n_0^2) \quad (05)$$

O comprimento de onda plasmônico é característico para cada material e é descrito por:

$$\lambda_c^2 = \frac{(2\pi c)^2 m}{4\pi N_e e^2} \quad (06)$$

Onde “ $N_e$ ” é a densidade de elétrons livres.

A largura da banda à meia altura (HFWM) está relacionada pela equação:

$$w = \frac{(\varepsilon_0 + 2n_0^2) m v_f}{4\pi e^2 \left( \frac{1}{r} + \frac{1}{r_m} \right)} \quad (07)$$

No qual “ $r_m$ ” é o livre caminho médio dos elétrons nos metais bulk, “ $v_f$ ” é a velocidade de Fermi e “ $m$ ” é a massa efetiva do elétron. (HEN-1993)

## II.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

O fenômeno difração ocorre quando ondas passam por um orifício ou contornam um objeto, que possuem sua dimensão de mesma ordem de grandeza que o seu comprimento de onda. Max Von Laue concebeu a possibilidade de realizar difração de raios-X utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. William Henry Bragg apresentou uma explicação simples para os feixes de raios-X difratados por um cristal. Ele supôs que as ondas incidentes são refletidas specularmente (o ângulo de incidência, "θ", é igual ao ângulo de reflexão) por planos paralelos de átomos no interior do cristal, sendo que cada plano reflete somente uma pequena fração da radiação. Os feixes difratados são formados quando as reflexões provenientes dos planos paralelos de átomos produzem interferência construtiva. Os planos paralelos da rede são separados por uma distância Inter planar "d". Interferência construtiva surge quando as diferenças de caminho ("Δ") entre raios refletidos pelos átomos da rede são múltiplos inteiros do comprimento de onda "λ" da radiação incidente, como pode ser visto na figura II.2. Para dois planos de rede adjacentes com espaçamento "d", pode-se dizer que as diferenças de caminho "Δ<sub>1</sub>" e "Δ<sub>2</sub>" dos raios incidente e refletido, com ângulo "θ", é dada por:

$$\Delta_1 = \Delta_2 = d \sin(\theta) \quad (08)$$

Porém este é apenas para um caminho.

Para o caminho total tem-se a conhecida Lei de Bragg:

$$\Delta = n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (09)$$

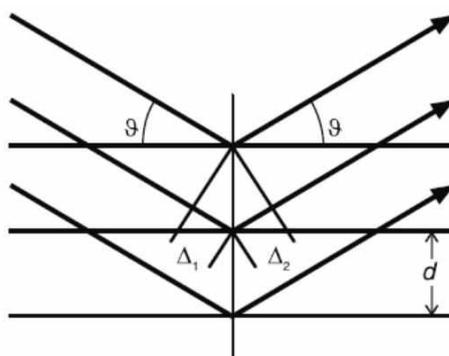


Figura II.2 Esquema da difração de raios-X.

## II.5 ANÁLISES TÉRMICA DIFERENCIAL(DTA)

Um experimento de análise térmica, de maneira geral, consiste em observar algum efeito sobre as propriedades do material estudado enquanto é submetido a uma variação controlada de temperatura (HAI- 2002).

A técnica de Análise Térmica Diferencial (DTA) consiste em uma técnica que analisa as mudanças térmicas entre a amostra e uma referência inerte por meio de aquecimento ou resfriamento. Ambas são submetidas a regimes de temperaturas idênticas, a uma taxa controlada, registrando-se durante o processo a diferença de temperatura entre os cadinhos que os contém (HAI-2002). Em adição, toda transformação física se baseia na liberação ou absorção de calor, causando dessa forma uma mudança no comportamento da temperatura da amostra. A técnica de DTA é capaz de determinar essas mudanças de temperatura, registrando todas as variações de entalpia (processos exotérmicos ou endotérmicos) causadas por qualquer mudança estrutural, magnética ou eletrônica. Considerando-se que a temperatura de transição resultante é característica da substância investigada, submetida a determinadas condições experimentais, pode-se utilizar esse fato como parâmetro de identificação (JUR- 1989).

Adquirido o termograma de DTA pode-se identificar as temperaturas de interesse para amostras vítreas como  $T_g$ , que está relacionada a um evento termodinâmico endotérmico representado no termograma por uma alteração para baixo na linearidade da curva, enquanto que  $T_x$  está relacionada um evento termodinâmico exotérmico, a cristalização, representado no termograma pelo início de um pico para cima. A máxima temperatura desse pico de cristalização corresponde à  $T_c$ .

## II.6. LUMINESCÊNCIAS E TERMOLUMINESCÊNCIA

Quando uma radiação incide em um material uma parte de sua energia é absorvida e reemitida com um comprimento de onda maior, caracterizando assim o processo de luminescência que pode ser classificado como fosforescência ou fluorescência. Ambos processos de emissão ocorrem com um tempo característico  $\tau_c$  após a absorção da radiação e esse parâmetro permite diferenciá-los sendo que para  $\tau_c < 10^{-8}$  s tem-se a fluorescência e para tempos maiores é a fosforescência. Para uma

melhor distinção entre os dois efeitos, tem-se a influência da temperatura sobre esses fenômenos. No caso da fluorescência a temperatura não interfere no processo, já na fosforescência essa tem uma forte dependência. Como pode ser visto na figura II.3 que mostra a intensidade da luminescência em relação ao tempo e da temperatura para a fluorescência, fosforescência e a termoluminescência.(MCK-1988)

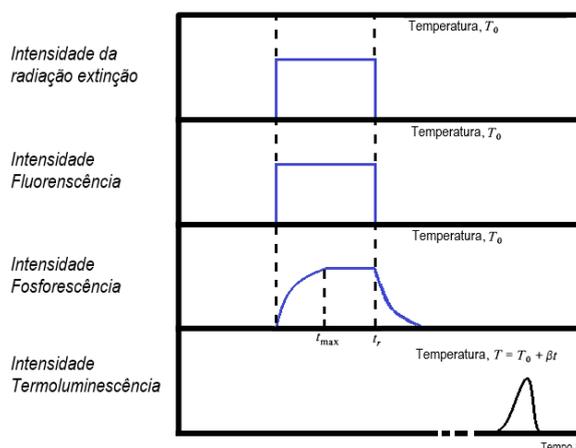


Figura II.3 Relação entre a absorção e a emissão de fluorescência, fotofosforescência e a de termoluminescência.  $T_0$  é a temperatura no ambiente onde ocorre a radiação, Beta é a taxa de aquecimento,  $t_r$  é o tempo que termina a irradiação e começa o decaimento fosforescência. (Adaptada (MCK-1988))

O processo de luminescência pode ser esquematizado como na Figura II.4.A, a qual ocorre devido ao fato de que quando o elétron sai da banda de valência(BV), devido absorver a energia da radiação incidente (I), este fica mais energético e vai para a banda de condução(BC), saindo do estado fundamental e indo para um estado excitado, e este retorna para a banda de valência liberando energia em forma de fóton (II). Porém esse elétron pode não retornar à banda de valência (II-B) estando assim preso em níveis meta-estáveis de energia, "m", dentro da banda Proibida(BP) e após um determinado tempo volta para o estado fundamental (III-C) como ocorre no esquema mostrado na figura II.4.B

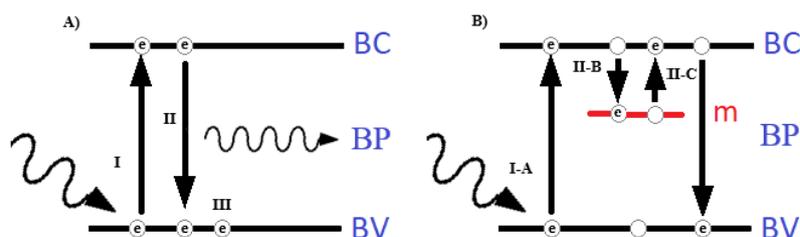


Figura II.4 A) esquema representando a luminescência, B) Esquema representado o armadilhamento do elétron em um estado metaestável. (Adaptada (MCK-1988))

Um argumento termodinamico para o tempo meia vida dessas armadilhas é dada por:

$$\tau = s^{-1} e^{\frac{E}{kT}} \quad (10)$$

No qual “E” é a diferença de energia entre m e a energia da BC, “K” é a constante de Boltzmann’s e “s” é o fator de frequência. Pode-se notar que o tempo de meia vida decai de forma exponencial em função da temperatura. Portanto tem-se um modo de provocar a luminescência desse material que é aumentando a sua temperatura e assim caracterizando a termoluminescência(TL).

Quando os elétrons são libertados dessas armadilhas, eles vão para a banda de condução e decai para o estado fundamental, existindo uma baixa probabilidade destes serem re-armadilhados em relação à decaírem instantaneamente para ao estado fundamental.

A intensidade da emissão I(t) é proporcional” da taxa de liberação dos elétrons,” n”, armadilhados no nível de energia m, no instante t é dada por:

$$I(t) = -C \frac{dn}{dt} = C \frac{n}{\tau} \quad (11)$$

Onde C é uma constante de proporcionalidade

Integrando a equação (2) tem-se:

$$I(t) = I_0 e^{\frac{-t}{\tau}} \quad (12)$$

Porém, modelos práticos não mostram esse decaimento exponencial e sim um não exponencial, uma dessas causa é devido existir níveis meta estáveis de energia diferente e também ao processo de recombinações. Considerando as probabilidades de decaimento instantâneo e de recombinação iguais e igual a “n” tem-se:

$$I(t) = -C \frac{dn}{dt} = \alpha n^2 \quad (13)$$

sendo “α” uma constante em relação a temperatura. Integrando a eq.(4), tem-se:

$$I(t) = \frac{I_0}{(n_0 \alpha t + 1)} \quad (14)$$

Para um caso não isotérmico, a solução das equações (2) e (4) tem-se para os picos de primeira ordem que:

$$I(t) = s n_0 e^{\frac{-E}{kT}} e^{\frac{-s}{\beta} \int_{T_0}^T \frac{-E}{kT} dT} \quad (15)$$

No qual “ $n_0$ ” é o número de elétrons armadilhados para uma temperatura inicial “ $T_0$ ” e “ $\beta$ ” é a taxa de aquecimento  $\frac{dT}{dt}$ . E para os de segunda ordem, sendo “ $N$ ” o número de armadilhas de elétrons acessíveis, tem-se:

$$I(t) = \frac{s n_0^2 e^{\frac{-E}{kT}} \left[ 1 + \frac{s n_0}{N \beta} \int_{T_0}^T e^{\frac{-E}{kT}} dT \right]^2}{N} \quad (16)$$

A Figura II.5 representa os modelos de decaimento de 1ª ordem e 2ª ordem a partir do modelo de Randall Wilkins, Linha cheia e a linha tracejada o formalismo de Garlick e Gibson

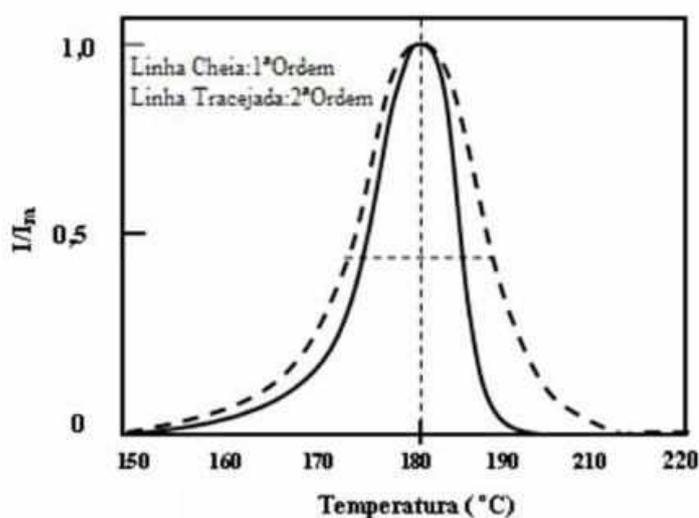


Figura II.5- Curva de emissão TI a partir dos modelos de Randall-Wilkins e Garlick & Gibson. (adaptado MCK-1988)

Para a análise das curvas termoluminescentes há um modelo mais prático para analisá-los, como por exemplo o método *Glow Curve Deconvolution Function* (GCDF), o qual possui como base a análise dos picos termoluminescentes (BOS-1993), tendo

como propostas de equações que apenas necessitam da intensidade máxima, da temperatura máxima do pico de termoluminescência que são obtidos experimentalmente. Estas equações podem ser dadas por:

Primeira Ordem:

$$I(T) = I_m \exp \left[ 1 + \frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} - \frac{T^2}{T_m^2} \exp \left( \frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} \right) (1 - \Delta) - \Delta_m \right] \quad (17)$$

No qual  $I_m$  é o valor da intensidade, " $T_m$ " o valor da temperatura do pico "TL" e  $\Delta = 2kT/E$  e  $\Delta_m = 2kT_m/E$ ,  $k = 8,5 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$  e "E" é a energia de ativação. (KIT-1998)

Segunda Ordem:

$$I(T) = 4I_m \exp \left( \frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} \right) \left[ \frac{T^2}{T_m^2} (1 - \Delta) \exp \left( \frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} \right) + 1 + \Delta_m \right]^{-2} \quad (18)$$

Ordem Geral:

$$I(T) = I_m b^{\frac{b}{b-1}} \exp \left( \frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} \right) \left[ (b-1) \frac{T^2}{T_m^2} (1 - \Delta) \exp \left( \frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} \right) + 1 + (b-1)\Delta_m \right]^{\frac{b}{b-1}} \quad (19)$$

## II. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, serão descritos os procedimentos experimentais realizados para a síntese e as caracterizações da matriz **LBA** cuja composição nominal é  $50\text{Li}_2\text{O} \cdot 45\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  (%mol) sem dopantes intencionais e dopadas com  $\text{LiF}_2$  e/ou  $\text{Ag}$  e/ou  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ .

### III. 1 MATERIAS E MÉTODOS

#### III. 1. 1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MATRIZ VÍTREA **LBA**

Para a escolha da composição química da matriz vítrea **LBA**, foi necessário um estudo a respeito das características e funções de cada composto. Após selecionar os compostos de interesse e suas respectivas quantidades, a matriz vítrea foi sintetizada.

Os cálculos efetuados para obtenção de quantidades desejadas de cada composto químico presente na matriz **LBA** são apresentados na Tabela III.1

Tabela III.1 Calculo da massa parcial e total referente a composição química da matriz vítrea **LBA**.  
Peso molecular e ponto de fusão de seus componentes químicos.

Composição Química			
$50\text{Li}_2\text{O} \cdot 45\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%)			
Fórmula Química (mol%)	Peso Molecular (g/mol)	Ponto de Fusão (°C)	Massa Parcial (g)
$50\text{Li}_2\text{CO}_3$	73,90	723	36,950
$45\text{B}_2\text{O}_3$	69,62	450	31,329
$05\text{Al}_2\text{O}_3$	101,96	2072	5,098

O grau de pureza dos reagentes químicos e a precisão é de grande importância para se obter resultados fidedignos, portanto foram utilizados reagentes com grau de

pureza igual a 99,9% e para a pesagem foi utilizado uma balança de cinco casas decimais para garantir a estequiometria.

### III. 1. 2. MÉTODO DE FUSÃO

Os reagentes foram pesados, seguindo a sua estequiometria já calculada, como pode ser vista na seção anterior, misturados e homogeneizados. Essa mistura, então foi fundida em um forno de alta temperatura utilizando-se, neste trabalho, cadinhos de platina. Logo após a fusão destes reagentes, o *melt* resultante foi entornado sobre uma chapa metálica à temperatura ambiente ou resfriada, a fim de se obter uma taxa de resfriamento adequado para a formação do vidro.

### III. 2. PREPARO DAS AMOSTRAS

Nas seções seguintes, serão apresentados quais dopantes e codopantes e suas respectivas concentrações utilizadas em cada amostra vítrea e o tratamento térmico, ao qual cada amostra foi submetida, para favorecer a cristalização.

#### III. 2. 1. PRIMEIRA ETAPA: PESAGEM, SÍNTESE DA MATRIZ VÍTREA **LBA**

A composição da matriz vítrea foi pesada em cadinhos de porcelana e homogeneizada utilizando-se um bastão de vidro. Fundiu-se o material a 1100°C por 10 min em um forno de carvão de silício, com atmosfera redutora rica em gás nitrogênio(N<sub>2</sub>), utilizando cadinhos de platina. Entornou-se o “melt” sobre uma placa de latão à temperatura ambiente, obtendo desta forma, lâminas de vidro com espessura em torno de 2 mm.

#### III. 2. 2. SEGUNDA ETAPA: PULVERIZAÇÃO DA MATRIZ VÍTREA **LBA**

As lâminas formadas foram então pulverizadas utilizando-se um conjunto de almofariz e pistilo de porcelana, e para a separação granulométrica foi utilizada uma peneira com granulação igual a 130 µm.

#### III. 2. 3. TERCEIRA ETAPA: SÍNTESE DA MATRIZ VÍTREA **LBA** DOPADA COM Ag

Foram pesadas as concentrações de Prata(Ag) separadamente em um cadinho de porcelana e em seguida adicionou-se 10g de matriz vítrea em cada cadinho.

Tabela III.2 Composições das amostras dopadas com Ag.

<b>Matriz Vítreas</b>	<b>Concentração de Ag(wt%)</b>	<b>Nomenclatura</b>
<b>50Li<sub>2</sub>O·45B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,00	<b>LBA</b>
	0,01	<b>LBA + 0,01Ag(wt%)</b>
	0,03	<b>LBA + 0,03Ag(wt%)</b>
	0,05	<b>LBA + 0,05Ag(wt%)</b>
	0,07	<b>LBA + 0,07Ag(wt%)</b>
	0,09	<b>LBA +0,09Ag(wt%)</b>
	0,10	<b>LBA +0,1Ag(wt%)</b>
	0,30	<b>LBA +0,3Ag(wt%)</b>
	0,50	<b>LBA +0,5Ag(wt%)</b>
	0,70	<b>LBA +0,7Ag(wt%)</b>
	0,90	<b>LBA +0,9Ag(wt%)</b>

### III. 2. 4 QUARTA ETAPA: POLIMENTO OPTICO DA MATRIZ VÍTREA **LBA** DOPADA OU NÃO

Para a caracterizações óptica das amostras vítreas em forma de lâmina, estas foram submetidas a um processo de polimento, a fim de garantir uma rugosidade relativamente pequena da superfície do vidro. E para diminuir esta rugosidade das superfícies e deixando-as paralelas, utilizou-se lixas d'água, com os correspondentes abrasivos, nesta ordem: 180, 600, 1000, 1200, 1500, 2000 e 2500.

### III. 2.5 QUINTA ETAPA: PULVERIZAÇÃO DA MATRIZ VÍTREA **LBA** DOPADA

As amostras dopadas foram pulverizadas em um conjunto de almofariz e pistilo de ágata e separadas granulometricamente de tal forma a ser menor ou igual a 53µm.

### III. 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E EQUIPAMENTOS DE MEDIDAS

As amostras foram caracterizadas quanto as suas características ópticas, através da absorção óptica

Foram realizadas, para a caracterização das amostras, as técnicas de Absorção Óptica (AO), Análise Térmica Diferencial (DTA), Difração de Raios-X (DRX) e Curva de Emissão Termoluminescente.

As características ópticas das amostras, absorvância óptica, foram obtidas utilizando o espectrofotômetro da marca Shimadzu do modelo UV-3600

Para obter as características térmicas foi utilizado o equipamento DTA-50 Shimadzu com taxa de aquecimento de 20°C/min, utilizando cadinhos de alumina em uma atmosfera de N<sub>2</sub> com 40 mg da amostra.

A caracterização por DRX (Difração por raios-X) utilizou um difratômetro Shimadzu modelo XRD06000. O tubo de raio-X foi submetido a uma tensão de 50kV e uma corrente de 30mA, sendo o cátodo de cobre(Cu). Os difratogramas foram obtidos com radiação característica Cu-K<sub>α1</sub> ( $\lambda=1,54056\text{\AA}$ ).

Para obter as curvas de termoluminescência(TL), as amostras foram submetidas a um feixe de fótons de 6MeV gerados pelo acelerador linear da Varian para se obter uma dose de 10 Gy. Utilizou-se o leitor TL modelo Harshaw-TL600 com uma taxa de aquecimento de 5°C/s para se obter as curvas de emissão TL.

### III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Serão apresentados os resultados e suas discussões em relação a Absorção Óptica (AO), Análise Térmica Diferencial (DTA), Difração de Raios-X e Termoluminescência (TL). A figura IV.1 mostra as amostras sintetizadas e polidas para a realizar Absorção Óptica, e a figura IV.2 mostra as amostras pulverizadas para realizar DTA, DRX e para serem submetidas à radiação ionizante e em seguida realizar a TL.

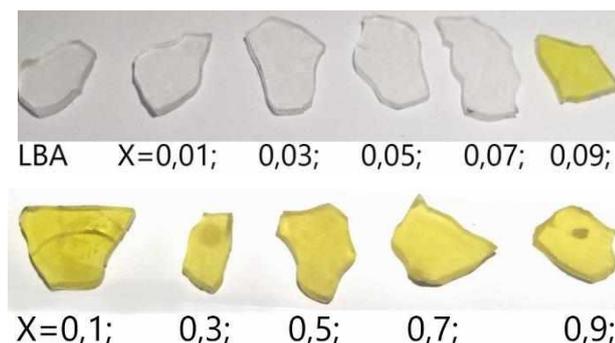


Figura IV.1 Amostras sintetizadas, matriz vítrea LBA sem dopante e as amostras LBAxAg(%wt) ( $x=0,01;0,03;0,05;0,07;0,09;0,1;0,3;0,5;0,7;0,9$ ).

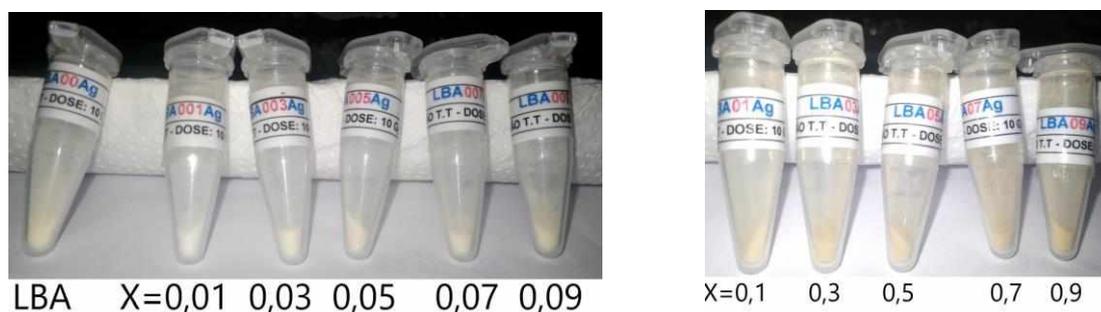


Figura IV.2 Amostras da matriz vítrea LBAxAg(%wt) ( $x=0,0; 0,01; 0,03; 0,05; 0,07; 0,09; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ ) pulverizada e irradiadas com 10Gy

#### IV.1. PROPRIEDADES ÓPTICAS DA MATRIZ VÍTREA LBA DOPADA COM Ag

As figuras IV.3. IV.4 e IV.5 mostram os espectros de absorção Óptica das amostras vítreas LBA sem tratamento térmico e dopada com uma variação de 0,00 a 0,90(wt%) de Ag. A matriz LBA, sem dopantes intencionais, apresenta uma absorção para comprimentos de ondas menores que 350 nm, região do Ultra Violeta. Com o aumento da concentração do dopante há o surgimento de uma banda na região entre 415nm à 450nm. Para a concentração de  $x=0,03\%$  tem-se uma banda centralizada em torno

de 427nm e que sofre um deslocamento para comprimentos de onda maiores com o aumento da concentração de Ag até 0,1% no qual está centralizada em torno de 431nm. Para as concentrações maiores que 0,1%, a banda fica centralizada em torno de 420nm. A tabela IV.1 mostra as posições dos picos de absorção( $\lambda_c$ ) e a largura a meia altura(FHWT) de cada pico.

Tabela IV.1 Valores dos comprimentos de onda referente aos picos máximo de absorção das amostras vítreas dopadas com  $x=0,003$  a  $0,9$ (wt%), e a o valor da largura a meia altura(FHWT)

<b>X (wt%)</b>	<b><math>\lambda_c</math> (nm)</b>	<b>FHWT</b>
<b>0,03</b>	427	92
<b>0,07</b>	434,98	79
<b>0,09</b>	440	47
<b>0,10</b>	432	53
<b>0,30</b>	422	53
<b>0,50</b>	419,57	44
<b>0,70</b>	419,8	41
<b>0,90</b>	419,19	32

Os picos de absorção podem ser atribuídos à formação de nanopartículas(NPs) de prata, uma vez que as banda de AO em torno de 390nm a 470nm são característica de NPs esféricas de prata, e esta AO está relacionada ao movimento coletivo dos elétrons de condução na superfície dessas NPs. (PAR-2010, PRA-2005, SAR-2005, SUN-2011) O deslocamento da banda para maiores comprimentos de onda, indo de 427nm para 434nm, pode ser devido a um aumento no tamanho dessas NPs ou uma diminuição na densidade de elétrons livres nelas.

Para as concentrações acima de 0,1%, o pico de absorção se desloca para menores comprimentos de onda, indo de 430nm para 419nm e a largura a meia altura(FHWT) referentes as bandas de ressonância plasmônicas diminuem com o aumento da concentração de Ag. O deslocamento da banda para menores comprimentos de onda e o aumento da intensidade, indica que houve um aumento da concentração de elétrons livres nas NPs e a diminuição do valor do FHWT indica que pode ter ocorrido uma diminuição do tamanho destas NPs. (LIN-1999, LIN-200, AMI-1993)

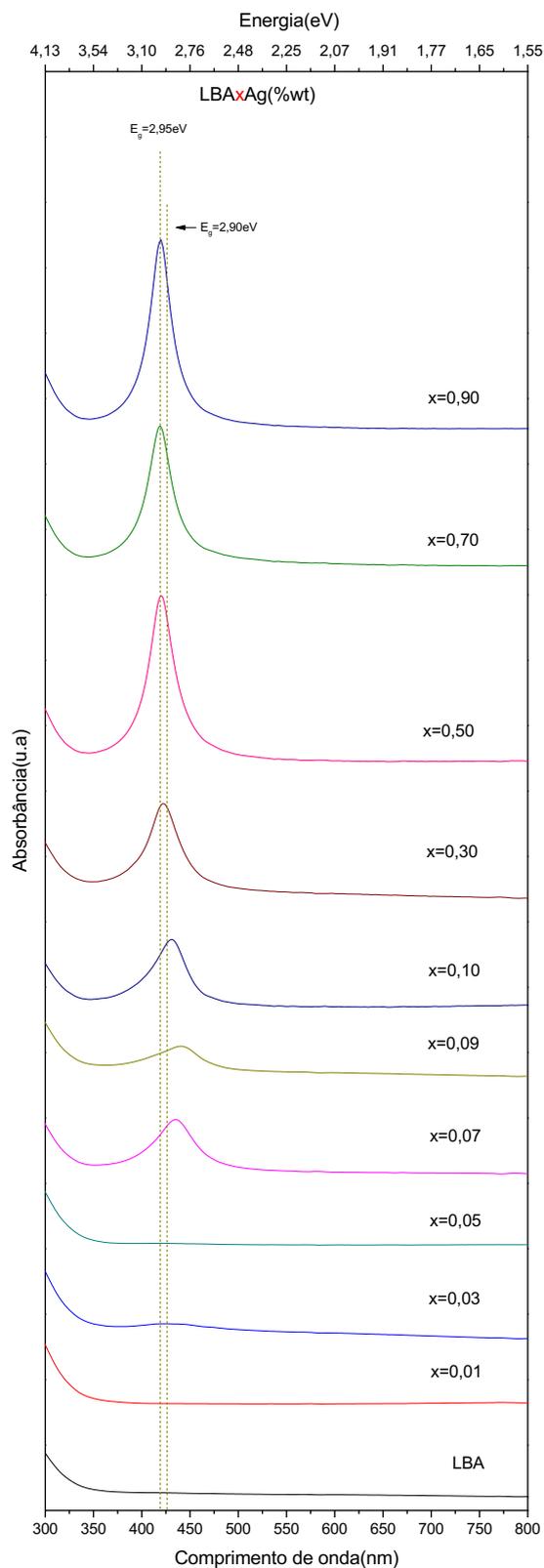


Figura IV.3. Espectros de absorção óptica das amostras vítreas LBA sem tratamento térmico e com concentrações de Ag.

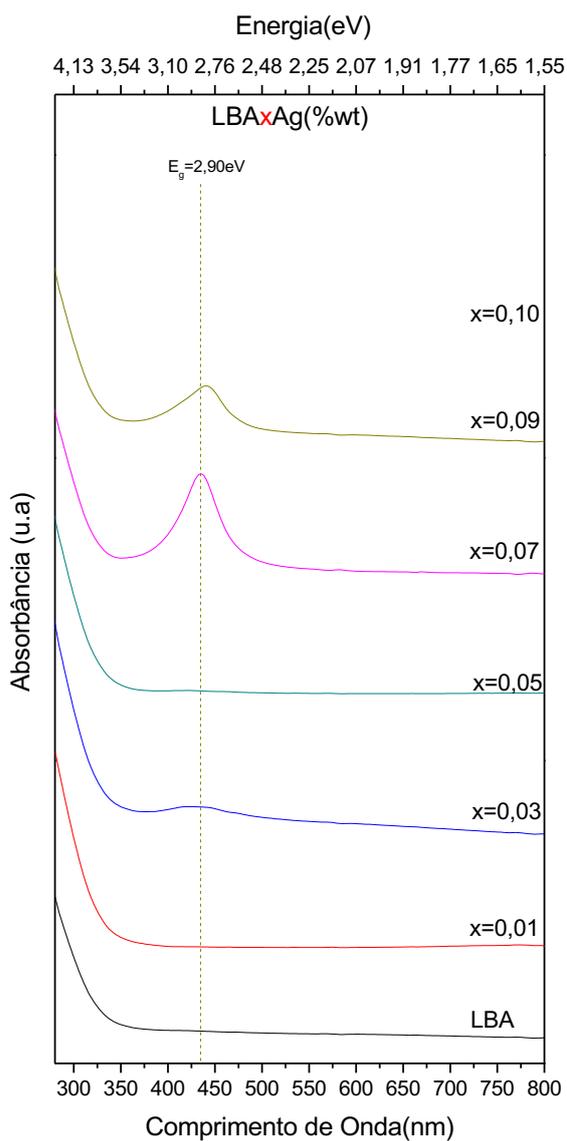


Figura IV.4 Espectros de absorção óptica das amostras vítreas LBA com concentrações de Ag

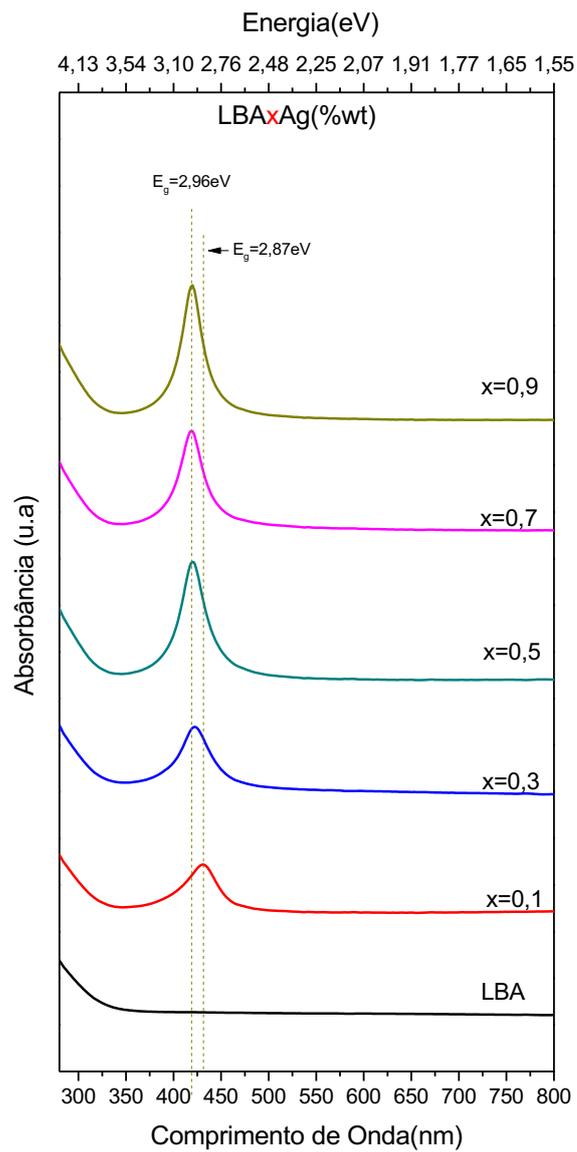


Figura IV.5 Espectros de absorção óptica das amostras vítreas LBA com concentrações de Ag

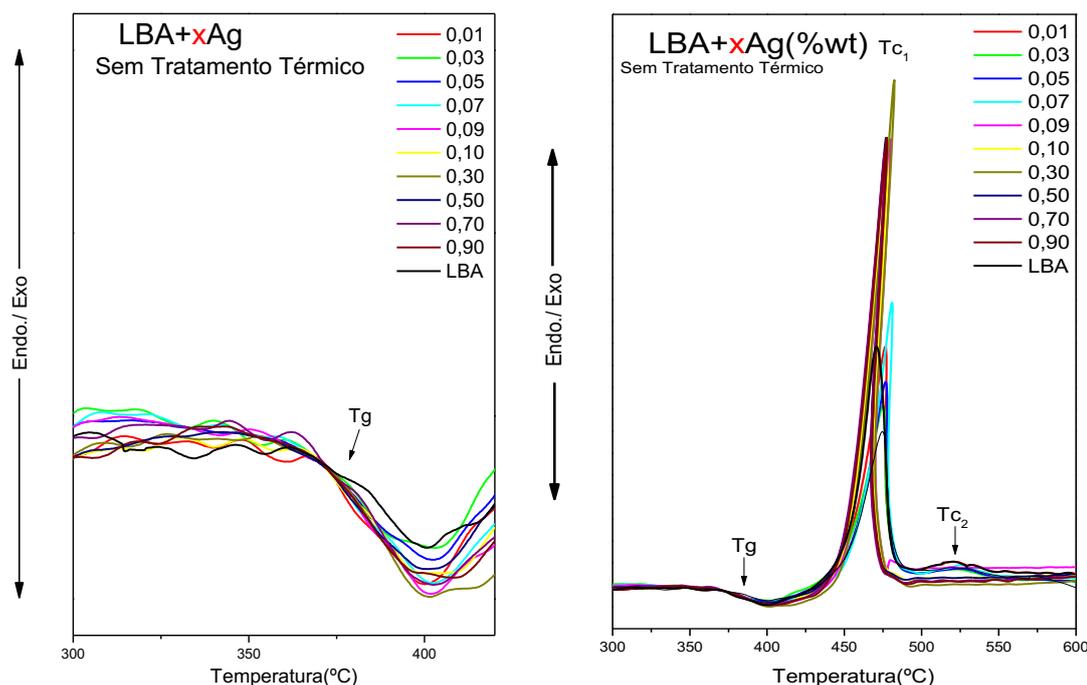
## IV.2 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

### IV.2.1 ANÁLISES TÉRMICA DIFERENCIAL(DTA) DA MATRIZ VÍTREA LBA DOPADA COM Ag

Dietzel introduziu o primeiro critério de vidro, que é um parâmetro importante para avaliar a capacidade de formação de vidro, que são as temperaturas características dadas por: “Tg”, transição vítrea, e “Tx”, temperatura no qual começa a cristalização. A diferença entre essas duas temperaturas  $\Delta T = T_x - T_g$  representa a estabilidade térmica, quanto maior essa diferença maior é a estabilidade. (DAH-2008, DIE-1968)

A partir das análises térmica diferencial é possível identificar e determinar os eventos térmicos característicos de um vidro, como por exemplo, a transição vítrea e cristalização.

A figura IV.6 apresenta os termogramas das amostras LBA dopada com Ag onde se verifica um evento endotérmico, indicando a presença da transição vítrea na região de 368°C e dois eventos exotérmicos com dois picos de cristalização centrados em 475°C e 522°C. Os valores do Tg foram obtidos através do método das tangentes e os valores encontrados estão na Tabela IV.2 e pode-se observar que os valores tiveram uma relativa pequena mudança, indicando que a concentração de Ag não interferiu na temperatura de Tg, porém com o aumento da concentração, a partir da concentração de 0,01%, o primeiro e o segundo pico de cristalização desloca para temperaturas menores sendo que o este pico desloca-se de 525°C para 481°C, também vê-se que a estabilidade térmica não possui uma variação significativa com o aumento da concentração de Ag.



A figura IV.6. Termogramas da matriz vítrea LBA dopada com concentrações de 0,001 a 0,09 %wt de Ag. Mostrando a região de transição vítrea,  $T_g$ , e os picos de cristalizações.

Tabela IV.2 Propriedades térmicas da matriz vítrea não dopada e dopada com Ag.

<b>LBAxAg(%wt)</b>	<b><math>T_g</math></b>	<b><math>T_{c1}</math></b>	<b><math>T_{c2}</math></b>	<b>Estabilidade Térmica (<math>T_x-T_g</math>)</b>
<b>LBA</b>	369,7	475,88	522,85	106,18
<b>0,01</b>	368,92	476,90	521,71	107,98
<b>0,03</b>	367,08	475,05	525,66	107,97
<b>0,05</b>	369,90	476,82	525,58	106,92
<b>0,07</b>	369,38	480,74	525,58	111,36
<b>0,09</b>	368,50	481,22	-----	112,72
<b>0,1</b>	369,92	478,24	482,43	108,32
<b>0,3</b>	372,34	482,36	481,51	110,02
<b>0,5</b>	368,90	477,43	481,50	108,53
<b>0,7</b>	370,06	477,42	481,60	106,18
<b>0,9</b>	374,09	477,43	481,55	107,98

#### IV.2.2. DIFRAÇÃO POR RAIOS-X MATRIZ VÍTREA LBA DOPADA COM Ag

Pode-se ver na figura IV.7 os difratogramas das amostras com diferentes concentrações de Ag, indo de 0,001 à 0,090 (wt%) em relação ao peso da matriz vítrea LBA. O difratograma da matriz vítrea apresenta formações de picos em torno de  $2\theta$  igual a 22,2; 25,5; 30,6; 31,4; 38,8; 64,4; 77,5, tendo como pico principal em 25,5.

Apesar da formação desses picos, ainda é possível ver uma banda larga ente 10 à 60, sendo característica de materiais não cristalinos. Os picos encontrados podem ser da formação da estrutura  $\text{LiAlB}_2\text{O}_5$  (HE-2011) . Com o acréscimo de Ag pode-se perceber que em  $x=0,01$  à  $0,05$  há formações de um pico entorno de  $43,93$  que seria o pico principal, e os picos nas regiões de  $64,52$ ;  $77,7$  ficam mais intensos. Essas formações e o aumento da intensidade pode ser devido a formação de NPs de  $\text{Ag}_2$ , as quais possuem seus picos nessas regiões  $38,4$ ,  $43,3$ ,  $64,6$ ,  $77,7$  (YAN-2013) Porém com o aumento da concentração de Ag esses picos se tornam menos intensos, dando indícios de que houve uma diminuição no tamanho dessas nanopartículas como mostrado nos espectros de absorção óptica.

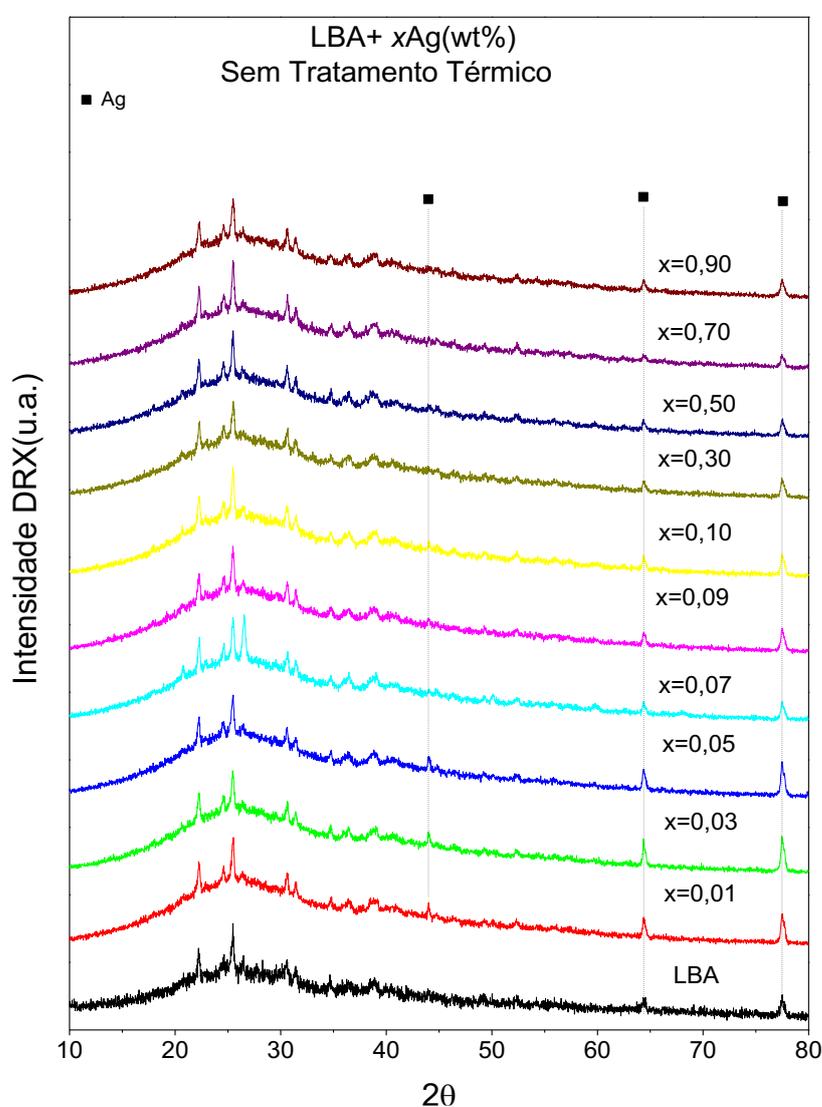


Figura IV.7 Difratomogramas das amostras vítrea LBA e LBA dopadas com diferentes concentrações de Ag

### IV.3. PROPRIEDADES TERMOLUMINESCENTES DA MATRIZ LBA DOPADA COM Ag

Através da análise por termoluminescência é possível verificar a sensibilidade das amostras às radiações ionizantes através da largura a meia altura (FWHM), as posições dos picos e as áreas sob a curva. As amostras submetidas a um feixe de radiação ionizantes com uma energia de 6MeV e expostas a uma dose de 10Gy foram submetidas a análise termoluminescente, utilizando-se do equipamento da Harshew-3000, no qual aqueceu-se as amostras em um intervalo de 50°C à 450°C com uma taxa fixa de aquecimento igual de 5°C/s. Cada amostra aquecida possuía o mesmo volume.

Pode-se ver na Figura IV.8. as curvas de termoluminescência, as quais mostram a formação de uma banda mais resolvida em torno dos 325°C nas amostras com concentrações igual a 0,07; 0,09; 0,1 %wt, sendo que as melhores respostas foram com as concentrações de 0,07 e 0,09 %wt. Uma explicação seria que prata cria um centro de armadilhamento metaestável, mais raso do que a da própria matriz vítrea e assim existe uma competição entre as duas armadilhas.

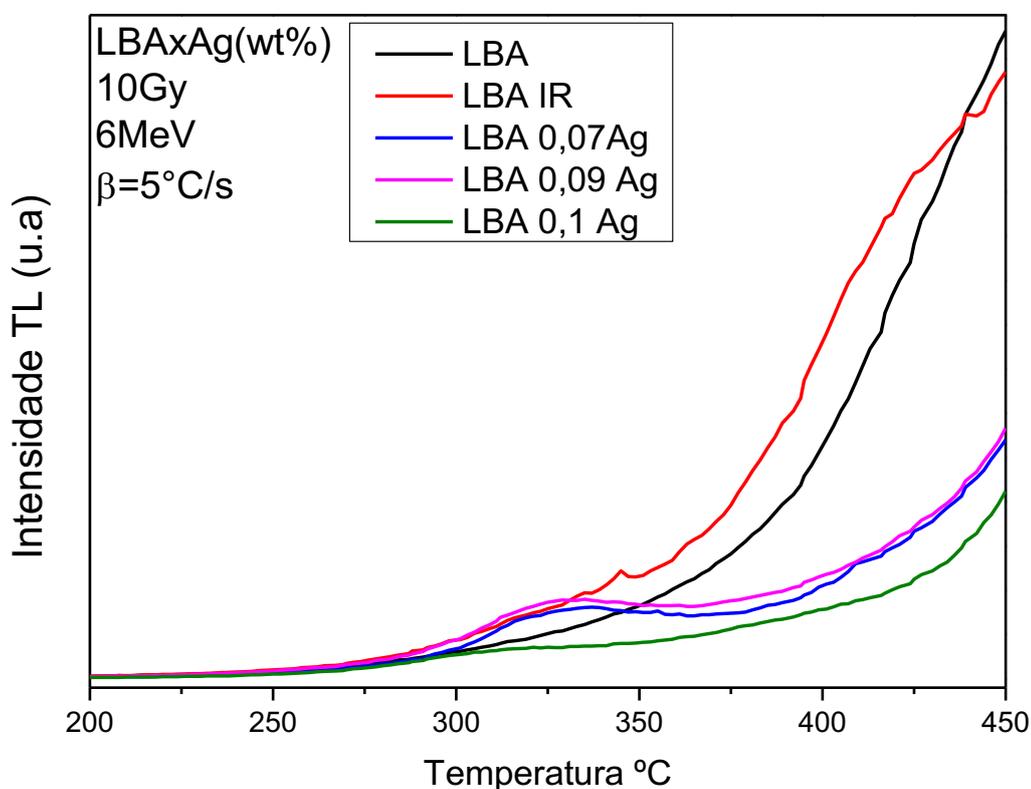


Figura IV.8. Curva de termoluminescência das amostras vítreas LBA sem irradiação, LBA IR irradiada e as amostras vítreas LBA dopadas com concentrações de 0,07;0,09 e 0,1 (%wt) Ag

## IV. CONCLUSÃO

A matriz vítrea LBA de composição nominal  $50\text{Li}_2\text{O} \cdot 45\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  (%mol) foi sintetizada pelo método de fusão e o melt formado foi resfriado a temperatura ambiente, e essa taxa de resfriamento foi o suficiente para a formação do sistema vítreo, evidenciado pelos difratogramas e pela análise térmica diferencial.

Com a adição de Ag ao sistema houve a formação de nanopartículas de Ag, as quais tiveram uma possível diminuição no seu tamanho, como indicado pelos espectros de absorção óptica e pelos difratogramas.

As curvas de TL mostraram a formação de uma banda resolvida centrada em  $325^\circ\text{C}$  para as amostras com concentrações de 0,07; 0,09 e 0,1%. Como a temperatura é relativamente alta, em relação à temperatura ambiente, as amostras se apresentam estáveis à temperatura ambiente, portanto essas amostras podem ser utilizadas para monitorar exposições à radiação ionizante.

## V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (AMI-1993) AMIM H, Physicochemical Properties of Small Metal Particles in Solution: “Microelectrode” Reactions, Chemisorption, Composite Metal Particles, and the Atom-to-Metal Transition, *J. Phys. Chem.* 547-5471, 1993.
- (ATK-2008), ATKINS, P. W. et al. *Química Inorgânica*. Editora Bookman, 4ª Edição, 2008.
- (ATT-2007) ATTIX, Frank Herbert. *Ionizing Radiation. Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry*. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH, p. 1–19, 2007.
- (AZO-1993) AZORÍN, J e FURETTA, C e SCACCO, A. Preparation and properties of thermoluminescent materials. *physica status solidi (a)*, v. 138, n. 1, p. 9–46, 1993
- (AYT-2010) AYTA, W E F e SILVA, V A e DANTAS, N O. Thermoluminescent properties of a Li<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass system doped with CaF<sub>2</sub> and Mn. *Journal of Luminescence*, v. 130, n. 6, p. 1032–1035, 2010.
- (CAM-1998) CAMPOS, Letícia L. Termoluminescência de materiais e sua aplicação em dosimetria da radiação. *São Paulo*, v.44, n.290, p.244-251, 1998.
- (CHE-1997) CHEN, Reuven e MCKEEVER, Stephen W S. *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*, 1997
- (CRA-1972) Crawford, James H., Slifkin, Lawrence M., *Point Defects in Solids General and Ionic Crystals*, Volume 1, ed 1ª, Springer US, pág. 556, 1972.
- (DAH-2008) Dahshan, A., Aly, K. A., & Dessouky, M. T. Thermal stability and activation energy of some compositions of Ge–Te–Cu chalcogenide system. *Philosophical Magazine*, 88(16), 2399–2410, 2008
- (HAI-2002) HAINES, P. J. (ED.). *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. [S.l.] The Royal Society of Chemistry, 2002.
- (HE-2001) He, H. M ,X. L. Chen,1 Y. C. Lan, H. Li, and Y. P. Xu ,Ab Initio Structure Determination of New Compound LiAlB<sub>2</sub>O<sub>5</sub> , *journal of Solid State Chemistry* 156, 181-184, 2001)

(HEN-1993) Henglein, A., Physicochemical Properties of Small Metal Particles in Solution: "Microelectrode" Reactions, Chemisorption, Composite Metal Particles, and the Atom-to-Metal Transition, *J. Phys. Chem*, 547-5471, 1993.

(HOR-1984) Horowitz, Yigal S. Thermoluminescence and thermoluminescent dosimetry. Boca Raton: [s.n.], 1984.

(JUR-1989) JURAITIS, K. R. et al. Método de Análise Térmica Diferencial Através da Técnica de Fluxo de Calor Conhecido. *Ciências Exatas e Tecnológicas*, v. 10, n. 4, p. 266-271, 1989.

(KIT-1998) Kitis, G., Gomez-Ros, J. M., & Tuyn, J. W. N... Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31(19), 2636–2641, 1998.

(KIT-2006) Kittel, C. C., *Introdução à Física do Estado Sólido*, LTC Editora; ed 8, pag. 594, 2006.

(LIN-1999) Link, S., Wang, Z. L., & El-Sayed, M. A. Alloy Formation of Gold–Silver Nanoparticles and the Dependence of the Plasmon Absorption on Their Composition. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(18), 3529–3533, 1999.

(LIN-2000) Link, S., & El-Sayed, M. A., Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals. *International Reviews in Physical Chemistry*, 19(3), 409–453. 2000.

(MAI-2003) Maia, S. B. *O vidro e sua fabricação*, Inter ciência, 2003.

(MAD-2000) MadhuKumar P.S. Badrinarayanan Murali Sastry, Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states, Materials Chemistry Division, National Chemical Laboratory, *Thin Solid Films* 358 122-130, 2000.

(MCK-1988) McKeever, S. W. S., *Thermoluminescence of Solids*, volume 3, pag.392, Cambridge University Press, 1988.

(PAR-2010) Parab, H., Jung, C., Woo, M.-A., & Park, H. G. An anisotropic snowflake-like structural assembly of polymer-capped gold nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(5), 2173–2180. , 2010.

(PAU-1982) PAUL, A. Chemistry of Glasses, London, Chapman & Hall, 1982

(PRA-2005) Prasad, P. N., Nanophotonics, Wiley, New Jersey 2004.

(ROJ-2005) ROJAS, Seila Silva. Propriedades térmicas e estruturais do sistema CaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> visando o desenvolvimento de dosímetro termoluminescente. 2005. Universidade de São Paulo, 2005.

(SAM-2004) S. Samarin, O.M. Artamonov, A.A. Suvorova, A.D. Sergeant, J.F. Williams, Measurements of insulator band parameters using combination of single-electron and two-electron spectroscopy, Solid State Communications 129 389–393, 2004.

(SAR-2005) Sarkar, A., Kapoor, S., & Mukherjee, T.. Preparation, Characterization, and Surface Modification of Silver Nanoparticles in Formamide. The Journal of Physical Chemistry B, 109(16), 7698–7704, 2005.

(SMI-2002) Smith, B. C., Quantitative Spectroscopy: Theory and Practice, Academic Press, pag. 212, 2002.

(SUN-2011) Sun, H., Gao, Z., Gao, L., & Hou, K. . Star-PDMAEMA- $\beta$ -CD-Stabilized Colloidal Gold Nanoparticles: Synthesis, Characterization and pH-Controlled Assembly. Journal of Macromolecular Science, Part A, 48(4), 291–298, 2011.

(Swart-2008) Swart, J. W., SEMICONDUTORES: FUNDAMENTOS, TÉCNICAS E APLICAÇÕES, ed. 1ª, pág. 376, UNICAMP, 2008.

(TAU-2003) Tauhata, L. e colab. Radioproteção e Dosimetria: Fundamento. 5. ed. Rio de Janeiro: [s.n.], 2003.

(YAN-2013) Yan He, Zhiyun Du, Huibin Lv, Qianfa Jia, Zhikai Tang, Xi Zheng, Kun Zhang, Fenghua Zhao, Green synthesis of silver nanoparticles by Chrysanthemum morifolium Ramat. Extract and their application in clinical ultrasound gel, international Journal of Nanomedicine, 2013.

(ZAR-1991) Zarzycki, I. J.; Glasses and Vitreous State, Cambridge University Press, 1991.