



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Vitor de Oliveira Silva

**CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DA MATRIZ VÍTREA DE FLUOROFOSFATO
DOPADA COM ÓXIDO DE DISPRÓSIO E SUA APLICAÇÃO EM
DOSIMETRIA TERMOLUMINESCENTE**

Uberlândia – MG

2025

VITOR DE OLIVEIRA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DA MATRIZ VÍTREA DE FLUOROFOSFATO
DOPADA COM ÓXIDO DE DISPRÓSIO E SUA APLICAÇÃO EM
DOSIMETRIA TERMOLUMINESCENTE**

Dissertação apresentada ao
programa de Pós-graduação em Física do
Instituto de Física da Universidade
Federal de Uberlândia, como parte dos
requisitos para a obtenção do grau de
mestre em física.

Área de Concentração: Óptica e fotônica

Orientador: Prof. Dr. Acácio Aparecido
de Castro Andrade.

Uberlândia – MG

2025



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Física				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado				
Data:	26 de fevereiro de 2025	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	17:35
Matrícula do Discente:	12312FIS003				
Nome do Discente:	Vitor de Oliveira Silva				
Título do Trabalho:	Caracterização óptica da Matriz Vítrea [60% NaPo3 - 30% CaF2 - 10% ALF3] dopada com Dy2O3 com aplicação em segurança radiológica				
Área de concentração:	Física				
Linha de pesquisa:	Óptica e Fotônica				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	N.A				

Reuniu-se, por meio de Videoconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física - UFU, assim composta: Professores Doutores: Gustavo Foresto Brito de Almeida- INFIS/UFU, José Carlos da Silva Filho - IFNMG e Acácio Aparecido de Castro Andrade - INFIS/UFU, orientador do discente.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Acácio Aparecido de Castro Andrade, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Acacio Aparecido de Castro Andrade, Coordenador(a)**, em 26/02/2025, às 21:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gustavo Foresto Brito de Almeida, Professor(a) do Magistério Superior**, em 27/02/2025, às 11:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **José Carlos da Silva Filho, Usuário Externo**, em 28/02/2025, às 11:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **6133827** e o código CRC **73339453**.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

S586c
2025 Silva, Vitor de Oliveira, 2000-
Caracterização óptica da matriz vítrea de fluorofosfato dopada com
óxido de disprósio e sua aplicação em dosimetria termoluminescente
[recurso eletrônico] / Vitor de Oliveira Silva. - 2025.

Orientador: Acácio Aparecido de Castro Andrade.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-graduação em Física.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2025.5084>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Física. I. Andrade, Acácio Aparecido de Castro, 1970-, (Orient.).
II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-graduação em
Física. III. Título.

CDU: 53

André Carlos Francisco
Bibliotecário-Documentalista - CRB-6/3408

*“Nunca existiu uma grande inteligência
sem uma veia de loucura.”*

Aristóteles

RESUMO

Os dosímetros são dispositivos fundamentais para a segurança radiológica em diversos ambientes, e materiais compostos por terras-raras, como o disprósio (Dy), têm se mostrado eficientes para esse uso devido às suas propriedades ópticas e de luminescência. Neste estudo, seis matrizes vítreas de fluorofosfato com diferentes tempos de tratamentos térmicos (1, 2, 3, 6, 10 e 20 horas) com a composição $\text{NaPO}_3\text{-CaF}_2\text{-AlF}_3$ (NCAL), dopada com Dy_2O_3 , foram caracterizadas por técnicas ópticas, visando sua aplicabilidade dosimétrica. A espectroscopia de absorção UV-Vis permitiu identificar transições eletrônicas e a presença de uma lacuna de níveis de energia na região visível, onde ocorre fotoluminescência e possível armadilhamento de elétrons, reforçando seu potencial luminescente. A fotoluminescência (PL), realizada com variação de temperatura, mostrou estabilidade nos comprimentos de onda de emissão e indicou transferência de energia entre bandas, especialmente em temperaturas elevadas. A espectroscopia de tempo de vida de luminescência (TV) foi empregada para medir a permanência dos elétrons em estados excitados, e os resultados mostraram que a irradiação não alterou significativamente a estrutura da matriz. Por fim, a termoluminescência (TL) foi utilizada para determinar a resposta dosimétrica da matriz, onde a amostra tratada termicamente por duas horas demonstrou o pico TL mais estável e linearidade de resposta favorável entre 1 e 9Gy, sugerindo ser adequada para aplicações dosimétricas. Os achados destacam a viabilidade da matriz NCAL dopada com disprósio como material promissor para dosímetros, especialmente os que possuem tratamento térmico de 1h, 2h e 10h com estabilidade estrutural e propriedades luminescentes robustas.

Palavras-Chave: Disprósio, Matriz vítrea, Formação cristalina, Óptica, Termoluminescência, Dosimetria.

ABSTRACT

Dosimeters are critical devices for radiological safety in diverse environments, and rare-earth-doped materials, such as dysprosium (Dy), have shown promising potential due to their optical and luminescent properties. This study investigates six Dy₂O₃-doped NaPO₃-CaF₂-AlF₃ (NCAL) fluorophosphate glass matrices subjected to different thermal treatment times (1, 2, 3, 6, 10, and 20 hours) to evaluate their dosimetric applicability. Optical characterization techniques revealed key insights into the material's behavior. UV-Vis absorption spectroscopy identified electronic transitions and an energy bandgap in the visible region, linked to photoluminescence (PL) and electron trapping, which confirmed the material's luminescent potential. Temperature-dependent PL analysis demonstrated stable emission wavelengths and energy transfer between bands at elevated temperatures. Luminescence lifetime spectroscopy indicated that irradiation did not significantly alter the glass matrix structure, suggesting robustness under radiation exposure. Thermoluminescence (TL) dosimetry highlighted the sample treated for 2 hours as the most stable, exhibiting a linear dose-response between 1 and 9 Gy, favorable for practical applications. Additionally, samples with 1h, 2h, and 10h thermal treatments showed enhanced structural stability and luminescent properties. These findings underscore the viability of Dy-doped NCAL glass matrices, particularly those with optimized thermal processing, as robust materials for dosimeters. The study provides a foundation for further exploration of rare-earth-doped glasses in precision dosimetry and radiation detection technologies.

Keywords: Dysprosium, Glass matrix, Crystalline formation, Optics, Thermoluminescence, Dosimetry.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço ao meu orientador, Acácio A. de Castro Andrade, pela dedicação, paciência e orientação ao longo deste processo. Sua expertise, incentivo e apoio foram fundamentais para o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos membros da banca examinadora, Gustavo Foresto Brito de Almeida, José Carlos da Silva Filho, pela disponibilidade e pelas valiosas contribuições durante a avaliação deste trabalho.

Aos professores contribuintes: Danilo Manzani, pela elaboração, estudo de sua composição e envio das amostras, contribuindo para a execução do projeto como um todo; Ana Paula Perini e Lucio Pereira Neves, pelo auxílio com as medidas dosimétricas, permitindo o estudo aprofundado das amostras e Betzabel Noemi Silva, do Instituto de Física da USP, pela realização das medidas dosimétricas utilizadas no trabalho.

À CAPES, CNPq e FAPEMIG, pelo apoio financeiro que permitiu a realização desta pesquisa.

A meus pais, Antônio Sergio da Silva e Maria Selma de Oliveira Silva, pelo amor incondicional, incentivo e compreensão durante todos os momentos de dedicação aos estudos. Sem vocês jamais estaria onde cheguei, são minha base e minha maior inspiração.

Aos meus amigos e colegas de curso, pelo companheirismo, pelas trocas de experiências e pelo apoio emocional durante os momentos desafiadores. Vocês tornaram essa jornada mais leve e significativa.

Por fim, agradeço a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho. Cada palavra, sugestão e gesto de apoio foram peças fundamentais para a conclusão desta etapa da minha vida acadêmica.

Muito obrigado a todos!

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Filme dosimétrico indicando a posição dos detectores e dos filtros metálicos no porta-filme ⁷	12
Figura 2 - Contador de Geiger-Müller ⁹	13
Figura 3 - Uma rede idealizada de um cristal iônico do tipo AB (a). Defeitos causado pela substituição de um íon A^+ por uma impureza X^{2+} (b).	15
Figura 4 – Processo de armadilhamento do elétron e do buraco nos estados metaestáveis (a). Excitação do elétron, levando a se recombinar com o buraco (b).	16
Figura 5 – Resposta TL em função da dose absorvida no ar para diferentes energias de radiação X para três materiais termoluminescentes. ²⁶	21
Figura 6 – Imagem ilustrativa da estrutura atômica dos íons TR.....	24
Figura 7 – Diagrama de níveis de energia de absorção e emissão do disprósio.....	26
Figura 8 – Amostras experimentais utilizadas NCAL em diferentes tempos de tratamento térmico.....	28
Figura 9 - Modelo de absorção simples, representando a absorção de um fóton com energia $E_2 - E_1$	32
Figura 10 – Representação da Fotoluminescência	33
Figura 11 – Montagem experimental da fotoluminescência em relação à temperatura	34
Figura 12 – Montagem experimental medida de tempo de vida em relação à temperatura	36
Figura 13 – Leitora TL Harshaw, modelo 4500 ⁶⁵	39
Figura 14 – Espectro de Absorção no intervalo de 300 a 1400 nm para amostras não expostas à radiação em função do tempo de tratamento térmico.	41
Figura 15 – Espectro de Absorção para as amostras 1h (a), 2h (b), 3h (c), 6h (d), 10h (e), 20h, (f) irradiadas com 0 Gy, 1 Gy e 4 Gy no intervalo de 300 a 500 nm.	42
Figura 17 – Gráfico das absorbâncias das amostras sem irradiação através do método de Tauc –Transição direta (a) e indireta (b).....	45
Figura 18 – Espectros de Fotoluminescência das matrizes NCAL 1h (a), 2h (b), 3h (c), 6h (d), 10h (e), 20h (f) sem irradiação.....	47
Figura 19 – Área integrada do pico de luminescência em 574 nm em função da temperatura	49

Figura 20 – Espectro PL da amostra 6h 0Gy indicando o surgimento de fracas emissões conforme o aumento de temperatura.	50
Figura 21 – Intensidade dos picos de emissão da matriz NCAL_3h 0Gy, obtidas com o monocromador com variação de temperatura de 298 K a 573 K.	51
Figura 22 - Tempo de vida da amostra NCAL 1h, sem irradiação 0 Gy (a) e irradiada com 4 Gy (c), curvas em monolog (b) e (d) respectivos à cada amostra.	52
Figura 23 – Tempo de Vida das amostras sem exposição à radiação em função da temperatura de 77 a 480 K.....	54
Figura 24 – Tempo de Vida das amostras de 1h (a), 2h (b), 3h (c), 6h (d), 10h (e), 20h (f) irradiadas com 0 Gy, 1 Gy e 4 Gy em função da temperatura.....	55
Figura 25 – Tempo de vida comparativo entre 77 K e 300 K para todas as amostras irradiadas e não irradiadas.	56
Figura 26 – Resposta TL para dose de 1 Gy normalizado em relação à massa do material.	57
Figura 27 – Tempo de tratamento térmico por temperatura do pico TL para doses de 1 Gy	58
Figura 28 – Emissão TL e pontos de linearidade da resposta por dose – Amostra NCAL_1h	59
Figura 29 – Emissão TL e pontos de linearidade da resposta por dose – Amostra NCAL_2h	59
Figura 30 – Emissão TL e pontos de linearidade da resposta por dose – Amostra NCAL_3h	60
Figura 31 – Emissão TL e pontos de linearidade da resposta por dose – Amostra NCAL_6h	60
Figura 32 – Emissão TL e pontos de linearidade da resposta por dose – Amostra NCAL_10h	60
Figura 33 – Emissão TL e pontos de linearidade da resposta por dose – Amostra NCAL_20h	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Configurações eletrônicas no estado fundamental e para o estado de oxidação TR^{3+} dos elementos terras-raras. ³⁰	23
Tabela 2 – Valores do λ e do $\Delta\lambda$ para as amostras em função da exposição.	43
Tabela 3 – Valores do <i>bandgap</i> direta e indireta das matrizes vítreas dopadas com disprósio	46
Tabela 4 – Comparação dos valores dos ajustes e do TV médio entre as amostras 0 Gy e 4 Gy	53
Tabela 5 – Tratamento térmico por temperatura do pico TL	58

SUMÁRIO

RESUMO	4
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS	9
SUMÁRIO	10
1. INTRODUÇÃO.....	11
2. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS.....	19
2.1. Detectores de radiação e dosimetria termoluminescente.....	19
2.2. Terras-Raras.....	22
2.3. Matriz vítrea dopada com disprosio	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1. Espectroscopia de Absorção UV-Vis	29
3.2. Fotoluminescência (PL).....	32
3.3. Tempo de Vida de Luminescência (TV).....	35
3.4. Termoluminescência (TL)	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1. Espectroscopia de Absorção UV-Vis	41
4.2. Fotoluminescência (PL).....	46
4.3. Tempo de Vida de Luminescência (TV).....	51
4.4. Termoluminescência (TL)	56
5. CONCLUSÃO.....	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64

1. INTRODUÇÃO

A radiação ionizante pode ser gerada de diversas formas, naturalmente através do decaimento do núcleo de átomos instáveis, fissão, fusão nuclear e cargas aceleradas. A forma mais comum de emissão de radiação vem do decaimento nuclear, descrito por um processo espontâneo, onde o átomo decai em outros elementos, emitindo a sua energia em forma de radiação, que por sua vez, é uma forma de energia que tem a capacidade de remover elétrons de átomos, tornando-os íons. Esse processo ocorre quando a radiação interage com a matéria, transferindo energia para os átomos. Existem diferentes tipos de radiação ionizante, incluindo raios-X, raios gama, radiação alfa e radiação beta. Cada tipo tem suas próprias características, energia associada e aplicabilidades médicas, energéticas e industriais^{1,2}.

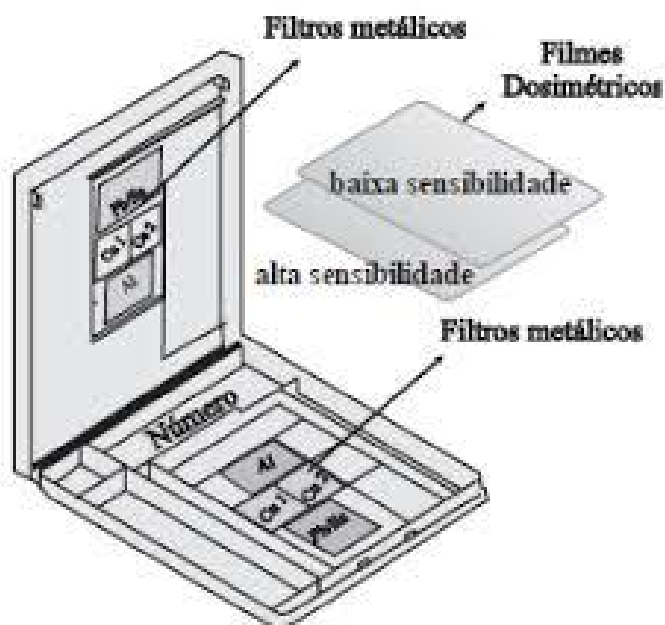
Podemos tratar a radiação ionizante como uma onda eletromagnética ou partícula, que transporta valores de energia elevados, variando do ultravioleta, aproximadamente 10 eV até raios gama, de vários MeV^{3,4}. Ao entrar em contato com um átomo ou molécula, ela arranca seus elétrons, ionizando a estrutura atômica do material biológico. Esse processo desencadeia reações químicas e biológicas, levando ao rompimento das ligações moleculares e à formação de radicais livres. Os radicais livres e íons formados pela radiação, são espécies bastante reativas e, portanto, passam a se ligar com moléculas vitais do corpo humano, tais como proteínas, enzimas, DNA, RNA. Por fim, acontecem as alterações morfológicas e funcionais na célula e os seus efeitos podem ser clinicamente observados⁵.

Essa forma de radiação possui uma ampla gama de aplicações, sendo as mais comuns na área médica⁶. Contudo os trabalhadores responsáveis pelo manuseio dos equipamentos devem estar munidos com equipamentos de segurança radiológica, como dosímetros. Dosímetros são equipamentos que visam preservar a saúde de trabalhadores e minimizar os riscos derivados do uso de radiações ionizantes. Esses dispositivos são montados, estruturados e configurados para serem detectores de radiação, principalmente utilizados na dosimetria pessoal^{6,7}.

Dentre os principais dispositivos detectores de radiação, temos os detectores de emulsões fotográficas, que são normalmente constituídos de cristais de haletos de prata (normalmente brometo), dispersos em uma matriz de gelatina. A leitura é feita a partir do

cálculo da quantidade de metal remanescente após o processo de revelação, essa quantidade está relacionada com a radiação incidente sobre o material.

Figura 1 - Filme dosimétrico indicando a posição dos detectores e dos filtros metálicos no porta-filme⁷.



Fonte: (TAUHATA et al., 2013).

Detectores termoluminescentes, normalmente constituído por materiais cristalinos dielétricos contendo ativadores, compostos esses que criam imperfeições na rede cristalina⁸. Sua leitura é feita a partir do aquecimento do material, onde os elétrons são desarmadilhados de estados metaestáveis em sua estrutura e sua luminescência se apresenta normalmente na faixa do visível.

Detectores a gás, como por exemplo Contador de Geiger (figura 2) são tipos de detectores mais utilizados e difundidos, sendo esses utilizados desde os primeiros experimentos com radiação ionizante. A radiação interage com o gás no dispositivo, provocando ionização dos seus átomos, formando-se pares de elétron-íon. A sua leitura é feita a partir da coleta dos elétrons e dos íons formados, através de eletrodos, servindo como medida da radiação incidente no detector⁴.

Figura 2 - Contador de Geiger-Müller⁹



Fonte: (Ribeiro, D., 2014)

Quando se trata de detectores de radiação, os dosímetros são grupos muito eficientes, medindo a dose de radiação ionizante absorvida por um indivíduo durante o tempo de exposição. Essa radiação pode ser quantificada de diversas formas, como através das grandezas dosimétricas: Exposição, Kerma e Dose absorvida.

A exposição, grandeza mais usada e difundida na radioproteção, expressa em ($C \cdot kg^{-1}$), representa o quociente entre o valor absoluto da carga total de íons em um dado sinal em uma quantidade de massa em uma câmara de ionização. Normalmente essas medidas são utilizadas para radiação gama ou raio-X e descrito pela unidade especial Roetgen (R)^{5,7,10}

$$1R = 2,58 \cdot 10^{-4} C \cdot kg^{-1}$$

A dose absorvida está relacionada com a quantidade de energia transferida para o material, sendo expresso no SI por ($J \cdot kg^{-1}$) e convertida diretamente para Gray (Gy), tendo relação com a unidade antiga rad (*radiation absorbed dose*), sendo $1 Gy = 100 rad$. A dose absorvida D é dada pelo quociente de $d\bar{\epsilon}$, energia média depositada pela radiação no ponto P de interesse, num meio de massa dm .^{7,10}

$$D = \frac{d\bar{\epsilon}}{dm} \quad (1)$$

A grandeza kerma, utilizada especialmente na radioterapia, está relacionada com a somatória de todas as energias cinéticas iniciais das partículas carregadas dE_{tr} , quando liberadas por partículas neutras ou fótons, incidentes em um material de massa dm . O

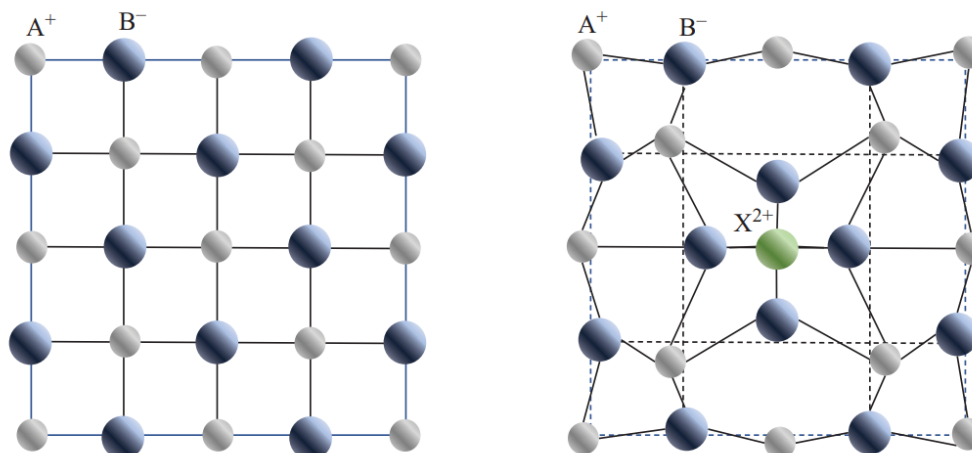
kerma é medido em Grays (Gy) e a diferença entre kerma e dose absorvida, é que a dose absorvida depende da energia média absorvida na região de interação (local) e o *kerma* depende da energia total transferida ao material.^{7,10}

$$D = \frac{dE_{tr}}{dm} \quad (2)$$

O tipo de leitura dosimétrica depende diretamente da matriz e da construção do material, como por exemplo filmes dosimétricos, que são dispostos em formatos de filmes finos⁷, e detectores à gás, que normalmente utilizam um gás que será ionizado pela presença da radiação para ser realizado sua leitura. Outro material dosimétrico amplamente utilizado são os dosímetros termoluminescentes (TLDs). Os TLDs constituem uma alternativa amplamente utilizada na dosimetria, devido a seu tamanho menor, fácil manuseio, leituras mais rápidas e custo-benefício¹¹, sendo geralmente compostos por cristais de fluoreto de lítio ou fluoreto de cálcio e óxido de zinco. Esses dispositivos possuem a capacidade de armazenar energia recebida da radiação ionizante em suas camadas eletrônicas, promovendo os elétrons para bandas, onde permanecem armadilhados em estados metaestáveis.

Os estados metaestáveis nas bandas proibidas presentes em dosímetros termoluminescentes são formados de diversas formas, primeiro deve-se considerar um modelo teórico ideal de material isolante ou semicondutor composta por uma rede cristalina infinita. Adicionando neste modelo, outros tipos de materiais, de estruturas variadas, sejam elas cristalinas ou materiais amorfos, formam-se pontos de defeitos estruturais os quais podem ser classificados em quatro categorias principais. Destacam-se as vacâncias, caracterizadas pela ausência de átomos hospedeiros em sítios cristalográficos específicos; os defeitos intersticiais, nos quais átomos do material hospedeiro ocupam posições intersticiais fora da rede cristalina; os defeitos anti-sítio, que envolvem a substituição de átomos de elementos originais (como *A* ou *B*) por átomos de um elemento distinto *X* em sítios regulares da rede (Figura 3); e as impurezas intersticiais, nas quais átomos de elementos externos se alojam em regiões intersticiais da estrutura¹²⁻

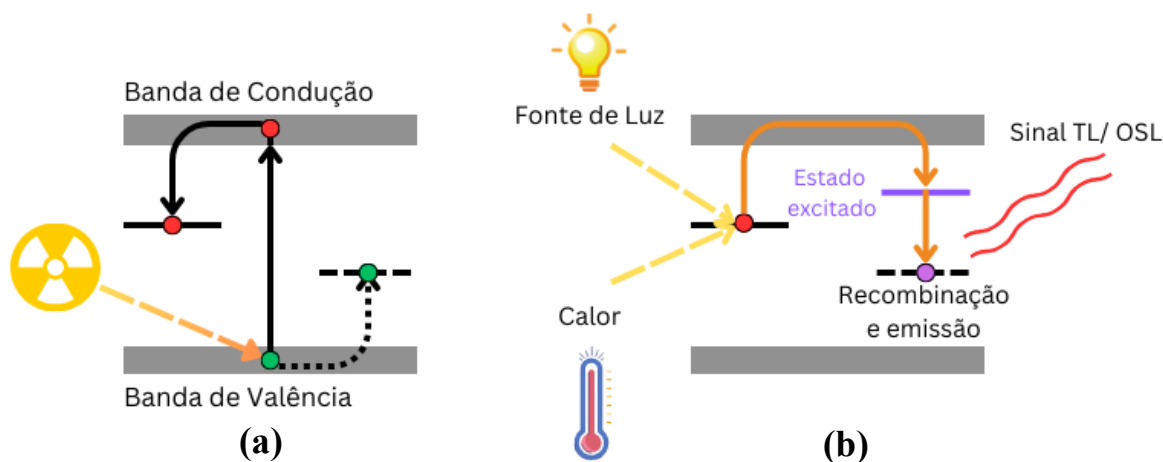
Figura 3 - Uma rede idealizada de um cristal iônico do tipo AB (a). Defeitos causados pela substituição de um íon A^+ por uma impureza X^{2+} (b).



Fonte: (McKeever S. W. S., 2022)

A presença do íon X^{2+} causa repulsão nos íons A^+ e atração no B^- , levando a uma distorção que se propaga na região próxima ao defeito. Nos casos onde adicionam certos compostos, por exemplo terras-raras na matriz, os elétrons localizados em sítios defeituosos, podem atingir energias que são maiores do que as energias da banda de valência, mas menores do que as energias da banda de condução, criando assim estados metaestáveis, onde as cargas são armazenadas¹²⁻¹⁴. Com isso, excitando-se certos materiais que possuem estados de armadilha (a depender da radiação e dos níveis de energia do material), forma-se uma concentração de elétrons e buracos livres. Os elétrons se deslocam na banda de condução, até serem presos nestes estados metaestáveis, enquanto que os buracos deslocam na banda de valência até serem presos nos estados metaestáveis do buraco, sendo estes os centros de recombinação. Uma vez nesses estados, qualquer alteração em sua energia de forma, térmica (TL) ou ópticamente estimulada (OSL), leva o elétron a desprender deste estado e novamente se recombinar com o buraco no centro de recombinação, emitindo energia em forma de fótons como descrito na figura 4.¹²⁻¹⁵

Figura 4 – Processo de armadilhamento do elétron e do buraco nos estados metaestáveis (a). Excitação do elétron, levando a se recombinar com o buraco (b).



A leitura dos TLDs ocorre por meio do aquecimento do material termoluminescente, o que provoca a liberação dos elétrons das armadilhas, como representado na figura 4, onde se deslocam para a camada de condução e recombinam com os buracos, após esse processo o elétron retorna ao estado fundamental. Durante esse processo, os elétrons emitem fótons cuja energia é equivalente àquela absorvida durante a exposição à radiação, permitindo a quantificação da dose absorvida. Ao realizar a leitura termoluminescente (TL), os elétrons armadilhados são completamente liberados, resultando na perda das informações dosimétricas associadas à exposição anterior. Assim, para novas medições, torna-se necessária a calibração do dispositivo, o que garante uma resposta precisa às futuras exposições.¹⁶

Os TLDs apresentam vantagens significativas, como o pequeno tamanho, a capacidade de realizar medições pontuais, o baixo custo dos materiais utilizados, a disponibilidade em diferentes formatos e a ausência de necessidade de cabos para operação. No entanto, algumas limitações devem ser consideradas, incluindo a perda irreversível do sinal após a leitura, a exigência de calibrações constantes e o fato de que tanto o processo de calibração quanto o de leitura podem ser demorados e demanda o aquecimento da amostra e possível mudança estrutural da amostra.¹⁷

Atualmente, a utilização de dosímetros constituídos por sólidos com estrutura cristalina tem se tornado uma opção viável para o estudo das propriedades dosimétricas termoluminescentes, e de luminescência ópticamente estimulada. Em várias situações, o mesmo material pode ser utilizado tanto como um dosímetro de luminescência

ópticamente estimulada (OSL) quanto como um dosímetro termoluminescente¹⁶. A diferença entre as duas análises está relacionada com o método utilizado para desarmadilhar os elétrons, sendo para o OSL, utilizado fontes de luz constante de LED ou laser, de comprimentos de onda adequados para o material. A informação dosimétrica é liberada através da emissão de luminescência quando irradiado pela fonte de luz. A intensidade de luminescência é equivalente à dose absorvida de radiação pelo material, e se realizado uma calibração adequada, pode ser utilizada como um dosímetro.¹⁸ A sua vantagem em relação à TL refere-se a sua alta sensibilidade, baixo custo e a possibilidade de uma maior quantidades de releitura para uma única calibração.¹⁹

Na dosimetria atual é bastante comum utilizar óxido de alumínio, devido à sua boa resposta à TL. A principal vantagem do uso deste composto está relacionada à disposição das armadilhas eletrônicas nas estruturas de bandas do material, de forma que, armazenam a informação dosimétrica por um longo período, sem perda significativa do sinal, proporcionada pelo bom distanciamento entre as bandas de emissão e estimulação óptica.¹⁹

Diante disso utiliza-se de diversas técnicas de caracterização ópticas para determinar as propriedades ópticas e estruturais, especialmente em matrizes vítreas, em específico, vitrocerâmicas produzidas a partir de vidros fluorofosfatos, materiais que apresentam características interessantes para aplicações em dosímetros. Isso ocorre porque essa classe de vidro resulta da combinação de precursores de vidros fosfatos e fluoretos, adquirindo assim certas propriedades dos vidros fosfatos, como baixas temperaturas de transição vítrea e fusão, além de ampla transparência do UV ao infravermelho. Por outro lado, as propriedades herdadas dos vidros fluoretos incluem baixa energia de fônon, maior estabilidade química e estrutural, baixa higroscopicidade e baixos índices de refração, garantindo maior resistência as mudanças ambientais e a exposição à radiação. Além disso, ambos possuem alta solubilidade de íons de terras-raras²⁰.

Objetiva-se com este trabalho estudar e caracterizar a matriz (60%)NaPO₃-(30%)CaF₂-(10%)AlF₃ (NCAL), dopadas com óxido de disprósio (0,3%)Dy₂O₃ buscando aplicabilidades dosimétricas. Utilizamos técnicas ópticas e dosimétricas para investigar possíveis mudanças na sua luminescência e conseqüentemente se há mudança em sua estrutura, assim como sua possível aplicabilidade na segurança radiológica. Para tanto foi

utilizado: espectroscopia de absorção (Abs), fotoluminescência estimulada (PL) e tempo de vida de luminescência (TV), observando se há possíveis mudanças com a irradiação por raios gamas. E por fim, termoluminescência (TL).

2. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

2.1. Detectores de radiação e dosimetria termoluminescente

Detectores de radiação são dispositivos capazes de indicar a presença de radiação em um ambiente. A detecção ocorre por meio de diversos processos distintos, como a geração de cargas elétricas, produção de luz, sensibilização de películas fotográficas, criação de defeitos estruturais no material, geração de calor e alterações em processos químicos dinâmicos^{15,21}. Para uma captação eficiente da radiação, é necessário que exista uma proporcionalidade entre a radiação captada e o sinal emitido, garantindo assim uma base de ajuste relativa para as medições^{2,22}.

Um detector de radiação eficaz deve possuir certas propriedades para assegurar a precisão e confiabilidade das medições, tais como, repetibilidade, capacidade de gerar resultados próximos e concordantes sob as mesmas condições; reprodutibilidade, capacidade de obter resultados consistentes mesmo em condições diferentes de operação; estabilidade, manutenção de características como qualidade e resistência ao longo do tempo de uso; exatidão, os resultados das medições devem estar alinhados com o valor de referência adotado pelo equipamento; precisão, grau de concordância entre os resultados obtidos em diversas medições, indicado pelo desvio padrão; sensibilidade, o equipamento deve ser capaz de responder de forma sensível e equivalente a variações na radiação recebida; eficiência, relação entre o número de sinais registrados pelo número de radiações incidentes no detector^{5,7,10}.

A escolha dos detectores é realizada com base em diversos fatores, incluindo a especialidade de cada dispositivo na detecção de diferentes tipos de radiação, o intervalo de dose de interesse e os requisitos de precisão, exatidão, resolução e sensibilidade adequados necessários para determinada medição. Esses fatores são essenciais na seleção do detector adequado, uma vez que cada equipamento possui incertezas distintas em suas medições e pode ser direcionado a diferentes tipos de proteção¹⁴. Entre as principais categorias, incluem-se detectores passivos, ativos, de resposta instantânea e detectores de radiação acumulada, entre outros².

Dosímetros, especificamente os termoluminescentes, são considerados dispositivos de monitoramento de radiação, nos quais o resultado da medição é obtido pela técnica de termoluminescência. Esses dosímetros são projetados e adaptados para

finalidades específicas, e devem apresentar resposta linear em um amplo intervalo de doses, baixa dependência da resposta em relação à energia dos fótons, alta sensibilidade, estabilidade de resposta sob diferentes condições climáticas, reprodutibilidade nos resultados e curva de emissão simples, de preferência com um único pico, que simboliza a presença de apenas um centro de recombinação, levando à maior facilidade de operação e interpretação da leitura.²³⁻²⁵

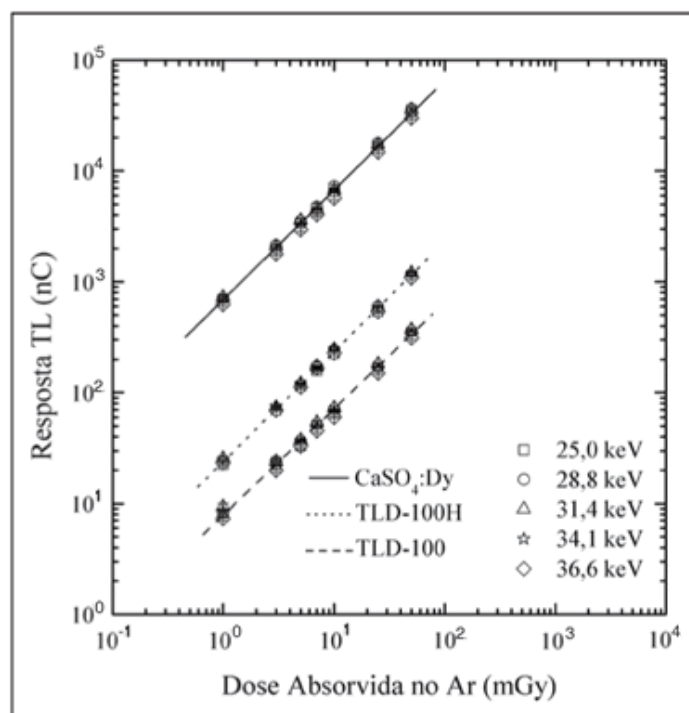
É raro encontrar dosímetros que atendam a todas essas características simultaneamente²³. Contudo, existem dosímetros formados pelos mais diversos materiais e que possuem qualidades promissoras para uso em segurança radiológica, como os dosímetros constituídos por estruturas cristalinas, que têm se mostrado promissores frente às antigas possibilidades, uma vez que, nos materiais isolantes cristalinos, a radiação ionizante leva a uma concentração de elétrons livres e buracos na rede cristalina (orbitais vazios em uma banda de energia) que podem ser capturados e presos por defeitos na rede, criando uma população de cargas presas e centros opticamente ativos. A luminescência pode ser estimulada quando uma dessas cargas presas é liberada pela absorção da energia apropriada de uma fonte térmica ou óptica (calor ou luz) e então se recombina com o seu par elétron-buraco, emitindo fótons com energia equivalente à energia obtida pela radiação que causa o armadilhamento deste elétron.¹³

A fotoluminescência estimulada por radiação ionizante pode ser observada em alguns meios que possuam centros opticamente ativos. Isso é alcançado ao excitar os centros opticamente ativos e através de estímulo térmico ou óptico, observar o retorno do elétron preso ao estado fundamental por emissão de fótons. Como a concentração de cargas presas e centros opticamente ativos aumenta com a duração da exposição ao campo de radiação, a luminescência fornece uma medida da quantidade de exposição à radiação ionizante.¹³ Além disso, as características espectrais das bandas de excitação e emissão fornecem uma "impressão digital" para identificação dos centros opticamente ativos. Processos semelhantes também podem ser observados em vidros, embora eles não possuam a periodicidade de longo alcance dos cristais. A ordem de curto e médio alcance permite a aplicação do modelo de bandas, embora os níveis de energia possam ser distribuídos de forma contínua em vez de discretos.¹³

Pode-se avaliar o desempenho dosimétrico por meio de fatores como reprodutibilidade, linearidade, estabilidade e sensibilidade. A reprodutibilidade de um

dosímetro refere-se às flutuações na resposta característica do instrumento sob condições ambientais específicas e frente à natureza da radiação incidente. A reprodutibilidade pode ser estimada por meio de medidas repetidas em condições idênticas, descritas em termos do desvio padrão dessas medições. Para essa avaliação, utiliza-se diferentes normativas e regulamentos da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), onde define-se os riscos radiológicos, o tipo de radioproteção ou proteção radiológica, as responsabilidades dos trabalhadores no geral e dos indivíduos expostos, por exemplo o Artigo 52 do capítulo V na subseção III define que as doses anuais máximas, para o corpo inteiro de um indivíduo ocupacionalmente exposto é de no máximo 20 mGy. Portanto a faixa de uso e ajuste de reposta dos dosímetros depende do tipo de atividade radiológica, exposição e ambiente de trabalho.

Figura 5 – Resposta TL em função da dose absorvida no ar para diferentes energias de radiação X para três materiais termoluminescentes.²⁶



Fonte: (Oliveira, M. L. D., 2010)

A linearidade da resposta TL é definida como a relação linear entre a intensidade do sinal termoluminescente e a dose absorvida, muitas vezes esses valores são normalizados em relação a massa do material irradiado. Os pontos correspondentes à resposta TL (pico ou área) pela dose de radiação são representados graficamente como

podemos ver na figura 5, e realiza-se um ajuste linear para verificar o comportamento do sinal em relação à dose absorvida no material²⁷. Quanto menor o desvio do ajuste, melhor é a resposta do material. Entretanto, a maioria dos materiais termoluminescentes apresenta não linearidade para doses acima de determinado valor, o que depende da estrutura do dosímetro. A presença de supralinearidade ou sublinearidade não impede o uso dos TLDs (dosímetros termoluminescentes), mas exige correções e calibrações rigorosas para minimizar os erros nas medições^{23,28}.

A estabilidade dosimétrica refere-se à capacidade do material em manter as cargas aprisionadas sem liberação prematura antes da leitura, seja por influência do calor ambiente, exposição à luz ou outros fatores. Portanto, é essencial armazenar o material em condições adequadas, considerando as características específicas do material utilizado²⁸. A sensibilidade de uma medida TL corresponde à quantidade de luz emitida pela amostra em relação à dose absorvida, permitindo estabelecer a faixa de utilização do dosímetro. Além disso, a sensibilidade também abrange a variação da resposta do material e a autoirradiação²³.

Conhecendo o mecanismo de ação de um dosímetro, podemos aplicar técnicas espectroscópicas de absorção, luminescência estimulada, e de tempo de vida para adquirir informação sobre o mecanismo de luminescência, estrutura eletrônica, e energia de bandgap para determinar se o material pode ser um bom candidato a aplicação dosimétrica.

2.2. Terras-Raras

Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), os terras-raras são elementos que ocupam a série dos lantanídeos da tabela periódica, ou seja, os elementos Lantânio (La), Cério (Ce), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd), Promécio (Pm), Samário (Sm), Európio (Eu), Gadolínio (Gd), Térbio (Tb), Disprósio (Dy), Hólmio (Ho), Érbio (Er), Túlio (Tm), Itérbio (Yb) e Lutécio (Lu), além do Escândio (Sc) e Ítrio (Y). O nome “terras-raras” (TR) remetem à forma de se obter esse material, uma vez que seus compostos primeiramente foram isolados a partir de seus minerais, obtendo-se óxidos, e além do mais o termo “raras” está ligado à difícil forma de separação, purificação e identificação deste material. Os íons de terra-rara são encontrados em três

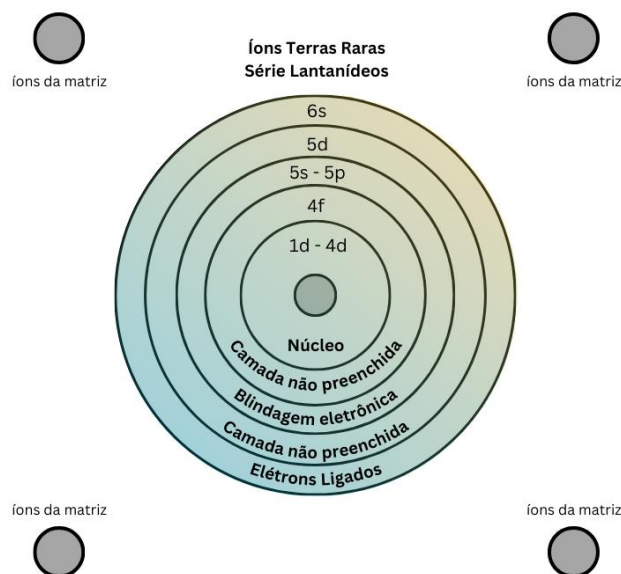
estados diferentes, estado trivalente (TR^{3+}), estados divalente (TR^{2+}) ou tetravalente (TR^{4+}), mesmo que esses íons sejam menos estáveis que os cátions trivalentes.²⁹

Tabela 1 – Configurações eletrônicas no estado fundamental e para o estado de oxidação TR^{3+} dos elementos terras-raras.³⁰

<i>Elemento</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Número atômico(Z)</i>	<i>Configuração eletrônica neutra</i>	<i>Configuração eletrônica de TR^{3+}</i>
<i>Lantânio</i>	La	57	$[Xe]6s^2 4f^0 5d^1$	$[Xe] 4f^0$
<i>Cério</i>	Ce	58	$[Xe]6s^2 4f^1 5d^1$	$[Xe] 4f^1$
<i>Praseodímio</i>	Pr	59	$[Xe]6s^2 4f^3$	$[Xe] 4f^2$
<i>Neodímio</i>	Nd	60	$[Xe]6s^2 4f^4$	$[Xe] 4f^3$
<i>Promécio</i>	Pm	61	$[Xe]6s^2 4f^5$	$[Xe] 4f^4$
<i>Samário</i>	Sm	62	$[Xe]6s^2 4f^6$	$[Xe] 4f^5$
<i>Európio</i>	Eu	63	$[Xe]6s^2 4f^7$	$[Xe] 4f^6$
<i>Gadolínio</i>	Gd	64	$[Xe]6s^2 4f^7 5d^1$	$[Xe] 4f^7$
<i>Térbio</i>	Tb	65	$[Xe]6s^2 4f^9$	$[Xe] 4f^8$
<i>Disprósio</i>	Dy	66	$[Xe]6s^2 4f^{10}$	$[Xe] 4f^9$
<i>Hólmio</i>	Ho	67	$[Xe]6s^2 4f^{11}$	$[Xe] 4f^{10}$
<i>Érbio</i>	Er	68	$[Xe]6s^2 4f^{12}$	$[Xe] 4f^{11}$
<i>Túlio</i>	Tu	69	$[Xe]6s^2 4f^{13}$	$[Xe] 4f^{12}$
<i>Ítérbio</i>	Yb	70	$[Xe]6s^2 4f^{14}$	$[Xe] 4f^{13}$
<i>Lutécio</i>	Lu	71	$[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^1$	$[Xe] 4f^{14}$

As propriedades químicas e físicas dos elementos lantanídeos são bastante parecidas devido à sua configuração eletrônica. Todos os átomos neutros compartilham a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável do nível 4f (exceto o lantânio) por ser energeticamente mais favorável. Para os íons trivalentes, observa-se mudança na configuração eletrônica, agora resumida em: $[Xe]4f^n$, onde n varia de 0 ao 14³¹.

Figura 6 – Imagem ilustrativa da estrutura atômica dos íons TR



Fonte: Adaptado (Filho, J. C., 2017)

Pode-se observar através da figura 6 que os orbitais $4f$ estão protegidos da matriz hospedeira, uma vez que, são blindados pelos elétrons das camadas externas $5s$ e $5p$, o que permite que os íons TR não sintam influência significativa do meio externo, apresentando linhas de emissão estreitas, contudo este efeito é reduzido com o aumento do número de elétrons na subcamada $4f$.^{31,32}

Desde o entendimento de suas propriedades e início de suas aplicações os TR se tornaram objetos de estudo de muitos cientistas. Os materiais dopados com esses íons apresentam excelentes propriedades tais como, comprimentos de onda de absorção e emissão relativamente insensíveis ao material hospedeiro, tempos de vida dos estados excitados longos, eficiências quânticas que tendem a ser altas e linhas de emissão que compreende do visível ao infravermelho próximo.³⁰ No geral, os TR possuem luminescência em diversos comprimentos de onda, sendo uma propriedade bastante explorada no desenvolvimento de novos materiais com diversas aplicabilidades em diversos setores tecnológicos da sociedade, como em células fotovoltaicas, baterias recarregáveis, células de combustível de óxido sólido, dosimetria e proteção radiológica^{31,33-40}.

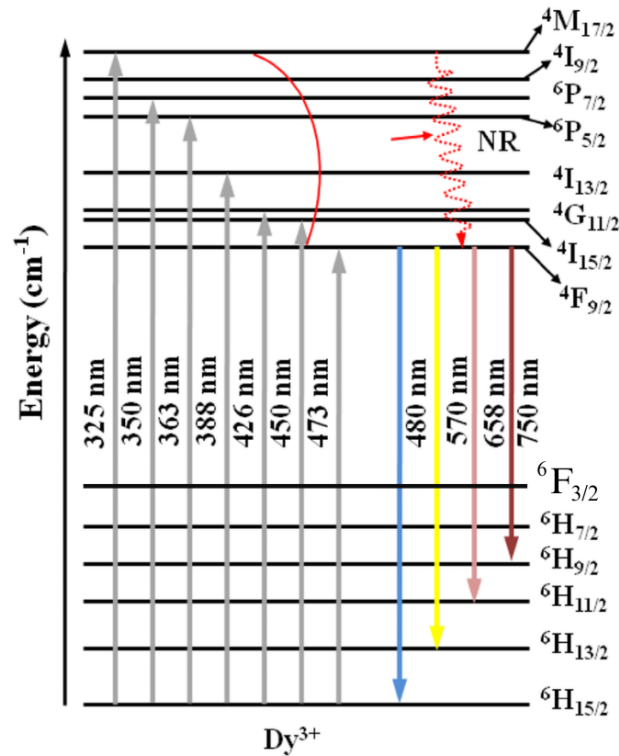
2.3. Matriz vítrea dopada com disprósio

Vidros de fosfato apresentam estabilidade e durabilidade química sob condições de baixa umidade atmosférica. A adição de fluoreto de alumínio (AlF_3) é necessária para aumentar a estabilidade do vidro, tornando-o adequado para aplicações como cintilador óptico⁷.

A principal dificuldade na utilização do vidro de fluorofosfato está na localização dos íons dopantes na estrutura da matriz. Os vidros, em geral, apresentam uma distribuição variada de defeitos estruturais, onde os íons se localizam, levando a um alargamento não uniforme das linhas de absorção e emissão da matriz. Portanto, torna-se necessário promover uma estrutura cristalina no material, na qual os íons de terras-raras possam ser incorporados de forma controlada, especialmente na fase cristalina proporcionado pelo fluoreto de cálcio, preservando a qualidade óptica da matriz e assegurando boas propriedades de absorção e emissão no espectro desejado⁷.

Dentre os materiais terras-raras, temos o disprósio, composto que apresenta aplicações relevantes na dosimetria, como no estudo de Ab Rasid et al. (2015) mostram que vidro de Litio-Borato dopado com Disprósio a 1% mostrou bom espectro de TL, com boa intensidade e pico único a uma temperatura ideal para aplicação⁴¹. Mhareb et al. (2015) também mostrou resultados semelhantes nos estudos utilizando vidros de magnésio-borato dopado com óxido de disprósio⁴². No estudo de Soliman e Hussein (2004) mostram que o disprósio possui boas qualidades como um material utilizado em dosimetria de altas energias⁴³. O disprósio apresenta luminescência no espectro visível em aproximadamente 573 nm (amarelo), representado pela transição eletrônica $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ com maior intensidade de emissão, quando irradiado por luz ultra-violeta⁴⁴⁻⁴⁶. Possui a configuração eletrônica neutra $[\text{Xe}]6s^24f^{10}$, número atômico 66 e seu estado de oxidação é dado por um íon trivalente Dy^{+3} . A aplicabilidade do disprósio é amplamente descrita na literatura, destacando-se seu uso em LEDs^{29,44,47} lasers de fibra operando no infravermelho médio⁴⁸ e na região do visível⁴⁹, além da sua já descrita aplicação na área da dosimetria. O espectro de absorção e emissão característico do disprósio está disposto na figura 7

Figura 7 – Diagrama de níveis de energia de absorção e emissão do disprósio.



Fonte: Adaptado (Cao et al. 2019)⁵⁰

Uma das principais vantagens da utilização do disprósio em matrizes está relacionada ao seu alto gap de energia, com faixa de emissão no espectro visível, como mostra a figura 7, entre os estados eletrônicos $4F_{9/2}$ e $6F_{3/2}$. Esses estados são caracterizados por uma ampla faixa energética não permitida aos elétrons, conhecida como banda proibida^{51,52}. Nesse intervalo energético, ocorre o processo de armadilhamento de elétrons e buracos⁵³, fundamental para os TLDs. Quando materiais dopados com disprósio são expostos à radiação ionizante, pares de elétrons e buracos são gerados e migram através do material até se recombinarem ou serem capturados em estados metaestáveis de energia localizados na banda proibida, os quais são denominados armadilhas⁵².

Este material vítreo destaca-se, portanto, por suas propriedades luminescentes e pela possibilidade de aplicação em tecnologias científicas avançadas. A combinação de fases vítreas e cristalinas permite que o vidro fluorofosfato dopado com Dy^{3+} funcione como um dosímetro e um cintilador óptico, possibilitando avanços em dispositivos de

detecção de radiação e em outras áreas de aplicação tecnológica onde a luminescência é fundamental.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo, foram utilizadas seis matrizes vítreas de fluorofosfato com a composição química (60%) NaPO_3 -(30%) CaF_2 -(10%) AlF_3 (NCAL), dopadas com óxido de disprósio (0,3%) Dy_2O_3 visando aplicações dosimétricas. Cada matriz passou por diferentes tempos de tratamento térmico a 500°C para a formação da estrutura cristalina interna, com tempos de tratamento distribuídos da seguinte forma: 1h, 2h, 3h, 6h, 10h e 20h, e diferentes opacidades como mostrado na figura 8. Os vidros de fosfato apresentam estabilidade e durabilidade química em ambientes de baixa umidade atmosférica. A adição de fluoreto de alumínio (AlF_3) e a precipitação de fluoreto de cálcio (CaF_2) com íons de disprósio (Dy^{3+}) são necessárias para aumentar a estabilidade do vidro, conferindo características adequadas para sua aplicação como cintilador óptico⁷.

Figura 8 – Amostras experimentais utilizadas NCAL em diferentes tempos de tratamento térmico



As amostras são materiais vitrocerâmicos, compostos por uma matriz vítrea contendo uma ou mais fases cristalinas, resultando em boas propriedades ópticas, térmicas e químicas. Esses materiais são obtidos por meio da cristalização controlada do vidro, que ocorre através de dois processos distintos: nucleação e crescimento de cristais. Em particular, as vitrocerâmicas produzidas a partir de vidros fluorofosfatos apresentam

características promissoras para aplicações em dosímetros, pois combinam propriedades específicas dos precursores de vidros fosfatos e fluoretos, como baixas temperaturas de transição vítrea e fusão, além de elevada transparência desde o ultravioleta até o infravermelho⁷.

3.1. Espectroscopia de Absorção UV-Vis

A luz apresenta comportamento dualístico, podendo ser descrita tanto pelo eletromagnetismo clássico quanto pela mecânica quântica. No eletromagnetismo clássico, a luz é interpretada como uma onda eletromagnética, mas, sob o ponto de vista da mecânica quântica, ela é composta por pacotes de energia, chamados fótons. Esses fótons possuem quantidades de energia discretas (valores múltiplos de números inteiros), que podem interagir diretamente com a estrutura eletrônica de um material. Essa interação permite que ocorram fenômenos como absorção, transmissão e luminescência, de acordo com a natureza do meio e as características dos fótons incidentes.

A absorção da luz ocorre quando os fótons transferem sua energia para os elétrons do material, promovendo-os a níveis de energia mais altos. Na transmissão, a luz atravessa o meio sem perda significativa de energia, enquanto, no caso da luminescência, parte da energia absorvida é reemitida pelo material em comprimentos de onda específicos. A adição de íons de disprósio (Dy^{3+}) neste estudo potencializa esses efeitos, uma vez que o Dy^{3+} é conhecido por emitir luz na região visível do espectro eletromagnético, em particular nas regiões azul ($\lambda \sim 484 \text{ nm}$), amarela ($\lambda \sim 575 \text{ nm}$) e vermelha ($\lambda \sim 660 \text{ nm}$). Isso resulta em transições eletrônicas características do disprósio, o que torna esses materiais interessantes para aplicações ópticas⁷.

Durante o processo de interação entre a luz e a matéria, diversos fenômenos podem ocorrer, incluindo reflexão, absorção, transmissão e espalhamento. Na realização de medidas de absorção óptica, o sinal detectado pelos sensores corresponde à luz transmitida através do material, contudo, fenômenos como reflexão e espalhamento ainda ocorrem. Nesse contexto, materiais mais opacos possuem um maior espalhamento e, portanto, transmitem menos luz, enquanto materiais mais transparentes transmitem maior quantidade de luz.

O fenômeno da absorção óptica pode ser compreendido a partir da interação entre fótons e elétrons nos níveis de energia do material. Especificamente, essa absorção ocorre quando fótons de um feixe, colidem com elétrons e transferem energia suficiente para promovê-los a níveis de energia mais altos.

Considerando a taxa de incidência dos fótons sobre o material ao longo de um intervalo de tempo, e levando em conta as populações de elétrons em seu estado fundamental de energia, é possível descrever matematicamente o processo de absorção por meio de uma equação de taxa. Essa equação relaciona a quantidade de fótons incidentes e a resposta do material, fornecendo um modelo quantitativo para a absorção óptica.:

$$\frac{dN_F}{dt} = -\sigma_{abs}cN_FN_1 \quad (3)$$

Onde N_F é o número de fótons por unidade de volume σ_{abs} é a seção de choque de absorção c é a velocidade da luz e N_1 a população de átomos nos níveis de energia 1.

Através desta, podemos deduzir também a equação de Beer-Lambert, que nos possibilita obter a intensidade de luz absorvida e o coeficiente de absorção do material, essa equação também é importante para a obtenção do gráfico de Tauc e do gap de energia.

Considerando que a Intensidade I varia com o tempo e posição, além de ser diretamente proporcional ao número de Fótons ($I_{(z,t)} \propto N_F$) que incidem ou transmitem pela amostra, podemos escrever, primeiramente a derivada da intensidade em relação ao tempo, e depois aplicar a propriedade “regra da cadeia”:

$$\frac{dI}{dt} = -\sigma_{abs}cIN_1 \quad (4)$$

$$\frac{dI}{dt} = \frac{dI}{dz} * \frac{dz}{dt} \quad (5)$$

Como se trata de intensidade luminosa, a diferenciação da distância pelo tempo nos dá a constante c , e aplicando a propriedade (5) na equação (4) temos:

$$\frac{dI}{dz} = -\sigma_{abs}IN_1 \quad (6)$$

Considerando que a quantidade de fótons é baixa em relação aos átomos no estado de energia N_1 , podemos aproximar $\sigma_{abs}N_1$ a uma constante β_{abs} , chamada de coeficiente de absorção. Realizando a Integração, considerando a intensidade do feixe antes e após a “amostra”, afim de encontrar uma função da intensidade absorvida ao longo do caminho z (espessura do material) óptico percorrido pelo feixe, temos:⁵⁴

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_0^z -\beta_{abs} dz \quad (7)$$

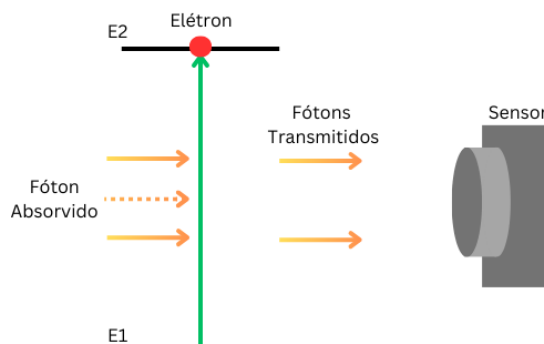
Obtemos então a Lei de Beer-Lambert:

$$I_{(z)} = I_0 e^{-\beta z} \quad (8)$$

Determinar o coeficiente de absorção nos permite afirmar sobre a capacidade de absorção, espalhamento e informações estruturais do material, como os níveis eletrônicos de absorção, gap de energia, largura, composição estrutural, concentração de soluções, dentre outras aplicabilidades.

Na técnica de absorção utiliza-se um espectrofotômetro que visa obter os espectros de absorção do composto, utilizando-se a esfera integradora é possível obter os espectros dentro de um intervalo de 300 nm a 1400 nm. Dentro da estrutura atômica, a absorção ocorre quando um fóton com energia equivalente à diferença de energia ($E_2 - E_1$) entre dois níveis eletrônicos do átomo ou molécula é absorvido representado na figura 9. Esse processo promove o elétron do estado de menor energia (E_1) para um estado de maior energia (E_2), caracterizando assim a absorção do material em comprimentos de onda específicos. Essa relação entre a energia do fóton e os níveis eletrônicos permite a identificação e o estudo detalhado do composto analisado⁵⁵.

Figura 9 - Modelo de absorção simples, representando a absorção de um fóton com energia $E_2 - E_1$



Essa técnica é de primordial importância para a escolha dos comprimentos de ondas dos lasers utilizados sobre as amostras na fotoluminescência e na medida de tempo de vida. Para que o resultado dessa medida seja mais preciso, é crucial que as amostras sejam polidas, translúcidas e possuam superfícies paralelas direcionadas na incidência da luz (amostras sólidas).

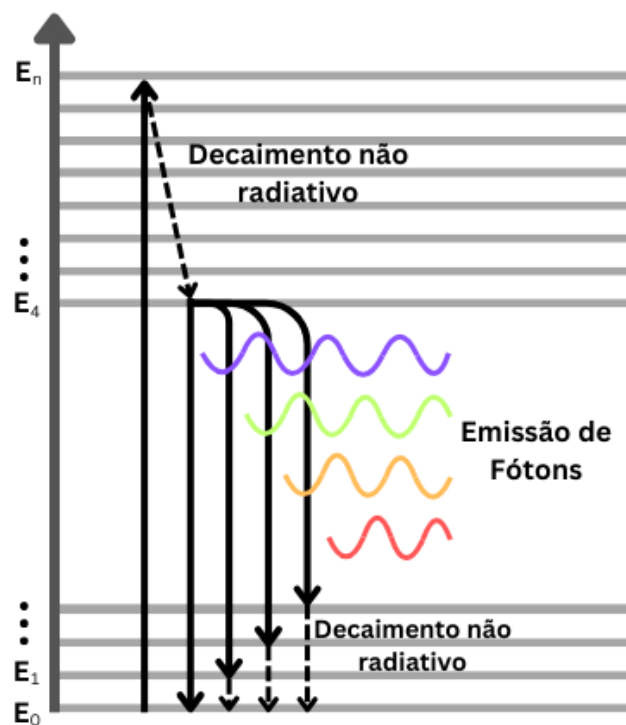
3.2. Fotoluminescência (PL)

A emissão de luz resultante da excitação dos níveis eletrônicos dos átomos, é chamada de luminescência, e quando essa excitação é causada pela absorção de fótons, é chamada de fotoluminescência (PL). Na PL inclui-se a fluorescência com tempos de vida de 0.1 a 10 nanossegundos e a fosforescência de 1 milissegundo a 10 segundos.

Quando um material é excitado por um fóton que possui a energia correspondente a diferença de energia entre dois estados, E_1 e E_2 do material, acontece a transição eletrônica para o nível excitado correspondente ao comprimento de onda característico no nível energético. O elétron na camada excitada pode decair espontaneamente ou através de algum estímulo térmico ou óptico. Geralmente o decaimento estimulado (ou emissão estimulada) acontece devido à existência de estados armadilhados no material, gerados por defeitos na rede. Entretanto o decaimento espontâneo (quando o elétron possui energia suficiente para decair) pode decair radiativamente, através de fótons com energia característica da banda de menor energia, ou não radiativamente, emitindo fônons na estrutura atômica.

Conforme ilustrado na figura 10, cada emissão de fóton está associada a uma energia específica, determinada pela diferença entre os níveis eletrônicos de decaimento radiativo, como no caso do decaimento de um elétron do nível inicial E_4 para níveis finais E_0 a E_3 . Quando os níveis eletrônicos estão muito próximos entre si, ocorrem diversos decaimentos eletrônicos de baixa energia, conhecidos como decaimentos não radiativos. Esses decaimentos resultam na geração de fônons na rede cristalina, representando a dissipação de energia na forma de vibrações da rede. A análise do espectro de fotoluminescência (PL), em combinação com diferentes técnicas, permite obter informações valiosas sobre as propriedades ópticas do material, incluindo a influência da composição de elementos na matriz sobre sua luminescência, os valores de *band gap*, a presença de defeitos estruturais e a qualidade óptica do meio.

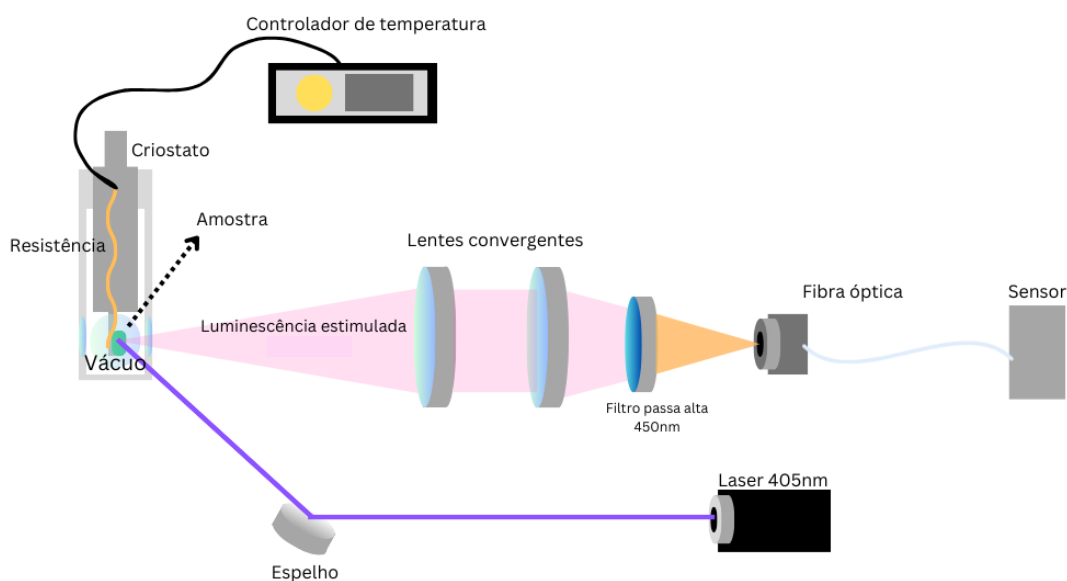
Figura 10 – Representação da Fotoluminescência



Os elétrons também podem cair de diferentes níveis de energia, a depender da composição, estrutura atômica e eletrônica do meio. Podemos verificar se a luminescência vem do mesmo nível ou de diferentes níveis através da avaliação do tempo de vida de luminescência, uma vez que esse tempo é dependente do nível excitado.

As medidas de fotoluminescência (PL) foram realizadas utilizando uma montagem experimental aberta, representada na figura 11, a qual permite o ajuste dos componentes ópticos, tais como espelhos, lentes, posicionamento do laser e da amostra, de modo a otimizar as condições para a execução do experimento. O material é inserido em um criostato, onde sua temperatura é controlada entre 77 K e 480 K por meio de um controlador de temperatura, com o auxílio de uma bomba de vácuo. Essa mudança de temperatura será mostrada através do espectro de fotoluminescência da amostra, na qual, os fótons emitidos pela matriz excitada pelo laser são capturados por uma fibra ótica e direcionado ao sensor. Com isso podemos determinar o comportamento do material em decorrência da temperatura através espectro de emissão da amostra.

Figura 11 – Montagem experimental da fotoluminescência em relação à temperatura



Durante experimentos de fotoluminescência (PL), é fundamental monitorar regularmente a potência do laser, pois flutuações nessa potência afetam diretamente a intensidade da luminescência registrada. Para garantir a confiabilidade dos dados e possibilitar uma análise precisa da variação do espectro em função de parâmetros como a temperatura, é necessária a normalização dos espectros em relação ao tempo de integração (tempo de captação do sinal) e à potência do laser.

A normalização do sinal de PL (S_n) é realizada utilizando a seguinte relação:

$$S_n = \frac{S}{t_i P} \quad (9)$$

Sendo, S o sinal de PL sem normalização, t_i o tempo de integração do sinal, em segundos e P a potência do laser, em Watts.

Essa abordagem permite que variações no espectro de PL sejam analisadas de forma consistente, independentemente de flutuações na potência do laser ou no tempo de captação, assegurando resultados confiáveis para estudos ópticos em diferentes condições experimentais.

Diante disso podemos determinar o comportamento dos espectros com a temperatura, o comprimento de onda de cada pico de luminescência, se há alargamento das bandas durante aquecimento ou resfriamento. Cada amostra possui um comportamento específico a ser investigado.

3.3. Tempo de Vida de Luminescência (TV)

O tempo de vida está relacionado com o tempo médio na qual o elétron se encontra no estado excitado antes de voltar para seu estado fundamental. Existe uma confusão em relação à esta medida, uma vez que, interpretam erroneamente que essa medida está relacionada com o tempo decaimento total até que o elétron atinja a camada de valência, entretanto, o tempo de vida é uma medida dependente estritamente do estado excitado.^{56–59}

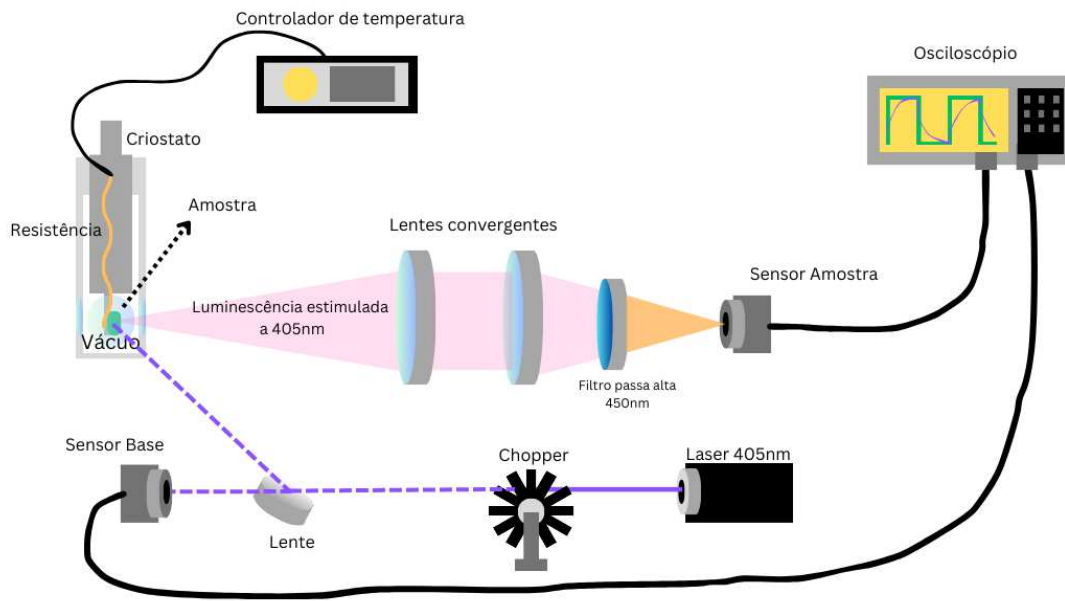
Para essa técnica é utilizado um laser pulsado ou chopeado, cuja duração seja maior que o tempo de vida do nível emissor da amostra, para que os elétrons decaiam completamente de seus níveis excitados antes de serem irradiados novamente pelo laser. Um único sistema pode ter diferentes tempos de vida associados à estrutura eletrônica, para verificar esses tempos, precisamos ajustar a curva de decaimento^{60,61}, considerando a quantidade de tempos de vida que melhor se assemelham à curva obtida experimentalmente.^{58,62}

Obter o tempo de vida do sistema, possibilita identificar os mecanismos do processo de luminescência, mudanças estruturais no material, a quantidade de transições,

assim como os diferentes níveis de energéticos que os elétrons se encontram antes de decair.⁵⁸

O conhecimento do tempo de vida do material também possibilita detectar possíveis mudanças estruturais e eletrônicas no material causadas por tratamento térmico, irradiação e dopagem. A montagem experimental, representada na figura 12, é bastante semelhante a fotoluminescência estimulada, sendo necessário adicionar à montagem um *chopper* com frequência de corte ajustável responsável pela modulação do laser, sensores para captação do sinal do corte e do tempo de vida respectivamente, acoplado a um osciloscópio.

Figura 12 – Montagem experimental medida de tempo de vida em relação à temperatura



O decaimento pode ser descrito através de um decaimento exponencial, entretanto, pode acontecer de ter dois ou mais tempos de vida, para isso, utilizamos a equação geral^{60,61}:

$$I = I_0 + \sum_i A_i e^{\left(\frac{-t}{\tau_i}\right)} \quad (10)$$

Onde: I é a intensidade, t é o tempo de decaimento total de luminescência, τ_i são os tempos de decaimento característico para as exponenciais, A_i é a intensidade relativa

de cada termo de decaimento e I_0 representa uma constante responsável pelo sinal de luz da amostra que não decai durante o intervalo entre os pulsos, ou seja, uma componente com tempo muito longo.

3.4. Termoluminescência (TL)

A termoluminescência (TL) é a emissão de luz por um material isolante ou semicondutor quando ele é estimulado termicamente, desde que tenha sido previamente exposto à radiação ionizante. Os elétrons armadilhados no material são liberados conforme o aquecimento da amostra, e sua luz é emitida. Na termoluminescência podemos identificar alguns parâmetros importantes que caracterizam sua capacidade TL, como a sua temperatura máxima de pico, energia de ativação (energia referente ao elétron preso) e fator de frequência (número de vezes por segundo que um elétron preso tenta se libertar de seu potencial de ligação através da absorção de fonons na rede)^{12,63,64}.

Podemos tratar a intensidade de termoluminescência $I_{TL}(T)$ através da expressão de Randall-Wilkins utilizando a suposição de cinética de primeira ordem, caso onde há um pico único de termoluminescência, significando apenas um nível de armadilha em sua estrutura eletrônica, seguindo a equação^{12,63,64}:

$$I_{TL}(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_t}{kT'}\right) dT'\right] \quad (11)$$

Onde n_0 é a concentração de elétrons capturados, s (s^{-1}) é o fator de frequência, E_t (eV) a energia de ativação da armadilha, k a constante de Boltzmann ($eV \cdot K^{-1}$), T a temperatura (K) e β a taxa de aquecimento ($K.s^{-1}$). Realizando-se a primeira derivada da equação 11, buscando o ponto máximo desta intensidade, onde $T = T_m$ (temperatura máxima), temos^{12,63,64}:

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s \exp\left(-\frac{E_t}{kT_m}\right) \quad (12)$$

Esta equação possibilita determinar a temperatura máxima de pico, e outros parâmetros importantes na determinação da característica termoluminescente do material, como fator de frequência ou “tentativas de escapar”^{12,63,64}.

Neste estudo, utilizou-se doses de 1 a 10Gy. A luz emitida é geralmente fraca e só é visível se o material, com alguns gramas de massa, for irradiado intensamente e aquecido até cerca de 300°C na ausência de luz. Nos trabalhos em um laboratório de pesquisa, normalmente se utiliza uma quantidade muito pequena de massa, inferior a um grama. Para captar essa luz fraca, utiliza-se uma válvula fotomultiplicadora (PMT), que desempenha uma importante função de amplificar o sinal.

A intensidade da luz TL é registrada em função da temperatura de aquecimento, resultando em uma curva de emissão TL, também chamada de *Glow Curve*. Essa curva de emissão TL, exceto em poucos casos, apresenta picos com diferentes alturas. Cada pico corresponde a um grupo de armadilhas, assim, o número de picos indica o número de grupos de armadilhas com diferentes energias (E) e fatores de frequência (s). Se um pico TL aparece em uma temperatura acima de 200°C, ele é estável à temperatura ambiente. Um pico que surge entre 200 e 300°C pode ser utilizado na dosimetria da radiação^{7,13,51,52}.

As medições de termoluminescência foram realizadas no leitor TL Harshaw, modelo 4500 (figura 13), do Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação (LACIFID), do Instituto de Física da USP. O aparelho aquece a amostra para registrar a curva de emissão TL, convertendo a luz emitida em sinais elétricos que são amplificados por um tubo fotomultiplicador. O sistema possui uma interface computacional controlada pelo software WINREMS (*Windows-Based Radiation Evaluation and Management System*).

Figura 13 – Leitora TL Harshaw, modelo 4500⁶⁵.



Fonte: (Alasadi, L. 2019)

As irradiações foram realizadas no Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Universidade de São Paulo (IPEN – USP), utilizando o irradiador Gamma Cell, que possui uma fonte de ^{60}Co , emitindo radiação gama.

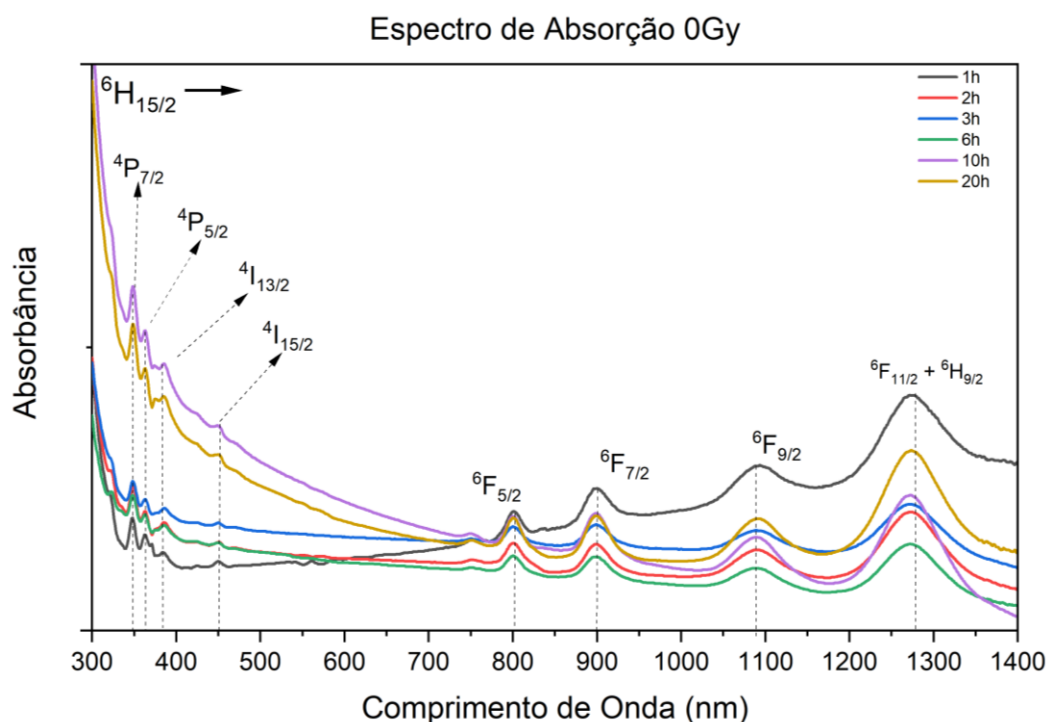
As seis amostras estudadas foram submetidas ao seguinte ciclo de leitura: Limpeza térmica (400°C), Irradiação e Leitura TL. A limpeza térmica, realizada a 400°C por uma hora, teve como finalidade eliminar a radiação previamente armazenada na amostra, procedimento conhecido como "zerar a amostra". Após o tratamento térmico, as amostras foram protegidas em um envelope e levadas para a irradiação, sendo mantidas em ambiente escuro por 24 horas antes da leitura TL. As doses de irradiação aplicadas variaram no intervalo de 1 a 10 Gy para cada amostra, permitindo a comparação das curvas de emissão TL.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Espectroscopia de Absorção UV-Vis

A técnica de espectroscopia de absorção foi utilizada como a primeira etapa de análise, sendo aplicada em todas as amostras, primeiramente sem irradiação, depois irradiadas sequencialmente com 1 Gy e 4 Gy. Os espectros obtidos das seis amostras foram analisados e comparados, com o objetivo de se observar as mudanças nos espectros causados por irradiação ou pelo tempo de tratamento térmico da amostra, como mostra na figura 14.

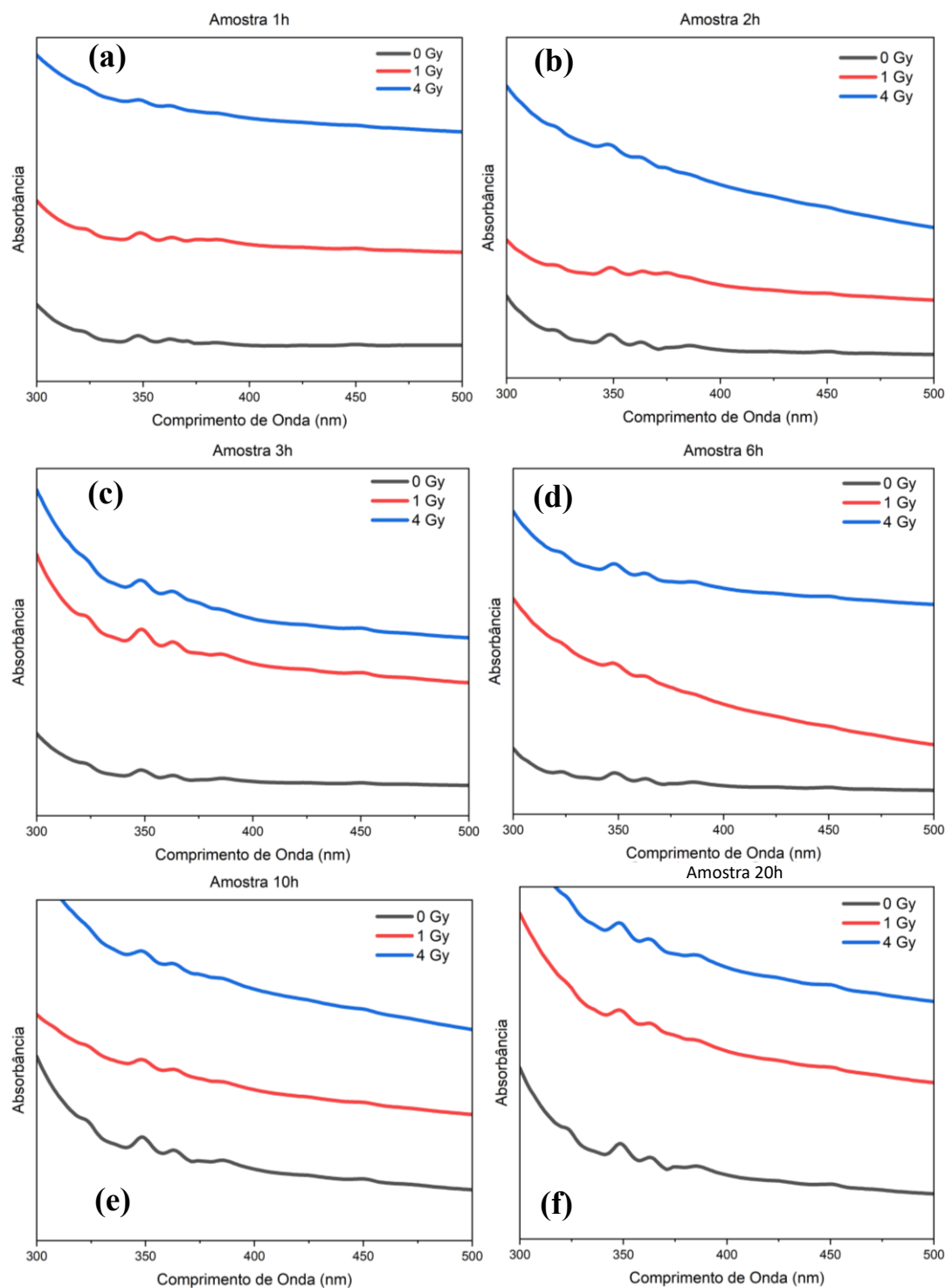
Figura 14 – Espectro de Absorção no intervalo de 300 a 1400 nm para amostras não expostas à radiação em função do tempo de tratamento térmico.



De acordo com a figura 14, através dos espectros obtidos, podemos observar a região de excitação do íon Dy^{+3} e as transições provenientes do composto, sendo que o estado excitado parte do estado eletrônico fundamental ${}^6H_{15/2}$ para os estados ${}^6P_{7/2}$ em 348 nm, ${}^6P_{5/2}$ em 363 nm, ${}^4I_{13/2}$ em 386 nm e ${}^4I_{15/2}$ em 452 nm, demonstrando estar em concordância com a literatura^{44,49,66,67}. As principais transições no espectro visível foram observadas próximas ao ultravioleta visível, enquanto que em comprimentos de onda

próximo ao infravermelho observa-se transições em níveis eletrônicos mais baixos, ${}^6F_{5/2}$ em 802 nm, ${}^6F_{7/2}$ em 900 nm, ${}^6F_{9/2}$ em 1089 nm e ${}^6F_{11/2} + {}^6H_{9/2}$ em 1273 nm.

Figura 15 – Espectro de Absorção para as amostras 1h (a), 2h (b), 3h (c), 6h (d), 10h (e), 20h, (f) irradiadas com 0 Gy, 1 Gy e 4 Gy no intervalo de 300 a 500 nm.



A partir da figura 15, é possível identificar as absorções características de cada amostra por dose irradiada na região próxima ao ultravioleta. Esses níveis característicos da absorção são de particular interesse, pois estão associados a transições eletrônicas importantes no disprósio localizados na banda de condução da matriz, sendo elas ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$ em 348 nm, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{5/2}$ em 363 nm, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ em 385 nm e ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ em 450 nm. Assim, torna-se essencial avaliar se ocorrem alterações significativas nesses espectros.

A partir dos espectros de absorção das amostras sem irradiação e irradiadas, podemos realizar a integração de suas áreas, permitindo obter informações relevantes, variação da área e deslocamento horizontal, os quais podem ser atribuídos a efeitos da irradiação gama ou do tratamento térmico específico aplicado a cada amostra.

A tabela 2 a seguir, mostra os valores médios da posição dos picos da banda para cada uma das transições, o desvio padrão médio em cada banda e os desvios obtidos por dose de radiação, dados estes obtidos através da integração da figura 15. Através dos valores de média dos picos, podemos calcular o desvio padrão, afim de se observar quantitativamente o deslocamento horizontal dos picos de absorção em função da dose de radiação recebida, assim obtendo uma descrição mais próxima da variação do comprimento de onda em relação ao comprimento de onda médio total.

Tabela 2 –Valores do $\bar{\lambda}$ e do $\Delta\lambda$ para as amostras em função da exposição.

Média Comprimento de onda $\bar{\lambda}$ (nm)	Desvio Padrão Geral	0 Gy	1 Gy	4 Gy
348	1	0	1	1
362	2	1	2	2
382	2	2	2	2
445	4	3	4	4

Portanto podemos afirmar que não há deslocamento horizontal significativo nas bandas de absorção causado pela irradiação nas amostras.

Podemos determinar também o *gap* de energia da matriz utilizando o método de Tauc^{68,69} aperfeiçoado por Davis e Mott⁷⁰. Este método também foi utilizado por

Ramteke e Gedam⁴⁴ para determinar o *gap* ou lacuna de energia E_g das transições diretas e indiretas do óxido de disprósio contido na matriz de vidro de Lítio e Borato. Na transição direta, a absorção do fóton gera a excitação do elétron para a banda de condução diretamente, formando o elétron na banda de condução e o buraco na valência, enquanto que, na transição indireta, este elétron é excitado com um vetor de onda diferente do buraco, alcançando um nível com menor energia de *gap*⁷¹. Podemos relacionar, portanto, o coeficiente de absorção e a energia do fóton através da relação de Davis e Mott (1970):

$$(\beta h\nu)^n = \alpha_0(h\nu - E_g^{opt}). \quad (13)$$

Onde α_0 é uma constante independente da energia, E_g^{opt} o *gap* óptico de energia da banda, $h\nu$ energia do fóton absorvido e o expoente n representa o tipo de transição que o material sofre, sendo $n = 2$ e $1/2$ para transições diretas e indiretas respectivamente. O gráfico será expresso de tal forma que o *gap* óptico seja representado pela energia em uma função afim, que tangencie a curva:

$$y = (\beta h\nu)^n. \quad (14)$$

Considerando $y = 0$ podemos determinar o valor da função no eixo x , e se condicionarmos o valor de $(\beta h\nu)^n$ como sendo y , e a energia $h\nu$ no eixo x podemos determinar o *gap* óptico.

$$0 = \alpha_0(x - E_g^{opt}), \quad (15)$$

$$x = E_g^{opt}. \quad (16)$$

Para isso precisamos considerar a equação de Beer-Lambert:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\beta l}, \quad (17)$$

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\beta l \cdot \log(e), \quad (18)$$

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = A = \beta l \cdot (0,4343). \quad (19)$$

Isolando o coeficiente de absorção β em relação à absorbância A pela espessura da amostra, considerando um valor da espessura constante de 1cm, temos que:

$$\beta = 2,302 * A \text{ cm}^{-1}. \quad (20)$$

Utilizando a constante hc em $\text{eV} \cdot \text{nm}$ temos a energia do fóton absorvido pela amostra:

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad (21)$$

$$x = hv = \frac{1240}{\lambda} \text{ eV} \quad (22)$$

Portanto, substituindo as equações (22), (20) em (14), temos:

$$y = (2,303 * A * \frac{1240}{\lambda})^n \quad (23)$$

Considerando a equação (23), podemos substituir os valores de absorção do eixo y obtidos pela figura 14 em “ A ” enquanto que o comprimento de onda, eixo x , será escrito através da energia dos fótons absorvidos $(\frac{1240}{\lambda})$ e assim obter o gráfico de Tauc.

Substituindo os valores de absorbância em y e comprimento de onda em x , obtemos um gráfico na qual a reta tangente da curva mais inclinada nos retorna os valores do gap de energia. Com isso podemos encontrar a reta tangente com a maior angulação em relação ao eixo das abscissas e obter o seu valor da intersecção em $y = 0$, como mostrado na figura 17. Os valores obtidos estão descritos na tabela 3.

Figura 16 – Gráfico das absorbâncias das amostras sem irradiação através do método de Tauc –Transição direta (a) e indireta (b)

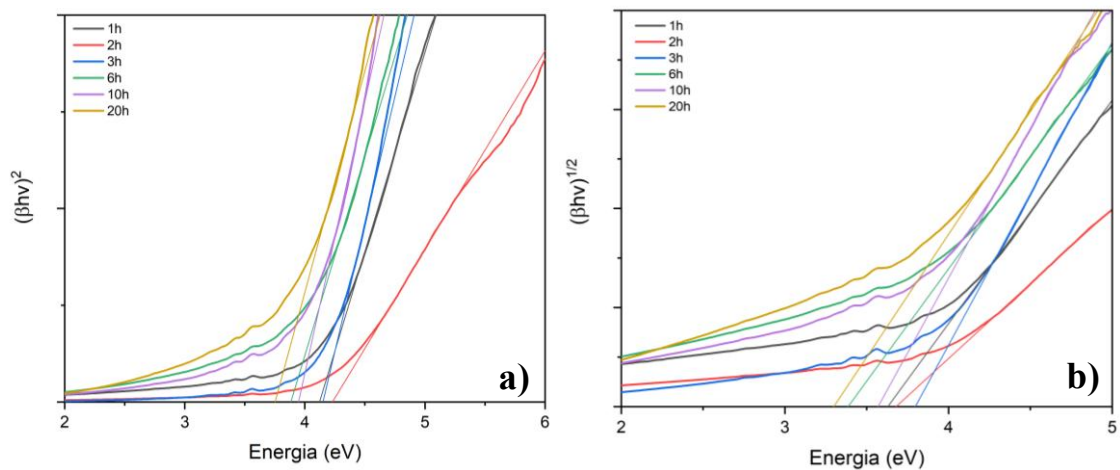


Tabela 3 – Valores do *bandgap* direta e indireta das matrizes vítreas dopadas com disprosio

Amostras	Transição Direta (eV)	Erro	Transição Indireta (eV)	Erro
1h	4,122	0,005	3,628	0,005
2h	4,229	0,002	3,679	0,005
3h	4,150	0,005	3,796	0,004
6h	3,884	0,009	3,385	0,005
10h	3,947	0,008	3,568	0,003
20h	3,75	0,01	3,29	0,009

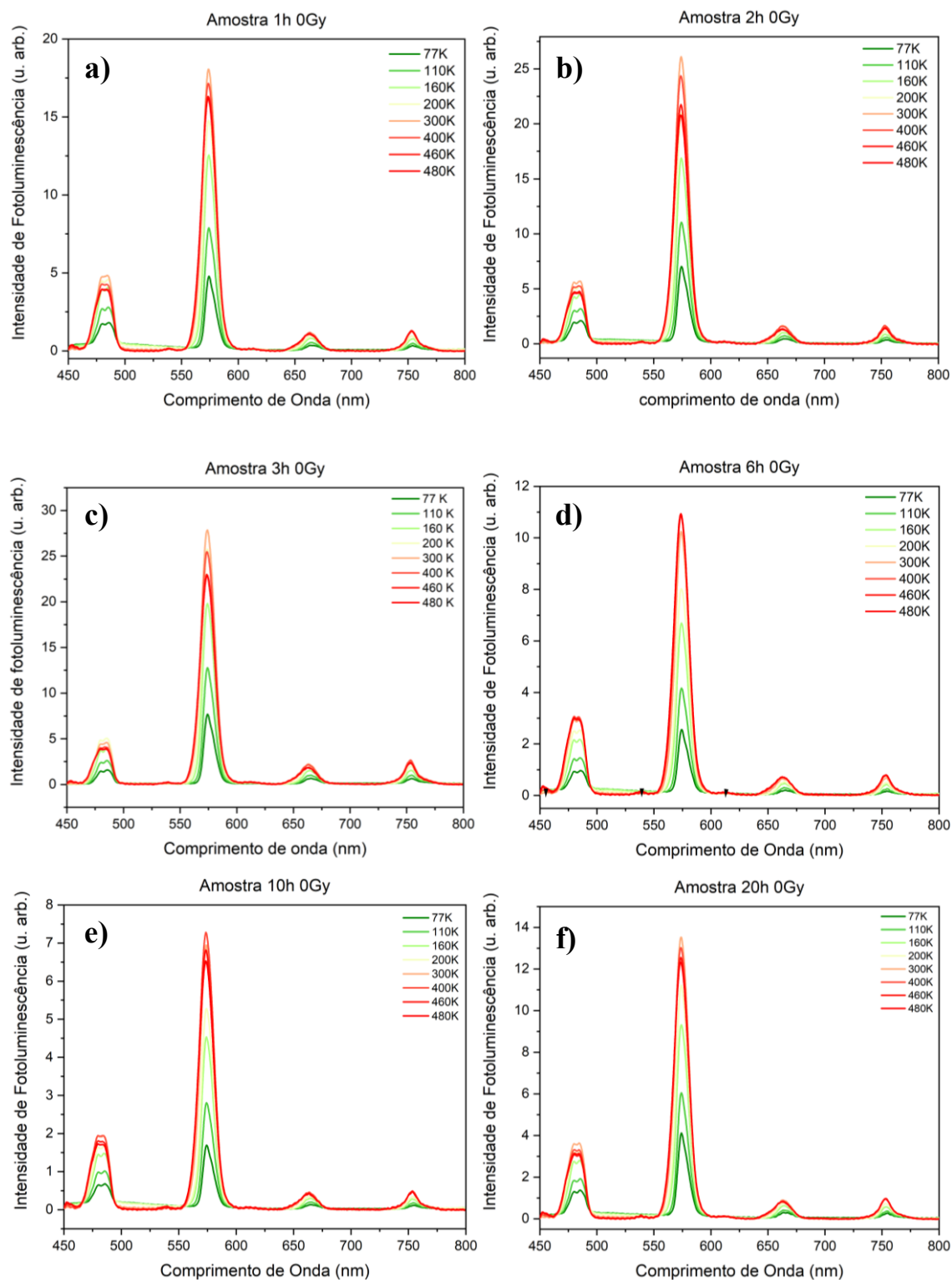
Comparando com os valores obtidos experimentalmente com os encontrados por Ramteke e Gedam (2015), observa-se que há pequenas diferenças entre as energias dos valores da transição direta de aproximadamente 0,1 eV, enquanto na transição indireta varia de 0,1 a 0,4 eV. O efeito da diminuição do gap de energia óptico está relacionado com o crescimento de cristais na matriz, fenômeno este que aumenta a ordenação dentro da vitrocerâmica, afetando o gap de energia da matriz^{72,73}.

4.2. Fotoluminescência (PL)

Ao ser irradiado por um laser com comprimento de onda de 405 nm, o material é excitado, alcançando o nível $^4F_{9/2}$, resultando na emissão de fotoluminescência estimulada. A variação de temperatura foi realizada afim de se obter o máximo de luminescência do material e verificar se há mudança na característica luminescente ou surgimento de novas bandas em relação á temperatura.

Os espectros de fotoluminescência, foram obtidos no *range* de 450 nm a 800 nm, atingiram a temperatura máxima de 480 K, com pico máximo de intensidade em aproximadamente 300 K e revelaram quatro picos característicos do íon Dy^{+3} , conforme ilustrado na figura 18. Esses espectros foram obtidos para seis amostras não irradiadas com raios gama. A análise comparativa entre os espectros das amostras mostrou que não houve alterações significativas na disposição dos picos de luminescência.

Figura 17 – Espectros de Fotoluminescência das matrizes NCAL 1h (a), 2h (b), 3h (c), 6h (d), 10h (e), 20h (f) sem irradiação

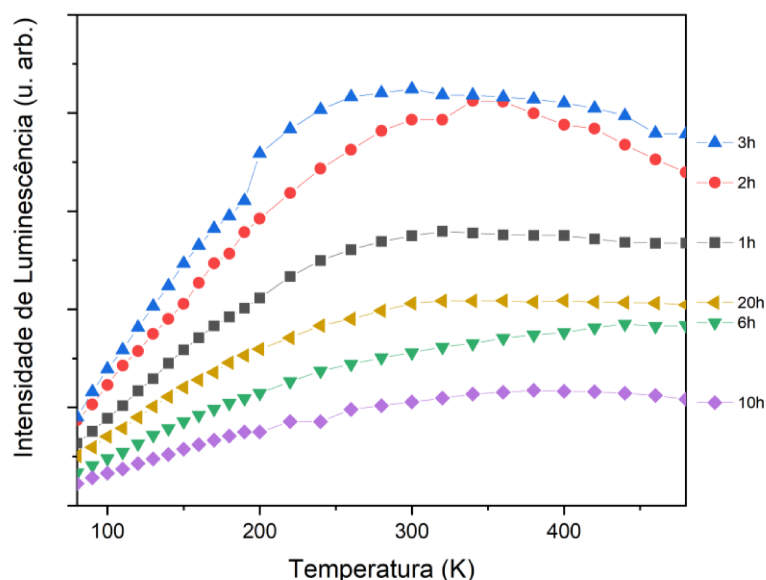


A figura 18 mostra os espectros de PL de todas as matrizes NCAL. Observa-se que todas as amostras possuem comportamentos semelhantes, sendo que as matrizes submetidas a menores tempos de tratamento térmico apresentam maior intensidade de fotoluminescência (PL). Esse comportamento é particularmente evidente nas amostras tratadas por 2 e 3 horas, e também evidente na figura 19 cujos valores de intensidade máxima da banda principal (574 nm) são próximos entre si.

Outra característica notável nos espectros é a presença de linhas de emissão bem definidas, indicação de uma formação de estrutura cristalina interna da matriz NCAL⁶². A luminescência característica dessas matrizes apresenta uma coloração amarelada, típica do comprimento de onda próximo a 574 nm, que corresponde à principal banda de emissão do Dy⁺³.

Além disso, os picos de fotoluminescência mais intensos estão localizados em aproximadamente 484 nm e 574 nm, representados, respectivamente, pelas cores azul e amarela no espectro visível. Outros picos adicionais de menor intensidade aparecem em torno de 663 nm e 753 nm. De acordo com a literatura⁶⁶, esses comprimentos de onda correspondem às transições eletrônicas $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ (~484 nm), $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (~574 nm), $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ (~663 nm), $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ (~753 nm). A análise da luminescência da matriz em função da temperatura pode ser realizada por meio da integração das áreas do gráfico, com destaque para a banda em 574 nm, cuja variação de área e deslocamento horizontal em relação à temperatura são ilustrados na figura 19.

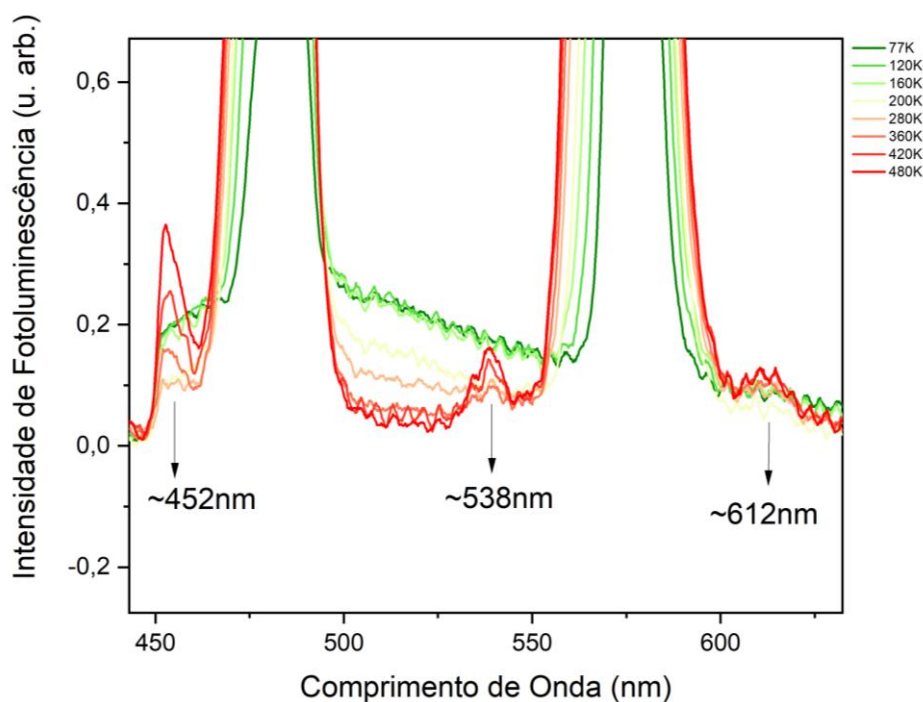
Figura 18 – Área integrada do pico de luminescência em 574 nm em função da temperatura



Verifica-se que a taxa de luminescência da amostra aumenta com o aumento da temperatura, estabilizando-se em valores próximos a 280 K e 300 K, mantendo sua intensidade até 480K nas amostras de 1, 10 e 20 horas, enquanto que nas amostras de 2 e 3 horas, há uma diminuição de intensidade, e na amostra de 6h há um leve aumento de intensidade no intervalo de temperatura estudado. Comportamento semelhante foi obtido no estudo de Rakov N., (2012)⁷⁴ onde observou-se a fotoluminescência do óxido de alumínio dopado com disprósio em função da temperatura até 450°C, e notou o surgimento de uma banda em 450nm a medida de que aumentava a temperatura, outros materiais terras-raras, como por exemplo o Európio, apresentam esse comportamento, chamado de *down-conversion*.

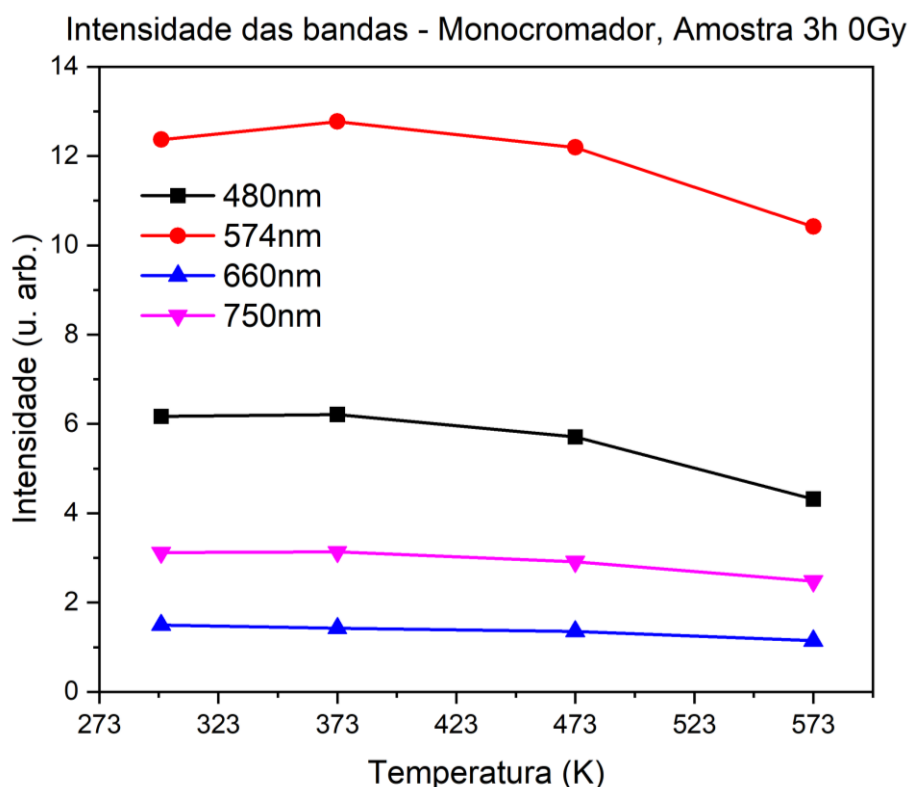
A estabilidade e a redução na intensidade da luminescência indicada na figura 19 mostra o processo de transferência de energia, devido ao aumento de temperatura, elevando o estado para um nível de maior energia. Ampliando-se a figura 18d em um intervalo de 450 à 625 nm, percebe-se uma pequena alteração nas bandas próximas aos picos principais. Inicialmente, não havia luminescência nessa região, mas conforme o aumento da temperatura surgem fracas emissões, em concordância com o relatado na literatura^{74,75}.

Figura 19 – Espectro PL da amostra 6h 0Gy indicando o surgimento de fracas emissões conforme o aumento de temperatura.



Para obter o espectro de emissão em um ponto específico, próximo à faixa de excitação do laser sobre a amostra, é possível utilizar um monocromador. Este equipamento permite a obtenção de espectros em comprimentos de onda acima de 405 nm sem a presença de filtros, possibilitando a visualização da fraca emissão em 452nm. Além disso, com o auxílio de um forno capaz de alcançar altas temperaturas, próximas à 573 K e tomando cuidado para não atingir a temperatura T_g da amostra é viável obter dados de fotoluminescência em temperaturas superiores, às permitidas pelo criostato, de aproximadamente 480 K. Os dados de PL obtidos com o monocromador para a amostra tratada por 3 horas está disposta na figura 21 e podem ser aplicados a outras amostras, uma vez que o comportamento observado é semelhante.

Figura 20 – Intensidade dos picos de emissão da matriz NCAL_3h 0Gy, obtidas com o monocromador com variação de temperatura de 298 K a 573 K.



Portanto, de acordo com as figuras 18, 19 e 21, a intensidade da PL das principais bandas de emissão é reduzida em relação ao aumento de temperatura, enquanto que a figura 20 comprova o comportamento observado na figura 19 e 18, dada pelo surgimento da banda de emissão em 450nm, sendo ela explicada pelo acoplamento térmico entre os níveis $^4F_{9/2}$ e $^4I_{15/2}$ onde devido ao aumento de temperatura, acontece a transferência de energia, elevando o estado $^4F_{9/2}$ para um nível de maior energia $^4I_{15/2}$ e diminuindo sua ocupação^{74,75}. Este efeito deve-se principalmente pelo aumento da energia térmica do sistema, consequentemente os elétrons excitados pelo laser em 405nm alcançam novos níveis eletrônicos induzidos pela temperatura.

4.3. Tempo de Vida de Luminescência (TV)

Para obter os TVs médios de uma amostra qualquer, é necessário, primeiramente, realizar um ajuste adequado às curvas de decaimento exponencial. Esse ajuste permite determinar os tempos de vida, através da equação 10. O ajuste foi aplicado para todas as curvas de decaimento, tanto sem irradiação quanto irradiadas, resultando em um único

tempo de vida necessário para descrever adequadamente o tempo de depopulação do estado excitado. Podemos obter esse resultado aplicando a escala *monolog* nas curvas de decaimento exponencial e avaliar o comportamento da curva nessa escala.

Esse ajuste pode ser observado na figura 22, que demonstra concordância com a literatura. De acordo com a literatura, existem quatro decaimentos eletrônicos que se originam de um único nível $^4F_{9/2}$, o qual é responsável pelo tempo de vida do disprósio^{47,49,51,67,74,75}.

Podemos avaliar os tempos de vida médio e a correlação das curvas de decaimento exponencial em relação à temperatura, irradiação sofrida pela amostra e verificamos se há mudanças no comportamento do tempo de vida para todas as amostras irradiadas ou não. O mesmo processo descrito na figura 22 foi realizado para todas as amostras, e elas mostraram comportamento semelhante.

Figura 21 - Tempo de vida da amostra NCAL 1h, sem irradiação 0 Gy (a) e irradiada com 4 Gy (c), curvas em monolog (b) e (d) respectivos à cada amostra.

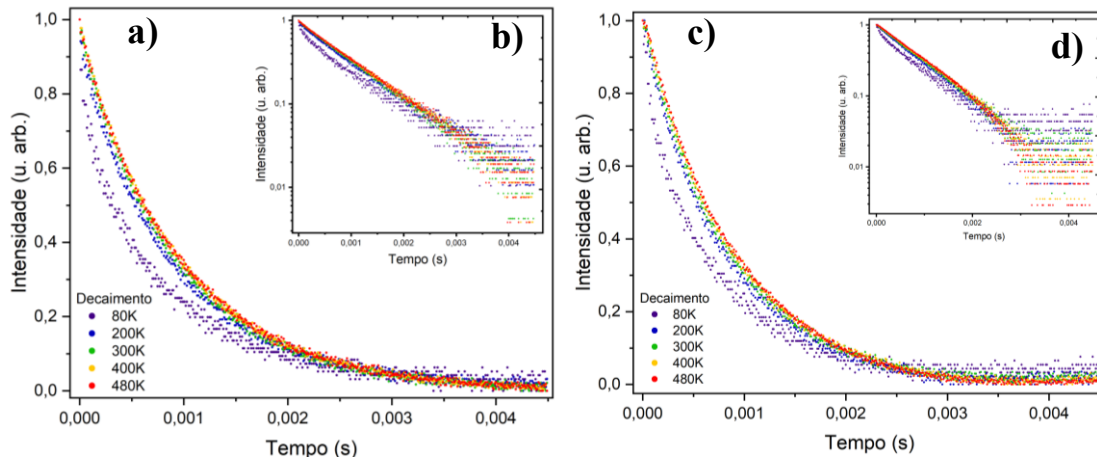


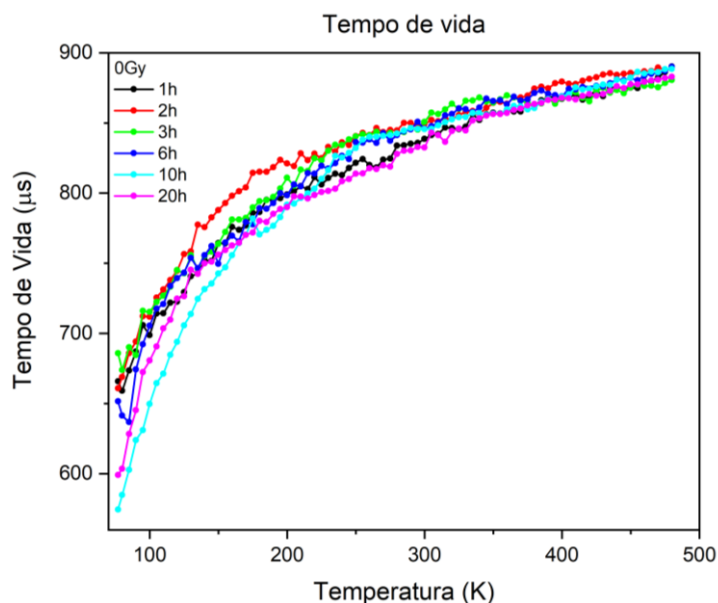
Tabela 4 – Comparação dos valores dos ajustes e do TV médio entre as amostras 0 Gy e 4 Gy

Temp. (K)	NCAL 1h 0 Gy			NCAL 1h 4 Gy		
	R ²	Tempo de vida (μs)	Erro(μs)	R ²	Tempo de vida (μs)	Erro(μs)
80	0,97208	654	11	0,98885	647	7
200	0,9957	802	6	0,99785	790	4
300	0,99793	842	4	0,99857	824	3
480	0,99844	890	4	0,99922	880	3

Avaliando os ajustes e os valores obtidos na figura 22 e tabela 4, verificamos que os tempos de vida de ambas as amostras foram bem próximas, indicando que não há mudança estrutural causada pela presença da radiação, o ajuste utilizado também está de acordo, apresentando um coeficiente de determinação (R²) com valor satisfatório. Entretanto, para baixas temperaturas a curva apresentou um erro ligeiramente maior e um menor coeficiente R² quando comparado com os valores em altas temperaturas, indicando que a curva é melhor ajustada em maiores temperaturas. Esse comportamento resulta da baixa intensidade de luminescência do material em baixas temperaturas.

Esses valores obtidos através dos ajustes são dependentes da temperatura nas quais as amostras se encontram, portanto foi criado um gráfico do TV das amostras na ausência de irradiação, como mostrado na figura 23, e cada ponto nesta curva representa uma medida a cada 5 K, desde 77 K à 480 K.

Figura 22 – Tempo de Vida das amostras sem exposição à radiação em função da temperatura de 77 a 480 K.



Observa-se que há um comportamento padrão para todas as amostras conforme a temperatura aumenta, todas permanecem com tempo de vida próximo com variação de aproximadamente 100 μs em baixas temperaturas a 25 μs em altas temperatura, mostrando que o tempo de tratamento térmico das amostras tem um efeito muito baixo no tempo de vida. Contudo à medida que aumentamos a temperatura das amostras, torna-se evidente a partir de 200 K uma redução na taxa de aumento no tempo de vida em relação à temperatura, enquanto que a diferença entre os valores de tempo de vida se torna menos dispersa, indicando uma maior população e tempo de permanência de elétrons em seus estados excitados.

Nas outras medições, com as amostras irradiadas até 4 Gy (figura 24) tivemos o mesmo comportamento e com tempos de vida próximos, sendo a maior variação em temperaturas baixas (figura 25), mostrando que, a irradiação não afeta significativamente o tempo de vida das amostras e, especialmente em temperatura ambiente, portanto, não alterando significativamente sua estrutura, uma vez que a medida de tempo de vida é sensível a mudanças estruturais.

Figura 23 – Tempo de Vida das amostras de 1h (a), 2h (b), 3h (c), 6h (d), 10h (e), 20h (f) irradiadas com 0 Gy, 1 Gy e 4 Gy em função da temperatura.

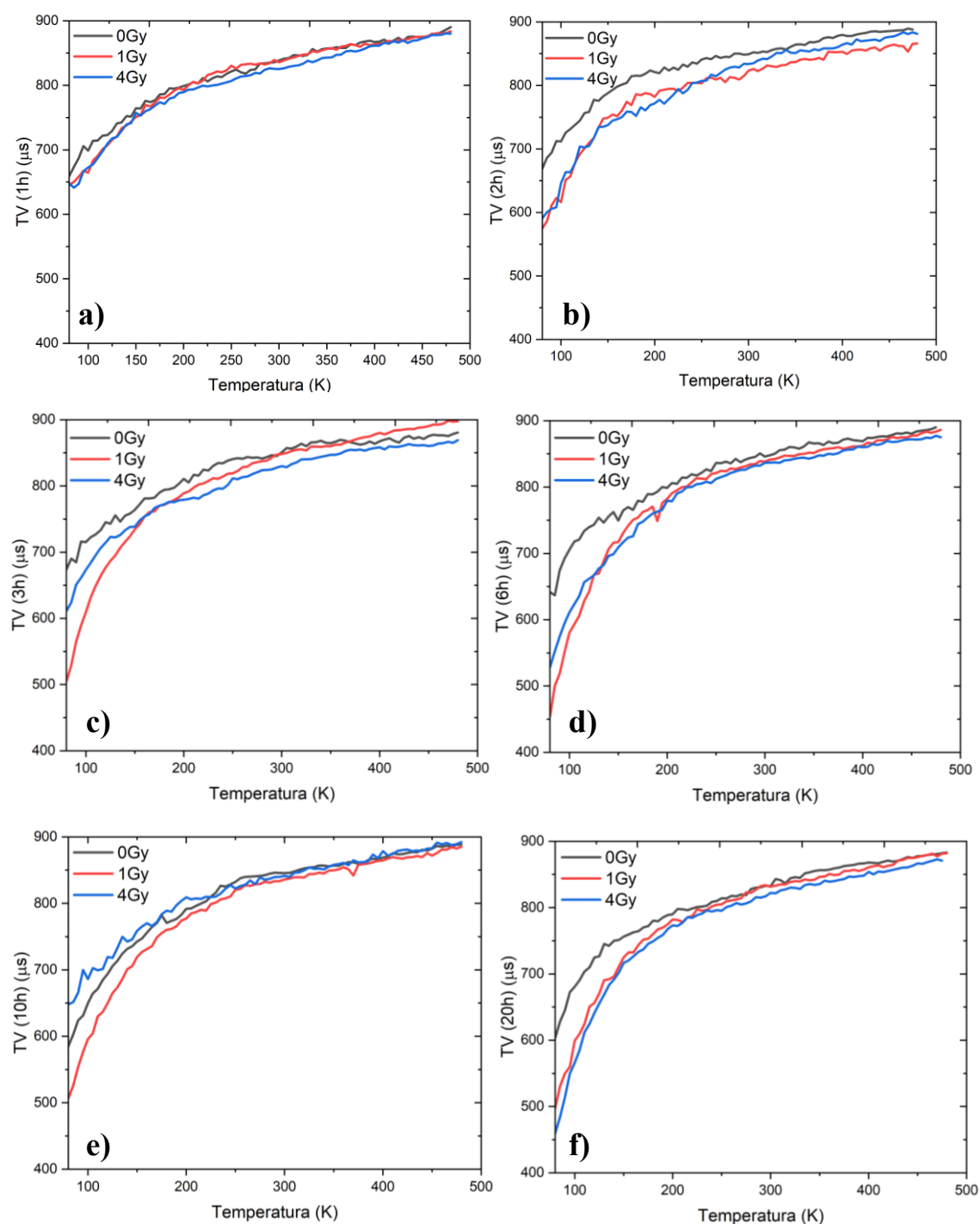
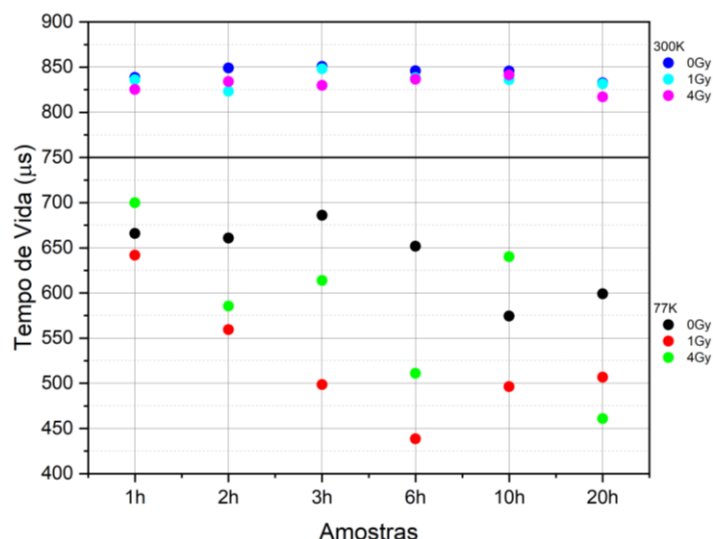


Figura 24 – Tempo de vida comparativo entre 77 K e 300 K para todas as amostras irradiadas e não irradiadas.



A Figura 25 ilustra a diferença na dispersão dos valores de tempo de vida (TV) em baixas temperaturas (77 K) e em altas temperaturas (300 K). Observa-se que, em baixas temperaturas, o tempo de vida médio para uma mesma amostra apresenta oscilações em torno de 100 μs . No entanto, verifica-se uma tendência de que, quanto maior o crescimento interno de cristais na matriz, menor é o TV em baixas temperaturas. Por outro lado, para o tempo de vida medido a 300 K, os valores do TV são praticamente constantes, conforme o aumento do tempo de tratamento térmico.

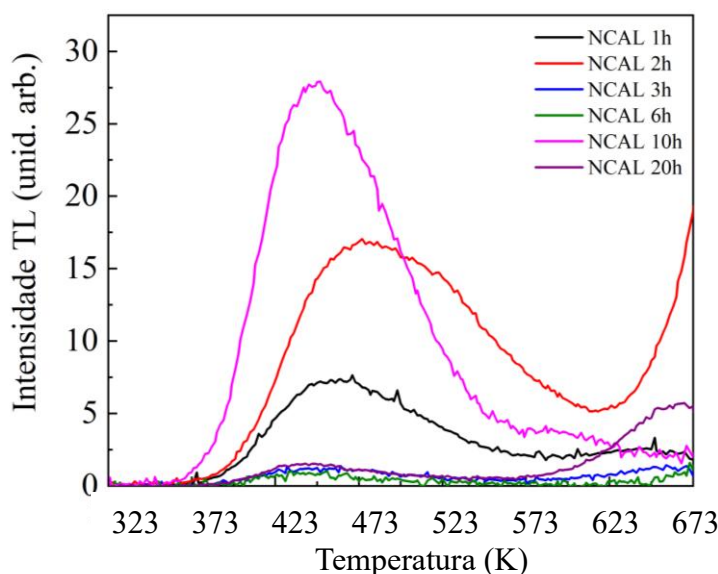
4.4. Termoluminescência (TL)

As curvas de emissão TL para as amostras com a dose máxima irradiada mostram as temperaturas em que os valores de intensidade são máximos (picos TL). Os materiais estão identificados com nomenclaturas relacionadas em ordem crescente de tempo de tratamento térmico, variando de A1 (1h) até A6 (20h). A curva de emissão TL de cada amostra foi obtida com uma taxa de aquecimento de 2 $^{\circ}\text{C/s}$, variando de 373 K $^{\circ}\text{C}$ a 673 K. Os resultados permitiram identificar os picos TL presentes na curva de emissão de cada material, como mostrado na figura 26.

A aplicação da técnica de termoluminescência nas matrizes NCAL produziu resultados importantes para determinar sua capacidade e eficiência na dosimetria de radiação gama. Fatores como a reutilização do material, eficiência dosimétrica e qualidade do dosímetro pode ser observado a partir da técnica de TL.

Todas as amostras foram irradiadas com doses de 1 a 10 Gy, e os valores das intensidades de TL foram normalizados em relação à massa da amostra analisada. Além disso, foi realizada uma análise comparativa das intensidades TL obtidas, conforme apresentado na figura 26. Observou-se que as seis amostras com propriedades dosimétricas apresentaram respostas TL entre as temperaturas de 373 K e 623 K. As matrizes que apresentaram melhor resposta TL foram NCAL 1h, 2h e 10h, enquanto as amostras 3h, 6h e 20h apresentaram baixa intensidade TL.

Figura 25 – Resposta TL para dose de 1 Gy normalizado em relação à massa do material.

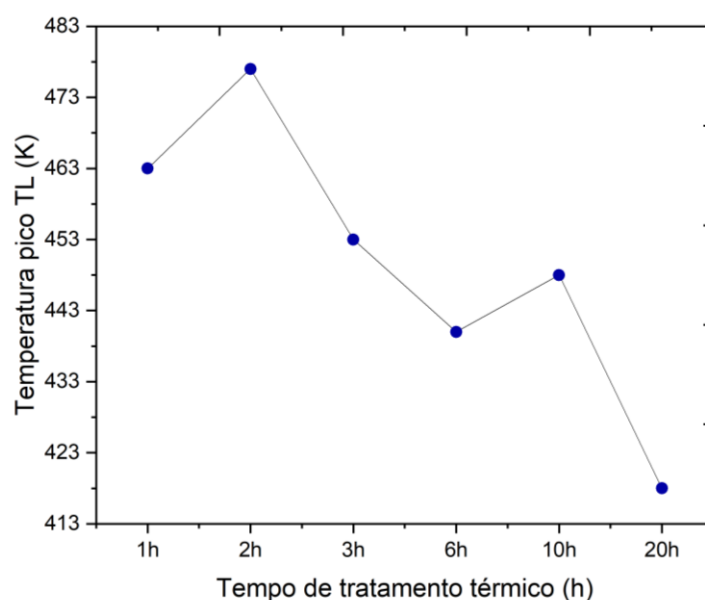


Os picos TL para a dose de irradiação de 1 Gy de cada amostra são apresentados na tabela 5 e representados graficamente na figura 27. Com esses dados, pode se observar mais claramente que o pico TL se desloca para uma temperatura maior até a amostra com duas horas de tratamento térmico. Após isso, o pico TL das amostras subsequentes se desloca para temperaturas menores.

Tabela 5 – Tratamento térmico por temperatura do pico TL

Amostras x Dose 1 Gy	Temperatura (K)
NCAL 1h	463
NCAL 2h	477
NCAL 3h	453
NCAL 6h	440
NCAL 10h	448
NCAL 20h	418

Figura 26 – Tempo de tratamento térmico por temperatura do pico TL para doses de 1 Gy



Com a finalidade de avaliar a linearidade da resposta TL em relação à dose de irradiação, as amostras foram irradiadas com doses variando entre 1 e 10 Gy (algumas dosagens estão faltando por serem medidas iniciais) e lidas com uma taxa de aquecimento de 2 °C/s. As curvas de emissão TL estão apresentadas nas figuras 28 a 33, e avaliando as curvas, observa-se que as amostras A1 e A2 apresentaram melhor intensidade de TL na dosagem máxima e pontos de linearidade por dose satisfatórios. No entanto, como mencionado anteriormente, esses resultados foram obtidos com a normalização da massa da amostra medida, já que a dose absorvida medida em Grays (Gy) é uma grandeza que se refere a energia total absorvida por unidade de massa, e massa diferente sugere

quantidade diferentes de centros de luminescência no material, e, portanto, massas diferentes influenciam a variação da intensidade da leitura TL.

Para obter resultados mais confiáveis, deverá ser produzida uma quantidade maior de amostras para avaliar as propriedades dosimétricas em todas as medições com a mesma massa.

Figura 27 – Emissão TL e pontos de linearidade da resposta por dose – Amostra NCAL_1h

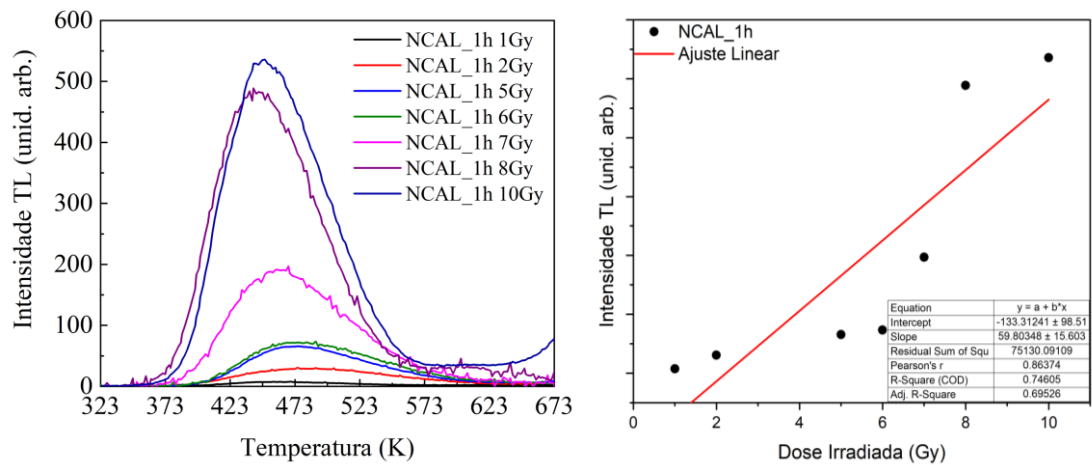


Figura 28 – Emissão TL e pontos de linearidade da resposta por dose – Amostra NCAL_2h

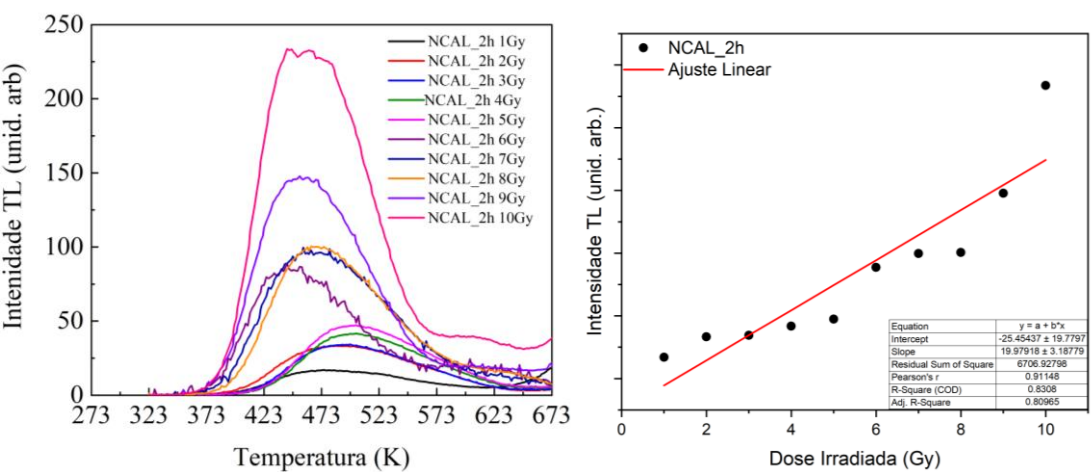


Figura 29 – Emissão TL e pontos de linearidade da resposta por dose – Amostra NCAL_3h

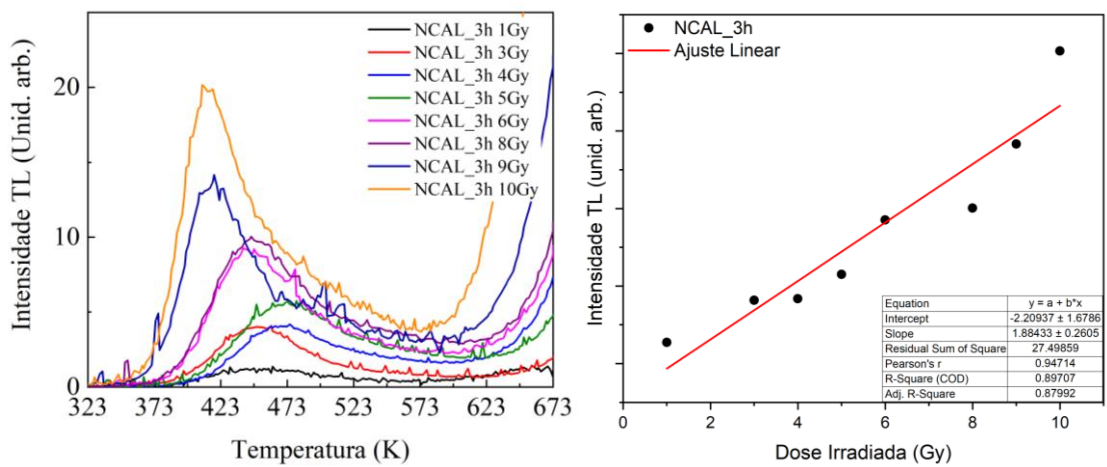


Figura 30 – Emissão TL e pontos de linearidade da resposta por dose – Amostra NCAL_6h

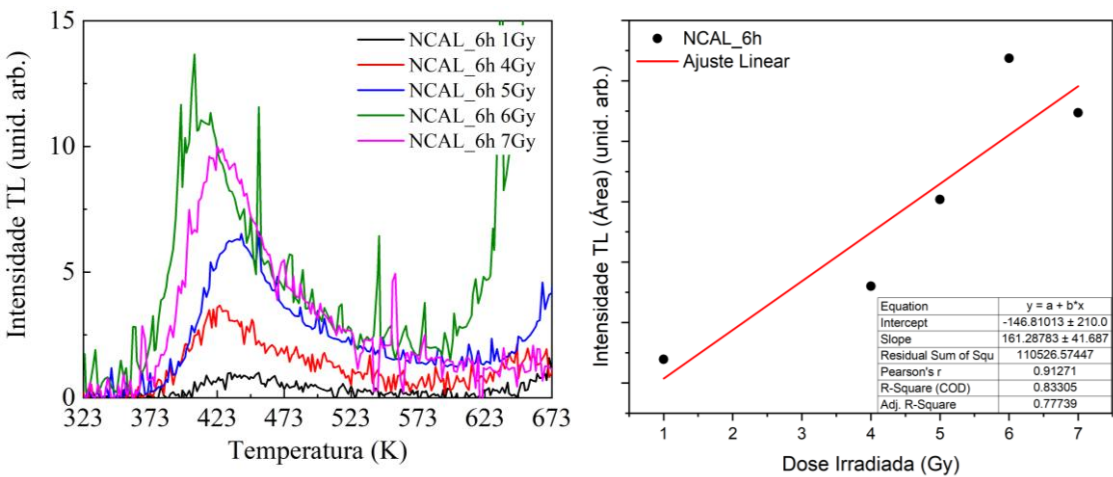


Figura 31 – Emissão TL e pontos de linearidade da resposta por dose – Amostra NCAL_10h

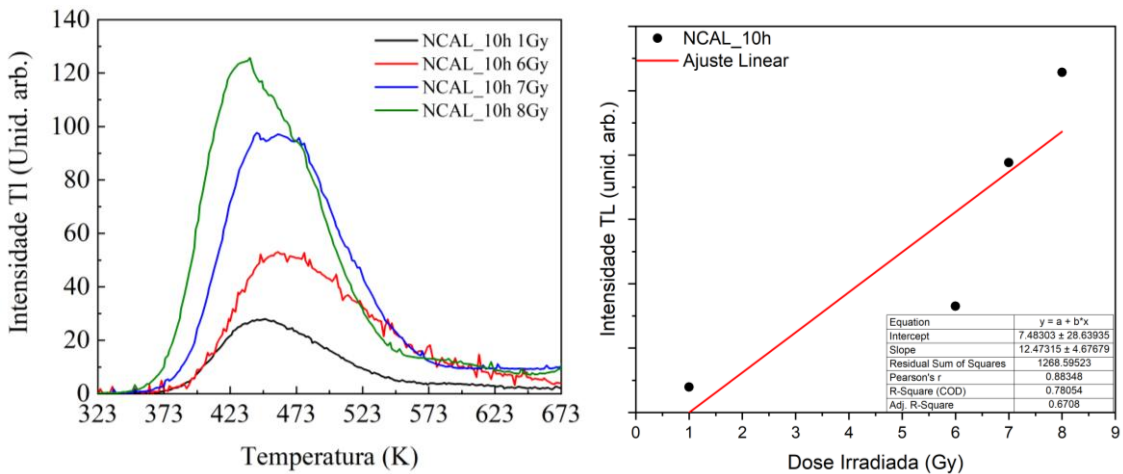
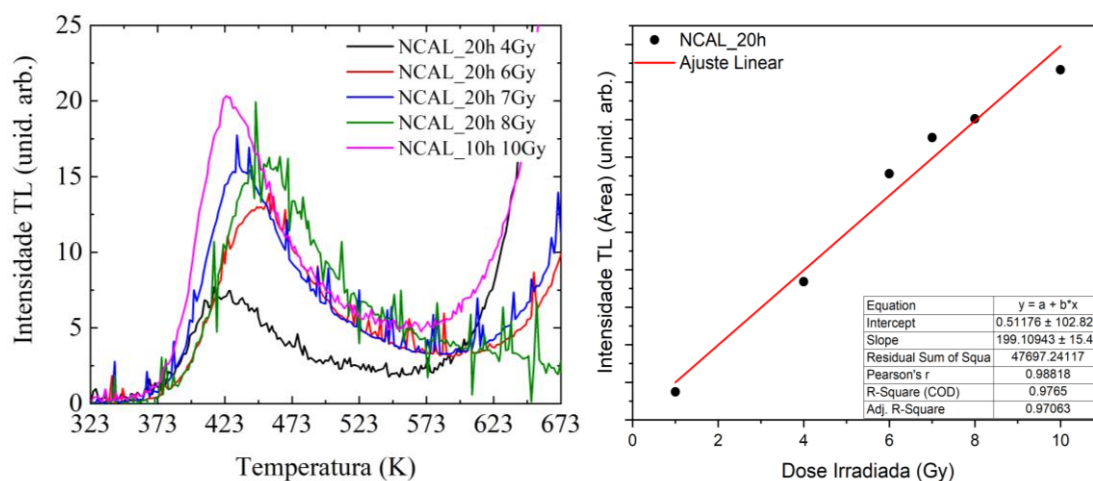


Figura 32 – Emissão TL e pontos de linearidade da resposta por dose – Amostra NCAL_20h



É importante ressaltar que, devido à baixa quantidade de amostras, foram realizados apenas testes iniciais, uma vez que ainda serão realizados mais medidas dosimétricas e com novos tipos de irradiações, para estudar as curvas de emissão TL e a dependência da intensidade TL em relação à dose de irradiação.

Podemos concluir, portanto, que a amostra NCAL possui boas características para ser utilizada na técnica de TL, como alta intensidade, posição do pico favorável entre 373 K e 573 K, curva de emissão simples e observa-se também alguns pontos que sugerem linearidade em certas doses, especialmente na amostra de 2h, de 1 a 5Gy. Contudo, trata-se de um estudo preliminar, afim de se observar a resposta termoluminescente do material, e qual das amostras possuiriam uma melhor qualidade de sinal, e, portanto, necessitando de mais medidas, maior quantidade de amostras e dosagens diferentes, afim de verificar sua linearidade e resposta em diferentes dosagens.

5. CONCLUSÃO

O trabalho mostra resultados importantes que demonstram a robustez estrutural da matriz, uma vez que, se mostrou resistente à incidência de radiação, sem perder suas características luminescentes, e evidenciam sua aplicabilidade em segurança radiológica devido a sua capacidade termoluminescente. Pequenos desvios observados são atribuídos à possível influência da matriz no comportamento do íon, especialmente devido à opacidade desigual e à forma das amostras, que afetaram as propriedades de absorção do material. Devido ao baixo deslocamento dos comprimentos de onda de absorção pós-irradiados e tratados termicamente, demonstra a resistência estrutural do material a alterações significativas. A análise de absorbância revelou também a existência de um gap de energia na região do visível, caracterizado por uma lacuna entre os níveis $^4I_{15/2}$ (348 nm) e $^6F_{5/2}$ (802 nm).

Os estudos de fotoluminescência e o surgimento de uma nova banda de luminescência a 450 nm, associada à transferência de energia em temperaturas mais elevadas, refletem fenômenos coerentes com a literatura, indicando que o aquecimento da amostra influencia a redistribuição de energia entre bandas, sem causar mudanças estruturais marcantes. Esse comportamento foi reafirmado pelos estudos de tempo de vida, nos quais não se observou uma correspondência significativa entre o tempo de tratamento térmico e o tempo de vida das amostras em temperatura ambiente, apenas em temperaturas baixas observa-se uma alteração significativa, de aproximadamente 77K, onde o tempo de vida diminui, enquanto aumenta-se a estrutura cristalina interna. Além disso, as amostras irradiadas até 4 Gy exibiram tempos de vida consistentes, especialmente em temperatura ambiente, com ajuste de decaimento exponencial simples adequado, sugerindo que a irradiação e a variação de temperatura não provocam alterações estruturais significativas.

Por fim, entre as amostras avaliadas, a amostra 2h se destacou por seu pico termoluminescente estável a 477 K e por sua linearidade entre algumas doses: 1 a 5 Gy, 6 a 8 Gy e 8 a 10 Gy. características que a tornam particularmente promissora para aplicações dosimétricas de TL. Esses achados contribuem para o avanço do conhecimento sobre o comportamento do disprósio em matrizes vítreas de fluorofosfato, sugerindo potenciais aplicações em dosimetria e estudos de absorção e luminescência, além de

ampliar as possibilidades de uso desse material em tecnologias que demandam estabilidade estrutural.

Como próximos passos, pode ser avaliado a capacidade dosimétrica do material em diferentes doses de radiação, visando aprofundar a compreensão de sua resposta linear. Para isso, será realizada a deconvolução dos espectros obtidos, a fim de quantificar as armadilhas presentes na estrutura eletrônica do material. Paralelamente, aplica-se a técnica de OSL (Luminescência Opticamente Estimulada) às amostras, buscando caracterizar sua resposta dosimétrica e definir seu potencial de aplicação em protocolos de segurança radiológica. Adicionalmente, recomenda-se a realização de novas medidas de absorbância, fotoluminescência e tempo de vida de luminescência em amostras não dopadas, além de investigar a influência da temperatura no desempenho do dosímetro. Esses estudos complementares permitirão validar a estabilidade e a eficiência do material sob diversas condições operacionais, consolidando seu uso prático na área de dosimetria.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Cooper, W. J.; Curry, R. D.; O'Shea, K. E. *Environmental Applications of Ionizing Radiation*; John Wiley & Sons, 1998.
- (2) R. Martin, B. *Nuclear and Particle Physics*; John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- (3) Costa, P. R. INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO γ COM A MATÉRIA. https://portal.if.usp.br/labdid/sites/portal.if.usp.br/labdid/files/Apostila_interacao_da_radiacao_com_a_materia_L.pdf.
- (4) S. Krane, K. *Introductory Nuclear Physics*, 3rd ed.; JOHN WILEY & SONS: United States of America, 1988.
- (5) Okuno, E. *Radiação: efeitos, riscos e benefícios - 2ª ed.* <https://www.ofitexto.com.br/radiacao-efeitos-riscos-e-beneficiosl-2ed/p> (accessed 2024-07-23).
- (6) Wu, Y.; Wang, Z. Progress in Ionizing Radiation Shielding Materials. *Adv. Eng. Mater.* **2024**, 26 (21), 2400855. <https://doi.org/10.1002/adem.202400855>.
- (7) Tauhata, L.; Salati, I. P. A.; Prinzio, R. D.; Prinzio, A. R. D. RADIOPROTEÇÃO E DOSIMETRIA: FUNDAMENTOS.
- (8) Shrivastava, A. K.; Gopal Krishna, B.; Kumar Swamy, N.; Tiwari, S. Versatility of Thermoluminescence Materials in Thermal History Sensing: A Review. *Radiat. Eff. Defects Solids* **2024**, 179 (3–4), 567–589. <https://doi.org/10.1080/10420150.2023.2294038>.
- (9) Ribeiro, D. Contador de Geiger-Müller. *Revista de Ciência Elementar*. 2014, p 1.
- (10) Tauhata, L.; Ramos, M. M. O. *Grandezas e Unidades para Radiação Ionizante*; Laboratório Nacional de Metrologia das Radiações Ionizantes - LNMRI: Rio de Janeiro.
- (11) Hassan, S. M. ul; Akram, W.; Noureen, A.; Ahmed, F.; Hassan, A.; Ullah, A. Advances in Transition Metals and Rare Earth Elements Doped ZnO as Thermoluminescence Dosimetry Material. *Radiat. Phys. Chem.* **2024**, 223, 111929. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2024.111929>.
- (12) McKeever, S. W. S. *A Course in Luminescence Measurements and Analyses for Radiation Dosimetry*, 1st ed.; WILEY: Stillwater, US, 2022; Vol. 1.
- (13) Yukihiro, E.; McKeever, S.; Andersen, C.; Bos, A. J. J.; Bailiff, I.; Yoshimura, E.; Sawakuchi, G.; Bossin, L.; Christensen, J. Luminescence Dosimetry. *Nat. Rev. Methods Primer* **2022**, 2, 26. <https://doi.org/10.1038/s43586-022-00102-0>.
- (14) McKeever, S. W. S.; Moscovitch, M.; Townsend, P. D. Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses. **1995**.

- (15) EFENJI, G. I. et al. Structural Properties of Thermoluminescence Dosimeter Materials, Preparation, Application, and Adaptability: A Systematic Review. *J. Appl. Sci. Environ. Manag.* **2024**, 28 (4), 22. <https://doi.org/10.4314/jasem.v28i4.13>.
- (16) Huang, D.; Hsu, S.-M. Radio-Photoluminescence Glass Dosimeter (RPLGD); 2011. <https://doi.org/10.5772/23710>.
- (17) Batista, B. J. B. Avaliação de dosímetros termoluminescentes para uso em radioterapia com fótons de alta energia. Mestrado em Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011. <https://doi.org/10.11606/D.43.2011.tde-26042012-152350>.
- (18) Schuch, F. F. Estudo e desenvolvimento de dosímetros opticamente estimulados para aplicações em radioterapia. Mestrado em Física Aplicada à Medicina e Biologia, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2012. <https://doi.org/10.11606/D.59.2012.tde-26042012-091431>.
- (19) Schuch, F. F.; Nicolucci, P. Avaliação da Influência de Dosímetros OSL na Dose na Pele em Radioterapia: Estudo por Simulação Monte Carlo. *Rev. Bras. Física Médica* **2017**, 11 (1), 2–5. <https://doi.org/10.29384/rbfm.2017.v11.n1.p2-5>.
- (20) Beltrame, G. *Materiais para dosimetria de radiação X: Síntese, caracterização e estudo da cristalização de vidros fluorofosfatos dopados com Dy₂O₃*; Relatório parcial de Iniciação Científica 1; Instituto de Química de São Carlos - IQSC -USP: São Carlos, 2024; p 30.
- (21) Świontek, S.; Środa, M.; Gieszczyk, W. Ceramics, Glass and Glass-Ceramics for Personal Radiation Detectors. *Materials* **2021**, 14 (20), 5987. <https://doi.org/10.3390/ma14205987>.
- (22) Kron, T.; Lonski, P. Thermoluminescence Dosimetry. In *Radiation Therapy Dosimetry*; CRC Press, 2021.
- (23) OLIVEIRA, E. L. B. *Avaliação do dosímetro RADOS para monitoração individual de extremidade em Hp (0,07)*.
- (24) Stanković Petrović, J.; Knežević, Ž.; Kržanović, N.; Majer, M.; Živanović, M.; Ciraj-Bjelac, O. Review of the thermoluminescent dosimetry method for the environmental dose monitoring. **2021**.
- (25) Campos, L. L. Termoluminescência de materiais e sua aplicação em dosimetria da radiação. *Cerâmica* **1998**, 44, 244–251. <https://doi.org/10.1590/S0366-69131998000600007>.
- (26) Oliveira, M. L. D.; Maia, A. F.; Nascimento, N. C. D. E. S.; Fragoso, M. D. C. D. F.; Galindo, R. S.; Hazin, C. A. Influência da dependência energética de dosímetros termoluminescentes na medida da dose na entrada da pele em procedimentos radiográficos. *Radiol. Bras.* **2010**, 43 (2), 113–118. <https://doi.org/10.1590/S0100-39842010000200012>.

- (27) Gavhane, K. H.; Bhadane, M. S.; Kulkarni, P. P.; Bhoraskar, V. N.; Dhole, S. D.; Dahiwal, S. S. Investigation of Novel Eu Doped SrDy₂O₄ Microphosphor for Thermoluminescence Dosimetry. *J. Lumin.* **2021**, *231*, 117781. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117781>.
- (28) Batista, B. J. B. *Avaliação de dosímetros termoluminescentes para uso em radioterapia com fótons de alta energia*.
- (29) Lopes, A. L. Modificação superficial de fosfatos de terras raras com funcionalização de ligantes orgânicos para aumento de eficiência luminescente na região do visível. *Surface modification of rare-earth phosphates with organic binding functionalization to increase luminescent efficiency in the visible region* **2022**.
- (30) Filho, S.; Da, J. C. Estudo dos parâmetros termo-óticos do vidro fosfato PANK:Nd³⁺ em função da temperatura. **2017**. <https://doi.org/10.14393/ufu.di.2017.157>.
- (31) Zhang, H.; Zhang, H. Special Issue: Rare Earth Luminescent Materials. *Light Sci. Appl.* **2022**, *11* (1), 260. <https://doi.org/10.1038/s41377-022-00956-9>.
- (32) Martins, T. S.; Isolani, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Quím. Nova* **2005**, *28*, 111–117. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000100020>.
- (33) Chiodini, N.; Vedda, A.; Veronese, I. Rare Earth Doped Silica Optical Fibre Sensors for Dosimetry in Medical and Technical Applications. *Adv. Opt.* **2014**, *2014* (1), 974584. <https://doi.org/10.1155/2014/974584>.
- (34) Gupta, K. K.; Som, S.; Lu, C.-H.; Dhoble, S. J. 9 - Rare-Earth-Activated Phosphors for TL Dosimetry Applications. In *Rare-Earth-Activated Phosphors*; Dubey, V., Dubey, N., Domańska, M. M., Jayasimhadri, M., Dhoble, S. J., Eds.; Elsevier, 2022; pp 247–264. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89856-0.00003-1>.
- (35) Hossain, M. K.; Raihan, G. A.; Akbar, M. A.; Kabir Rubel, M. H.; Ahmed, M. H.; Khan, Md. I.; Hossain, S.; Sen, S. K.; Jalal, M. I. E.; El-Denglawey, A. Current Applications and Future Potential of Rare Earth Oxides in Sustainable Nuclear, Radiation, and Energy Devices: A Review. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2022**, *4* (7), 3327–3353. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.2c00069>.
- (36) Abusaid, W.; Altunal, V.; Akdeniz, Y.; Guckan, V.; Ceyran, G.; Khandaker, M. U.; Yegingil, Z. Studies of OSL Properties of Alkali- and Rare Earth-Doped BeO Based Novel Dosimeters for Applications in External Beam Radiotherapy. *Radiat. Phys. Chem.* **2023**, *212*, 111136. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2023.111136>.
- (37) Pathan, S.; Dubey, P.; Tadge, P.; Ray, S. A Comprehensive Review on Rare-Earth Based Thermoluminescence Phosphors for Radiation Dosimetry. *ECS Trans.* **2022**, *107* (1), 20073. <https://doi.org/10.1149/10701.20073ecst>.
- (38) Zeng, Z.; Sun, M.; Zhang, S.; Zhang, H.; Shi, X.; Ye, S.; Huang, B.; Du, Y.; Yan, C.-H. Rare-Earth-Based Perovskite Cs₂AgScCl₆:Bi for Strong Full Visible Spectrum

- Emission. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32* (32), 2204780. <https://doi.org/10.1002/adfm.202204780>.
- (39) Martynov, A. G.; Horii, Y.; Katoh, K.; Bian, Y.; Jiang, J.; Yamashita, M.; Gorbunova, Y. G. Rare-Earth Based Tetrapyrrolic Sandwiches: Chemistry, Materials and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51* (22), 9262–9339. <https://doi.org/10.1039/D2CS00559J>.
- (40) Patil, A. S.; Patil, A. V.; Dighavkar, C. G.; Adole, V. A.; Tupe, U. J. Synthesis Techniques and Applications of Rare Earth Metal Oxides Semiconductors: A Review. *Chem. Phys. Lett.* **2022**, *796*, 139555. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.139555>.
- (41) Ab Rasid, A.; Wagiran, H.; Hashim, S.; Ibrahim, Z.; Ali, H. Dosimetric Properties of Dysprosium Doped Lithium Borate Glass Irradiated by 6 MV Photons. *Radiat. Phys. Chem.* **2015**, *112*, 29–33. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2015.02.003>.
- (42) Mhareb, M. H. A.; Hashim, S.; Ghoshal, S. K.; Alajerami, Y. S. M.; Saleh, M. A.; Razak, N. a. B.; Azizan, S. a. B. Thermoluminescence Properties of Lithium Magnesium Borate Glasses System Doped with Dysprosium Oxide. *Luminescence* **2015**, *30* (8), 1330–1335. <https://doi.org/10.1002/bio.2902>.
- (43) Soliman, C.; Hussein, M. A. Dysprosium Oxide: A Promising New Thermoluminescent Material for Electron Beam Dosimetry. *Radiat. Eff. Defects Solids* **2004**, *159* (1), 17–23. <https://doi.org/10.1080/10420150310001635260>.
- (44) Ramteke, D. D.; Gedam, R. S. Spectroscopic Properties of Dysprosium Oxide Containing Lithium Borate Glasses. *Spectrosc. Lett.* **2015**, *48* (6), 417–421. <https://doi.org/10.1080/00387010.2014.901976>.
- (45) Targońska, S.; Wiglusz, R. J. Concentration Quenching Mechanism of Dysprosium(III) Ions in Silicate-Substituted Fluorapatite. *Ceram. Int.* **2023**, *49* (24, Part B), 41114–41122. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.221>.
- (46) Lisiecki, R.; Solarz, P.; Niedźwiedzki, T.; Ryba-Romanowski, W.; Głowacki, M. Gd₃Ga₃Al₂O₁₂ Single Crystal Doped with Dysprosium: Spectroscopic Properties and Luminescence Characteristics. *J. Alloys Compd.* **2016**, *689*, 733–739. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.247>.
- (47) Monisha, M.; Hegde, V.; Melanthota, S. K.; Mazumder, N.; Sayyed, M. I.; Al-Ghamdi, H.; Almuqrin, A. H.; Kamath, S. D. Photoluminescence Studies on Dysprosium Doped Glass Ceramics Containing α -Na₃AlF₆ Crystalline Phase for White Light Emission. *Mater. Chem. Phys.* **2021**, *274*, 125157. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125157>.
- (48) Gomes, L.; Librantz, A. F. H.; Jackson, S. D. Energy Level Decay and Excited State Absorption Processes in Dysprosium-Doped Fluoride Glass. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107* (5), 053103. <https://doi.org/10.1063/1.3311561>.
- (49) Mukamil, S.; Shahid, N.; Sarumaha, C.; Khattak, S. A.; Wabaidur, S. M.; Islam, M. A.; Kothan, S.; Shoaib, M.; Khan, I.; Ullah, I.; Kaewkhao, J.; Rooh, G.

- Spectroscopic Investigation of Dysprosium Doped Bismuth-Borate Glasses for White Light Application. *Opt. Mater.* **2022**, *127*, 112291. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112291>.
- (50) Cao, R.; Su, L.; Cheng, X.; Chen, T.; Li, W.; Ao, H.; Guo, S.; Zheng, G. Preparation and Photoluminescence Properties of LaBMoO₆:Dy³⁺ Yellow-Emitting Phosphor for LEDs. *Appl. Phys. A* **2019**, *125* (4), 233. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2511-2>.
- (51) El-Faramawy, N.; El-Naggar, A.; Woda, C.; El-Kinawy, M. Dosimetric Properties of Lithium Borate Glass Doped with Dysprosium. *Luminescence* **2021**, *36* (1), 210–214. <https://doi.org/10.1002/bio.3937>.
- (52) Campos, L. L. Termoluminescência de materiais e sua aplicação em dosimetria da radiação. *Cerâmica* **1998**, *44*, 244–251. <https://doi.org/10.1590/S0366-69131998000600007>.
- (53) Lin, Y.; Tang, Z.; Zhang, Z.; Zhang, J.; Chen, Q. Preparation and Properties of Photoluminescent Rare Earth Doped SrO–MgO–B₂O₃–SiO₂ Glass. *Mater. Sci. Eng. B* **2001**, *86* (1), 79–82. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(01\)00661-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(01)00661-4).
- (54) Rodrigues, N. *Lasers: Notas de Aula*, 1st ed.; Editora Livraria da Física: São Paulo, 2019; Vol. 1.
- (55) Mahajan, R.; Prakash, R. A Review Report on Structural and Optical Characterization of Rare Earth/Transition Metal Doped Pyrophosphate Phosphors. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2022**, *33* (34), 25491–25517. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09279-2>.
- (56) Santos, A. C. de M. Mecanismos de emissão luminescentes nos cintiladores de BAY2F8 dopados com terras raras. **2013**.
- (57) Talhavini, M.; Atvars, T. D. Z. Aquisição de tempos de vida de fosforescência com resolução de fase e sua aplicação ao estudo de relaxações em polímeros. *Quím. Nova* **1998**, *21*, 332–336. <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000300015>.
- (58) Sousa, J. F. de. Luminescência e transferência de energia Er³⁺ → Dy³⁺ em vidros fluorogermanatos. *Luminescence and energy transfer Er³⁺ + → Dy³⁺ + in fluorogermanate glasses* **2019**.
- (59) Sene, F. F.; Martinelli, J. R.; Gomes, L. Optical and Structural Characterization of Rare Earth Doped Niobium Phosphate Glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *348*, 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.127>.
- (60) Talhavini, M.; Atvars, T. D. Z. Aquisição de tempos de vida de fosforescência com resolução de fase e sua aplicação ao estudo de relaxações em polímeros. *Quím. Nova* **1998**, *21*, 332–336. <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000300015>.
- (61) Li, Z.-F.; Zhou, L.; Yu, J.-B.; Zhang, H.-J.; Deng, R.-P.; Peng, Z.-P.; Guo, Z.-Y. Synthesis, Structure, Photoluminescence, and Electroluminescence Properties of a

- New Dysprosium Complex. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (5), 2295–2300. <https://doi.org/10.1021/jp064749t>.
- (62) Camilo, N. S. Caracterização termo-óptica da matriz PANK dopada com CdS e Nd³⁺. *Thermo-optical characterization of the PANK matrix doped with CdS and Nd³⁺* **2021**. <https://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.368>.
- (63) Oliveira, L. C. de; Bomfim, A. P. S.; Souza, S. O. de. Estudo dos Parâmetros Cinéticos do Pico Termoluminescente em 225°C do Quartzo Natural. *Sci. Plena* **2005**, *1* (5).
- (64) Bos, A. J. J. Theory of Thermoluminescence. **2007**, 12. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.01.003>.
- (65) Alasadi, L. Gamma Background Radiations and Measurements with Applications. In *ResearchGate*; 2019. <https://doi.org/10.5772/intechopen.83721>.
- (66) Bagi Aljewaw, O.; Karim, M. K. A.; Mohamed Kamari, H.; Mohd Zaid, M. H.; Mohd Noor, N.; Che Isa, I. N.; Abu Mhareb, M. H. Impact of Dy₂O₃ Substitution on the Physical, Structural and Optical Properties of Lithium–Aluminium–Borate Glass System. *Appl. Sci.* **2020**, *10* (22), 8183. <https://doi.org/10.3390/app10228183>.
- (67) Alves, R. T. Propriedades de luminescência em vidros fluorogermanatos dopados com disprósio, 2017. <http://www.repositorio.ufal.br/jspui/handle/riufal/2951> (accessed 2025-02-06).
- (68) Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys. Status Solidi B Basic Res.* **1966**, *15*, 627–637. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>.
- (69) Sadeq, M. S.; Morshidy, H. Y. Effect of Mixed Rare-Earth Ions on the Structural and Optical Properties of Some Borate Glasses. *Ceram. Int.* **2019**, *45* (15), 18327–18332. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.046>.
- (70) Davis, E. A.; Mott, N. F. Conduction in Non-Crystalline Systems V. Conductivity, Optical Absorption and Photoconductivity in Amorphous Semiconductors. *Philos. Mag.* **1970**, *22* (179), 0903–0922. <https://doi.org/10.1080/14786437008221061>.
- (71) Kittel. *Introdução à Física do Estado Sólido*, 8ª edição.; LTC, 2006.
- (72) Ekimov, A. Growth and Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals in a Glass Matrix. *J. Lumin.* **1996**, *70* (1), 1–20. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(96\)00040-3](https://doi.org/10.1016/0022-2313(96)00040-3).
- (73) Xu, K.; Yao, M.; Chen, J.; Zou, P.; Peng, Y.; Li, F.; Yao, X. Effect of Crystallization on the Band Structure and Photoelectric Property of SrTiO₃ Sol–Gel Derived Thin Film. *J. Alloys Compd.* **2015**, *653*, 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.017>.

- (74) Rakov, N.; Bispo, L. R. A.; Maciel, G. S. Temperature Sensing Performance of Dysprosium Doped Aluminum Oxide Powders. *Opt. Commun.* **2012**, 285 (7), 1882–1884. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2011.12.046>.
- (75) Li, Z.; Dong, J.; Wang, Q.; Chen, N.; Cui, W.; He, Y.; Chen, B.; Zhao, D. Ratiometric Fluorescence Temperature Sensing Based on Thermal Coupling Energy Levels of a Single-Lanthanide Dysprosium MOF. *J. Lumin.* **2023**, 263, 120070. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.120070>.